05

Магнитные свойства системы ультрамалых наночастиц NiFe₂O₄ с покрытием ПВА

© Д.А. Балаев¹, А.А. Красиков¹, Д.А. Великанов¹, С.В. Столяр^{1,2}, А.О. Шохрина², А.Д. Балаев¹, Р.С. Исхаков¹

 1 Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,

Красноярск, Россия ² ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 25 июня 2025 г. В окончательной редакции 28 июля 2025 г. Принята к публикации 28 июля 2025 г.

Исследованы статические магнитные свойства системы наночастиц NiFe₂O₄ (средний размер 4.5 nm), покрытых поливиниловым спиртом (ПВА). Проведенный анализ кривых намагничивания позволил заключить, что малый размер частиц обуславливает выраженную структуру типа "ядро/оболочка" со структурным и магнитным порядком в "ядре", и, соответственно, беспорядком в "оболочке" частиц. При этом толщина разупорядоченного поверхностного слоя составляет ≈ 1 nm, а ферримагнитное "ядро" может сформироваться только в частицах размером около 4 nm и более. Покрытие частиц приводит к их пространственному разделению и уменьшению интенсивности магнитных межчастичных взаимодействий, что следует из сравнения с данными для реперного образца с идентичными размерами частиц без их покрытия ПВА. Ослабление магнитных межчастичных взаимодействий проявляется в уменьшении температуры суперпарамагнитной блокировки магнитных моментов частиц, обусловленных ферримагнитно упорядоченным "ядром". Другим важным следствием пространственного разделения частиц является развал общей интегрированной поверхности для кластера частиц, которая реализуется в реперном образце. Это проявляется в меньшем значении коэрцитивной силы петли магнитного гистерезиса (при $T=4.2\,\mathrm{K}$) исследованной системы частиц, покрытых ПВА. Также, в работе обсуждаются процессы замораживания атомных магнитных моментов, находящихся в разупорядоченных областях частиц.

Ключевые слова: феррит никеля, наночастицы, магнитные межчастичные взаимодействия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61620.170-25

1. Введение

Интерес к магнитным наночастицам вызван возможностями их практического использования в различных наукоемких технологиях в биомедицине [1], химической промышленности [2,3], микроэлектронике [4], приборостроении [5] и других областях [6]. При этом важны, по крайней мере, два аспекта: малый размер индивидуальных частиц и новые свойства, возникающие у наноразмерных частиц. Очевидно, что новые свойства являются результатом поверхностных и размерных эффектов, проявляющихся на наномасштабе. Однако есть и еще один важный эффект, который в ряде случаев кардинально влияет на магнитные свойства систем наночастиц. Это магнитные межчастичные взаимодействия (ММВ) [7–16]. В каждом конкретном практическом приложении необходимо понимание, какую роль в используемом материале играют ММВ, и затем оптимизация интенсивности ММВ для требуемых интегральных магнитных характеристик используемой системы.

Очевидно, что в порошковых системах MMB присутствуют, поскольку наночастицы находятся в непосредственном контакте друг с другом. Интенсивность MMB

определяется не только величиной магнитных моментов частиц и расстоянием между ними, но и свойствами поверхности наночастиц [9,17–24]. Регулировать ММВ можно покрывая поверхность частиц слабомагнитным веществом, тем самым обеспечивая пространственное разделение частиц [14,16,17,19–27].

Объектом данной работы является система ультрамалых (4-5 nm) наночастиц феррита никеля NiFe₂O₄, покрытых поливиниловым спиртом (далее ПВА). Указанный малый размер для оксидных частиц обычно обуславливает выраженную структуру частиц типа "ядро/оболочка" [28] из-за большого влияния структурнои магнитно-разупорядоченного поверхностного слоя частиц. Поэтому интерес представляет изменение магнитных характеристик ансамбля наночастиц таких ультрамалых размеров при пространственном разделении частиц. Результаты характеризации и подробного исследования магнитных свойств исходного образца наночастиц NiFe₂O₄ (без покрытия) приведены в работе [28], а в работе [23] показано, что значительное влияние на величину суперпарамагнитной (СПМ) температуры блокировки оказывают ММВ. Отметим также, что на исходном порошке феррита никеля (с аналогичными размерами частиц) с непокрытыми частицами продемонстрирован эффективный нагрев в режиме ферромагнитного резонанса [29] (так называемая магниторезонансная гипертермия [29–33]). Целью данной работы является выявление воздействия покрытия наночастиц $NiFe_2O_4$ на модификацию статических магнитных свойств системы таких частиц.

2. Эксперимент

Исходный образец порошковой системы наночастиц $NiFe_2O_4$ был получен методом химического осаждения после перемешивания исходных компонентов в воде [28,29], без последующего отжига. В данной работе для сопоставления будут приведены температурная и полевая зависимости намагниченности этого исходного образца, который обозначен в соответствии с химической формулой $NiFe_2O_4$.

Образец наночастиц NiFe₂O₄ с добавлением ПВА был получен аналогичным образом с перемешиванием компонентов в 0.1% растворе поливинилового спирта [33]. Описанная процедура приготовления подразумевает размеры частиц, идентичные с исходным образцом NiFe₂O₄. Далее этот образец обозначен как NiFe₂O₄/PVA.

На рентгеновской дифрактограмме полученных образцов наблюдаются только пики, соответствующие структуре NiFe₂O₄. Средний размер частиц $\langle d \rangle$, полученный из анализа снимков просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), составляет ≈ 4 nm; максимальный размер не превышает 6 nm [28]. Полученное значение $\langle d \rangle$ согласуется с размером области когерентного рассеяния, оцененной из данных рентгеновской дифракции с использованием формулы Дебая-Шеррера (≈ 3.5 nm) [28,29].

Температурные M(T) (во внешних полях $1-10\,\mathrm{kOe}$) и полевые M(H) зависимости намагниченности измерены на вибрационном магнетометре [34]. Зависимости M(T) в полях 2, 100 и 500 Ое измерены на СКВИД-магнетометре [35]. Для температурных зависимостей использовались режимы охлаждения в нулевом внешнем поле (zero field cooling — ZFC) и охлаждения во внешнем поле (FC) от температуры, заведомо превышающей значение температуру СПМ блокировки.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Зависимости M(T). Проявление процессов СМП блокировки и замораживания магнитных подсистем

Зависимости M(T) в условиях ZFC и FC в поле $H=2\,\mathrm{Oe}$ для образцов NiFe₂O₄ и NiFe₂O₄/PVA приведены на рис. 1, a и b соответственно. Обращают на себя внимание следующие особенности этих зависимостей. Для образца NiFe₂O₄ выраженные максимумы зависимости M(T) в условиях ZFC наблюдаются

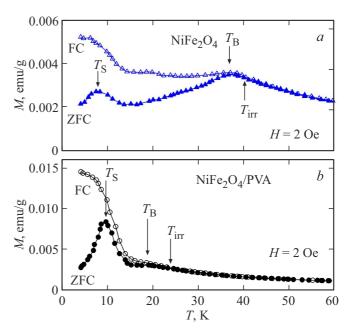


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности M(T) в условиях ZFC и FC во внешнем поле H=2 Ое для образцов NiFe₂O₄ (a) и NiFe₂O₄/PVA (b). Указаны температуры, соответствующие максимумам зависимостей $M(T)_{\rm ZFC}$: СПМ блокировка $T_{\rm B}$, температура замораживания подсистемы атомных магнитных моментов $T_{\rm S}$ и температура начала необратимого поведения намагниченности $T_{\rm irr}$.

при температурах $\approx 38\,\mathrm{K}$ и $\approx 7.6\,\mathrm{K}$. В окрестности высокотемпературного максимума проявляется влияние термомагнитной предыстории (появляется различие в намагниченности для ZFC и FC режимов). В работе [28] было доказано, что максимум зависимости $M(T)_{ZFC}$ при температуре 38 К соответствует СПМ блокировке магнитных моментов частиц (далее $T_{\rm B}$ — температура СПМ блокировки), а низкотемпературный максимум отражает переход атомных (Fe³⁺, Ni²⁺) магнитных моментов в структурно разупорядоченных малых частицах в состояние типа спинового стекла. Далее температуру этого максимума назовем T_S . Для образца NiFe₂O₄/PVA, см. рис. 1, b, низкотемпературный максимум (значение $T_{\rm S}$ составляет $\approx 9\,{\rm K}$) стал более выраженным, а второй максимум зависимости $M(T)_{\rm ZFC}$ сместился до температуры $\approx 19 \, \text{K}$ и стал слабовыраженным. Влияние термомагнитной предыстории для образца NiFe₂O₄/PVA начинается от температуры $T_{\rm irr} \approx 24\,{\rm K},$ что позволяет идентифицировать температуру ≈ 19 K, как температуру СПМ блокировки $T_{\rm B}$, которая уменьшилась на $\approx 20~{\rm K}$ по сравнению с образцом NiFe₂O₄. Наблюдаемое уменьшение температуры блокировки после пространственного разделения частиц естественно связать с ослаблением влияния ММВ, что наблюдалось для различных систем магнитных наночастиц [10,13–16,19–22,24–26].

Температура СПМ блокировки, как правило, уменьшается при увеличении внешнего поля [10,13,19,21,23]. Для образца NiFe₂O₄ зависимость $T_{\rm B}(H)$ была проанализи-

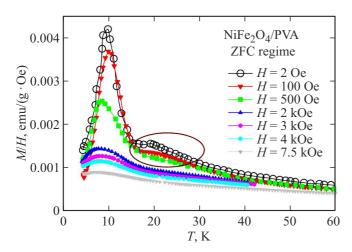


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности M(T)/H в условиях ZFC образца NiFe₂O₄/PVA в различных внешних полях (указаны в легенде). В выделенной (овалом) области на зависимостях M(T) видны особенности, соответствующие процессам СПМ блокировки.

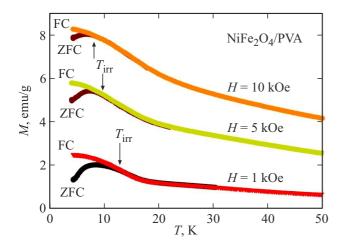


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности M(T) в условиях ZFC и FC образца NiFe₂O₄/PVA во внешних полях H=1, 5 и 10 kOe. Указаны температуры начала необратимого поведения намагниченности $T_{\rm irr}$.

рована в рамках модели, учитывающей ММВ в системе наночастиц [23]. При этом результирующая зависимость M(T) в области низких температур является составной, включающей вклады от (1) процессов блокировки частиц и (2) замораживания атомных магнитных моментов (максимум при температуре $T_{\rm S}$). Для образца NiFe₂O₄/PVA максимум при $T_{\rm B}$ с ростом внешнего поля становится еще менее выраженным. Это можно видеть из данных рис. 2, на котором приведены зависимости M(T)/H в условиях ZFC. В полях, превышающих значение ~ 0.5 kOe, на зависимостях $M(T)_{\rm ZFC}$ уже не наблюдается проявления максимума при $T_{\rm B}$; максимум кривой сместился в низкотемпературную область, где доминирует вклад от процессов замораживания атомных

магнитных моментов. Это косвенно подтверждается тем фактом, что в диапазоне полей $1-10\,\mathrm{kOe}$ температура начала необратимого поведения намагниченности T_{irr} значимо сдвигается в область низких температур — от $\approx 13\,\mathrm{K}$ ($H=1\,\mathrm{kOe}$) до $\approx 8\,\mathrm{K}$ ($H=10\,\mathrm{kOe}$) (рис. 3).

Таким образом, на основании анализа поведения температурных зависимостей намагниченности и сопоставления их с аналогичными данными для образца без покрытия частиц, можно сделать следующие выводы. Для обоих образцов проявляются магнитные вклады, как минимум, от двух магнитных подсистем, одна из которых, это магнитные моменты частиц (переход в СПМ состояние происходит при температуре $T_{\rm B}$), а другая — подсистема атомных магнитных моментов, которая замораживается (или переходит в состояние типа спинового стекла) при $T = T_{\rm S}$. Температура СПМ блокировки для образца NiFe₂O₄/PVA уменьшилась в два раза и составляет $\approx 19\,\mathrm{K}$, что является проявлением уменьшения интенсивности ММВ. В то же время, значение температуры $T_{\rm S}$ изменилось слабо ($\approx 7.6\,{\rm K}$ для образца NiFe₂O₄ и $\approx 9\,\mathrm{K}$ для образца NiFe₂O₄/PVA). Это дополнительно подтверждает ранее сделанные выводы [28], что при низкой температуре происходят процессы перехода атомных магнитных моментов в структурно разупорядоченных малых частицах в состояние типа спинового стекла; дополнительное покрытие частиц не приводит к существенным изменениям в этих процессах.

3.2. Анализ кривых намагничивания, выделение вкладов магнитных подсистем

Кривые намагничивания образца NiFe₂O₄/PVA, измеренные в области температур 100-250 К, в которой магнитные моменты частиц находятся в СПМ состоянии, приведены на рис. 4, а. СПМ поведение намагниченности обычно моделируется функцией Ланжевена $L(\mu_{\rm P},H)=\coth(\mu_{\rm P}\cdot H/kT)-1/(\mu_{\rm P}\cdot H/kT),$ где $\mu_{\rm P}$ магнитный момент частицы, k — константа Больцмана. Из вида зависимостей M(H) видно, что в достаточно высоких полях есть заметный вклад линейного по полю отклика намагниченности. Следовательно, для описания кривых намагничивания нужно использовать суперпозицию функции Ланжевена и линейной по полю функции, которую далее обозначим как $\chi_{PM}H$, где $\chi_{PM}=$ const. Учет распределения по магнитным моментам частиц $f(\mu_{\rm P})$ приводит к следующему выражению для обработки экспериментальных зависимостей M(H):

$$M(H) = N_{\rm P} \int_{0}^{\infty} L(\mu_{\rm P}, H) f(\mu_{\rm P}) \mu_{\rm P} d\mu_{\rm P} + \chi_{\rm PM} H.$$
 (1)

В этом выражении $N_{\rm P}$ — количество частиц в единице массы образца, в качестве $f(\mu_{\rm P})$ используется логнормальное распределение $f(\mu_{\rm P}) = (\mu_{\rm P} \cdot s \cdot (2\pi)^{1/2})^{-1} \times \exp\left\{-[\ln(\mu_{\rm P}/n)]^2/2s^2\right\}$, в котором $\langle \mu_{\rm P} \rangle$ — средний магнитный момент, приходящийся на частицу $(\langle \mu_{\rm P} \rangle = n \cdot \exp(s^2))$, s^2 — дисперсия величины $\ln(\mu_{\rm P})$.

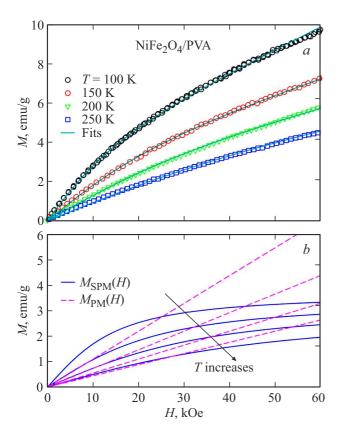


Рис. 4. a — экспериментальные (символы) зависимости M(H) при указанных в легенде температурах и результаты наилучшей подгонки по выражению (1); b — парциальные составляющие (первое — $M_{\rm FM}(H)$ и второе — $M_{\rm PM}(H)$ слагаемые выражения (1)) подгоночных кривых M(H).

В процедуре обработки экспериментальных зависимостей M(H) величины $N_{\rm P}$ и s фиксировались (не изменялись для различных температур), и только параметры n (фактически, это значение $\langle \mu_{\rm P} \rangle$) и $\chi_{\rm PM}$ варьировались с температурой. Результаты наилучшей подгонки зависимостей M(H) показаны на рис. 4,a сплошными линиями. Величины $N_{\rm P}$ и s приведены в таблице. Парциальные составляющие подгоночных кривых, т.е., первое и второе слагаемые выражения (1): $M_{\rm SPM}(H)$ и $M_{\rm PM}(H) = \chi_{\rm PM} \cdot H$, показаны на рис. 4,b.

Эволюция функции распределения $f(\mu_P)$ при различных температурах показана на рис. 5. Температурные зависимости основных подгоночных параметров $\langle \mu_P \rangle$ и $\chi_{\rm PM}$ приведены на рис. 6. Полученные значения $\langle \mu_P \rangle$ при различных температурах неплохо описываются выражением

$$\langle \mu_{\rm P} \rangle = \langle \mu_{\rm P} \rangle (T=0) \cdot (1 - AT^{\alpha}),$$
 (2)

где α и A — константы. Наилучшее согласие достигается при значении $\alpha=1.5\pm0.1$, и величине $\langle\mu_{\rm P}\rangle(T=0)\approx236\cdot\mu_{\rm B}$ ($\mu_{\rm B}$ — магнетон Бора). Распределение $f(\mu_{\rm P})$ при T=0 на рис. 5 получено для указанной экстраполированной величины $\langle\mu_{\rm P}\rangle(T=0)$ и неизменных параметров $N_{\rm P}$ и s (таблица). В свою очередь,

значения $\chi_{\rm PM}(T)$ изменяются с температурой как 1/T (рис. 6), т.е. в температурном интервале выше $100\,{\rm K}$ выполнятся соотношение

$$\chi_{\text{PM}}(T) = C_{\text{PM}} \cdot (1/T), \tag{3}$$

в котором $C_{PM} \approx 0.011 \, (\text{emu} \cdot \text{K})/(\text{g} \cdot \text{Oe}).$

Сравним полученные значения подгоночных параметров с аналогичными параметрами для исходного образца NiFe₂O₄ [28] (см. таблицу). Параметры s логнормального распределения оказались одинаковыми, также оказались близкими значения среднего магнитного момента частиц $\langle \mu_P \rangle (T=0)$. Количество частиц N_P в грамме образца NiFe₂O₄/PVA меньше, чем в образце NiFe₂O₄ на множитель $m\approx 0.73$, и на этот же множитель различаются значения $C_{\rm PM}$. Это в первом приближении дает оценку массового содержания PVA в образце NiFe₂O₄/PVA около 27 wt.% или объемного содержания более 50%. Приведенные факты косвенно

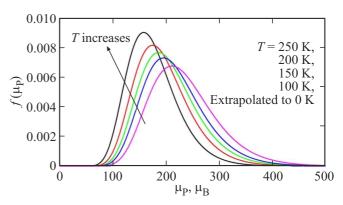


Рис. 5. Функция распределения $f(\mu_P)$ при различных температурах, использованная для подгонки кривых намагничивания M(H) (рис. 4, a). Для $f(\mu_P)$ при T=0 использовано экстраполированное значение $\langle \mu_P \rangle (T=0)$ и параметры N_P и s, приведенные в таблице.

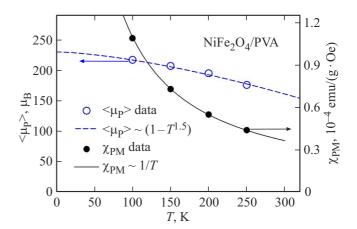


Рис. 6. Температурная эволюция среднего магнитного момента частиц $\langle \mu_P \rangle$ (ось ординат слева) и величины χ_{PM} (ось ординат справа). Сплошные кривые рассчитаны по выражениям (2) и (3).

Образец	s	$N_{ m P},$ particle/g	$\langle \mu_{ m P} angle (T=0), \ \mu_{ m B}$	$M_{ m SPM}(T=0),$ emu/g	C_{PM} , (emu · K)/(g · Oe)
NiFe ₂ O ₄ /PVA	0.27 ± 0.02	$1.81 \cdot 10^{18}$ $2.48 \cdot 10^{18}$	236 296	4.0	0.011 0.015

Параметр s логнормального распределения $f(\mu_P)$, значения N_P , $\langle \mu_P(T=0) \rangle$, $M_{SPM}(T=0)$ и C_{PM} , приведенные к массе образца, полученные для подгоночных зависимостей M(H) (рис. 4)

свидетельствуют о схожести распределений $f(\mu_{\rm P})$ в образцах NiFe₂O₄/PVA и NiFe₂O₄.

Указанное в таблице значение $M_{\rm SPM}$, фактически, является намагниченностью насыщения СПМ вклада при T=0. Величина MSPM связана со средним магнитным моментом частицы соотношением $M_{\rm SPM}=N_{\rm P}\langle\mu_{\rm P}\rangle$. Значение $M_{\rm SPM}(T=0)$ для образца NiFe₂O₄/PVA, приведенное к массе феррита никеля (с учетом множителя $m\approx 0.73$), составляет ≈ 5.5 emu/g. Это несколько меньше, но также достаточно близко к значению $M_{\rm SPM}(T=0)$ образца NiFe₂O₄. Однако для обоих образцов $M_{\rm SPM}(T=0)$ значительно меньше соответствующей величины объемного NiFe₂O₄ ($M_{\rm Sbulk}\approx 51$ emu/g [36]).

Уменьшение намагниченности насыщения для наноразмерных ферро- ферримагнитных частиц связывается с наличием структурно разупорядоченного слоя на поверхности частиц, в котором магнитное упорядочение отсутствует [28,37–43]. И для такого приповерхностного слоя используется термин "магнитномертвый". Оценить толщину $d_{\rm md}$ такого слоя можно из простых геометрических соображений. В частице объема V есть ферримагнитно упорядоченное "ядро" объема $V_{\rm CORE}$ и разупорядоченная поверхность объема $V_{\rm SPM}/M_{\rm Sbulk} = V_{\rm CORE}/V$ следует, что

$$M_{\text{SPM}} = M_{\text{Sbulk}} \cdot (1 - 2 \cdot d_{\text{md}}/d)^3, \tag{4}$$

из которого при $d=\langle d\rangle\approx 4.0$ nm, получаем $d_{\rm md}\approx 1$ nm. Для такого значения $d_{\rm md}$ частица размером 2 nm будет полностью "немагнитной", а при больших размерах ферримагнитно упорядоченное ядро может сформироваться, только если оно будет иметь объем нескольких элементарных ячеек NiFe₂O₄. Фактически, ферримагнитно упорядоченное ядро образуется только в частицах размером 4 nm и более.

Вышесказанное подтверждается перерасчетом функции распределения $f(\mu_{\rm P})$ (определенной из условия наилучшей подгонки и экстраполированным к T=0 значением $\langle \mu_{\rm P} \rangle$) в распределение по размерам и его сопоставлением с распределением f(d), полученным из данных ПЭМ. Для идеально упорядоченных частиц феррита никеля $\mu_{\rm P} \approx N_{\rm FU} \cdot 2.3\,\mu_{\rm B}$ [44], где $N_{\rm FU}$ — количество формульных единиц в частице. Используя значение усредненного расстояния $d_{\rm am}$ между магнитоактивными ионами в NiFe₂O₄ ($d_{\rm am} \approx 0.35\,{\rm nm}$ [45]), можно получить следующее соотношение:

$$\mu_{\rm P} \approx (1/3) \cdot [d^*/d_{\rm am} + 1]^3 \cdot 2.3 \,\mu_{\rm B}.$$
 (5)

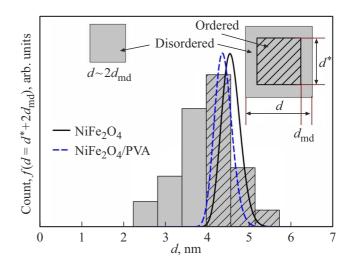


Рис. 7. Гистограмма распределения по размерам наночастиц и распределения $f(d=d^*+2\cdot d_{\mathrm{md}})$, пересчитанные по выражению (5) из распределений $f(\mu_{\mathrm{P}})$ (полученных из результатов обработки зависимостей M(H) — рис. 4,a) образцов NiFe₂O₄/PVA и NiFe₂O₄. Также показано схематическое представление областей структурного и магнитного порядка и беспорядка в "малых" $(d<4\,\mathrm{nm})$ и "крупных" $(d>4\,\mathrm{nm})$ частицах.

Здесь d^* — размер упорядоченной сердцевины частицы, и в нашем случае $d^* = d - 2 \cdot d_{\mathrm{md}}$. На рис. 7, совместно с гистограммой распределения по размерам частиц, приведены полученные с помощью выражения (5) распределения $f(d=d^*+2\cdot d_{\mathrm{md}})$ образцов NiFe₂O₄/PVA и NiFe₂O₄. Заштрихованные столбцы на гистограмме соответствуют частицам, у которых есть ферримагнитное упорядочение в "ядре" частицы и магнитный момент μ_{P} . Видно, что зависимости f(d) хорошо согласуются с гистограммой распределения по размерам в области d>4 nm, дополнительно подтверждая отсутствие магнитного порядка в "малых" (d<4 nm) частицах и наличие магнитно-мертвого слоя в "крупных" (d>4 nm) частицах. Схематическое представление "малых" и "крупных" частиц также приведено в поле рис. 7.

Если СПМ поведение определяется магнитным моментом $\mu_{\rm P}$ ферримагнитно упорядоченного "ядра" частиц, то магнитный отклик от спинов в поверхностном слое $d_{\rm md}$ и спинов малых (< 4 nm) частиц логично отождествить со вторым слагаемым выражения (1). Парамагнитное поведение зависимости $\chi_{\rm PM}(T)$ (выраже-

ние (3)) свидетельствует о том, что в области высоких температур (выше $100\,\mathrm{K}$) эта магнитная подсистема, не связана с подсистемой ферримагнитно упорядоченных "ядер" частиц. С понижением температуры, при $T_\mathrm{S}\approx 9\,\mathrm{K}$ эта подсистема замораживается и переходит в состояние типа спинового стекла (рис. 2).

В работе [28] было показано, что для исходного образца NiFe₂O₄, в котором частицы находятся в непосредственном контакте друг с другом, часть поверхностных спинов замораживается несколько раньше в интервале между температурами $T_{\rm S}$ и $T_{\rm B}$. И речь идет, в основном, о магнитных моментах атомов на поверхности частиц размерами более 4 nm. Фактически, для образца NiFe₂O₄ констатировалось наличие трех магнитных подсистем: (і) ферримагнитно упорядоченное ядро "крупных" $(d > 4 \, \text{nm})$ частиц, (ii) спины общей (для кластера частиц) интегрированной поверхности "крупных" (d > 4 nm) частиц, и (iii) спины атомов в разупорядоченных "малых" $(d < 4 \, \mathrm{nm})$ частицах. Магнитные моменты $\mu_{\rm P}$ подсистемы (i) блокируются при температуре $T_{\rm B}$, спины подсистемы (ii) замораживаются в интервале $T_{\rm B} - T_{\rm S}$ (без проявления ярких особенностей на температурных зависимостях статической намагниченности), спины подсистемы (ііі) замораживаются в окрестности температуры $T_{\rm S}$ [28].

Сравнивая величины магнитного отклика образцов NiFe₂O₄/PVA и NiFe₂O₄ в области низкотемпературного максимума (рис. 1) можно видеть, что $M_{\rm ZFC}$ в точке максимума, т.е. значение $M(T=T_{\rm S})_{\rm ZFC}$ для образца NiFe₂O₄/PVA заметно больше. Также, больше и относительное изменение намагниченности в окрестности низкотемпературного "колокола", если сравнить, например, значения разности $\Delta M = M(T = T_{\rm S})_{\rm ZFC}$ $-M(T = 4.2 \,\mathrm{K})_{\mathrm{ZFC}}$. Это находит объяснение в рамках следующего сценария. В образце NiFe₂O₄/PVA уже нет общей интегрированной поверхности для кластера "крупных" $(d>4\,\mathrm{nm})$ частиц, а подсистемы (ii) и (iii) стали одной подсистемой, которая замораживается при температуре T_S . Тогда для образца NiFe₂O₄/PVA с понижением температуры будет наблюдаться рост намагниченности от этой подсистемы (ii + iii) до температуры $T_{\rm S}$ по функциональной зависимости, близкой выражению (3). В свою очередь, для образца NiFe₂O₄ спины подсистемы (іі) замораживаются раньше — в интервале между $T_{\rm B}$ и $T_{\rm S}$, а только спины подсистемы (iii) замораживаются в окрестности температуры $T_{\rm S}$, что и приводит к меньшему значению намагниченности $M(T=T_{\rm S})_{\rm ZFC}$ и величины разницы $M(T = T_S)_{ZFC} - M(T = 4.2 \text{ K})_{ZFC}$.

В рамках описанного сценария находит объяснение меньшее значение коэрцитивной силы $H_{\rm C}$ образца NiFe₂O₄/PVA, по сравнению с исходным образцом NiFe₂O₄. Это видно из данных рис. 8 (полные петли магнитного гистерезиса) и нижней вставки к нему (зависимости M(H) в окрестности начала координат). Значения $H_{\rm C}$ при $T=4.2\,{\rm K}$ составляют $\approx 1.5\,{\rm M}\approx 2.6\,{\rm kOe}$ для образцов NiFe₂O₄/PVA и образца NiFe₂O₄ соответственно. Гистерезис кривой намагничивания является

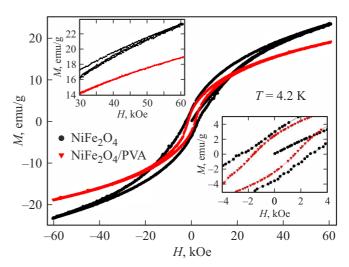


Рис. 8. Петли магнитного гистерезиса M(H) образцов NiFe₂O₄/PVA и NiFe₂O₄ при $T=4.2\,\mathrm{K}$. На вставке — то же в окрестности начала координат. На верхней вставке участки зависимостей M(H) в области полей более 30 kOe.

характерной особенностью однодоменных магнитных наночастиц, магнитные моменты которых находятся в заблокированном состоянии. Величина $H_{\rm C}$ определяется отношением величин константы магнитной анизотропии и намагниченности насыщения, и эти характеристики примерно одинаковы для индивидуальных частиц образцов NiFe₂O₄/PVA и NiFe₂O₄. Тогда большее значение $H_{\rm C}$ для образца NiFe₂O₄ можно объяснить влиянием общей интегрированной поверхности кластера частиц, а точнее, влиянием связи магнитных подсистем (i) и (ii). Фактически, в образце NiFe₂O₄ необходимо перемагнитить две связанные магнитные подсистемы, в то время как в образце NiFe₂O₄/PVA перемагничиваются магнитные моменты отдельных частиц. Это приводит к большему значению коэрцитивной силы этого исходного образца NiFe₂O₄. Дополнительным подтверждением вышесказанному является различие в величинах поля необратимого поведения намагниченности образцов (рис. 8, верхняя вставка). Если для образца NiFe₂O₄/PVA гистерезис намагниченности становится исчезающе малым во внешнем поле $\sim 40\,\mathrm{kOe}$, то для образца NiFe₂O₄ при максимальном использованном поле 60 kOe петля гистерезиса остается открытой.

4. Заключительные замечания

Проведенное исследование статических магнитных свойств образца $NiFe_2O_4/PVA$ и сравнение их со свойствами исходного образца $NiFe_2O_4$ позволяет сделать следующие выводы.

Добавление ПВА на одном из этапов синтеза порошка феррита приводит к пространственному разделению частиц и редуцированию интенсивности ММВ. Последнее

проявляется в уменьшении температуры СПМ блокировки магнитных моментов частиц, от 38 до 19 К.

Структура частиц типа "ядро/оболочка", в которой в "ядре" частиц есть структурное и магнитное упорядочение, а поверхностный слой толщиной около 1 nm разупорядочен, характерна для обеих порошковых систем. Однако речь здесь идет о достаточно "крупных" частицах, размером d более 4 nm. Частицы размером менее 4 nm полностью разупорядочены.

Для обеих систем порошка феррита идентичны и распределения магнитных моментов частиц по размерам, и величины СПМ вклада. Магнитный момент частиц, обуславливающий СПМ поведение при высоких температурах, определяется ферримагнитно упорядоченным "ядром" частиц.

Для образца NiFe₂O₄/PVA атомные магнитные моменты "малых" $(d < 4\,\mathrm{nm})$ частиц и разупорядоченного поверхностного слоя "крупных" $(d > 4\,\mathrm{nm})$ частиц замораживаются в области низких температур, при $T_\mathrm{S} \approx 9\,\mathrm{K}$. В то же время, для исходного образца NiFe₂O₄ регистрировалось различие магнитных свойств общей интегрированной поверхности для "крупных" $(d > 4\,\mathrm{nm})$ частиц, в которой атомные магнитные моменты замораживаются в температурном интервале $T_\mathrm{S} - T_\mathrm{B}$, и магнитной подсистемой в "малых" $(d < 4\,\mathrm{nm})$ частицах с температурой замораживания $\approx 7.6\,\mathrm{K}$. Очевидно, что пространственное разделение частиц, реализованное в образце NiFe₂O₄/PVA, приводит к развалу общей интегрированной поверхности, что проявляется в уменьшении коэрцитивной силы.

Благодарности

Авторы благодарят Ю.В. Князева за плодотворные дискуссии.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках госзадания ИФ СО РАН, образец приготовлен в рамках госзадания ФИЦ КНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H.A. Khan, M.K. Sakharkar, A. Nayak, U. Kishore, A. Khan. Nanobiomaterials **2018**, 357 (2018).
- [2] M. Amiri, M. Salavati-Niasari, A. Akbari. Adv. Colloid Interface Sci. 265, 29 (2019).
- [3] Ali, T. Shah, R. Ullah, P. Zhou, M. Guo, M. Ovais, Z. Tan, Y. Rui. Front. Chem. 9, 629054 (2021).
- [4] S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto, M. Yoshikiyo, W. Torora, K. Nakagawa, M. Komine, Y. Miyamoto, T. Nasu, S. Oka, H. Tokoro. Sci. Rep. 5, 14414 (2015).

- [5] A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi. Nat. Commun. 3, 1035 (2012).
- [6] X. Batlle, C. Moya, M. Escoda-Torroella, O. Iglesias, A.F. Rodríguez, A. Labarta. J. Magn. Magn. Mater. 543, 168594 (2022).
- [7] C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bødker, S. Mørup. Phys. Rev. Lett. 79, (N25) 5154 (1997).
- [8] G.F. Goya, T.S. Berquó, F.C. Fonseca, M.P. Morales. J. Appl. Phys. 94, 3520 (2003).
- [9] S. Mørup, D.E. Madsen, C. Fradsen, C.R.H. Bahl, M.F. Hansen. J. Phys.: Condens. Matter 19, 213202 (2007).
- [10] J.M. Vargas, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, M. Knobel, D. Zanchet. Phys. Rev. B 72, 184428 (2005).
- [11] M. Suzuki, S.I. Fullem, I.S. Suzuki, L. Wang, Ch.-J. Zhong. Phys. Rev. B 79, 024418 (2009).
- [12] S.V. Komogortsev, V.A. Fel'k, O.A. Li. J. Magn. Magn. Mater. 473, 410 (2019).
- [13] W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, J.C. Denardin, F. Cebollada, A.L. Brandl, M. Knobel. Phys. Rev. B 72, 212413 (2005).
- [14] M. Knobel, W.C. Nunes, H. Winnischofer, T.C.R. Rocha, L.M. Socolovsky, C.L. Mayorga, D. Zanchet. Journal of Non-Crystalline Solids 353, 743 (2007).
- [15] F. Fabris, Kun-Hua Tu, C.A. Ross, W.C. Nunes. J. Appl. Phys. 126, 173905 (2019).
- [16] C.A.M. Vieira, R. Cabreira Gomes, F.G. Silva, A.L. Dias, R. Aquino, A.F.C. Campos, J. Depeyrot. J. Phys.: Condens. Matter 31, 17580 (2019).
- [17] T.S. Berquó, J.J. Erbs, A. Lindquist, R.L. Penn, S.K. Banerjee. J. Phys.: Condens. Matter 21, 176005 (2009).
- [18] K. Nadeem, M. Kamran, A. Javed, F. Zeb, S.S. Hussain, M. Mumtaz, H. Krenn, D.V. Szabo, U. Brossmann, X. Mu. Solid State Sciences 83, 43 (2018).
- [19] А.А. Красиков, Ю.В. Князев, Д.А. Балаев, С.В. Столяр, В.П. Ладыгина, А.Д. Балаев, Р.С. Исхаков. ЖЭТФ **164**, 1026 (2023).
- [20] Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, S.A. Skorobogatov, D.A. Velikanov, O.A. Bayukov, S.V. Stolyar, R.N. Yaroslavtsev, R.S. Iskhakov. Phys. Rev. B 107, 115413 (2023).
- [21] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, С.В. Столяр, Р.Н. Ярославцев, С.А. Скоробогатов, Д.А. Великанов, Р.С. Исхаков. ФТТ 66 (11), 1912 (2024).
- [22] Ю.В. Князев, Д.А. Балаев, С.А. Скоробогатов, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, С.В. Столяр, В.П. Ладыгина, А.А. Красиков, Р.С. Исхаков. ФММ **125** (4), 420 (2024).
- [23] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, Ю.В. Князев, С.В. Столяр, А.О. Шохрина, А.Д. Балаев, Р.С. Исхаков. Письма ЖЭТФ **120** (10), 785 (2024).
- [24] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, С.А. Скоробогатов, С.В. Столяр, Р.Н. Ярославцев, Р.С. Исхаков. Письма ЖЭТФ **122**, *I*, 53 (2025).
- [25] D. Caruntu, G. Caruntu, Ch.J. O'Connor. J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 5801 (2007).
- [26] D.A. Balaev, S.V. Semenov, A.A. Dubrovskiy, S.S. Yakushkin, V.L. Kirillov, O.N. Martyanov. J. Magn. Magn. Mater. 440, 199 (2017).
- [27] M. Vasilakaki, F. Gemenetzi, E. Devlin, D.K. Yi, S.N. Riduan, S.S. Lee, J.Y. Ying, G.C. Papaefthymiou, K.N. Trohidou. J. Magn. Magn. Mater. 522, 167570 (2021).

- [28] Yu.V. Knyazev, D.A. Balaev, S.V. Stolyar, A.O. Shokhrina, D.A. Velikanov, A.I. Pankrats, A.M. Vorotynov, A.A. Krasikov, S.A. Skorobogatov, M.N. Volochaev, O.A. Bayukov, R.S. Iskhakov. J. Magn. Magn. Mater. 613, 172675 (2025).
- [29] С.В. Столяр, О.А. Ли, Е.Д. Николаева, Н.М. Боев, А.М. Воротынов, Д.А. Великанов, Р.С. Исхаков, В.Ф. Пьянков, Ю.В. Князев, О.А. Баюков, А.О. Шохрина, М.С. Молокеев, А.Д. Васильев. ФТТ 65, 1006 (2023).
- [30] С.В. Столяр, О.А. Ли, Е.Д. Николаева, А.М. Воротынов, Д.А. Великанов, Ю.В. Князев, О.А. Баюков, Р.С. Исхаков, В.Ф. Пьянков, М.Н. Волочаев. ФММ 124, 182 (2023).
- [31] S.V. Stolyar, O.A. Li, A.M. Vorotynov, D.A. Velikanov, N.G. Maksimov, R.S. Iskhakov, V.P. Ladygina, A.O. Shokhrina. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics 88, 536 (2024).
- [32] S.V. Stolyar, E.D. Nikolaeva, O.A. Li, D.A. Velikanov, A.M. Vorotynov, V.F. Pyankov, V.P. Ladygina, A.L. Sukhachev, D.A. Balaev, R.S. Iskhakov. Inorganic Materials: Applied Research 15, 927 (2024).
- [33] С.В. Столяр, И.Г. Важенина, А.О. Шохрина, Е.Д. Николаева, О.А. Ли, Р.С. Исхаков, А.В. Белый. ФТТ 67, 7, 1328 (2025).
- [34] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталев. ПТЭ **3**, 167 (1985).
- [35] Д.А. Великанов. Вестник СибГАУ 14, 2, 176 (2013).
- [36] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner. J. Appl. Phys. 81, 5552 (1997).
- [37] R.J. Tackett, A.W. Bhuiya, C.E. Botez. Nanotechnology 20, 445705 (2009).
- [38] S. Mitra, K. Mandal, P. Anil Kumar. J. Magn. Magn. Mater. 306, 254 (2006).
- [39] A. Millan, A. Urtizberea, N.J.O. Silva, F. Palacio, V.S. Amaral, E. Snoeck, V. Serin. J. Magn. Magn. Mater. **312**, L5 (2007).
- [40] A.P. Safronov, I.V. Beketov, S.V. Komogortsev, G.V. Kurlyandskaya, A.I. Medvedev, D.V. Leiman, A. Larrañaga, S.M. Bhagat. AIP Adv. 3, 052135 (2013).
- [41] D. Zákutná, D. Nižňanský, L.C. Barnsley, E. Babcock, Z. Salhi, A. Feoktystov, D. Honecker, S. Disch. Phys. Rev. X 10, 031019 (2020).
- [42] Li Wang, J. Li, M. Lu, H. Dong, J. Hua, S. Xu, H. Li. J. Supercond. Nov. Magn. 28, 191 (2015).
- [43] А.А. Красиков, Д.А. Балаев. ЖЭТФ 163, 115 (2023).
- [44] Ю. Ситихадзе, Х. Сато. Ферриты. Мир, М. (1964). 407 с.
- [45] A. Adam, Z. Ali, E. Abdeltwab, Y. Abbas. Journal of Ovonic Research 5 (5), 157 (2009).

Редактор В.В. Емцев