

## Магнитные свойства системы ультрамалых наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ с покрытием ПВА

© Д.А. Балаев<sup>1</sup>, А.А. Красиков<sup>1</sup>, Д.А. Великанов<sup>1</sup>, С.В. Столляр<sup>1,2</sup>,  
А.О. Шохрина<sup>2</sup>, А.Д. Балаев<sup>1</sup>, Р.С. Исхаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> 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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (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  $\approx 1$  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  $T = 4.2$  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 научноемких 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 ММВ присутствуют, поскольку наночастицы находятся в непосредственном контакте друг с другом. Интенсивность ММВ

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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , покрытых поливиниловым спиртом (далее ПВА). Указанный малый размер для оксидных частиц обычно обуславливает выраженную структуру частиц типа „ядро/оболочка“ [28] из-за большого влияния структурно-и 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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  на модификацию статических магнитных свойств системы таких частиц.

## 2. Эксперимент

Исходный образец порошковой системы наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Образец наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Далее этот образец обозначен как  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ .

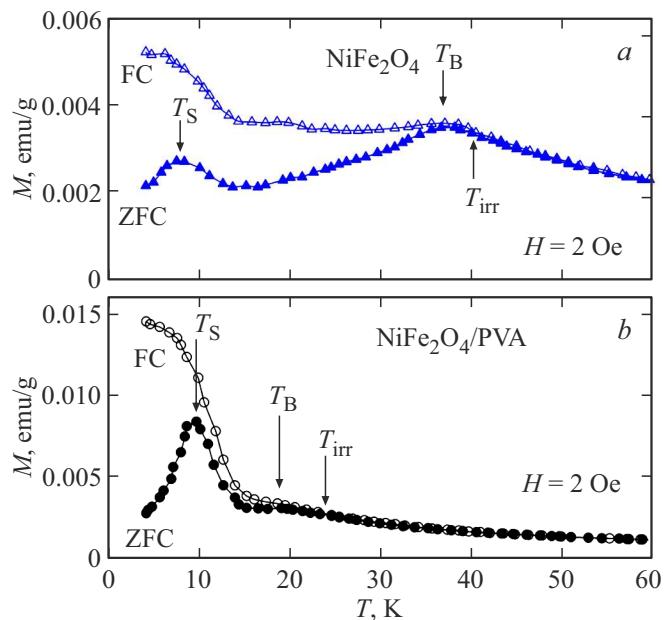
На рентгеновской дифрактограмме полученных образцов наблюдаются только пики, соответствующие структуре  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Средний размер частиц  $\langle d \rangle$ , полученный из анализа снимков просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), составляет  $\approx 4 \text{ nm}$ ; максимальный размер не превышает  $6 \text{ nm}$  [28]. Полученное значение  $\langle d \rangle$  согласуется с размером области когерентного рассеяния, оцененной из данных рентгеновской дифракции с использованием формулы Дебая–Шеррера ( $\approx 3.5 \text{ nm}$ ) [28,29].

Температурные  $M(T)$  (во внешних полях 1–10 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

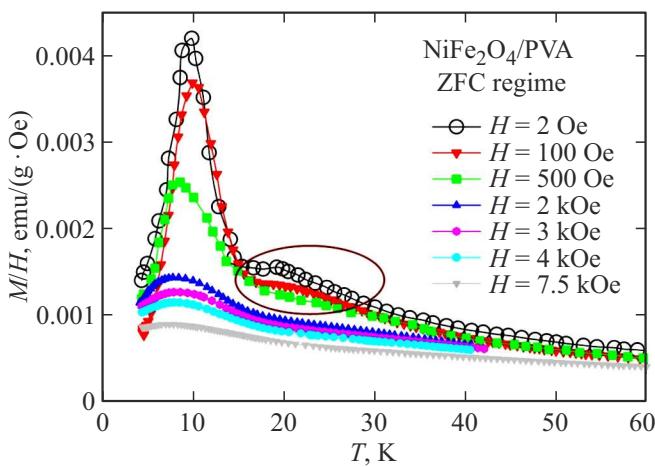
Зависимости  $M(T)$  в условиях ZFC и FC в поле  $H = 2 \text{ Oe}$  для образцов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  приведены на рис. 1, a и b соответственно. Обращают на себя внимание следующие особенности этих зависимостей. Для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  выраженные максимумы зависимости  $M(T)$  в условиях ZFC наблюдаются



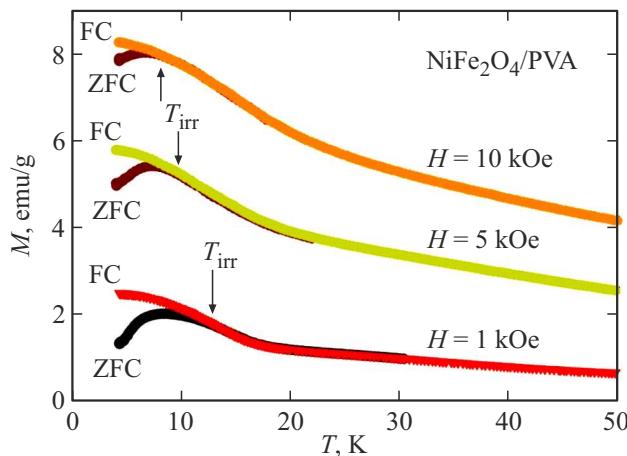
**Рис. 1.** Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  в условиях ZFC и FC во внешнем поле  $H = 2 \text{ Oe}$  для образцов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (a) и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  (b). Указаны температуры, соответствующие максимумам зависимостей  $M(T)_{\text{ZFC}}$ : СПМ блокировка  $T_B$ , температура замораживания подсистемы атомных магнитных моментов  $T_S$  и температура начала необратимого поведения намагниченности  $T_{\text{irr}}$ .

при температурах  $\approx 38 \text{ K}$  и  $\approx 7.6 \text{ K}$ . 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  $M(T)_{\text{ZFC}}$  при температуре  $38 \text{ K}$  соответствует СПМ блокировке магнитных моментов частиц (далее  $T_B$  — температура СПМ блокировки), а низкотемпературный максимум отражает переход атомных ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) магнитных моментов в структурно разупорядоченных малых частицах в состояние типа спинового стекла. Далее температуру этого максимума назовем  $T_S$ . Для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ , см. рис. 1, b, низкотемпературный максимум (значение  $T_S$  составляет  $\approx 9 \text{ K}$ ) стал более выраженным, а второй максимум зависимости  $M(T)_{\text{ZFC}}$  сместился до температуры  $\approx 19 \text{ K}$  и стал слабо выраженным. Влияние термомагнитной предыстории для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  начинается от температуры  $T_{\text{irr}} \approx 24 \text{ K}$ , что позволяет идентифицировать температуру  $\approx 19 \text{ K}$ , как температуру СПМ блокировки  $T_B$ , которая уменьшилась на  $\approx 20 \text{ K}$  по сравнению с образцом  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . 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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  зависимость  $T_B(H)$  была проанализи-



**Рис. 2.** Температурные зависимости намагниченности  $M(T)/H$  в условиях ZFC образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  во внешних полях  $H = 1, 5$  и  $10$  kOe. Указаны температуры начала необратимого поведения намагниченности  $T_{\text{irr}}$ .

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  $T_S$ ). Для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  максимум при  $T_B$  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  $\sim 0.5$  kOe, на зависимостях  $M(T)_{\text{ZFC}}$  уже не наблюдается проявления максимума при  $T_B$ ; максимум кривой сместился в низкотемпературную область, где доминирует вклад от процессов замораживания атомных

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

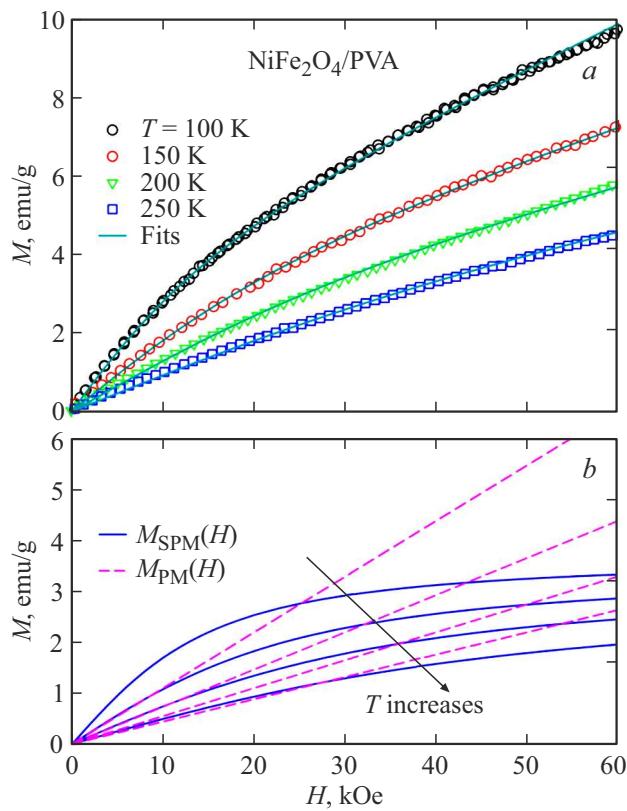
Таким образом, на основании анализа поведения температурных зависимостей намагниченности и сопоставления их с аналогичными данными для образца без покрытия частиц, можно сделать следующие выводы. Для обоих образцов проявляются магнитные вклады, как минимум, от двух магнитных подсистем, одна из которых, это магнитные моменты частиц (переход в СПМ состояние происходит при температуре  $T_B$ ), а другая — подсистема атомных магнитных моментов, которая замораживается (или переходит в состояние типа спинового стекла) при  $T = T_S$ . Температура СПМ блокировки для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  уменьшилась в два раза и составляет  $\approx 19$  K, что является проявлением уменьшения интенсивности ММВ. В то же время, значение температуры  $T_S$  изменилось слабо ( $\approx 7.6$  K для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\approx 9$  K для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ ). 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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ , измеренные в области температур  $100$ – $250$  K, в которой магнитные моменты частиц находятся в СПМ состоянии, приведены на рис. 4, a. СПМ поведение намагниченности обычно моделируется функцией Ланжевена  $L(\mu_p, H) = \coth(\mu_p \cdot H/kT) - 1/(\mu_p \cdot H/kT)$ , где  $\mu_p$  — 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  $\chi_{\text{PM}}H$ , где  $\chi_{\text{PM}} = \text{const}$ . Учет распределения по магнитным моментам частиц  $f(\mu_p)$  приводит к следующему выражению для обработки экспериментальных зависимостей  $M(H)$ :

$$M(H) = N_p \int_0^{\infty} L(\mu_p, H) f(\mu_p) \mu_p d\mu_p + \chi_{\text{PM}}H. \quad (1)$$

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



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

В процедуре обработки экспериментальных зависимостей  $M(H)$  величины  $N_p$  и  $s$  фиксировались (не изменяясь для различных температур), и только параметры  $n$  (фактически, это значение  $\langle \mu_p \rangle$ ) и  $\chi_{\text{PM}}$  варьировались с температурой. Результаты наилучшей подгонки зависимостей  $M(H)$  показаны на рис. 4, *a* сплошными линиями. Величины  $N_p$  и  $s$  приведены в таблице. Парциальные составляющие подгоночных кривых, т.е., первое и второе слагаемые выражения (1):  $M_{\text{SPM}}(H)$  и  $M_{\text{PM}}(H) = \chi_{\text{PM}} \cdot H$ , 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  $\chi_{\text{PM}}$  приведены на рис. 6. Полученные значения  $\langle \mu_p \rangle$  при различных температурах неплохо описываются выражением

$$\langle \mu_p \rangle = \langle \mu_p \rangle(T = 0) \cdot (1 - AT^\alpha), \quad (2)$$

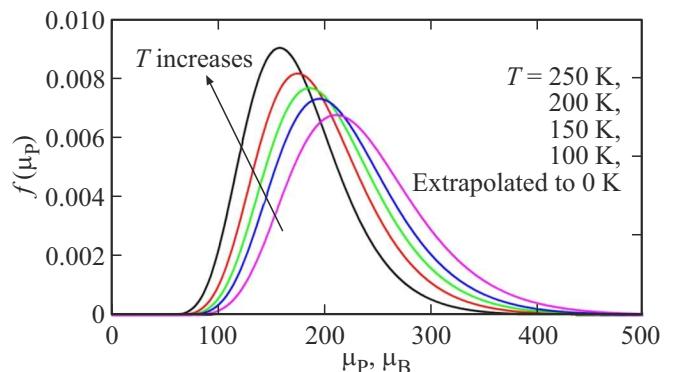
где  $\alpha$  и  $A$  — константы. Наилучшее согласие достигается при значении  $\alpha = 1.5 \pm 0.1$ , и величине  $\langle \mu_p \rangle(T = 0) \approx 236 \cdot \mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора). Распределение  $f(\mu_p)$  при  $T = 0$  на рис. 5 получено для указанной экстраполированной величины  $\langle \mu_p \rangle(T = 0)$  и неизменных параметров  $N_p$  и  $s$  (таблица). В свою очередь,

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

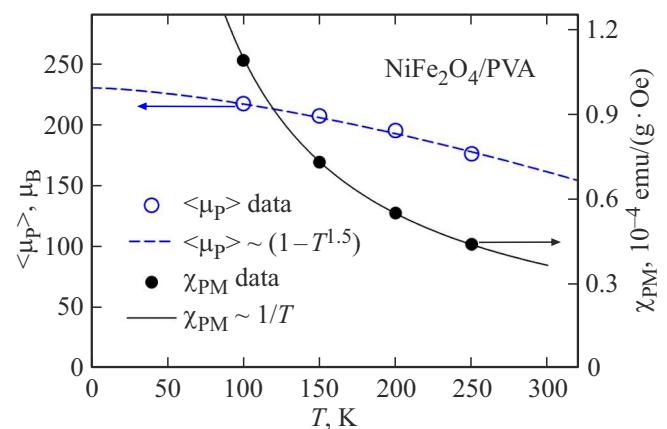
$$\chi_{\text{PM}}(T) = C_{\text{PM}} \cdot (1/T), \quad (3)$$

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

Сравним полученные значения подгоночных параметров с аналогичными параметрами для исходного образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  меньше, чем в образце  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  на множитель  $m \approx 0.73$ , и на этот же множитель различаются значения  $C_{\text{PM}}$ . Это в первом приближении дает оценку массового содержания PVA в образце  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  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  $\chi_{\text{PM}}$  (ось ординат справа). Сплошные кривые рассчитаны по выражениям (2) и (3).

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

Образец	$s$	$N_p$ , particle/g	$\langle \mu_p \rangle(T=0)$ , $\mu_B$	$M_{\text{SPM}}(T=0)$ , emu/g	$C_{\text{PM}}$ , (emu · K)/(g · Oe)
$\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$	$0.27 \pm 0.02$	$1.81 \cdot 10^{18}$	236	4.0	0.011
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [28]	$0.27 \pm 0.02$	$2.48 \cdot 10^{18}$	296	6.8	0.015

свидетельствуют о схожести распределений  $f(\mu_p)$  в образцах  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Указанное в таблице значение  $M_{\text{SPM}}$ , фактически, является намагниченностью насыщения СПМ вклада при  $T = 0$ . Величина  $M_{\text{SPM}}$  связана со средним магнитным моментом частицы соотношением  $M_{\text{SPM}} = N_p \langle \mu_p \rangle$ . Значение  $M_{\text{SPM}}(T=0)$  для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ , приведенное к массе феррита никеля (с учетом множителя  $m \approx 0.73$ ), составляет  $\approx 5.5$  emu/g. Это несколько меньше, но также достаточно близко к значению  $M_{\text{SPM}}(T=0)$  образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Однако для обоих образцов  $M_{\text{SPM}}(T=0)$  значительно меньше соответствующей величины объемного  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $M_{\text{bulk}} \approx 51$  emu/g [36]).

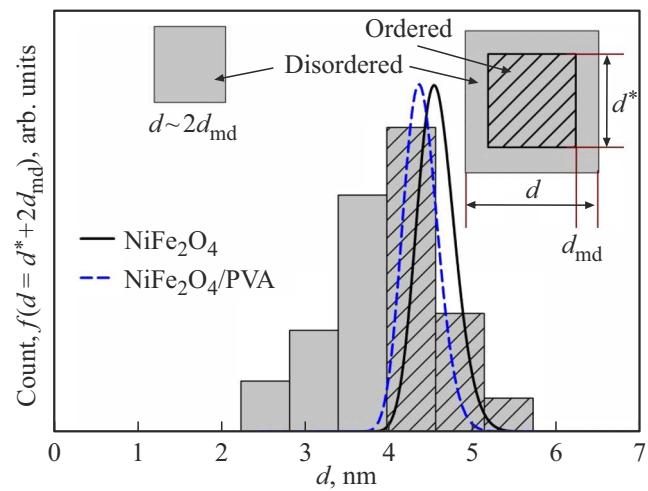
Уменьшение намагниченности насыщения для наноразмерных ферро-ферримагнитных частиц связывается с наличием структурно разупорядоченного слоя на поверхности частиц, в котором магнитное упорядочение отсутствует [28, 37–43]. И для такого приповерхностного слоя используется термин „магнитно-мертвый“. Оценить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

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

из которого при  $d = \langle d \rangle \approx 4.0$  nm, получаем  $d_{\text{md}} \approx 1$  nm. Для такого значения  $d_{\text{md}}$  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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Фактически, ферримагнитно упорядоченное ядро образуется только в частицах размером 4 nm и более.

Вышесказанное подтверждается пересчетом функции распределения  $f(\mu_p)$  (определенной из условия наилучшей подгонки и экстраполированной к  $T = 0$  значением  $\langle \mu_p \rangle$ ) в распределение по размерам и его сопоставлением с распределением  $f(d)$ , полученным из данных ПЭМ. Для идеально упорядоченных частиц феррита никеля  $\mu_p \approx N_{\text{FU}} \cdot 2.3 \mu_B$  [44], где  $N_{\text{FU}}$  — количество формульных единиц в частице. Используя значение усредненного расстояния  $d_{\text{am}}$  между магнитоактивными ионами в  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $d_{\text{am}} \approx 0.35$  nm [45]), можно получить следующее соотношение:

$$\mu_p \approx (1/3) \cdot [d^*/d_{\text{am}} + 1]^3 \cdot 2.3 \mu_B. \quad (5)$$



**Рис. 7.** Гистограмма распределения по размерам наночастиц и распределения  $f(d = d^* + 2 \cdot d_{\text{md}})$ , пересчитанные по выражению (5) из распределений  $f(\mu_p)$  (полученных из результатов обработки зависимостей  $M(H)$  — рис. 4, a) образцов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Также показано схематическое представление областей структурного и магнитного порядка и беспорядка в „малых“ ( $d < 4$  nm) и „крупных“ ( $d > 4$  nm) частицах.

Здесь  $d^*$  — размер упорядоченной сердцевины частицы, и в нашем случае  $d^* = d - 2 \cdot d_{\text{md}}$ . На рис. 7, совместно с гистограммой распределения по размерам частиц, приведены полученные с помощью выражения (5) распределения  $f(d = d^* + 2 \cdot d_{\text{md}})$  образцов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Заштрихованные столбцы на гистограмме соответствуют частицам, у которых есть ферримагнитное упорядочение в „ядре“ частицы и магнитный момент  $\mu_p$ . 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.

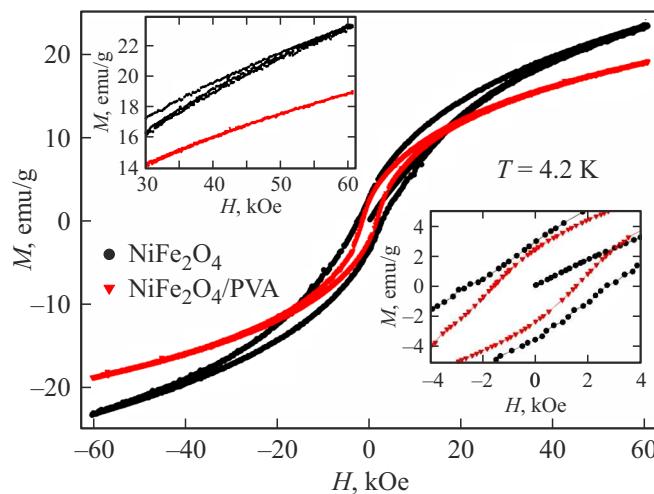
Если СПМ поведение определяется магнитным моментом  $\mu_p$  ферримагнитно упорядоченного „ядра“ частицы, то магнитный отклик от спинов в поверхностном слое  $d_{\text{md}}$  и спинов малых ( $< 4$  nm) частиц логично отождествить со вторым слагаемым выражения (1). Парамагнитное поведение зависимости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

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

В работе [28] было показано, что для исходного образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , в котором частицы находятся в непосредственном контакте друг с другом, часть поверхностных спинов замораживается несколько раньше — в интервале между температурами  $T_S$  и  $T_B$ . И речь идет, в основном, о магнитных моментах атомов на поверхности частиц размерами более 4 нм. Фактически, для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  констатировалось наличие трех магнитных подсистем: (i) ферримагнитно упорядоченное ядро „крупных“ ( $d > 4$  нм) частиц, (ii) спины общей (для кластера частиц) интегрированной поверхности „крупных“ ( $d > 4$  нм) частиц, и (iii) спины атомов в разупорядоченных „малых“ ( $d < 4$  нм) частицах. Магнитные моменты  $\mu_p$  подсистемы (i) блокируются при температуре  $T_B$ , спины подсистемы (ii) замораживаются в интервале  $T_B - T_S$  (без проявления ярких особенностей на температурных зависимостях статической намагниченности), спины подсистемы (iii) замораживаются в окрестности температуры  $T_S$  [28].

Сравнивая величины магнитного отклика образцов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  в области низкотемпературного максимума (рис. 1) можно видеть, что  $M_{\text{ZFC}}$  в точке максимума, т.е. значение  $M(T = T_S)_{\text{ZFC}}$  для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  заметно больше. Также, больше и относительное изменение намагниченности в окрестности низкотемпературного „колокола“, если сравнить, например, значения разности  $\Delta M = M(T = T_S)_{\text{ZFC}} - M(T = 4.2 \text{ K})_{\text{ZFC}}$ . Это находит объяснение в рамках следующего сценария. В образце  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  уже нет общей интегрированной поверхности для кластера „крупных“ ( $d > 4$  нм) частиц, а подсистемы (ii) и (iii) стали одной подсистемой, которая замораживается при температуре  $T_S$ . Тогда для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  с понижением температуры будет наблюдаться рост намагниченности от этой подсистемы (ii + iii) до температуры  $T_S$  по функциональной зависимости, близкой выражению (3). В свою очередь, для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  спины подсистемы (ii) замораживаются раньше — в интервале между  $T_B$  и  $T_S$ , а только спины подсистемы (iii) замораживаются в окрестности температуры  $T_S$ , что и приводит к меньшему значению намагниченности  $M(T = T_S)_{\text{ZFC}}$  и величины разницы  $M(T = T_S)_{\text{ZFC}} - M(T = 4.2 \text{ K})_{\text{ZFC}}$ .

В рамках описанного сценария находит объяснение меньшее значение коэрцитивной силы  $H_C$  образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ , по сравнению с исходным образцом  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Это видно из данных рис. 8 (полные петли магнитного гистерезиса) и нижней вставки к нему (зависимости  $M(H)$  в окрестности начала координат). Значения  $H_C$  при  $T = 4.2 \text{ K}$  составляют  $\approx 1.5$  и  $\approx 2.6$  кОе для образцов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  и образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  соответственно. Гистерезис кривой намагничивания является



**Рис. 8.** Петли магнитного гистерезиса  $M(H)$  образцов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  при  $T = 4.2 \text{ K}$ . На вставке — то же в окрестности начала координат. На верхней вставке участки зависимостей  $M(H)$  в области полей более 30 кОе.

характерной особенностью однодоменных магнитных наночастиц, магнитные моменты которых находятся в заблокированном состоянии. Величина  $H_C$  определяется отношением величин константы магнитной анизотропии и намагниченности насыщения, и эти характеристики примерно одинаковы для индивидуальных частиц образцов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Тогда большее значение  $H_C$  для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  можно объяснить влиянием общей интегрированной поверхности кластера частиц, а точнее, влиянием связи магнитных подсистем (i) и (ii). Фактически, в образце  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  необходимо перемагнитить две связанные магнитные подсистемы, в то время как в образце  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  перемагничиваются магнитные моменты отдельных частиц. Это приводит к большему значению коэрцитивной силы этого исходного образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Дополнительным подтверждением вышеизложенному является различие в величинах поля необратимого поведения намагниченности образцов (рис. 8, верхняя вставка). Если для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  гистерезис намагниченности становится исчезающим во внешнем поле  $\sim 40$  кОе, то для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  при максимальном использованном поле 60 кОе петля гистерезиса остается открытой.

#### 4. Заключительные замечания

Проведенное исследование статических магнитных свойств образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  и сравнение их со свойствами исходного образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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 нм разупорядочен, характерна для обеих порошковых систем. Однако речь здесь идет о достаточно „крупных“ частицах, размером  $d$  более 4 нм. Частицы размером менее 4 нм 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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$  атомные магнитные моменты „малых“ ( $d < 4$  нм) частиц и разупорядоченного поверхностного слоя „крупных“ ( $d > 4$  нм) частиц замораживаются в области низких температур, при  $T_S \approx 9$  К. В то же время, для исходного образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  регистрировалось различие магнитных свойств общей интегрированной поверхности для „крупных“ ( $d > 4$  нм) частиц, в которой атомные магнитные моменты замораживаются в температурном интервале  $T_S - T_B$ , и магнитной подсистемой в „малых“ ( $d < 4$  нм) частицах с температурой замораживания  $\approx 7.6$  К. Очевидно, что пространственное разделение частиц, реализованное в образце  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ , 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, Ó. 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. Столляр, 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. Veklikov, 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. Столляр, 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. Столляр, 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. Столляр, 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. Столляр, Р.Н. Ярославцев, Р.С. Исхаков. *Письма ЖЭТФ* **122**, 1, 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. Столляр, 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. Молохеев, А.Д. Васильев. *ФТТ* **65**, 1006 (2023).
- [30] С.В. Столляр, 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. Столляр, 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