

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.-w, 75.30.Cr, 75.40.Cx, 75.75.-c, 81.07.Wx

Особливості дисперсії розмірних і магнетних параметрів у наночастинках феритів-шпінелей

В. О. Заморський, С. О. Солопан*, А. Г. Білоус*, О. І. Товстолиткін

*Інститут магнетизму НАН України та МОН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36^б,
03142 Київ, Україна*

**Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34,
03142 Київ, Україна*

Виконано аналіз кривих намагнечування нанопорошків $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$), поведінка яких близька до суперпарамагнетної. Визначено функції розподілу наночастинок за магнетним моментом і розміром. Показано, що функція розподілу за розміром, одержана з магнетних характеристик, дозволяє адекватно описати поведінку ансамблів наночастинок, що містять слабкомагнетні або немагнетні оболонки. Зроблено висновок, що запропонований підхід є досить ефективним для аналізу дисперсії розмірних і магнетних параметрів ансамблів наночастинок і прогнозування їхньої поведінки під дією електромагнетних полів.

Ключові слова: наночастинок, магнетний момент, функція розподілу, суперпарамагнетизм, феромагнетики.

The analysis of the magnetization curves of $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$) nanopowders displaying superparamagnetic-like behaviour is performed. The distri-

Corresponding author: Vladislav Oleksiyovych Zamorskyi
E-mail: 0vl0ad0@gmail.com

*Institute of Magnetism under N.A.S. of Ukraine and M.E.S. of Ukraine,
36^b Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

**V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
32/34 Academician Palladin Ave., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. O. Zamorskyi, S. O. Solopan, A. G. Belous, and A. I. Tovstolytkin, Features of Dispersion of Dimensional and Magnetic Parameters in Spinel Ferrite Nanoparticles, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 1: 1–8 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.01.0001](https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0001)

bution functions of nanoparticles in terms of magnetic moment and size are determined. As shown, the size distribution function obtained from the magnetic characteristics makes it possible to adequately describe the behaviour of an ensemble of nanoparticles containing weakly magnetic or nonmagnetic shells. As concluded, the proposed approach is effective for analysing the dispersion of the dimensional and magnetic parameters of nanoparticle ensembles and for predicting their behaviour under the influence of electromagnetic fields.

Key words: nanoparticles, magnetic moment, distribution function, superparamagnetism, ferromagnetic materials.

(Отримано 29 жовтня 2020 р.; остаточн. варіант — 15 жовтня 2021 р.)

1. ВСТУП

Магнетні наночастинки привертають значний інтерес дослідників у зв'язку з перспективами їх практичного застосування у різних сферах: медицина, біологія, екологія, інформаційно-комунікаційні технології та ін. [1–4]. У медицині та біології багатообіцяльним є використання наночастинок для гіпертермії (локального нагріву пухлинних тканин) та цілеспрямованої доставки лікарських препаратів. Також можливі застосування для діагностики захворювань (контрастні агенти для магнеторезонансної томографії, біосенсори, маркери біомолекул) та розробки біологічних тканин. У цих випадках ключовими є такі властивості, як висока сорбційна здатність, що важливо для ефективної адсорбції/десорбції, та наявність відносно великого магнетного моменту, що необхідно для керування поведінкою наночастинок за допомогою зовнішніх електромагнетних полів.

Однак, широке використання наночастинок у вказаних галузях ускладнено у зв'язку з неможливістю надійного прогнозування їхньої поведінки, що, зокрема, зумовлено суттєвим розкидом параметрів наночастинок за розміром, а також за магнетним моментом та анізотропією. Якщо використовувати наночастинки як індуктори гіпертермії, наявність розкиду (дисперсії) магнетних параметрів може призвести до просторово-неоднорідного нагріву ансамблю частинок у зовнішньому електромагнетному полі, що спричинює локальний перегрів, хоча середнє значення температури, виміряне термочутливим датчиком, може не виходити за необхідні межі [5, 6]. У зв'язку з цим виникає необхідність контролю та адекватного врахування розподілу наночастинок за розмірами та магнетними параметрами.

Традиційно для оцінки ступеня неоднорідності ансамблю магнетних наночастинок використовують просвітлювальну електронну мікроскопію (ПЕМ), із результатів якої отримують розподіл нано-

частинок за розмірами. На жаль, нині питання про те, якою мірою розподіл магнетних параметрів (зокрема, магнетних моментів) по ансамблю корелює з розподілом наночастинок за розмірами, практично не досліджене [7, 8].

У цій роботі запропоновано процедуру розрахунку функцій розподілу наночастинок за розмірами, яка ґрунтується на результатах аналізу магнетних характеристик. На прикладі нанопорошків феритів-шпінелей AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$) одержано її порівняння з відповідною функцією, отриманою з даних ПЕМ. Зроблено висновок, що запропонований підхід є достатньо ефективним для аналізу ступеня неоднорідності магнетних параметрів ансамблю наночастинок та прогнозування його поведінки під дією електромагнетних полів.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ І МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

Процедуру аналізу магнетних і розмірних характеристик виконано на прикладі нанопорошків AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$). Нанопорошки синтезували методом осадження з неводних розчинів, де за розчинник і вихідні реагенти обирали діетилен гліколь і нітратні солі металів $A = Ni, Zn, Co$ і Fe. Детальний опис схеми синтезу і характеристики зразків, а також методики магнетних вимірів представлено в роботах [9–11].

Залежності намагнетченості M від магнетного поля H для нанопорошків AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$), виміряні за кімнатної температури, показано на рис. 1. Для всіх зразків, які досліджували, крива $M(H)$ має вигляд, характерний для намагнетчування суперпарамагнетних частинок, тобто показує близькі до нуля значення коерцитивної сили і залишкової намагнетченості.

Для випадку, коли всі частинки мають один і той самий розмір і характеризуються нехтовно малою анізотропією, магнетну поведінку ансамблю суперпарамагнетних частинок описують з використанням функції Ланжевена [12, 13]

$$L(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi}. \quad (1)$$

Формула для намагнетченості M у цьому випадку:

$$M = c\mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) = c\mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} \right], \quad (2)$$

де c — концентрація частинок, μ — магнетний момент частинки, k — стала Больцмана, T — температура.

Апроксимація функцією Ланжевена кривих намагнетчування, одержаних експериментально, не дає задовільного результату (пу-

нктирна лінія— модельні розрахунки, кружечки — експериментальні результати на рис. 1). Тому було проведено оброблення експериментальних даних з урахуванням розкиду магнетних моментів наночастинок. У цьому випадку намагненість є сумою вкладів магнетних моментів частинок з врахуванням відповідної вагової функції розподілу:

$$M(H, T) = c \int_0^{\infty} \mu L \left(\frac{\mu H}{kT} \right) f(\mu | \mu_0, \sigma) d\mu, \quad (3)$$

де μ_0 — середнє значення магнетного моменту, σ — дисперсія, яка

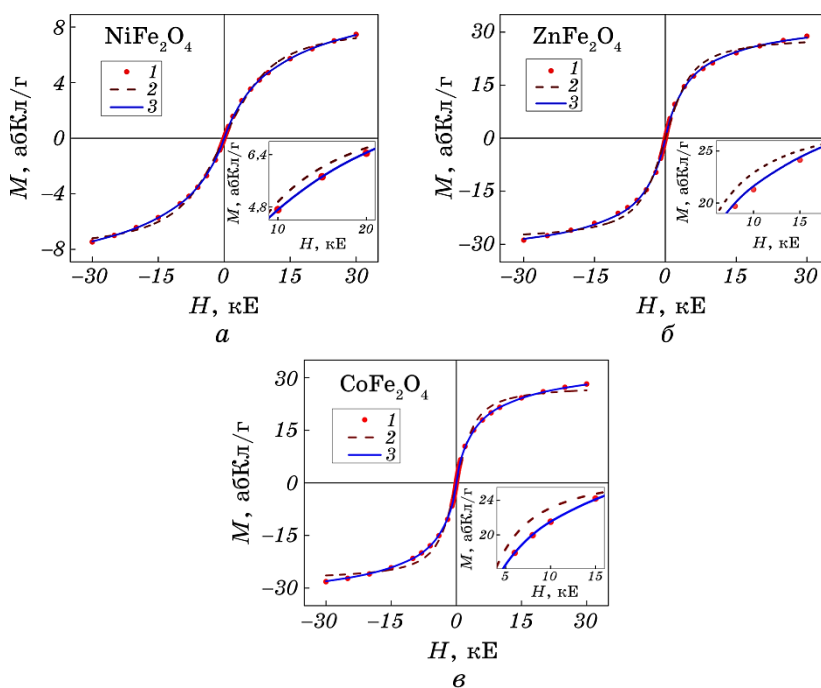


Рис. 1. Криві намагнення $M(H)$ для нанопорошків NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б) і CoFe_2O_4 (в): 1 — експериментальні дані, 2 — апроксимація функцією Ланжевена в монодисперсному наближенні, 3 — апроксимація функцією Ланжевена з врахуванням вагової функції розподілу за величиною магнетних моментів. На вставках показано збільшені графіки $M(H)$ в області сильних полів.

Fig. 1. Magnetization curves $M(H)$ for NiFe_2O_4 (a), ZnFe_2O_4 (b), and CoFe_2O_4 (c) nanopowders: 1—experimental data, 2—Langevin function fit in the monodisperse approximation, 3—Langevin function fit taking into account the weight function of the magnetic moments distribution. The inserts show enlarged graphs $M(H)$ in the regions of strong magnetic fields.

характеризує розкид магнетних параметрів.

Для дискретного випадку формулу можна переписати у такому вигляді:

$$M(H, T) = c \sum_{i=1}^n \mu_i L\left(\frac{\mu_i H}{kT}\right) f(\mu_i | \mu_0, \sigma), \quad (4)$$

де μ_i — магнетний момент i -ої частинки, n — кількість частинок у системі.

Надалі будемо вважати, що розкид магнетних моментів обумовлений виключно наявністю розкиду розмірів наночастинок.

У більшості експериментальних робіт, де аналізують розподіл за розміром для частинок різних типів матеріалів, зроблено висновок про те, що у переважній більшості випадків такий розподіл є логнормальним [14–17]. Оскільки формула перерахунку функції розподілу частинок за об'ємом на функцію розподілу за величиною магнетних моментів має такий вигляд [18]:

$$f(v | v_0, \sigma_v) dv = \frac{\mu}{M_s} f(\mu | \mu_0, \sigma) d\mu, \quad (5)$$

то розподіл за магнетними моментами також буде логнормальним, тобто матиме вигляд:

$$f(\mu | \mu_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\mu} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu / \mu_0)}{2\sigma^2}\right]. \quad (6)$$

У формулі (5) σ_v означає дисперсію, яка характеризує розкид наночастинок за об'ємом.

Таким чином, у формулі (4) є три параметри (c , μ_0 , σ), які можна варіювати для досягнення максимального узгодження з експериментом.

Один зі способів оптимізації цих параметрів є оптимізація функціоналу Q :

$$Q = \sum_{k=1}^N (M(H_k, T) - M^{\text{Exp}}(H_k, T))^2, \quad (7)$$

де $M^{\text{Exp}}(H_k, T)$ — експериментально одержана намагнетченість у магнетному полі, що дорівнює H_k , N — кількість експериментально вимірних точок, а k — порядковий номер точки.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Результати оптимізації функціоналу (7) з метою максимального уз-

годження з експериментальними даними для нанопорошків NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 та CoFe_2O_4 дали такі параметри розподілу за магнетними моментами:

$$\begin{aligned}\mu_0^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} &= 344,6\mu_B, \quad c^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad \sigma^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 1,07\mu_B, \\ \mu_0^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} &= 575,34\mu_B, \quad c^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 3,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad \sigma^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 1,26\mu_B, \\ \mu_0^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} &= 582,55\mu_B, \quad c^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 3,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad \sigma^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 1,39\mu_B.\end{aligned}$$

На рисунку 1 суцільною лінією показані графіки, розраховані з використанням виразу (4) і з урахуванням функції розподілу магнетних моментів у формулі (6). Видно, що розраховані дані демонструють досить добре узгодження з експериментальними.

Функції розподілу магнетних моментів для нанопорошків NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 і CoFe_2O_4 , одержані з результатів обробки кривих намагнечування, показано на рис. 2.

Середні значення діаметрів, розраховані з одержаних даних, складають: $d_0^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 6,1$ нм, $d_0^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 4,6$ нм, $d_0^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 4,5$ нм. Діаметри були розраховані за формулою $d = (6\mu/\pi\rho M_s)^{1/3}$, де ρ — таблична густина, а M_s — намагнеченість насичення, отримана з графіків залежностей $M(H)$.

Результати порівняння функцій розподілу за розміром, одержаних з магнетних вимірів, з експериментальними гістограмами, одержаними шляхом обробки ПЕМ-зображень нанопорошків NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 і CoFe_2O_4 , показані на рис. 3. Бачимо, що у всіх випадках параметри розподілу наночастинок, розраховані з кривих намагнечування, виявились меншими порівняно з експериментально одержаними гістограмами.

Відомо, що намагнеченість насичення наночастинок з розміром до декількох десятків нанометрів, здебільшого, менша, ніж у від-

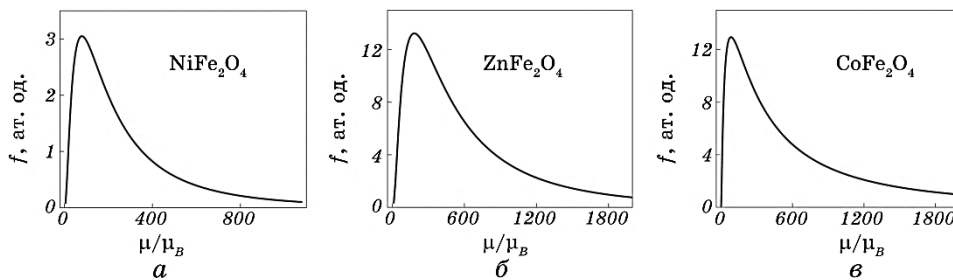


Рис. 2. Функція розподілу магнетних моментів для нанопорошків NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б) і CoFe_2O_4 (в).

Fig. 2. Magnetic moments distribution function for NiFe_2O_4 (a), ZnFe_2O_4 (b), and CoFe_2O_4 (c) nanopowders.

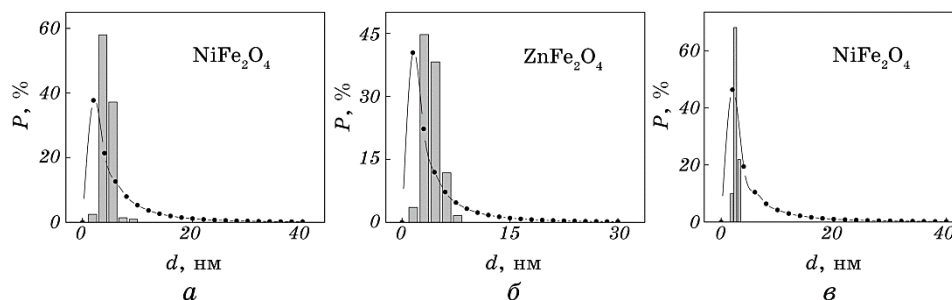


Рис. 3. Розподіл за розмірами нанопорошків NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б) і CoFe_2O_4 (в). Гістограма — розподіл за розмірами наночастинок, одержаний за допомогою ПЕМ (дані взято з роботи [11]); суцільна крива з точками — розподіл за розмірами, одержаний з магнетних характеристик нанопорошків.

Fig. 3. Size distribution function for NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б), and CoFe_2O_4 (в) nanopowders. Histogram—nanoparticle size distribution obtained using TEM (data taken from [11]); solid curve with points—size distribution function obtained from the analysis of magnetic properties of nanopowders.

повідного об'ємного матеріалу [19–22]. Зменшення середньої намагнетченості наночастинок зазвичай пояснюють, виходячи з припущення, що частинки є магнетно-неоднорідними. Переважно використовують такий підхід: припускають, що частинки мають сильномагнетну (феро- або феримагнетну) серцевину і слабкомагнетну (часто парамагнетну) оболонку [21, 23]. Зрозуміло, що для таких неоднорідних магнетних конфігурацій, функція розподілу за розмірами для сильномагнетних областей може істотно відрізнитися від розподілу за діаметрами, що ускладнює опис магнетної поведінки ансамблів наночастинок. Застосування процедури, описаної у даній роботі, дозволяє врахувати ці особливості і дає можливість значно точніше описувати і прогнозувати поведінку ансамблів магнетних наночастинок, особливо у тих випадках, коли внеском від слабкомагнетної оболонки знехтувати не можна.

4. ВИСНОВКИ

У роботі запропоновано підхід, що дозволяє визначити функцію розподілу наночастинок за розміром, виходячи з аналізу магнетних характеристик. Показано плідність даного підходу для отримання функції розподілу наночастинок за розмірами для нанопорошків $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$). Зроблено висновок, що використання запропонованого підходу є особливо ефективним у випадку опису поведінки магнетних наночастинок, що містять слабкомагнетну або немагнетну оболонку.

Дану роботу було частково підтримано НАН України (за проектом № 0119U100469) і МОН України (за проектом № 0121U110014).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. L. Mohammed, H. G. Gomaa, D. Ragab, and J. Zhu, *Particuology*, **30**: 1 (2017).
2. J.-H. Lee, J. Jang, J. Choi, S. H. Moon, S. Noh, J. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K. I. Park, and J. Cheon, *Nat. Nanotechnol.*, **6**: 418 (2011).
3. M. Shinkai, M. Suzuki, S. Iijima, and T. Kobayashi, *Biotechnol. Appl. Biochem.*, **21**: 125 (1995).
4. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, J. M. Greneche, and A. G. Belous, *Solid State Sci.*, **46**: 19 (2015).
5. E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, and F. J. Teran, *Appl. Phys. Rev.*, **2**: 41302 (2015).
6. Z. Hedayatnasab, F. Abnisa, and W. M. A. W. Daud, *Mater. Des.*, **123**: 174 (2017).
7. J. Waters, A. Berger, D. Kramer, H. Fangohr, and O. Hovorka, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **50**: 35LT01 (2017).
8. A. Berger, G. Campillo, P. Vivas, J. E. Pearson, S. D. Bader, E. Baca, and P. Prieto, *J. Appl. Phys.*, **91**: 8393 (2002).
9. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, T. V. Kolodiaznyi, V. V. Dzyublyuk, A. I. Tovstolytkin, and A. G. Belous, *Solid State Sci.*, **20**: 115 (2013).
10. O. V. Yelenich, S. O. Solopan, T. V. Kolodiaznyi, V. V. Dzyublyuk, A. I. Tovstolytkin, and A. G. Belous, *Mater. Chem. Phys.*, **146**: 129 (2014).
11. O. Yelenich, S. Solopan, T. Kolodiaznyi, Y. Tykhonenko, A. Tovstolytkin, and A. Belous, *J. Chem.*, **2015**: 532198 (2015).
12. S. Chikazumi and C. D. Graham, *Physics of Ferromagnetism* (Oxford University Press on Demand: 2009).
13. S. Bedanta and W. Kleemann, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **42**: 13001 (2008).
14. J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart, *J. Magn. Magn. Mater.*, **62**: 36 (1986).
15. J. C. Bacri, R. Perzynski, and D. Salin, *J. Magn. Magn. Mater.*, **71**: 246 (1988).
16. O. Jarjayes, P. H. Fries, and G. Bidan, *J. Magn. Magn. Mater.*, **137**: 205 (1994).
17. K. O'Grady and A. Bradbury, *J. Magn. Magn. Mater.*, **39**: 91 (1983).
18. E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel, *Phys. Rev. B*, **56**: 6086 (1997).
19. V. M. Kalita, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, A. A. Timopheev, R. A. Trotsenko, I. A. Danilenko, and T. E. Konstantinova, *Low Temp. Phys.*, **34**: 436 (2008).
20. H. Das, A. Inukai, N. Debnath, T. Kawaguchi, N. Sakamoto, S. M. Hoque, H. Aono, K. Shinozaki, H. Suzuki, and N. Wakiya, *J. Phys. Chem. Solids*, **112**: 179 (2018).
21. S. Noh, W. Na, J. Jang, J.-H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Y. Lim, J.-S. Shin, and J. Cheon, *Nano Lett.*, **12**: 3716 (2012).
22. P. Žvátora, M. Veverka, P. Veverka, K. Knížek, K. Závěta, E. Pollert, V. Král, G. Goglio, E. Duguet, and O. Kaman, *J. Solid State Chem.*, **204**: 373 (2013).
23. W. Qin, X. Li, Y. Xie, and Z. Zhang, *Phys. Rev. B*, **90**: 224416 (2014).