Известия НАН Армении, Физика, т.58, №3, с.394–410 (2023)
УДК 537.62
DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.3-394

ПАРАМАГНЕТИЗМ ПОВЕРХНОСТНЫХ АТОМОВ Ni В НАНОКОМПОЗИТАХ Ni@C. «АНОМАЛЬНЫЕ» МАГНИТНЫЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УЛЬТРАМАЛЫХ ЧАСТИЦАХ Ni. ПОВЕРХНОСТНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В СКВИД МАГНИТОМЕТРИИ И В СПЕКТРАХ ФМР

Э.Г. ШАРОЯН, А.Т. ГЮЛАСАРЯН, А.С. МАНУКЯН*

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: manukyan.ipr@gmail.com

(Поступила в редакцию 15 августа 2023 г.)

Исследованы размерные магнитные эффекты однодоменных наночастиц никеля Ni, капсулированные углеродной оболочкой – нанокомпозиты Ni@C. Изученные образцы получены методом твердофазного пиролиза твердых растворов фталоцианина никеля (NiPc) и безметального фталоцианина (H_2Pc): $(NiPc)_x\cdot(H_2Pc)_{1-x}$ где $0 \leqslant x \leqslant 1$. Концентрация Ni в углеродной матрице варьировалась в диапазоне 0–12 вес%, размеры среднего диаметра наночастиц в различных образцах были от 4 до 40 нм. Подробно исследован парамагнетизм поверхностных и приповерхностных атомов наночастиц Ni, обусловленный переносом заряда из углеродной матрицы с образованием ионов Ni^{-}. Рассмотрен метод определения температуры блокировки суперпарамагнетиков при температурных измерениях парамагнитной восприимчивости в случае высоких магнитных полей. Магнитные характеристики, отражающие размерные эффекты в СКВИД магнитометрии и в ФМР, проявляют «аномальные» отклонения в диапазоне ультрамалых частиц. Это – высокие значения температуры блокировки, высокие значения коэрцитивной силы и ширины линии ферромагнитного резонанса, а также значительное смещение эффективного g-фактора в спектрах ФМР. Приведены обобщающие уравнения, включающие вклады поверхностной магнитной анизотропии наряду с объемной магнитокристалической анизотропией, которые соответствуют экспериментальным результатам во всем исследованном диапазоне от 4 до 40 нм. Показано, что параметры суммарных спектров магнитного резонанса (ФМР+ЭПР), обусловлены ферромагнетизмом ядра наночастиц никеля и парамагнетизмом поверхностных и приповерхностных ионов Ni^{-}, а также π-электронами органической матрицы. Представлена также общая схема зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц для температур ниже чем температура блокировки ($T < T_b$).

1. Введение

Магнитные наночастицы металлов представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в связи с мночисленными возможными практическими применениями в различных сферах. В частности, они могут быть использованы в медицине и биотехнологии, спинтронике, катализе, как магнитные жидкости, сенсоры, суперкондесаторы и т.д. [1–10]. Для применений

значительный интерес представляют магнитные наночастицы металлов, капсулированные в углеродной (графитоподобной) оболочке – M@C, т.к. углеродная матрица химически и термически стабильна. Углеродная оболочка не только предохраняет наночастицы металлов от окисления, но и защищает их от агрегации. Помимо прочего углерод – биосовместимый элемент.

В работе [11] нами подробно исследованы структурные и магнитные характеристики однодоменных наночастиц никеля, полученных методом твердофазного пиролиза твердых растворов фталоцианина никеля (NiPc) и безметального фталоцианина (H_2Pc). Концентрация Ni в углеродной матрице варьировалась в диапазоне 0–3 ат% (0–12 вес%), размеры среднего диаметра наночастиц в различных образцах были от 4 до 40 нм. Это достаточно широкий размерный диапозон, который включает в себе и диапазон ультрамалых, только суперпарамагнитных частиц, с размерами ~(4–12) нм, и средний диапазон ~(15–30) нм, образцы которых содержат как ферромагнитные так и суперпарамагнитные наночастицы, и диапазон больших наночастиц ~(35–40) нм, где практически все частицы ферромагнитные.

Настоящая работа является естественным продолжением и дополнением к работе [11], в которой особое внимание уделяется парамагнетизму поверхностных атомов никеля в нанокомпозитах Ni@C. Доля поверхностных и приповерхностных атомов резко возрастет при уменьшении диаметра наночастиц, при $d < 10$ нм. В ультрамалых наночастицах при $d \sim 1.5$ нм все атомы фактически становятся поверхностными. Парамагнитизм поверхностных атомов Ni при высоких температурах суммируется с парамагнетизмом тех суперпарамагнетиков Ni, которые переходят в суперпарамагнитный диапазон температур при $T > T_b$ (температура блокировки). Мы определили температуры блокировок этих суперпарамагнетиков измеряя отклонения температурных зависимостей суммарной парамагнитной намагниченности от закона Кюри для случая высоких магнитных полей.

Проведен также детальный анализ «аномальных» отклонений ряда магнитных характеристик в случае образцов, содержащих только ультрамалые частицы Ni. Речь идет об высоких температурах T_b, превышающих комнатную температуру, высоких значениях коэрцитивной силы H_c и ширины линии ферромагнитного резонанса ΔH_{FMR}, а также о значительном смещении эффективного g-фактора g_{eff} относительно g-фактора массивных образцов в спектрах ФМР. Рассмотрено влияние как объёмной магнитной анизотропии (ОМА), так и поверхностной магнитной анизотропии (ПМА) на вышеперечисленные магнитные характеристики. Показано, что ПМА доминирует в ультрамалых частицах, в которых все атомы находятся в поверхностном и приповерхностном слое. Показано, что удивительно схожие зависимости кривых коэрцитивной силы и ширины линии ферромагнитного резонанса от диаметра наночастиц обусловлены исключительно ПМА в случае ультрамалых частиц и ОМА в случае наночастиц с $d > 15$ нм. Рассмотрены обобщающие уравнения, которые соответствуют экспериментальным результатам: зависимостью T_b, H_c, ΔH_{FMR} и g_{eff} от размеров наночастиц во всем исследованном диапазоне от 4 до 40 нм. Спектры магнитного резонанса рассмотрены как суммарный отклик ферромагнитной и парамагнитных подсистем электронов.

В ряде лекций и обзоров приводится одна и та же схема, выражающая

зависимость коэрцитивной силы от размеров частиц, начиная от кластеров и кончая многодоменными частицами. По существу эта известная схема верна лишь при высоких температурах при $T_b < T < T_{Curie}$. Учитывая поведение суперпарамагнетиков при низких температурах, нами представлена новая схема, которая пригодна при $T < T_b$, при которых суперпарамагнетики в блокированном диапазоне температур проявляют гистерезис с соответствующей коэрцитивной силой.

2. Результаты и обсуждения

2.1. Синтез образцов и структурные исследования

2.1.1. Твердофазный пиролиз твердых растворов фталоцианина никеля и безметального фталоцианина

Для получения наночастиц металлов, а также наночастиц сплавов металлов в различных углеродных матрицах нами в лаборатории ФТТ ИФИ НАН Армении разработан метод твердофазного пиролиза различных металл-органических соединений [11–14]. Образцы для настоящей работы получены методом твердофазного пиролиза твердых растворов фталоцианина никеля и безметального фталоцианина: $(NiPc)_x(H_2Pc)_{1-x}$, где $0 \le x \le 1$. Твердофазный пиролиз этих твердых растворов можно представить в виде следующей химической реакции:

$$[Ni(C_{32}N_8H_{16})]_x[H_2(C_{32}N_8H_{16})]_{1-x} \xrightarrow[-9H_2,\,-4N_2]{T_{pyr},\,t_{pyr},\,P_{pyr}} Ni_x + 32C, \qquad (1)$$

где T_{pyr} – температура пиролиза, t_{pyr} – время пиролиза и P_{pyr} – давление в реакционной ампуле. Условия пиролиза для всех исследованных образцов кроме образца $S_{2.5}$, были одинаковы: T_{pyr} = 700°C, t_{pyr} = 30 мин. С целью получения наночастиц с малыми размерами, но с высокой концентрацией никеля, время пиролиза образца $S_{2.5}$ было значительно меньше 30 мин.

$$c_{Ni} = \frac{x}{32+x} 100\ \text{at\%}\,. \qquad (2)$$

Уравнение (2) представляет соотношение, которое связывает концентрацию никеля в полученных соединениях, выраженную в атомных процентах $c_{at\%}$ со значениями x, используемых в реакции (1). В настоящей работе вместо атомных процентов мы будем приводить концентрацию никеля в весовых процентах. Аббревиатура образцов будет отражать как весовые проценты, так и средние значения диаметров наночастиц никеля – $S_{wt\%}(\langle d \rangle)$. Образцы из работы [11] с аббревиатурой $S_{0.5}$, $S_{0.75}$, S_1, $S_{1.5}$, S_2, $S_{2.5}$, S_3 и S_3^*, индексы которых являются атомными процентами, будут представлены как образцы S_2 (4 нм), S_3 (6 нм), S_4 (17 нм), S_6 (20 нм), S_8 (23 нм), S_{10} (12 нм), S_{12} (26 нм) и S_{12}^* (40 нм), индексы которых – весовые проценты, а в скобках – средние значения диаметра наночастиц.

2.1.2. Электронная микроскопия. Рентгеновская дифрактометрия

Морфологию и размеры синтезированных нанокомпозитов исследовали методами сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) при ускоряющем напряжении 200 кВ и автоэмиссионной просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) – микроскоп FEI Tecnai F20

Supertwin. Структура нанокомпозитов определялась при комнатной температуре с помощью рентгеновского дифрактометра X'PERT PRO (PANalytical, Nederland's) с излучением Cu*K*α (λ = 1.5418 Å). С помощью программы Profex проведен Ритвельд анализ рентгеновских спектров в диапазоне углов 2θ от 12 до 100° градусов.

На рис.1 представлены STEM и HRTEM изображения нанокомпозита S_3(6 нм) а также гистограмма распределения частиц по размерам. Частицы имеют четко выраженную морфологию ядро-оболочка: эллипсоидообразное ядро Ni окружено графитоподобной углеродной оболочкой толщиной ~(3–5) нм. На HRTEM изображении образца S_3(6 нм) (рис.1b) отчетливо видны отражения (рефлексы) от кристаллических решеток C и Ni, а также аморфная часть углеродной матрицы. Значения 0.7 нм соответствуют (002) межкристаллическим плоскостям углеродной матрицы, а 0.2 нм соответствует наночастицам Ni(111). Размер наночастиц определяли по STEM изображениям путем анализа размеров 150–200 наночастиц. Распределение наночастиц имеет логарифмически нормальную форму: среднее значение диаметра 6 нм и стандартное отклонение 0.6.

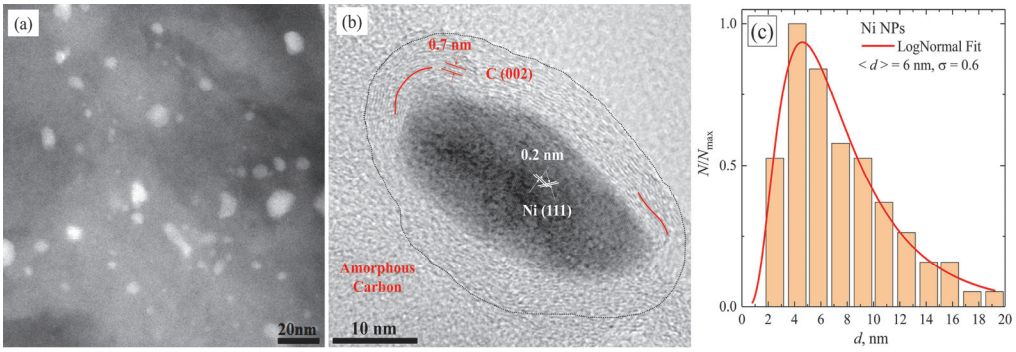

Рис.1. (a) STEM и (b) HRTEM изображения наночастиц Ni, (c) гистограмма размерного распределения наночастиц Ni в образце S_3 (6 нм).

На рис.2 представлены рентген-дифракционные (XRD) спектры двух образцов с наночастицами Ni в углеродной матрице. Широкий пик образца S_8 (23 нм) при 2θ = 26º соответствует гексагональной структуре графита. Четыре узких пика при 2θ = 44.32° (111), 51.64° (200), 76.02° (220) и 92.44° (311) соответствуют наночастицам Ni. Элементарная ячейка наночастиц никеля представляет собой гранецентрированную кубическую решетку с параметрами $a = b = c$ =3.528 Å, которые незначительно превышают параметры массивных образцов Ni ($a = b = c$ = 3.524 Å). Рассчитано также среднее значение диаметра наночастиц никеля в образце S_8 (23 нм) из уравнения Шеррера, учитывающего полную ширину линии на полувысоте (FWHM) в дифракционных пиках (111) и (200). Среднее значение диаметра наночастиц из рентгеновских измерений $\langle d \rangle = 20 \pm 2$ нм хорошо согласуется со средними размерами наночастиц никеля, полученными с помощью электронного микроскопа.

XRD-спектры образца S_3 (6 нм) показывают только углеродные пики, которые уширены по сравнению с образцом S_8 (23 нм). Более узкие линии при более высоких весовых концентрациях никеля обусловлены тем, что никель является хорошим катализатором при графитации [11]. Коэффициенты графитации в

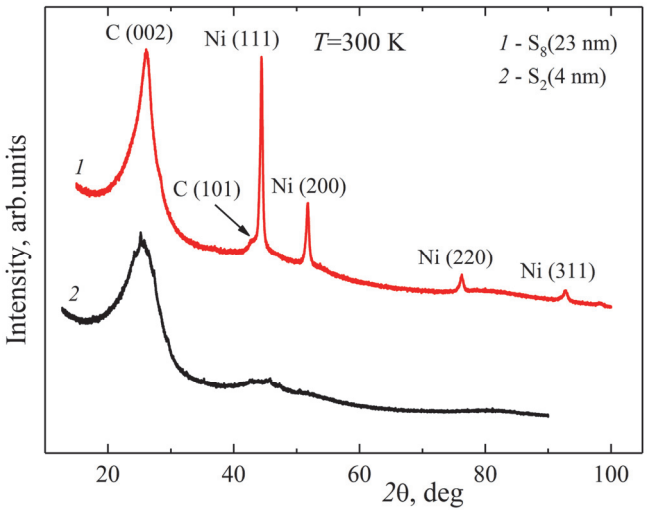

Рис.2. XRD-спектры образцов S_8 (23 нм) и S_2 (4 нм).

образцах S_8 (23 нм) и S_3 (6 нм) равны 0.6 и 0.13, соответственно [11]. Отсутствие пиков от кристаллической структуры никеля в образце S_3 (6 нм), очевидно, связано с малыми размерами кластеров никеля

2.2. Магнитные исследования. СКВИД магнитометрия. ФМР, СПР, ЭПР

2.2.1. Парамагнетизм поверхностных атомов Ni в графитоподобной углеродной матрице

В работе [11] были исследованы зависимости ряда физических параметров от среднего диаметра и концентрации наночастиц никеля. Влияние размерного эффекта отчетливо демонстрируют рис.3 и рис.4. Ферромагнитная компонента на рис.3, регистрируемая в магнитных полях $H < 2$ кЭ, обусловлена

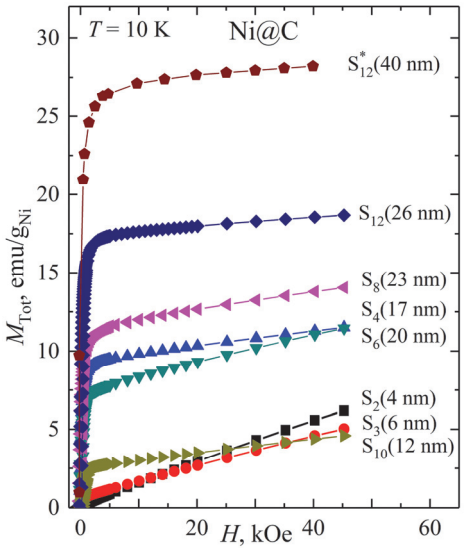

Рис.3. Зависимость M от H в нанокомпозитах Ni@C в образцах $S_2 - S_{12}$ при $T = 10$ К.

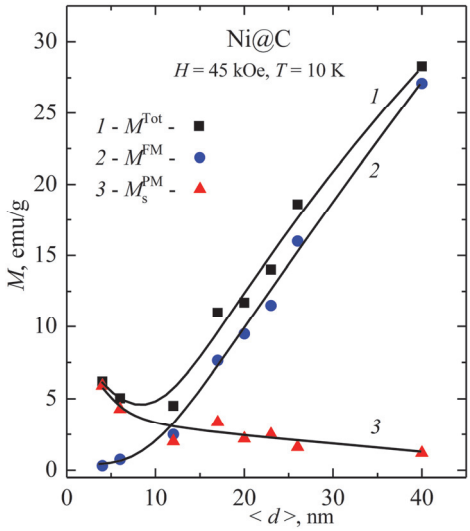

Рис.4. Размерная зависимость суммарной намагниченности (кривая *1*), ферромагнитного и парамагнитного вкладов (кривые *2* и *3*) в нанокомпозитах Ni@C при $H = 45$ кЭ и $T = 10$ К.

ферримагнитными наночастицами и суперпарамагнетиками Ni в ферромагнитном, блокированном режиме при $T < T_b$. Парамагнитная компонента намагниченности, регистрируемая в магнитных полях $H > 2$ кЭ, при $T < T_b$ обусловлена только поверхностными атомами Ni. Резкое падение ферромагнитной компоненты суммарной намагниченности в магнитных полях $H < 2$ кЭ с уменьшением диаметра наночастиц в диапазоне от 40 до 10 нм обусловлено уменьшением ферромагнитного ядра Ni и значительным ростом удельной концентрации поверхностных атомов Ni, которые не ферромагнитны [11]. В нанокомпозитах Ni@C имеет место перенос электронов с углеродной матрицы на поверхностные и приповерхностные атомы наночастиц никеля, что можно представить следующей квазихимической реакцией:

$$Ni(3d^9 4s^1) \xrightarrow{+e^-} Ni^{1-}(3d^{10} 4s^1)\,. \qquad (3)$$

Электронная конфигурация Ni^- идентична электронной конфигурации меди – $Cu(3d^{10}4s^1)$, массивные металлические образцы которых диамагнитны. Как известно, в диамагнитных металлах диамагнетизм обусловлен очень низкими эффективными массами электронов в соответствующих кристаллических решетках (диамагнетизм Ландау) [15]. В поверхностном и в приповерхностных слоях наночастиц никеля нет кристаллических полей меди и мы не имеем перехода [FM(Ni) → Dia(Ni^-)], как ошибочно было принято в работе [11], на самом деле имеет место переход в парамагнитное состояние, обусловленное $4s^1$ неспаренными электронами: $Ni_{FM}(3d^9 4s^1) \rightarrow Ni^{1-}_{PM}(3d^{10} 4s^1)$.

Следовательно, суммарную намагниченность образцов с наночастицами никеля следует представить как сумму ферромагнитного вклада, включающего ферромагнитные наночастицы и суперпарамагнетики при $T < T_b$, парамагнитных вкладов от всех поверхностных ионов никеля и суперпарамагнетиков при $T > T_b$, а также диамагнитного – от углеродной матрицы и наночастиц никеля:

$$M^{\mathrm{Tot}}(H,T)=M^{\mathrm{FM}}(H,T)+M_{\mathrm{sat}}^{\mathrm{PM}}(T)L(\delta)+M_{\mathrm{s}}^{\mathrm{PM}}(H,T)+\chi^{\mathrm{Dia}}H\,, \qquad (4)$$

здесь $M_{\mathrm{sat}}^{\mathrm{PM}}(T)$ – намагниченность насыщения суперпарамагнетиков, $L(\delta)=\coth(\delta)-1/\delta$ – функция Ланжевена где $\delta=\mu_0 H/(k_{\mathrm{B}}T)$, μ_0 – среднее значение магнитного момента суперпарамагнетиков и $T > T_{\mathrm{b}}$, последнее слагаемое χ^{Dia} – диамагнитная восприимчивость.

На рис.4 приведены зависимости суммарной, ферромагнитной и парамагнитной составляющих намагниченности от среднего диаметра наночастиц Ni в нанокомпозитах Ni@C при $H = 45$ кЭ и $T = 10$ К.

На рис.5a,b приведены зависимости M от H для наночастиц Ni в образцах S_2–S_{12} при 10 и 300 К. С ростом температуры только в образце S_{12}^{*} (40 нм) нет существенных изменений намагниченности, так как это диапазон относительно больших, только ферромагнитных наночастиц [13]. В остальных образцах отчетливо видно падение ферромагнитного вклада при низких полях при $H < 2$ кЭ, а также соответствующие изменения суммарной составляющей парамагнитного вклада $M_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{PM}}(H,T)$, обусловленного двумя центрами – поверхностными ионами никеля $M_{\mathrm{s}}^{\mathrm{PM}}(H,T)$ и суперпарамагнитными наночастицами никеля при $T > T_{\mathrm{b}}$:

$$M_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{PM}}(H,T)=M_{\mathrm{s}}^{\mathrm{PM}}(H,T)+M_{\mathrm{sat}}^{\mathrm{PM}}(T)L(\delta)\,. \qquad (5)$$

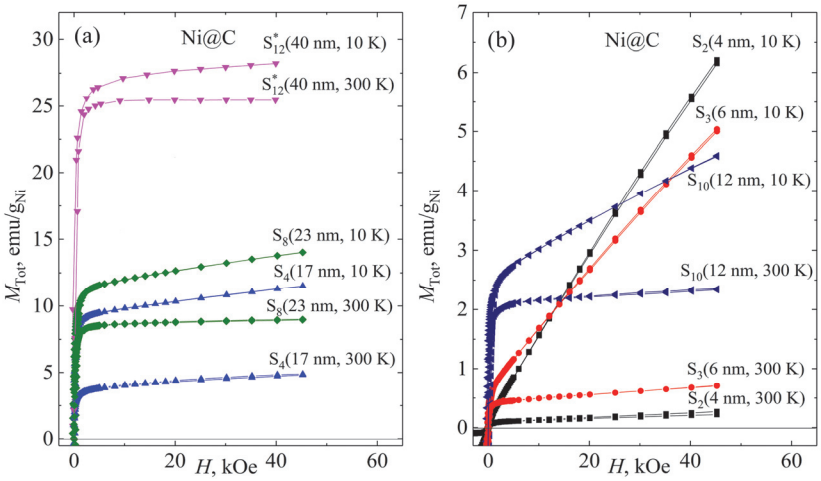

Рис.5. Зависимости M от H для наночастиц Ni@C при $T = 10$ и 300 К в образцах: (a) S_{12}^{*} (40 нм), S_8 (23 нм), S_4 (17 нм) и (b) S_{10} (12 нм), S_3 (6 нм), S_2 (4 нм).

2.2.2. Определение температуры блокировки суперпарамагнитного ядра Ni@C: температурные измерения магнитной восприимчивости в сильных магнитных полях

Температурная зависимость суммарной парамагнитной намагниченности $M_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{PM}}$ в образцах S_8, S_6, S_4 и S_{10}, S_3 представлена на рис.6a,b при $H = 45$ кЭ. Интересно отметить, что поведение некоторых кривых при высоких температурах отклоняется от закона Кюри. Особенно четко нарушение от закона Кюри ($\sim C/T$) видно в образцах S_8, S_6, S_4 на рис.6a. В этих образцах имеет место заметный рост

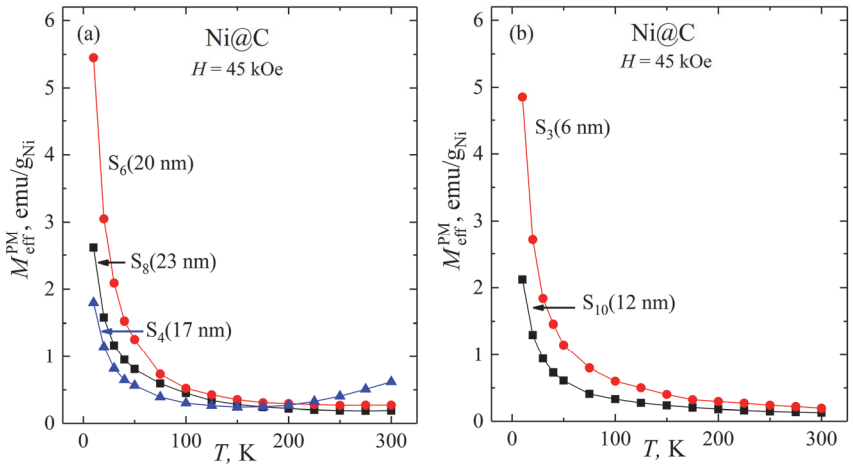

Рис.6. Температурная зависимость парамагнитной намагниченности в нанокомпозитах Ni@C при $H = 45$ кЭ в образцах: (a) S_8 (23 нм), S_6 (20 нм), S_4 (17 нм) и (b) S_{10} (12 нм), S_3 (6 нм).

намагниченности с ростом температуры при $T > 100$ К. Такое поведение легко понять, если учесть, что при $T > T_b$ начинается проявление парамагнетизма суперпарамагнитного ядра наночастиц никеля.

На рис.7a,b представлены также температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости χ_{eff}^{-1}, где

$$\chi_{\text{eff}}^{-1}(T) = \frac{H}{M_s^{\text{PM}}(H,T) + M_{\text{sat}}^{\text{PM}}(T)L(\delta)}. \quad (6)$$

Из рис.7a,b видно, что при низких температурах – от нуля до 100 К – обратная магнитная восприимчивость всех исследованных образцов следует закону Кюри. В этом диапазоне температур парамагнетизм обусловлен в основном поверхностными ионами $Ni^{1-}(3d^{10}4s^1)$, и линейную зависимость χ_{eff}^{-1} от T в

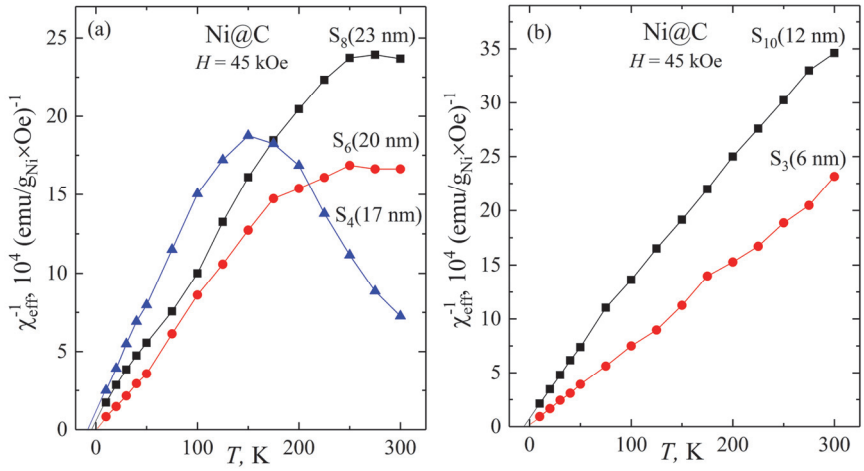

Рис.7. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $1/\chi_{\text{eff}}^{\text{PM}}$ в нанокомпозитах Ni@C при $H = 45$ кЭ в образцах: (a) S_8(23 нм), S_6(20 нм), S_4(17 нм) и (b) S_{10}(12 нм), S_3(6 нм).

классическом приближении можно представить как $\chi_{\text{eff}}^{-1}(T) = 3k_{\text{B}}T/\left(N_{\text{s}}\mu^2\right)$. При $T > T_{\text{b}}$, с появлением и ростом парамагнетизма ядра суперпарамагнетиков зависимость χ_{eff}^{-1} от T отклоняется от закона Кюри и

$$\chi_{\text{eff}}^{-1}(T) = \frac{1}{N_{\text{s}}\mu^2 / 3k_{\text{B}}T + N_{\text{SPM}}(T)\mu_{\text{SPM}}^2 / 3k_{\text{B}}(T - T_{\text{b}})}. \quad (7)$$

Из анализа этих кривых можно оценить средние значения $\langle T_{\text{b}}\rangle$ суперпарамагнитных наночастиц. Они примерно следующие: $\langle T_{\text{b}}\rangle$ = 275, 250 и 150 К в образцах S_8 (23 нм), S_6 (20 нм) и S_4 (17 нм), соответственно. В образцах S_{10}(12 нм) и S_3(6 нм) $\langle T_{\text{b}}\rangle$ намного больше, чем 300 К. Значения $\langle T_{\text{b}}\rangle$ нами также были определены при измерениях в режимах ZFC и FC в случае слабых магнитных полей [11]. В обоих случаях $\langle T_{\text{b}}\rangle$ ультрамалых наночастиц Ni очень высоки, больше чем 350–400 К. Известная формула, определяющая температуру блокировки $T_{\text{b}} = K_{\text{a}}(T)V_0 / 25k_{\text{B}}$, где $K_{\text{a}}(T)$ – константа магнитокристаллической анизотропии, V_0 – средний объем наночастиц, k_{B} – постоянная Больцмана, не отражает эти экспериментальные результаты, так как и значения V_0 очень малы и константа магнитокристаллической анизотропии $K_{\text{a}}(T)$ мала, при T > 300 К она 0.5×10^4 Дж/м^3. Очевидно, что в случае ультрамалых наночастиц, следует учитывать дополнительный вклад в анизотропию, обусловленную поверхностными атомами. Для классических суперпарамагнетиков (Fe, Co, Ni) вклад поверхностных атомов на разные магнитные характеристики учитывается введением поверхностной магнитной анизотропии [16–19]. Вводится суммарная константа магнитной анизотропии K_{eff}, которая для fcc кубических кристаллов представляется следующей эмпирической формулой [16]:

$$K_{\text{eff}} = K_{\text{v}} + 6K_{\text{s}}/d, \quad (8)$$

где K_{v} – константа объемной магнитной анизотропии, K_{s} – константа поверхностной магнитной анизотропии, d – диаметр наночастиц. Из-за большой доли поверхностных атомов в ультрамалых частицах вклад поверхностной магнитной анизотропии доминирует над объемной магнитной анизотропией. В кубических материалах поверхностная магнитная анизотропия примерно на два порядка больше, чем объемная [3]. При наличии дополнительной анизотропии из-за формы образцов вводится соответствующая константа форма-анизотропии K_{sh}. В этом случае объемную магнитную анизотропию можно представить как сумму $K_{\text{v}} = K_{\text{a}} + K_{\text{sh}}$.

2.2.3. «Аномальные» эффекты ультрамалых частиц Ni, обусловленные ПМА. ФМР, СПР и ЭПР в нанокомпозитах Ni@C. Схематическое представление зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц при температурах $T < T_{\text{b}}$

В предыдущем параграфе мы отметили, что известная формула $T_{\text{b}} = K_{\text{a}}(T)V_0 / 25k_{\text{B}}$ не может объяснить высокие значения T_{b} в случае ультрамалых частиц. Аналогично известная формула коэрцитивности для суперпарамагнетиков [20]

$$H_c = \frac{2K_a(T)V_0N}{I_s(T)}\left[1-5\left(\frac{k_BT}{K_aV_0}\right)^{1/2}\right], \qquad (9)$$

где I_s – намагниченность насыщения на см^3 и N – число наночастиц с объёмами V_0, также не в состоянии объяснить высокие значения H_c в случае ультрамалых объёмов.

На рис.8b приводится зависимость коэрцитивной силы от среднего диаметра наночастиц никеля при $T = 20$ и $T = 300$ К. Для случая почти сферических наночастиц распределение по диаметру практически эквивалентно распределению по среднему значению объема и $< d > \approx \sqrt[3]{V_0}$. Значительное отклонение H_c от общей закономерности $H_c \sim d$ имеет место в районе $d \sim 10$ нм. Для объяснения этой «аномалии» необходимо учесть изменение энергии блокировки из-за поверхностной магнитной анизотропии, которая существенна в случае ультрамалых частиц. В этом случае суммарный энергетический барьер магнитной анизотропии можно представить как

$$E_{act} = K_aV_0 + \alpha K_sS_0\,, \qquad (10)$$

где V_0 и S_0 – соответственно объём и площадь поверхностных и приповерхностных наночастиц, α – отношение поверхностных и приповерхностных атомов к объёмному числу атомов. Для наночастиц с $d > 15$ нм значения α стремятся к нулю и потому вышеприведенные формулы для T_b и H_c были корректны. Однако для ультрамалых частиц при $d < 10$ нм становится существенной ПМА – второе слагаемое в уравнении (10). Ниже мы приводим общие формулы для T_b и H_c, которые учитывают также ПМА ультрамалых частиц:

$$T_b = \frac{K_aV_0 + \alpha K_sS_0}{25k_B}, \quad H_c = \frac{2(K_aV_0 + \alpha K_sS_0)N}{I_s(T)}\left[1-\left(\frac{T}{T_b}\right)^{1/2}\right]. \qquad (11)$$

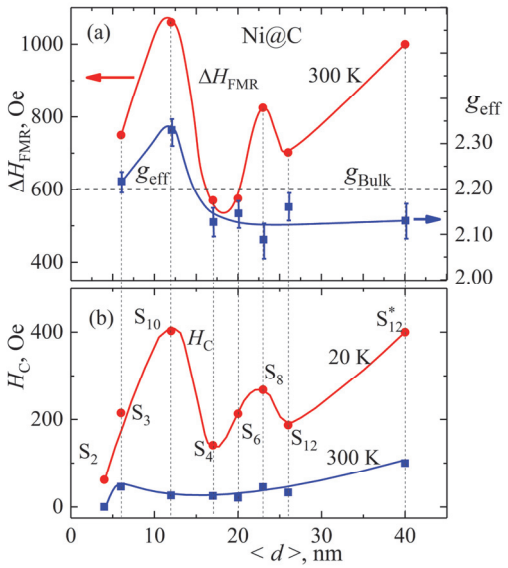

Рис.8. (a) Зависимость параметров спектров ФМР g_{eff}, H_c от среднего диаметра наночастиц никеля при $T = 300$ К. (b) Зависимость коэрцитивной силы от среднего диаметра наночастиц никеля при $T = 20$ и $T = 300$ К.

В предыдущих наших работах были исследованы ряд аспектов ФМР и ЭПР однодоменных наночастиц Ni в нанокомпозитах Ni@ C [11, 21, 22]. На рис. 9 представлены спектры ФМР и ЭПР образцов S_3 (6 нм), S_{10} (12 нм), S_6 (20 нм) и S_{12} (26 нм), измеренные в *X*-диапазоне при $T = 300$ К. Зарегистрированные сигналы представляют собою первую производную кривой поглощения, а ширины линий – это расстояние между пиками первой производной: $\Delta H_{FMR} \equiv \Delta H_{pp}$. Широкий сигнал – это сигнал ФМР, обусловленный *d*- и *s*-электронами никеля в нанокомпозитах Ni@C. На рис.8а представлены зависимости эффективного *g*-фактора (g_{eff}) и ширины линии ФМР – ΔH_{FMR} от среднего диаметра наночастиц никеля при $T = 300$ К. Как хорошо известно, массивный образец никеля – это классический ферромагнитный металл с температурой Кюри $T = 631$ К, *g*-фактор которого равен 2.22 ± 0.02 [15]. Ферромагнитный резонанс в наночастицах отличается от ФМР монокристаллов массивных образцов тем, что резонансные значения поля (соответственно *g*-факторы) смещены относительно величины *g*-фактора в монокристаллах и резонансные линии имеют большую ширину, чем в монокристаллах. Эффективное поле B_{eff}, которое действует на однодоменную частицу равно

$$B_{eff} = B_{app} + B_d + B_a, \tag{12}$$

где B_{app} – внешнее магнитное поле, B_d – размагничивающее поле, B_a – поле магнитной анизотропии [23, 24]. На рис.8а и рис.9 отчетливо видно заметное отклонение резонансного поля от *g*-фактора 2.22. Сильное отклонение в интервале ультрамалых частиц (в образце S_{10} – $g_{eff} \approx 3$) обусловлено магнитными полями поверхностной магнитной анизотропии, которые намного превосходят магнитное поле объемной анизотропии $K_s / Md >> K_v / M$ [22]:

$$H_{eff} = \frac{\omega}{\gamma} - \left(\frac{2K_v}{M} + \frac{6K_s}{Md} \right). \tag{13}$$

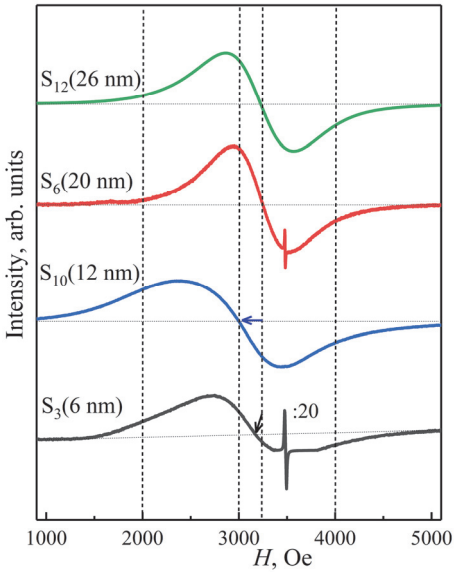

Рис.9. Спектры ФМР и ЭПР, измеренные в *X*-диапазоне при $T = 300$ К в образцах S_3 (6 нм), S_{10} (12 нм), S_6 (20 нм) и S_{12} (26 нм).

Магнитный резонанс в суперпарамагнетиках именуют также суперпарамагнитным резонансом (SPR). Температурная зависимость интенсивности и ширины линии суперпарамагнитных наночастиц подробно исследованы в работах [23, 24].

Для наночастиц при размерах d более чем 15 нм вплоть до 210 нм значения g существенно отличны от g-фактора ультрамалых частиц: при $d > 15$ нм $\langle g \rangle = 2.13 \pm 0.02$. Мы полагаем, что это значение является усредненным значением g-фактора ферромагнитного ядра с $g = 2.22$ и электронов поверхностных парамагнитных ионов никеля $Ni^{-}(4s^1)$ с чисто спиновым g-фактором 2. Помимо поверхностных парамагнитных ионов никеля в усреднении g-фактора очевидно участвуют также парамагнитные π-электроны органической матрицы с чисто спиновым g-фактором 2 [25]. ЭПР сигнал органической матрицы сильно падает по интенсивности, уширяется и исчезает при увеличении концентрации Ni в образцах [22]. Итак, регистрируемый резонансный сигнал, очевидно, обусловлен обменными взаимодействиями электронных систем, проявляющих ФМР и ЭПР.

Следует специально отметить на очень схожие зависимости ширины линии ФМР – ΔH_{FMR} и коэрцитивной силы – H_{c} от среднего диаметра наночастиц на рис.8a,b. Очевидно, это следствие того, что и ширина линии ΔH_{FMR} и коэрцитивность H_c одинаково обусловлены полями магнитной анизотропии: $\Delta H_{\mathrm{c}} \sim (K_{\mathrm{v}} V_0 + \alpha K_{\mathrm{s}} S_0)$ и $\Delta H_{\mathrm{FMR}} \sim (K_{\mathrm{v}} V_0 + \alpha K_{\mathrm{s}} S_0)$. Выражение для ширины линии ФМР, но без учета ПМА, впервые было получено Дорфманом для совокупности ферромагнитных частиц, магнитные оси анизотропии которых беспорядочно ориентированы и жестко закреплены, а ширина линии ФМР каждой частицы очень мала – $\Delta H_{\mathrm{FMR}} = 4K_{\mathrm{a}}(T)/\pi I_{\mathrm{s}}(T)$ [26].

Отметим также следующий немаловажный факт. Кривая размерной зависимости ширины линии ФМР при 300 К – $\Delta H_{\mathrm{FMR}}(d)$ подобна кривой зависимости коэрцитивности от d – $H_{\mathrm{c}}(d)$, измеренной при низкой температуре при 20 К (рис.8a,b). Столь существенная разница обусловлена различными температурами блокировок в зависимости от метода измерения. Обычно, температура блокировки T_{b} определяется как температура, при которой время измерения τ_{m} равно времени нееловской релаксации $\tau_{\mathrm{r}} = \tau_0 \exp(KV/k_{\mathrm{B}}T)$ [27]. Предэкспоненциальный множитель τ_0 лежит в диапазоне 10^{-9}–10^{-13} с [27, 28]. Характерное время измерения статической намагниченности $\tau_{\mathrm{m}} \approx 10^2$ с, а в магниторезонансных измерениях в X-диапазоне $\tau_{\mathrm{m}} \approx 10^{-10}$ с. Подставляя эти значения в равенство $\tau_{\mathrm{m}} = \tau_{\mathrm{r}}$, получим $T_{\mathrm{b}} = KV/\left(k_{\mathrm{B}} \ln(\tau_{\mathrm{m}}/\tau_0)\right)$ и известные формулы температур блокировок: $T_{\mathrm{b}} \approx K_{\mathrm{a}}(T) V_0 / 25 k_{\mathrm{B}}$ при СКВИД магнитометрии и $T_{\mathrm{b}} \approx K_{\mathrm{a}}(T) V_0 / k_{\mathrm{B}}$ для случая ФМР. Учет ультрамалых наночастиц, обладающих значительной ПМА приводит к соответствующим обобщенным уравнениям:

$$T_{\mathrm{b}}^{\mathrm{SQUID}} \approx \frac{K_{\mathrm{a}}^{\mathrm{SQUID}}(T_{\mathrm{b}}) V_0 + \alpha K_{\mathrm{s}}^{\mathrm{SQUID}}(T_{\mathrm{b}}) S_0}{25 k_{\mathrm{B}}}, \tag{14}$$

$$T_{\mathrm{b}}^{\mathrm{FMR}} \approx \frac{K_{\mathrm{a}}^{\mathrm{FMR}}(T_{\mathrm{b}}) V_0 + \alpha K_{\mathrm{s}}^{\mathrm{FMR}}(T_{\mathrm{b}}) S_0}{k_{\mathrm{B}}}. \tag{15}$$

Еще одно проявление ПМА в интервале ультрамалых частиц – это очень низкие значения остаточной намагниченности (Remanence). Во всех образцах, в которых диаметр наночастиц Ni $d > 10$ нм отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения $M_{rem}/M_{sat} \approx 0.5$ при $T = 10$ К [11]. Значение 0.5 соответствует классической модели Стонера–Вольфарта, вычисленной для систем невзаимодействующих однодоменных эллипсоидальных наночастиц, имеющих одноосную анизотропию [29].

Однако в случае наночастиц Ni, имеющих ГЦК-структуру и четырехкратную магнитную симметрию (четыре легкие оси), следует ожидать отношение $M_{rem}/M_{sat} = 0.86$. Очевидно, что наряду с магнитнокристаллической анизотропией следует также учитывать одноосную анизотропию, обусловленную несферичной формой частиц (elongated particles). В работе [30] показано, что когда вклад одноосной составляющей анизотропии в результирующую анизотропию в пределах 60–100%, величина M_{rem}/M_{sat} практически не отклоняется от значений, характерных для модели, учитывающей только одноосную магнитную анизотропию т.е. от $M_{rem}/M_{sat} = 0.5$. В образцах, в которых диаметр наночастиц Ni $d < 5$ нм, остаточная намагниченность резко падает: в образце S_2 (4 нм,10 К) $M_{rem}/M_{sat} = 0.1$. В ультрамалых частицах отсутствуют и магнитокристаллическая анизотропия и одноосная форма-асимметрия, а гистерезис очевидно обусловлен только ПМА.

В заключении рассмотрим общеизвестную схему зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц, приводимою в ряде лекций и обзоров (рис.10). В

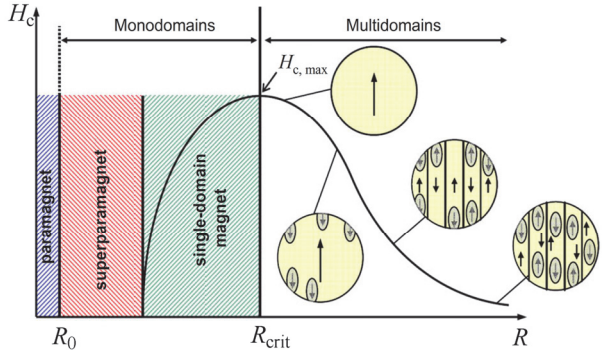

Рис.10. Схематическое представление зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц при температурах ($T_b < T < T_{Curie}$).

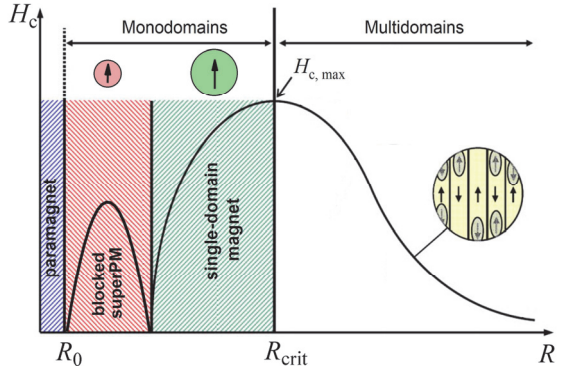

Рис.11 Схематическое представление зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц при $T < T_b$.

этой схеме диапазон суперпарамагнетиков представлен для высоких температур, при температурах $T > T_b$, при которых $H_c = 0$. Учитывая поведение суперпарамагнетиков при низких температурах, при $T < T_b$, нами предлагается дополнительная схема (рис.11), которая пригодна для суперпарамагнетиков в блокированном режиме, когда проявляется магнитный гистерезис с соответствующей коэрцитивной силой H_c.

3. Заключение

- Однодоменные наночастицы никеля, капсулированные графитоподобной углеродной оболочкой – нанокомпозиты Ni@C, синтезированы методом твердофазного пиролиза твердых растворов фталоцианина никеля и безметального фталоцианина: $(NiPc)_x(H_2Pc)_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 1$. Разбавление никель-фталоцианина безметальным фталоцианином и варьирование параметрами твердофазного пиролиза (температура, время, давление) дает уникальную возможность получать наночастицы Ni в широком диапазоне концентраций (0–12) вес% и размеров. Размеры среднего диаметра наночастиц в различных образцах охватывают диапазон ультрамалых, только суперпарамагнитных частиц, с размерами ~(4–12) нм, средний диапазон ~(15–30) нм, образцы которых содержат как ферромагнитные, так и суперпарамагнитные наночастицы, и диапазон больших наночастиц ~(35–45) нм, где практически все частицы ферромагнитные.
- Магнитные измерения показывают на резкое падение ферромагнитного вклада намагниченности с уменьшением размера наночастиц Ni в интервале 40–12 нм. Это падение обусловлено уменьшением диаметра ферромагнитного ядра Ni и с ростом доли атомов в поверхностном и приповерхностном слое наночастиц Ni, которые становятся парамагнитными ионами Ni^- из-за переноса электронов из углеродной оболочки. Предложен метод определения температуры блокировки суперпарамагнетиков при температурных измерениях парамагнитного вклада магнитной восприимчивости в случае высоких магнитных полей.
- Исследованы магнитные свойства наночастиц Ni в зависимости от их диаметра методами СКВИД магнитометрии и ФМР. Рассмотрены «аномальные» отклонения в диапазоне ультрамалых частиц: это высокие значения температуры блокировки, высокие значения коэрцитивной силы и ширины линии ферромагнитного резонанса, а также значительное смещение эффективного *g*-фактора в спектрах ФМР. Предложены обобщающие уравнения, включающие вклады поверхностной магнитной анизотропии наряду с объемной магнитокристаллической анизотропией, которые соответствуют экспериментальным результатам во всем исследованном диапазоне от 4 до 40 нм.
- Кривая размерной зависимости ширины линии ФМР при 300 К подобна кривой зависимости коэрцитивности от диаметра наночастиц, измеренной при низкой температуре (20 К). Очевидно, эта разница обусловлена различными температурами блокировок в зависимости от метода измерения: T_b^{FMR} значительно больше T_b^{SQUID}. Представлены соответствующие уравнения,

учитывающие как метод измерений, так и проявления ПМА и ОМА во всем исследованном диапазоне от 4 до 40 нм. Учитывая ферромагнитное поведение блокированных суперпарамагнетиков, предложена новая схема зависимости коэрцитивной силы от размеров частиц в случае температур ниже температуры блокировки ($T < T_b$).

- Показано, что сильное смещение эффективного g-фактора в спектрах ФМР в интервале ультрамалых частиц ($g_{eff} \approx 2.30$) относительно g-фактора массивных образцов никеля ($g_{Bulk} \approx 2.22$) обусловлено магнитными полями ПМА, которые намного превосходят магнитное поле кристаллической анизотропии. Экспериментальное значение g-фактора в образцах с диаметрами $d > 15$ нм вплоть до 210 нм равно $g = 2.13 \pm 0.02$. Это значение практически равно среднеарифметическому значению g-фактора электронов ферромагнитного ядра наночастиц никеля с $g_{Bulk} \approx 2.22$ и чисто спиновому g-фактору 2, обусловленному электронами поверхностных парамагнитных ионов $Ni^{-}(4s^1)$, а также π-электронами органической матрицы. Регистрируемый резонансный сигнал поглощения в нанокомпозитах Ni@C, очевидно, обусловлен обменными взаимодействиями электронов, проявляющих и ФМР и ЭПР.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках проекта N 1-6/23-I/IPR.

ЛИТЕРАТУРА

1. **A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth.** Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **46**, 1222 (2007).
2. **S.P. Gubin.** Magnetic Nanoparticles. Wiley, Weinheim, 2009.
3. **A.A. Guimaraes.** Principles of Nanomagnetism, Berlin, Heidelberg, 2009.
4. **R. Skomski.** J. Phys: Condens. Matter, **15,** 841 (2013).
5. **E. Roduner.** Nanoscopic Materials: Size-Dependent Phenomena. RSC Pub., Cambridge, UK, 2006.
6. **Q.A. Pankhurst, N.T.K. Thank, S.K. Jones, J. Dobson.** J. Phys. D: Appl. Phys., **42**, 224001 (2009).
7. **L. Zhentao, H. Chao, Y. Chang, Q. Jieshan.** J. Nanosci. Nanotechnol, **9**, 7473 (2009).
8. **E.M.M. Ibrahim, S. Hampel, R. Kamsanipally, J. Thomas, K. Erdmann, S. Fuessel, C. Taeschner, V.O. Khavrus, T. Gemming, A. Leonhardt, B. Buechner.** Carbon, **63**, 358 (2013).
9. **H. Huang, Q. Xie, M. Kang, B. Zhang.** Nanotechnology, **20**, 365101-1 (2009).
10. **J.K. Park, J. Jung, P. Subramaniam, B.P. Shah.** Small, **7**, 1647 (2011).
11. **A. Manukyan, A. Elsukova, A. Mirzakhanyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, S. Sulyanov, M. Spasova, F. Roumer, M. Farle, E. Sharoyan.** J. Magn. Magn. Mater., **467**, 150 (2018).
12. **A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, E.G. Sharoyan.** J. Contemp. Phys., **45** 132 (2010).
13. **A. Manukyan, A. Mirzakhanyan, L. Sajti, R. Khachaturyan, E. Kaniukov, L. Lobanovsky, E. Sharoyan.** NANO, **10**, 1550089-1 (2015).
14. **A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, M. Estiphanos, O. Bernal, E. Sharoyan.** J. Magn. Magn. Mater., **488**, 165336 (2019).

15. **C. Kittel**. Introduction to Solid State Physics. Wiley, New York, 2005.
16. **F. Bødker, S. Mørup, S. Linderoth.** Phys. Rev. Lett., **72**, 282 (1994).
17. **D.A. Dimitrov, G.M. Wysin.** Phys. Rev. B, **50,** 3077 (1994).
18. **D.A. Dimitrov, G.M. Wysin.** Phys. Rev. B, **51,** 11947 (1995).
19. **M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T.O. Ely, C. Amienis, B. Chaudret.** Phys. Rev. B, **57,** 2925 (1998).
20. **C.P. Bean, J.D. Livingston.** J. Appl. Phys., **30,** 120 (1959).
21. **A.S. Manukyan, A.A. Mirzakhanyan, G.R. Badalyan, G.H. Shirinyan, A.G. Fedorenko, N.V. Lianguzov, Yu.I. Yuzyuk, L.A. Bugaev, E.G. Sharoyan**. J. Nanopart. Res., **14**, 982 (2012).
22. **E.G. Sharoyan, A.A. Mirzakhanyan, H.T. Gyulasaryan, A.N. Kocharian, A.S. Manukyan**. J. Contemp. Phys., **52**, 147 (2017).
23. **R. Berger, J. Kliava, J.-C. Bissey,** J. Appl. Phys. **87,** 7389 (2000).
24. **R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournes.** J. Magn. Magn. Mater., **234** 535 (2001).
25. **A. Manukyan, H. Gyulasaryan, A. Kocharian, P. Oyala, R. Chumakov, M. Avramenko, C. Sanchez, O. Bernal, L. Bugaev, E. Sharoyan.** J. Phys. Chem. C, **126**, 493 (2022).
26. **Y.G. Dorfman.** JETP, **21**, 472 (1965).
27. **J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc**. in: I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), Advances in Chemical Physics, vol. 98, Wiley, New York, 1997.
28. **D. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke.** Chem. Mater., **8**, 1770 (1996).
29. **E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth.** Phil. Trans. Roy. Soc., **240**, 599 (1948).
30. **S.I. Smirnov, S.V. Komogortsev**, J. Magn. Magn. Mater., **320,** 1123 (2008).

ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ Ni ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ Ni@C ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐՈՒՄ՝ "ԱՆՈՄԱԼ" ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՉԱՓԱՅԻՆ ԷՖԵԿՏՆԵՐ Ni ՈՒԼՏՐԱՄԱՆՐ ՄԱՄՆԻԿՆԵՐՈՒՄ՝ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԱՆԻԶՈՏՐՈՊԻԱՅԻ ԱՐՏԱՀԱՅՏՈՒՄԸ ՄԿՎԻԴ ՄԱԳՆԻՍԱՉԱՓՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՖՄՌ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐՈՒՄ

Է.Գ. ՇԱՌՈՅԱՆ, Հ.Տ. ԳՅՈՒԼԱՍԱՐՅԱՆ, Ա.Ս. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ածխածնային թաղանթով պատված նիկելի միադոմեն նանոմասնիկների չափային մագնիսական երևույթները։ Հետազոտվող նմուշները պատրաստվել են նիկելի ֆտալացիանինի (NiPc) և անմետաղ ֆտալացիանինի պինդ խառնուրդների՝ $(H_2Pc):(NiPc)_x(H_2Pc)_{1-x}$, որտեղ $0 \leqslant x \leqslant 1$, պինդ ֆազային պիրոլիզի եղանակով։ Նիկելի քաշային կոնցենտրացիան ածխածնային մատրիցայում փոփոխվել է 0–12 % միջակայքում, իսկ նանոմասնիկի միջին տրամագիծը տարբեր նմուշներում եղել է 4–40 նմ։ Մանրամասն ուսումնասիրվել է Ni-ի նանոմասնիկների մակերևութային և մերձմակերևութային ատոմների պարամագնիսականությունը՝ պայմանավորված ածխածնի մատրիցից լիցքի տեղափոխմամբ Ni^{-} իոնների առաջացմամբ։ Դիտարկվել է սուպերպարամագնիսների արգելափակման ջերմաստիճանի որոշման մեթոդ՝ բարձր մագնիսական դաշտերի դեպքում պարամագնիսական ընկալունակության

ջերմաստիճանային չափումների ժամանակ: ՈՒլտրափոքր մասնիկների միջակայքում չափային էֆեկտները արտացոլող մագնիսական բնութագրերը ցուցադրում են «անոմալ» շեղումներ ՍՔՎԻԴ մագնիսաչափության և ՖՄՌ սպեկտրներում: Դրանք են արգելափակման ջերմաստիճանի, կոերցիտիվ ուժի և ֆեռոմագնիսական ռեզոնանսի գծի լայնության մեծ արժեքները, ինչպես նաև արդյունավետ g-ֆակտորի զգալի տեղաշարժը ՖՄՌ սպեկտրներում: Բերված են ընդհանրացված հավասարումներ, որոնցում համատեղվա)ծ է մակերևույթի մագնիսական անիզոտրոպիան մագնիսական բյուրեղային անիզոտրոպիայի հետ, որոնք համապատասխանում են փորձարարական արդյունքներին ամբողջ հետազոտված միջակայքում՝ 4 նմ-ից մինչև 40 նմ: Ցույց է տրվել, որ ընդհանուր մագնիսական ռեզոնանսային սպեկտրների (ՖՄՌ, ԷՊՌ) պարամետրերը պայմանավորված են նիկելի նանոմասնիկների ֆեռոմագնիսականությամբ և մակերևութային ու մերձմակերևույթային Ni^- իոնների, ինչպես նաև օրգանական մատրիցի π-էլեկտրոնների պարամագնիսականությամբ: Ներկայացված է նաև ընդհանուր գծապատկեր կոերցիտիվ ուժի կախվածությունը մասնիկների չափերից՝ արգելափակման ջերմաստիճանից ցածր ջերմաստիճանների համար ($T < T_b$):

PARAMAGNETISM OF SURFACE Ni ATOMS IN Ni@C NANOCOMPOSITES. "ANOMALOUS" MAGNETIC SIZE EFFECTS IN ULTRASMALL Ni PARTICLES: MANIFESTATIONS OF SURFACE MAGNETIC ANISOTROPY IN SQUID MAGNETOMETRY AND IN FMR SPECTRA

E.G. SHAROYAN, H.T. GYULASARYAN, A.S. MANUKYAN

The size magnetic effects of single-domain Ni nanoparticles encapsulated by a carbon shell (Ni@C nanocomposites) have been studied. The studied samples were obtained by solid-phase pyrolysis of solid solutions of nickel phthalocyanine (NiPc) and metal-free phthalocyanine (H_2Pc): $(NiPc)_x(H_2Pc)_{1-x}$ where $0 \leqslant x \leqslant 1$. The Ni concentration in the carbon matrix varied in the range of 0–12 wt %, the sizes of the average diameter of nanoparticles in different samples were from 4 to 40 nm. The paramagnetism of the surface and near-surface atoms of Ni nanoparticles, which is due to charge transfer from the carbon matrix with the formation of Ni^- ions, has been studied in detail. A method for determining the blocking temperature of superparamagnets in temperature measurements of the paramagnetic susceptibility in the case of high magnetic fields is considered. The magnetic characteristics, which reflect size effects in SQUID magnetometry and in FMR, exhibit "anomalous" deviations in the range of ultrasmall particles. These are high values of the blocking temperature, high values of the coercive force and the ferromagnetic resonance linewidth, as well as a significant shift of the effective g-factor in the FMR spectra. Generalizing equations are presented that include the contributions of the surface magnetic anisotropy along with the bulk magnetocrystalline anisotropy, which are consistent with the experimental results over the entire investigated range from 4 nm to 40 nm. It is shown that the parameters of the total magnetic resonance spectra (FMR + EPR) are due to the ferromagnetism of the core of nickel nanoparticles and the paramagnetism of surface and near-surface Ni^- ions, as well as π-electrons of the organic matrix. A general diagram of the dependence of the coercive force on particle sizes for temperatures lower than the blocking temperature ($T < T_b$) is also presented.