

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Омельянчик Александр Сергеевич**

**Магнитная анизотропия  
оксидных наноархитектур**

Специальность 1.3.12 (01.04.11)  
«Физика магнитных явлений»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва, 2022

Работа выполнена в институте Физико-математических наук и информационных технологий Балтийского Федерального Университета имени Иммануила Канта.

**Научные руководители**

**Родионова Валерия Викторовна**

кандидат физико-математических наук,  
директор НОЦ "УМиБП", доцент БФУ  
им. И. Канта

**Педдис Давиде**

Ph.D., профессор, Университет Генуи и  
ISM-CNR

**Официальные оппоненты**

**Пятаков Александр Павлович**

доктор физико-математических наук,  
профессор, профессор кафедры физики  
колебаний МГУ имени М.В. Ломоносова

**Елфимова Екатерина Александровна**

доктор физико-математических наук,  
доцент, зав. кафедрой теоретической и  
математической физики УрФУ им. первого  
Президента России Б.Н. Ельцина

**Карпенков Алексей Юрьевич**

кандидат физико-математических наук,  
зав. лаб. магнитных материалов и доцент  
кафедры физики конденсированного  
состояния Тверского государственного  
университета

Защита диссертации состоится «16» июня 2022 года в 16:30 на заседании диссертационного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

Email: [perov@magn.ru](mailto:perov@magn.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/452817871/>

Автореферат разослан «\_\_\_» мая 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность.**

Магнитные наночастицы (МНЧ) с размерами меньше 100 нм в последние годы активно изучаются из-за их уникальных магнитных свойств (например, суперпарамагнетизму), что позволило найти новые применения МНЧ в биомедицине и других отраслях [1–3]. В отсутствие магнитного поля, за счет тепловых флуктуаций магнитных моментов, ансамбль суперпарамагнитных наночастиц не имеет остаточной намагниченности, что важно для применения в биомедицине, так как это позволяет получить стабильную во времени суспензию. Во внешнем магнитном поле такие частицы ведут себя как ферромагнетик, обладая высоким значением намагниченности насыщения, что, например, позволяет управлять их движением посредством градиентного магнитного поля или нагревать их в переменном высокочастотном поле. Комбинация перечисленных выше свойств открывает перспективы для применения МНЧ в области магнитной гипертермии, адресной доставки лекарств, клеточной сепарации, тканевой инженерии, устройствах типа “лаборатория-на-чипе” и др. Помимо биомедицины, МНЧ используются в таких областях, как катализ [4], очистка вод [5], а также для изготовления феррофлюидов [6], многофункциональных композитных материалов (например, магнитоэлектрических мультиферроиков [7]) и др. Кроме того, изучение способов управления магнитной анизотропией МНЧ является важной задачей для поиска путей преодоления суперпарамагнитного предела в системах хранения информации [8].

Для управления магнитными свойствами в последние годы создаются сложные наноархитектуры, например МНЧ типа ядро/оболочка, которые состоят из нескольких материалов с отличительными магнитными или функциональными свойствами [9–11]. Ввиду многообразия возможных архитектур (размеров, форм и порядков различных материалов) и влияния параметров синтеза на их магнитную структуру (пространственное распределение локальных магнитных моментов внутри частицы), а, следовательно, на их макроскопические магнитные свойства, актуальной задачей является изготовление и экспериментальное исследование различных систем МНЧ с целью установления механизмов формирования связи их морфоструктурных и магнитных свойств.

**Цель работы.** Исследование влияния состава, морфологии и архитектуры различных наноструктур магнитных оксидов переходных металлов, включая наночастицы типа ядро/оболочка и полые наночастицы, на их магнитные свойства.

Для достижения поставленной цели были решены **следующие задачи:**

1. Методом золь-гель самосгорания изготовить серию МНЧ ферритов кобальта, допированных цинком и никелем, а также исследовать их магнитные и структурные свойства;
2. Определить магнитную структуру серии МНЧ феррита кобальта, допированного цинком, полученных гидротермальным методом. Для этого разработать феноменологическую модель, устанавливающую связь между макроскопическими магнитными свойствами (из измерений СКВИД-магнитометрии) и магнитной структурой (по данным Мёссбауэровской спектроскопии);
3. Установить механизмы процесса перемагничивания и исследовать особенности магнитных свойств, возникающих из-за структурного и магнитного беспорядка в малых МНЧ оксидов железа и ферритов кобальта, полученных методами соосаждения и золь-гель самосгорания, соответственно;
4. Исследовать магнитные свойства МНЧ магнитомягких оксидов железа и магнитотвердых кобальтовых ферритов сверхмалого размера (менее 10 нм), находящихся в немагнитных средах, проанализировать изменение магнитных свойств с уменьшением размера частиц и, с помощью феноменологического подхода, выделить факторы, приводящие к таким изменениям;
5. Проанализировать магнитные свойства серии образцов наноархитектур типа ядро/оболочка, состоящих из магнитомягких и магнитотвердых материалов в разной последовательности, магнитотвердое ядро с антиферромагнитной оболочкой, а также полых наночастиц. В частности, установить влияние состава материалов ядра и оболочки, толщины магнитомягкой оболочки, определить особенности магнитных свойств для наноархитектур с  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiO}$  оболочками.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Для МНЧ ферритов кобальта, приготовленных методом золь-гель самосгорания, замещение кобальта никелем и цинком приводит к уменьшению коэрцитивной силы системы таких частиц. Намагниченность насыщения сначала увеличивается и при молярном содержании допирующих элементов около 25% достигает максимума;
2. Вклады подсистемы неколлинеарных магнитных моментов атомов на поверхности и магнитных моментов атомов ядра частицы, которые расположены в соответствии со степенью инверсии шпинели, определяют магнитные свойства МНЧ и их систем: поверхностный фактор доминирует в частицах размером менее 5 нм, особенно в магнитномягких материалах;
3. МНЧ типа ядро/оболочка с магнитотвёрдым ядром имеют значение коэрцитивной силы более чем в два раза выше по сравнению с инвертированной системой (магнитномягкое ядро). Это связано с эффектом близости, результатом которого является увеличение постоянной эффективной магнитной анизотропии магнитномягкого материала во время эпитаксиального роста на магнитотвёрдом материале;
4. Оболочка феррита никеля с толщиной меньше, чем размер элементарной ячейки, вызывает усиление коэрцитивной силы на 20% по сравнению с непокрытыми МНЧ кобальтовых ферритов с размерами 8 нм, что связано с усилением степени неколлинеарности магнитных моментов атомов;
5. Эпитаксиальный рост тонкого (менее 1 нм) антиферромагнитного слоя монооксида никеля на ядре феррита кобальта приводит к увеличению коэрцитивной силы этой системы с 1,2 Тл до 2,0 Тл. Причём, наблюдаемый рост значений больше, чем для образцов с оболочкой никелевого феррита той же толщины;
6. Система ядро/оболочка, состоящая из ферримагнитного и антиферромагнитного оксида марганца, со временем превращаясь в полую наночастицу из ферримагнитного оксида марганца, теряет свойства, характерные для систем с обменным смещением, а коэрцитивная сила увеличивается с 0,31 Тл до 0,65 Тл за счет усиления влияния поверхностных эффектов.

### **Научная новизна работы.**

В данной работе проведен систематический анализ механизма формирования связи особенностей параметров синтеза наноархитектур, их морфоструктурных и магнитных свойств, в частности, определены факторы, влияющие на формирование магнитных свойств МНЧ. Для этого была исследована большая выборка образцов МНЧ оксидов переходных металлов разных составов с различными морфоструктурными особенностями, в частности, таких наноархитектур, как МНЧ типа ядро/оболочка и полые МНЧ. Некоторые из изучаемых структур с заданными параметрами были исследованы впервые.

Впервые проведен анализ влияния содержания цинка и никеля на формирование магнитных свойств МНЧ кобальтового феррита, изготовленных методом золь-гель самосгорания. Было установлено, что МНЧ, изготовленные данным методом, обладают магнитными свойствами, отличными от магнитных свойств МНЧ близких составов, представленных в литературе.

Разработан подход, основанный на сравнительном анализе результатов Мёссбауэровской спектроскопии и СКВИД магнитометрии с учетом эффекта неколлинеарности магнитных моментов атомов в приповерхностной области для цинк-кобальтовых шпинелей со смешанной инверсностью. Применение такой методики позволило объяснить, как магнитная структура шпинели влияет на формирование магнитных свойств цинк-кобальтовых ферритов, изготовленных гидротермальным методом.

Впервые для МНЧ оксидов железа, синтезированных соосаждением в присутствии лимонной кислоты, был определен магнитный размер частиц (определенный из магнитных измерений) и было определено условие, при котором могут наблюдаться эффекты обменного смещения и магнитной памяти, присущий спиновым и суперспиновым стёклам.

Был проведен сравнительный анализ систем сверхмалых МНЧ кобальтового феррита разных размеров (отожженных при разных температурах), встроенных в диамагнитную матрицу  $\text{SiO}_2$ , препятствующую увеличению размера и сближению частиц. Такой анализ, благодаря возможности исключения влияния магнитных дипольных взаимодействий между частицами, позволил впервые продемонстрировать, что для кобальтового феррита, даже в размерной области меньше 5 нм, определяющее влияние на формирование магнитных свойств МНЧ

оказывает их внутренняя магнитная структура, определяемая в том числе приповерхностной областью неколлинеарных магнитных моментов атомов и степенью инверсии шпинели.

В данной работе впервые было исследовано влияние последовательности расположения магнитомягкого и магнитотвердого слоёв из ферритов кобальта и никеля, соответственно, с заданными размерами ядра и оболочки; для этого магнитные наноархитектуры были изготовлены методом высокотемпературного разложения металлорганических прекурсоров. А также было исследовано влияние толщины магнитомягкой оболочки для таких МНЧ.

Впервые был применён метод анализа кривых остаточных намагниченностей для оценки магнитных взаимодействий в системе таких частиц. Впервые был проведен сравнительный анализ МНЧ типа ядро/оболочка, где в качестве ядра был выбран магнитотвёрдый феррит кобальта, а в качестве оболочек магнитомягкий никелевый феррит или антиферромагнитный NiO. Впервые для таких частиц был измерен размер частиц из магнитных измерений: методом измерения магнитной вязкости, с применением анализа суперпарамагнитных кривых намагничивания методом подгонки к функции Ланжевена с учетом логнормального распределение магнитных моментов и методом численной инверсии.

Также в этой работе впервые проанализирован процесс изменения магнитных свойств МНЧ оксидов марганца со структурой ядро/оболочка после их деградации в водной среде, приводящей к формированию полых наночастиц.

### **Достоверность результатов.**

Достоверность полученных соискателем результатов подтверждается применением современных методов исследования магнитных и морфоструктурных свойств изучаемых материалов. Достоверность также обеспечивалась набором взаимодополняющих экспериментальных методик, воспроизводимостью результатов и соответствием получаемых результатов имеющимся в литературе данным других научных групп, занимающихся исследованием наноматериалов со схожими морфоструктурными характеристиками.

### **Практическая значимость работы.**

Изучение магнитных свойств МНЧ оксидов металлов, в том числе, наноархитектур, состоящих из нескольких магнитных фаз, является актуальной темой фундаментальных исследований. Определение факторов, влияющих на формирование магнитной анизотропии комплексных наноструктур, является важной задачей для разработки подходов изготовления МНЧ, например, для биомедицины или для использования МНЧ в качестве наполнителей композитных материалов. Некоторые из изученных материалов уже были апробированы для применения в биомедицине, микробиологии и для изготовления магнитоэлектрических композитов.

### **Апробация работы.**

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и российских конференциях: Italian School on Magnetism (Милан, Италия, 2016), XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (Москва, 2016), Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 2017) International Baltic Conference on Magnetism (Калининград, 2017, 2019, 2021), Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах (Махачкала, 2017), Магнитные наноматериалы в биомедицине (Звенигород, 2017), Nanomaterials Applied to Life Sciences (Хихон, Испания, 2017), The 25<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Рим, Италия, 2018), 9<sup>th</sup> Joint European Magnetic Symposia (Майнц, Германия, 2018), IEEE International Conference on “Nanomaterials Applications & Properties” (Затока, Украина, 2018), 10<sup>th</sup> International Conference on Fine Particle Magnetism (Хихон, Испания, 2019), 5<sup>th</sup> International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and nanobiotechnology (Бразилиа, Бразилия, 2019), Conference on Superconductivity and Functional Oxides (Санта Маргарита Лигурия, Италия, 2019), 2<sup>nd</sup> International Conference on Nanomaterials Applied to Life Sciences (Мадрид, Испания, 2020), 4a Jornada Francisco Tourinho (Бразилиа, Бразилия, 2021/online), Advances in Magnetism (Моена, Италия, 2021/online), Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (Рим, Италия, 2021/online), International Conference Functional Materials (Алушта, 2021).



### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 7 работ в рецензируемых международных журналах, индексируемым по базам данных Scopus и Web of Science. Также опубликовано 25 тезисов докладов в сборниках международных и российских конференций.

### **Личный вклад автора.**

Постановка цели и задач диссертационной работы, построение плана проведения экспериментальных исследований были выполнены автором диссертации совместно с научными руководителями. Обработка, описание и анализ результатов магнитных измерений, рентгеноструктурного анализа и данных электронной микроскопии проводились соискателем. Синтез части образцов и исследование их магнитных свойств методом вибрационной магнитометрии проводились автором диссертационного исследования в БФУ им. И. Канта. Частично изготовление образцов и аттестация их структурных свойств методом рентгеновской дифрактометрии проводились соискателем в рамках его стажировок в Университет Генуи (Генуя, Италия); в Национальном Исследовательском Технологическом Университете «МИСиС» (Москва, Россия) и химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова под руководством д.х.н. Александра Мажуги в рамках выполнения работ по гранту РФФИ мол\_нр №17-32-50202/18. Исследование магнитных свойств некоторых образцов методом СКВИД-магнитометрии проводилось автором диссертации в ходе его стажировок в Институт Структуры Материалов (Рим, Италия) и в НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Россия, под руководством к.ф.-м.н. Александра Инюшкина в рамках выполнения работ по гранту РФФИ мол\_нр № 16-32-50187/16. Обработка, анализа и описание всех полученных результатов, написание текстов статей, осуществлялись автором диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав с основными результатами и выводами, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 276 наименований. Общий объем работы составляет 216 страниц, содержит 112 рисунков и 27 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** описаны актуальность работы, сформулированы цели, задачи исследования и положения диссертации, а также кратко описана научная новизна и практическая значимость работы. В дополнение, приведены сведения о публикациях по теме диссертации и об апробации работы, личном вкладе авторы и о структуре диссертации.

**Первая глава** разбита на две части, в первой описаны основные особенности изменения магнитных свойств частиц, которые происходят при уменьшении размерности материалов. Во второй части описываются эффекты, связанные с изменением структуры самих материалов, которые происходят на наноуровне и влияют на их магнитные свойства. В этой главе представлен обзор публикаций, посвященных магнитным наночастицам и исследованию их свойств, в том числе, таким системам, как наночастицы со структурой ядро/оболочка. Особое внимание уделено магнитным наноматериалам на основе оксидов переходных металлов со структурой шпинели. На основе проведенного анализа литературы были сформулированы цели и задачи работы.

**Вторая глава** посвящена описанию материалов и экспериментальных методик. Описаны основные используемые в работе подходы синтеза наночастиц: золь-гель самосгорание, соосаждение и высокотемпературное разложение металлоорганических прекурсоров. Кратко описаны экспериментальные методы оценки морфоструктурных и магнитных свойств. Особое внимание в этой главе уделено методам измерения магнитных свойств: полевых, температурных и временных измерений намагниченности. Описаны методы определения характерных температур, таких как температура блокировки. Описаны методы измерения остаточных намагниченностей и метод релаксационных измерения для оценки коэффициента магнитной вязкости и активационного объема частиц.

**Третья глава** посвящена описанию экспериментальных результатов исследования магнитных и структурных свойств различных наночастиц кобальтовых ферритов, допированных никелем или цинком  $Me_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  ( $Me = Ni^{2+}$  или  $Zn^{2+}$ ;  $x = 0-1$ ). Проведен сравнительный анализ серии образцов наночастиц цинк-кобальтовых и никель-кобальтовых ферритов,

изготовленных методом золь-гель самосгорания, и серии наночастиц цинк-кобальтовых ферритов, изготовленных гидротермальным методом.

Как следует из исследований структурных свойств, изготовленные частицы имели высокую кристалличность с монотонным распределением элементов и средними размерами кристаллитов в диапазоне 17–29 нм. Показано, что небольшое добавление никеля или цинка позволяет увеличить значения намагниченности насыщения при комнатной температуре до  $69 \text{ Ам}^2/\text{кг}$  для  $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $74 \text{ Ам}^2/\text{кг}$  для  $\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Интересно, что увеличение намагниченности при замещении никелем является особенностью условий синтеза наночастиц методом золь-гель самосгорания, при котором частицы формируются с неравновесным уровнем инверсии. При уменьшении концентрации кобальта коэрцитивная сила также уменьшается в двух системах, из-за уменьшения вклада магнитокристаллической анизотропии. Таким образом, максимальное значение коэрцитивной силы наблюдалось в наночастицах кобальтовых ферритов  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  без допирующих элементов. Зависимости основных параметров магнитного гистерезиса, измеренного при комнатной температуре для двух анализируемых систем МНЧ, изготовленных методом золь-гель самосгорание, от молярной концентрации допирующих элементов представлена на Рис.1.

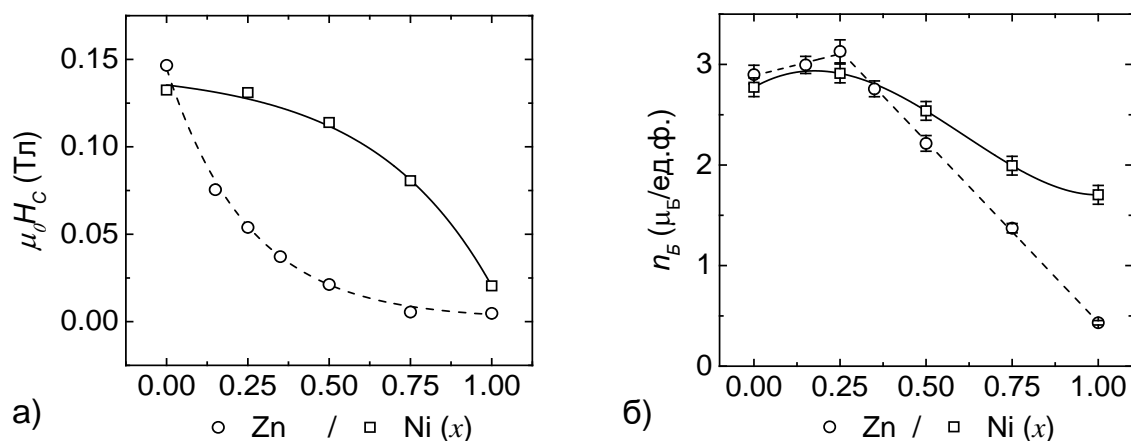


Рис. 1. Зависимость а) коэрцитивной силы и б) намагниченности насыщения, выраженной в магнетонах Бора на единичную формулу, измеренных при комнатной температуре ( $T \approx 300 \text{ K}$ ) для наночастиц  $\text{Me}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (где  $\text{Me}$  – это Zn или Ni), изготовленных методом золь-гель самосгорания.

В последнем разделе главы представлены результаты исследования магнитных свойств наночастиц кобальтового феррита с частичной заменой ионов кобальта на цинк, изготовленных гидротермальным методом соосаждения. МНЧ, получаемые этим методом, имеют средние размеры диаметра около 5 нм с малым разбросом размеров. Измерение магнитных свойств при низких температурах показывает (Рис.2), что намагниченность насыщения слабо зависит от химического состава частиц, что отличается и от свойств массивного образца, и от свойств наночастиц с похожими морфоструктурными свойствами [12]. Данная особенность поведения была подтверждена обнаруженными изменениями уровня инверсии и неколлинеарности магнитных моментов атомов на поверхности. Данные для анализа получены методом Мёссбауэровской спектроскопии. В частности, было определено, что уровень неколлинеарности магнитных моментов атомов железа сильно зависит от позиции, которую они занимают в шпинели и для ионов железа в октаэдральных позициях, в большей степени находящихся на поверхности, этот показатель больше по значению, но меньше зависит от химического состава. Известные уровень инверсии и угол неколлинеарности магнитных моментов атомов для ионов железа, а также намагниченность насыщения, известная из данных СКВИД магнитометрии, позволили определить распределение ионов цинка и кобальта. Так, было показано, что цинк распределяется между тетра- и октаэдральными позициями, а не заполняет только тетраэдральные. Кроме того, МНЧ обладали константой магнитной анизотропией большей примерно в три раза, чем для массивного материала. Данные исследования являются важными для понимания влияния условий синтеза МНЧ на их магнитные свойства.

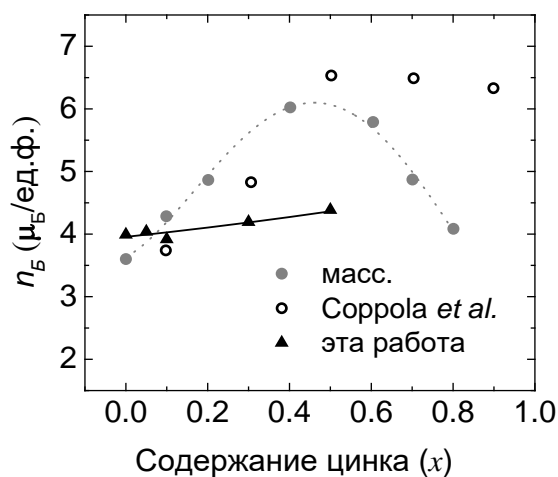


Рис. 2. Зависимости намагниченности насыщения при  $T = 5$  К от концентрации цинка для МНЧ цинк замещенных кобальтовых ферритов, изготовленных гидротермальным методом.

**Четвёртая глава** посвящена выявлению особенностей формирования магнитных свойств МНЧ, связанных с размерным эффектом, который, как правило, является следствием увеличенной удельной поверхности образцов. В этой главе были изучены магнитные свойства двух серий МНЧ оксидов железа (в обоих случаях смесь магнетита и маггемита), приготовленных методом соосаждения в присутствии глицина и лимонной кислоты, а также серия МНЧ кобальтовых ферриты, распределенных в диамагнитной матрице диоксида кремния, изготовленная методом золь-гель самосгорания.

В главе представлен анализ изменения магнитных свойств МНЧ оксидов железа со средними размерами меньше 10 нм. По фазовому составу частицы представляли смесь  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Размер частиц контролировался добавлением глицина и лимонной кислоты перед реакцией соосаждения. Также в этой главе обсуждаются результаты магнитогранулометрического анализа, проведенного подгонкой измеренных суперпарамагнитных кривых намагниченностей при 300 К, функцией Ланжевена с учетом логнормального распределения моментов [A5]. Значения магнитных моментов были пересчитаны в соответствующие размеры частиц. Сравнение размера частиц, оцененного по данным магнитных измерений, и размера частиц, измеренного методом просвечивающей электронной микроскопии, показало, что размер частиц, определенный из магнитных измерений, примерно на 2 нм меньше размера, определенного методами электронной микроскопии. Таким образом, было выдвинуто предположение, что магнитная структура таких частиц – это магнитоупорядоченное ядро и магнитофрустрированная поверхность толщиной около 1 нм, которые действуют как две магнитные фазы, и, вероятно, толщина магнитофрустрированного слоя слабо зависит от размера самих частиц. Наблюдения согласуются с имеющимися в литературе данными. Было определено, что намагниченность насыщения и температура блокировки убывают, а коэрцитивная сила возрастают с уменьшением размера частиц, что также согласуется с литературными данными.

На Рис.3(а) представлены результаты эксперимента, в котором образец МНЧ охлаждался в нулевом магнитном поле с временной выдержкой при температуре 20 К, затем нагревался в малом магнитном поле. Эксперимент позволил подтвердить наличие эффекта магнитной памяти, типичного для систем типа спиновые или суперспиновые стекла. Дополнительное подтверждение того, что при низких температурах

магнитофрустрированная поверхность действует как спиновое стекло и является активной магнитной фазой, было получено в ходе экспериментов, при которых образец охлаждался в сильном магнитном поле (3 Тл) до температуры 4,2 К, после чего измерялась полевая зависимость намагниченности (Рис.3(б)). Смещение петли гистерезиса по оси  $x$  (поле обменного смещения ( $\mu_0 H_{об}$ )) является подтверждением наличия двух магнитных фаз, взаимодействующих по механизму обменного взаимодействия [13]. Такое смещение, как и специфичная форма температурных кривых намагниченностей, проявляется для МНЧ со средними размерами 2 и 4 нм. Принимая во внимание оцененный по магнитным измерениям размер частиц, можно предположить, что условие, при котором могут наблюдаться эффекты обменного смещения и магнитной памяти, – это соразмерность толщины магнитофрустрированной поверхности и магнитоупорядоченного ядра.

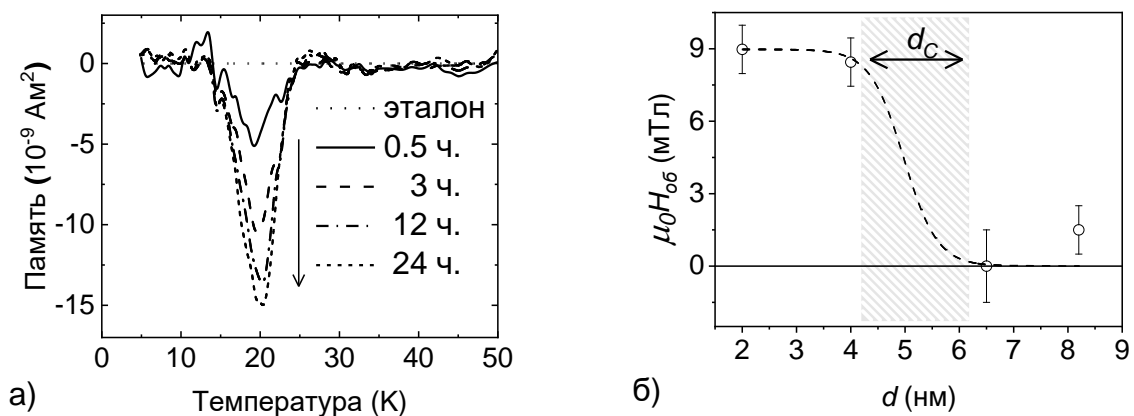


Рис. 3. а) Температурные зависимости намагниченности в поле 10 мТл, измеренные при нагревании образцов после предварительного охлаждения с временной задержкой различной длительности при температуре 20 К. Измерения делались для МНЧ оксидов железа со средним размером 2 нм; б) зависимость величины поля обменного смещения от средних размеров МНЧ оксидов железа при температуре 4,2 К после охлаждения в поле 3 Тл.

В заключительном разделе данной главы представлен анализ изменения магнитных свойств МНЧ кобальтового феррита, распределенных в диамагнитной матрице диоксида кремния (15% мас.), которая, с одной стороны, препятствовала росту частиц при их отжиге и, с другой стороны, позволяла при анализе свойств исключить магнитное диполь-дипольное взаимодействия между частицами [А4]. Малость магнитного

взаимодействия между самыми малыми (менее 3 нм) из исследованных МНЧ была подтверждена результатами анализа данных, полученных методом исследования остаточных намагниченностей, и анализа температурных кривых намагниченности.

Таким образом, исключив магнитные межчастичные взаимодействия, были определены роль поверхностных эффектов и роль изменения магнитной структуры ядра частиц в формирование их магнитных свойств. Несмотря на то, что для наночастиц со средним размером более 5 нм, константа эффективной магнитной анизотропии,  $K_{эфф}$ , соразмерна с ее значением для массивного образца, значение  $K_{эфф}$  для самых малых наночастиц было значительно выше, и достигало величины  $8 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> (Рис.4). Такое

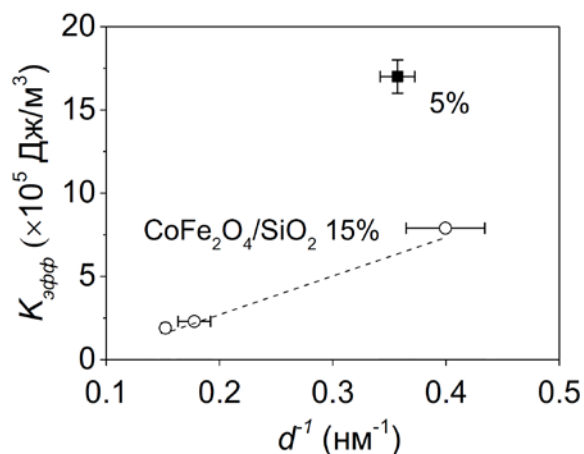


Рис. 4. Зависимости константы эффективной магнитной анизотропии  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  МНЧ в матрице  $\text{SiO}_2$  от средних размеров частиц. Сплошной квадрат – образец, изготовленный аналогичным методом, отожжённый при  $900^\circ\text{C}$  в отсутствии матрицы [14].

значение  $K_{эфф}$  было более чем в два раза меньше, чем для МНЧ такого же размера, изготовленных аналогичным методом, но с большей температурой отжига [14]. То есть, несмотря на ожидаемо соразмерный вклад поверхностной анизотропии, эффективная магнитная анизотропия отличалась значительно. Так было подтверждено, что даже в очень малых МНЧ кобальтового феррита доминирующим фактором, определяющим магнитную анизотропию, является изменение магнитной структуры, то есть изменение в магниткристаллической анизотропии, вызванное перераспределением магнитных катионов и, вероятно, степенью неколлинеарности магнитных моментов атомов.

**Пятая глава** посвящена изучению МНЧ со структурой ядро/оболочка, где в качестве материалов ядра и оболочки выбраны оксиды с отличающимися магнитными свойствами. В первом разделе главы проведен анализ свойств систем МНЧ ядро/оболочка, изготовленных из

магнитомягкого феррита никеля (NFO) и магнитотвёрдого феррита кобальта (CFO), где порядок материалов менялся [A7]. Был сделан вывод о том, что, учитывая объёмное содержание фаз, ядро выполненное из CFO вносит больший вклад в магнитную анизотропию всей системы CFO/NFO по сравнению с инвертированной системы NFO/CFO, в которой ядро состоит из никелевого феррита. Это было объяснено эффектом близости, связанным с эпитаксиальным ростом материала оболочки, при котором CFO индуцирует увеличение анизотропии NFO [15]. Экспериментальные результаты на Рис.5 качественно согласуются с результатами компьютерного моделирования [A7]. В том числе, был проведён анализ кривых остаточных намагниченностей и было определено влияние внутрочастичных взаимодействий на форму кривой Кейли [A7].

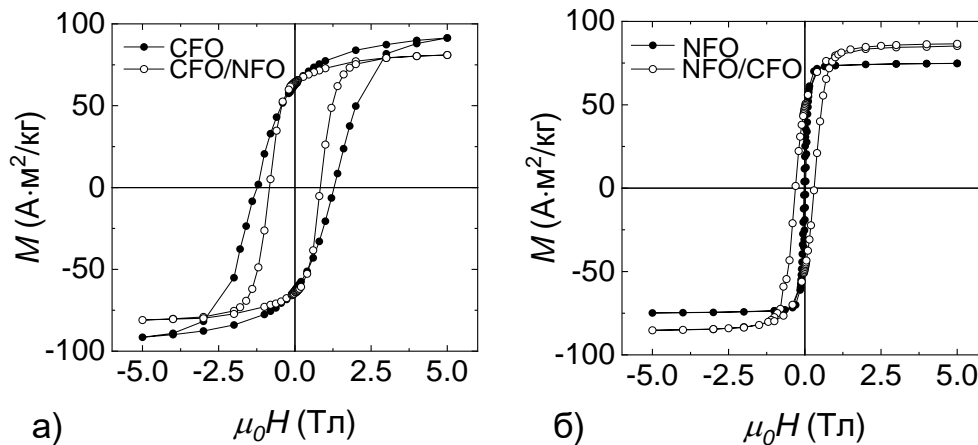


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса, измеренные при температуре 5 К для а) однофазных наночастиц CFO и nanoархитектуры ядро/оболочка CFO/NFO; б) однофазных наночастиц NFO и nanoархитектуры ядро/оболочка NFO/CFO.

Во втором разделе было исследовано влияние толщины магнитомягкой оболочки на магнитные свойства МНЧ ядро/оболочка CFO/NFO. Было обнаружено, что очень тонкая (<1 нм) оболочка NFO может увеличить коэрцитивную силу всей системы в области низких температур. Это согласуется с недавними наблюдениями в литературе, где данный эффект был объяснен усилением степени неколлинеарности магнитных моментов атомов в приповерхностной области [16]. Действительно, магнитные катионы с меньшей анизотропией, больше подвержены фрустрации, что в низких температурах может вызвать увеличение вклада



поверхностной анизотропии. Также было показано, что дальнейшее увеличение толщины оболочки уменьшает коэрцитивную силу, а также увеличивает силу межчастичных дипольных взаимодействий. Константа эффективной магнитной анизотропии уменьшается с  $9,8 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> для однофазных МНЧ CFO со средним размером 9 нм до  $2 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> для МНЧ, покрытых оболочкой NFO толщиной 4 нм.

В третьем разделе главы приводится сравнение двух образцов МНЧ со структурой ядро/оболочка, в которых ядро CFO покрывалось тонкими оболочками NFO или антиферромагнитным монооксидом никеля NiO [A6]. Было установлено, что такие покрытия увеличивают коэрцитивную силу с 1,2 Тл для однофазных МНЧ CFO до 1,5 Тл и 2,0 Тл для покрытых NFO и NiO, соответственно. В этом разделе также проведен анализ межчастичных магнитных взаимодействий методами измерения остаточных намагниченностей изучаемых образцов и определено влияние оболочек на эти взаимодействия. Также был проведен анализ магнитного объёма МНЧ методами подгонки суперпарамагнитных кривых намагничивания и измерения магнитной вязкости.

В четвертом разделе третьей главы представлены результаты исследования МНЧ ядро/оболочка Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO и полых наночастиц Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [A1]. Полая структура является продуктом деградации МНЧ ядро/оболочка в водной среде. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является ферримагнетиком при температурах ниже 43 К, а MnO - антиферромагнетиком ниже 118 К. Таким образом, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO ядро/оболочка МНЧ является инвертированной системой классических систем, где наблюдается обменное смещение, так как температура Нееля антиферромагнетика лежит выше температуры упорядочения ферримагнетика [17]. Однако, наблюдаемое обменное смещение величиной 0,12 Тл при 5 К, подтвердило определяющую роль замороженных магнитных моментов атомов на интерфейсе антиферромагнетик/ферримагнетик в формировании однонаправленной анизотропии. Интересно, что после деградации МНЧ в воде, обменное смещение больше не наблюдалось, но полая система обладала увеличенной коэрцитивной силой, что было объяснено вкладом увеличенной эффективной поверхности частиц.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом золь-гель самосгорания была синтезирована серия образцов МНЧ феррита кобальта с размером кристаллитов в диапазоне 20 нм с частично замещенными ионами кобальта на ионы никеля и цинка. Исследованы структурные и магнитные свойства при комнатной температуре полученных МНЧ. Определены химические составы частиц с максимальными значениями коэрцитивной силы (175 мТл для чистого феррита кобальта) и намагниченности насыщения (69 и 74 Ам<sup>2</sup>/кг для составов Ni<sub>0,25</sub>Co<sub>0,75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Zn<sub>0,25</sub>Co<sub>0,75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, соответственно). Немонотонная зависимость намагниченности насыщения от химического состава объясняется изменением магнитной структуры (степень инверсии шпинели и степень неколлинеарности магнитных моментов атомов) с уменьшением содержания кобальта.
2. Исследованы магнитные свойства и магнитная структура МНЧ феррита кобальта размером 5±1 нм, допированных цинком, полученных методом гидротермального соосаждения. Установлено, что в низких температурах коэрцитивная сила уменьшается с 1,1 Тл до 0,6 Тл при увеличении концентрации цинка от 0 до 50%. Намагниченность насыщения слабо зависит от химического состава и её значение для чистого феррита кобальта составило 95±3 Ам<sup>2</sup>/кг, что в несколько раз выше, чем для массивного материала. Зависимость намагниченности насыщения от химического состава МНЧ цинк замещенных кобальтовых ферритов определяется магнитной структурой, которая, в свою очередь, определяется методом синтеза. Изменения в магнитной структуре, вызванные добавкой цинка, были определены с использованием результатов измерений СКВИД магнитометрии и Мёссбауэровской спектроскопии.
3. Исследованы магнитные свойства МНЧ оксида железа, синтезированных методом соосаждения в присутствии лимонной кислоты и глицина. Использование органических кислот различной концентрации позволило контролировать средние размеры получаемых МНЧ в диапазоне от 10±3 нм до 2±1 нм. Установлено, что при криогенных температурах в МНЧ со средним диаметром 2–4 нм фрустрированный спиновый слой замерзает и действует как спиновое

стекло. Это было подтверждено наличием эффекта магнитной памяти и горизонтальным сдвигом петли гистерезиса ( $9 \pm 1$  мТл) после охлаждения в магнитном поле 3 Тл. Было показано, что в МНЧ, изготовленных этим методом, толщина поверхностного слоя неколлинеарных магнитных моментов атомов составляет около 1 нм, т.е. условием для наблюдения сдвига петли гистерезиса и эффекта памяти является соизмеримость толщины магнитофрустрированного слоя и радиуса упорядоченного ядра.

4. Исследованы магнитные свойства МНЧ феррита кобальта, полученных методом золь-гель самосгорания со средними диаметрами в диапазоне 2,5–6,6 нм, диспергированных в диамагнитной матрице мезопористого диоксида кремния. В такой системе частицы изолированы друг от друга, влияние межчастичных магнитных взаимодействий пренебрежимо мало, а магнитные свойства определяются преимущественно магнитокристаллической и поверхностной магнитной анизотропией. Сравнивая наночастицы одинакового размера, но с разной температурой отжига, было показано, что даже в сверхмалых ( $< 3$  нм) наночастицах феррита кобальта, несмотря на значительный вклад поверхности, наибольший вклад в эффективную анизотропию дает магнитокристаллическая анизотропия. По косвенным данным изменений магнитных свойств можно заключить, что при отжиге наночастиц происходит миграция ионов кобальта из октаэдрических позиций (где ионы кобальта оказывают значительно большее влияние на магнитокристаллическую анизотропию) в тетрагональные. Максимальное значение эффективной константы магнитной анизотропии  $8 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> было обнаружено в наночастицах со средним размером  $2,5 \pm 0,2$  нм.
5. Были исследованы магнитные свойства МНЧ со структурой ядро/оболочка, где в качестве материалов ядра и оболочки были выбраны магнитотвердый феррит кобальта и магнитомягкий феррит никеля. Также были исследованы системы МНЧ феррита кобальта с антиферромагнитной оболочкой из монооксида никеля. Построена феноменологическая модель формирования магнитных свойств таких МНЧ, включающая тот факт, что выбор магнитнотвердого материала

в качестве ядра приводит к увеличению константы эффективной магнитной анизотропии по сравнению с анизотропией инвертированной системы. Система с магнитомягкой оболочкой обладает константой эффективной магнитной анизотропии  $4 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>, в то время как для инвертированной системы с магнитотвердой оболочкой она составляет  $3 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>. Кроме обменного взаимодействия между двумя магнитными фазами, в формировании магнитной анизотропии также важен вклад магнитной структуры оболочки: покрытие магнитотвердого ядра тонким (менее 1 нм) магнитомягким материалом увеличивает его коэрцитивную силу в низких температурах за счет усиления степени неколлинеарности магнитных моментов атомов на поверхности. Антиферромагнитная оболочка такой же толщины увеличивает измеренную при 5 К коэрцитивную силу ядра феррита кобальта с 1,2 Тл до 2 Тл.

6. Исследованы магнитные свойства наночастиц  $Mn_3O_4/MnO$  ядро/оболочка и продукта их растворения в водной среде – полых наночастиц  $Mn_3O_4$ . На формирование магнитных свойств наночастиц ядро/оболочка влияет обменное взаимодействие на границе раздела между ферримагнитным и антиферромагнитным материалом, что, в частности, подтверждалось наличием сдвига петли гистерезиса на 0,12 Тл при 5 К после охлаждения в магнитном поле 5 Т. С другой стороны, особенности магнитных свойств полых наночастиц объясняются большой удельной поверхностью, которая является источником повышенной магнитной анизотропии, приводящей к увеличению коэрцитивной силы с 0,31 до 0,65 Тл.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, соответствующих требованиям п.2.3 Положения о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова:

- A1. **Omelianchik A.**, Singh G., McDonagh B.H., Rodionova V., Fiorani D., Peddis D., Laureti S. From Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO core–shell nanoparticles to hollow MnO: evolution of magnetic properties // *Nanotechnology*, 2018. Т. 29, № 5. С. 055703. DOI: 10.1088/1361-6528/aa9e59 (IF=3.874)
- A2. **Omelyanchik A.**, Singh G., Volochaev M., Sokolov A., Rodionova V., Peddis D. Tunable magnetic properties of Ni-doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by the sol–gel citrate self-combustion method // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019. Т. 476, С. 387–391. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.12.064 (IF=2.993)
- A3. **Omelyanchik A.**, Levada K., Pshenichnikov S., Abdolrahim M., Baricic M., Kapitonova A., Galieva A., Sukhikh S., Astakhova L., Antipov S., Fabiano B., Peddis D., Rodionova V. Green Synthesis of Co-Zn Spinel Ferrite Nanoparticles: Magnetic and Intrinsic Antimicrobial Properties // *Materials*, 2020. Т. 13, № 21. С. 5014. DOI: 10.3390/ma13215014 (IF=3.623)
- A4. **Omelyanchik A.**, Salvador M., D’Orazio F., Mameli V., Cannas C., Fiorani D., Musinu A., Rivas M., Rodionova V., Varvaro G., Peddis D. Magnetocrystalline and surface anisotropy in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Nanomaterials*, 2020. Т. 10, № 7. С. 1–11. DOI: 10.3390/nano10071288 (IF=5.076)
- A5. **Omelyanchik A.**, da Silva F.G., Gomide G., Kozenkov I., Depeyrot J., Aquino R., Campos A.F.C., Fiorani D., Peddis D., Rodionova V., Jovanović S. Effect of citric acid on the morpho-structural and magnetic properties of ultrasmall iron oxide nanoparticles // *J. Alloys Compd.*, 2021. Т. 883. С. 160779. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160779 (IF=5.316)
- A6. **Omelyanchik A.**, Villa S., Singh G., Rodionova V., Laureti S., Canepa F., Peddis D. Magnetic Properties of Bi-Magnetic Core/Shell Nanoparticles: The Case of Thin Shells // *Magnetochemistry*, 2021. Т. 7, № 11. С. 146. DOI: 10.3390/magnetochemistry7110146 (IF=2.193)
- A7. **Omelyanchik A.**, Villa S., Vasilakaki M., Singh G., Ferretti A.M., Ponti A., Canepa F., Margaritis G., Trohidou K.N., Peddis D. Interplay between inter- and intraparticle interactions in bi-magnetic core/shell nanoparticles // *Nanoscale Adv.*, 2021. Т. 3, № 24. С. 6912–6924. DOI: 10.1039/D1NA00312G (IF=4.553)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gubin S.P., Koksharov Y.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Y. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties // *Russ. Chem. Rev.* 2005. Vol. 74, № 6. P. 489–520.
2. Efremova M. V., Naumenko V.A., Spasova M., Garanina A.S., Abakumov M.A., Blokhina A.D., Melnikov P.A., Prelovskaya A.O., Heidelmann M., Li Z.-A., Ma Z., Shchetinin I. V., Golovin Y.I., Kireev I.I., Savchenko A.G., Chekhonin V.P., Klyachko N.L., Farle M., Majouga A.G., Wiedwald U. Magnetite-Gold nanohybrids as ideal all-in-one platforms for theranostics // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 11295.
3. Cardoso V.F., Francesko A., Ribeiro C., Bañobre-López M., Martins P., Lanceros-Mendez S. Advances in Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications // *Adv. Healthc. Mater.* 2018. Vol. 7, № 5. P. 1–35.
4. Zakharchenko A., Guz N., Laradji A.M., Katz E., Minko S. Magnetic field remotely controlled selective biocatalysis // *Nat. Catal.* Springer US, 2017. P. 1–9.
5. Zhu Q., Tao F., Pan Q. Fast and selective removal of oils from water surface via highly hydrophobic core-shell Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C nanoparticles under magnetic field // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2010. Vol. 2, № 11. P. 3141–3146.
6. Goudu S.R., Kim H., Hu X., Lim B., Kim K., Torati S.R., Ceylan H., Sheehan D., Sitti M., Kim C. Mattertronics for programmable manipulation and multiplex storage of pseudo-diamagnetic holes and label-free cells // *Nat. Commun.* Springer US, 2021. Vol. 12, № 1. P. 1–13.
7. Martins P., Lanceros-Méndez S. Polymer-based magnetoelectric materials // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23, № 27. P. 3371–3385.
8. Skumryev V., Stoyanov S., Zhang Y., Hadjipanayis G., Givord D., Nogués J. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias // *Nature.* 2003. Vol. 423, № 6942. P. 850–853.
9. Lee J.-H., Jang J., Choi J., Moon S.H., Noh S.-H., Kim J.-G.J.-W.J.-G.J.-W., Kim J.-G.J.-W.J.-G.J.-W., Kim I.-S., Park K.I., Cheon J. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2011. Vol. 6, № 7. P. 418–422.
10. Zhang Q., Castellanos-Rubio I., Munshi R., Orue I., Pelaz B., Gries K.I.,

- Parak W.J., Del Pino P., Pralle A. Model Driven Optimization of Magnetic Anisotropy of Exchange-Coupled Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Maximal Hysteretic Loss // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 21. P. 7380–7387.
11. Song Q., Zhang Z.J. Controlled synthesis and magnetic properties of bimagnetic spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals with core-shell architecture // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 24. P. 10182–10190.
  12. Coppola P., da Silva F.G., Gomide G., Paula F.L.O., Campos A.F.C., Perzynski R., Kern C., Depeyrot J., Aquino R. Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties // *J. Nanoparticle Res. Springer Netherlands*, 2016. Vol. 18, № 5. P. 1–15.
  13. Ali M., Adie P., Marrows C.H., Greig D., Hickey B.J., Stamps R.L. Exchange bias using a spin glass // *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6, № 1. P. 70–75.
  14. Peddis D., Mansilla M. V, Mørup S., Cannas C., Musinu a, Piccaluga G., D’Orazio F., Lucari F., Fiorani D. Spin-canting and magnetic anisotropy in ultrasmall  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. Vol. 112, № 29. P. 8507–8513.
  15. Manna P.K., Yusuf S.M. Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity // *Phys. Rep. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 535, № 2. P. 61–99.
  16. Moon S.H., Noh S.H., Lee J.H., Shin T.H., Lim Y., Cheon J. Ultrathin Interface Regime of Core–Shell Magnetic Nanoparticles for Effective Magnetism Tailoring // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17, № 2. P. 800–804.
  17. Berkowitz A.E., Rodriguez G.F., Hong J.I., An K., Hyeon T., Agarwal N., Smith D.J., Fullerton E.E. Antiferromagnetic MnO nanoparticles with ferrimagnetic  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  shells: Doubly inverted core-shell system // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2008. Vol. 77, № 2. P. 1–6.

**Омельянчик Александр Сергеевич**

МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ  
ОКСИДНЫХ НАНОАРХИТЕКТУР

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 29.04.2022 г.  
Формат 60 × 90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. печ. л. 1,5  
Тираж 100 экз. Заказ 49

Отпечатано Полиграфическим центром  
Балтийского федерального университета им. И. Канта  
236001, г. Калининград, Гайдара, 6