

УДК 537.528:53.097:546.05:537.6.8

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОДВОДНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2023 г. А. В. Хлюстова<sup>1, \*</sup>, М. Н. Шипко<sup>2</sup>, М. А. Степович<sup>3</sup>, А. В. Агафонов<sup>1</sup>, Н. А. Сироткин<sup>1</sup>, Е. С. Савченко<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук”, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина”, Иваново, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

“Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского”, Калуга, Россия

<sup>4</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

\*E-mail: avlada5577@gmail.com

Поступила в редакцию 12.06.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изложены результаты исследований наноразмерных частиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , синтезированных в низкотемпературной подводной плазме. Полученные результаты указывают на возможность синтеза нанокomпозитов с заданным соотношением никелевого феррита, обеспечивающего низкие значения ширины линии ферромагнитного резонанса и  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , проявляющего высокочастотный резонанс в миллиметровом диапазоне электромагнитного излучения.

DOI: 10.31857/S0367676523702654, EDN: ANKFXM

### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе наноразмерных частиц никелевого феррита и оксидов железа вызывают интерес из-за специфических свойств, обеспечивающих их применение в УВЧ- и СВЧ технике, в устройствах записи и хранения информации [1–4]. Сосуществование в таких материалах наноразмерных частиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обеспечивает способность подавлять электромагнитные помехи и стабилизировать коэффициент электромагнитного пропускания, а также проявление специфических магнито-электрических свойств.

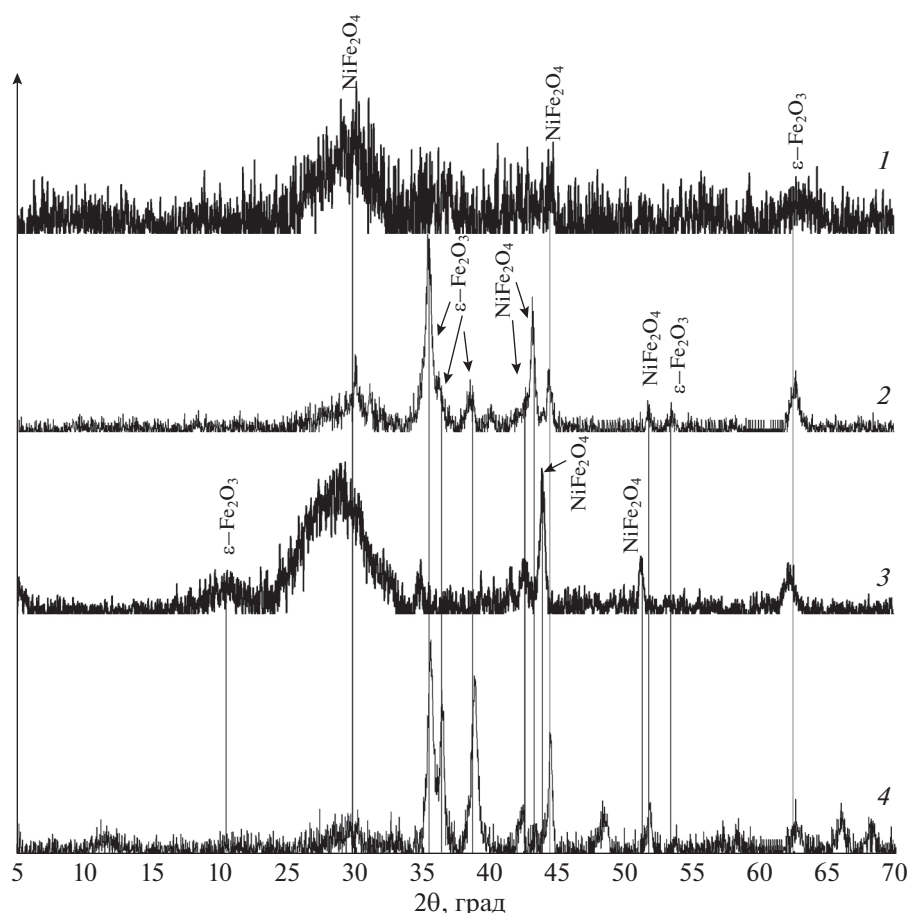
Нами была изучена морфология, распределение частиц по размерам, магнитные свойства порошков, содержащих наночастицы никелевого феррита и различных модификаций оксидов железа в композитах, полученных в условиях низкотемпературной подводной плазмы.

### МЕТОДИКА

Синтез наноструктур осуществляли при действии низкотемпературной плазмы электриче-

ского разряда в дистиллированной воде (см. [5, 6] и ссылки в них). Плазма возникала внутри газового пузыря, образующегося в дистиллированной воде при возбуждении электрического разряда между двумя электродами, выполненными из Ni и Fe проволоки диаметром 1 мм, и расположенными на расстоянии 1.5 мм друг от друга. Разность потенциалов между электродами варьировали от 0.5 до 1.5 кВ, а силу тока – от 0.25 до 0.5 А. Средняя частота импульсов составляла 4–6 Гц, длительность одного разрядного импульса – около 1.5 мс, время одного эксперимента – 3 мин. Полярность материала электродов также варьировали.

В результате распыления материалов электродов и кристаллизации оксидов в кислородной атмосфере при атмосферном давлении формировались метастабильные структуры никелевого феррита и оксидов железа и никеля в нанодисперсном состоянии, морфология и состав которых определяются концентрацией кислорода в плазме, а также соотношением металл-кислород. Образовавшиеся под действием плазмы частицы анализировали методом динамического рассеяния света. Морфологию по-



**Рис. 1.** Рентгенограммы синтезированных материалов: 1 — катод Fe, анод Ni, ток разряда 0.25 А; 2 — катод Fe, анод Ni, ток разряда 0.5 А; 3 — катод Ni, анод Fe, ток разряда 0.25 А; 4 — катод Ni, анод Fe, ток разряда 0.5 А.

верхности и элементный состав получаемых образцов анализировали при помощи растрового электронного микроскопа Quattro S, оборудованного системой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием порошкового дифрактометра D2 PHASER. Магнитные свойства частиц (удельную намагниченность насыщения  $M_s$ , поле анизотропии  $H_a$ , коэрцитивную силу  $H_c$  и форму петли магнитного гистерезиса) измеряли при 300 К на вибрационном магнитометре VSM 250 в магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным динамического рассеяния света и электронной микроскопии размеры частиц составляли от 20 до 200 нм, что сопоставимо с размерами газовых пузырьков в подводной плазме. Это позволяет представить процесс формирования частиц как процесс зародышеобразования кластеров в плазме газового разряда. По данным

рентгенофазового анализа образующиеся агрегаты представляют собой частицы феррита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [7] и  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [8] (рис. 1). Прослеживается тенденция снижения интенсивности пика, относящегося к ферриту никеля с увеличением тока разряда. Регистрировали интенсивные рефлексы, относящиеся к  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при токе 0.5 А. Анализ положений этих пиков показал, что они сдвинуты относительно стандартных значений [8]. Это может свидетельствовать о создании допированной структуры оксида железа.

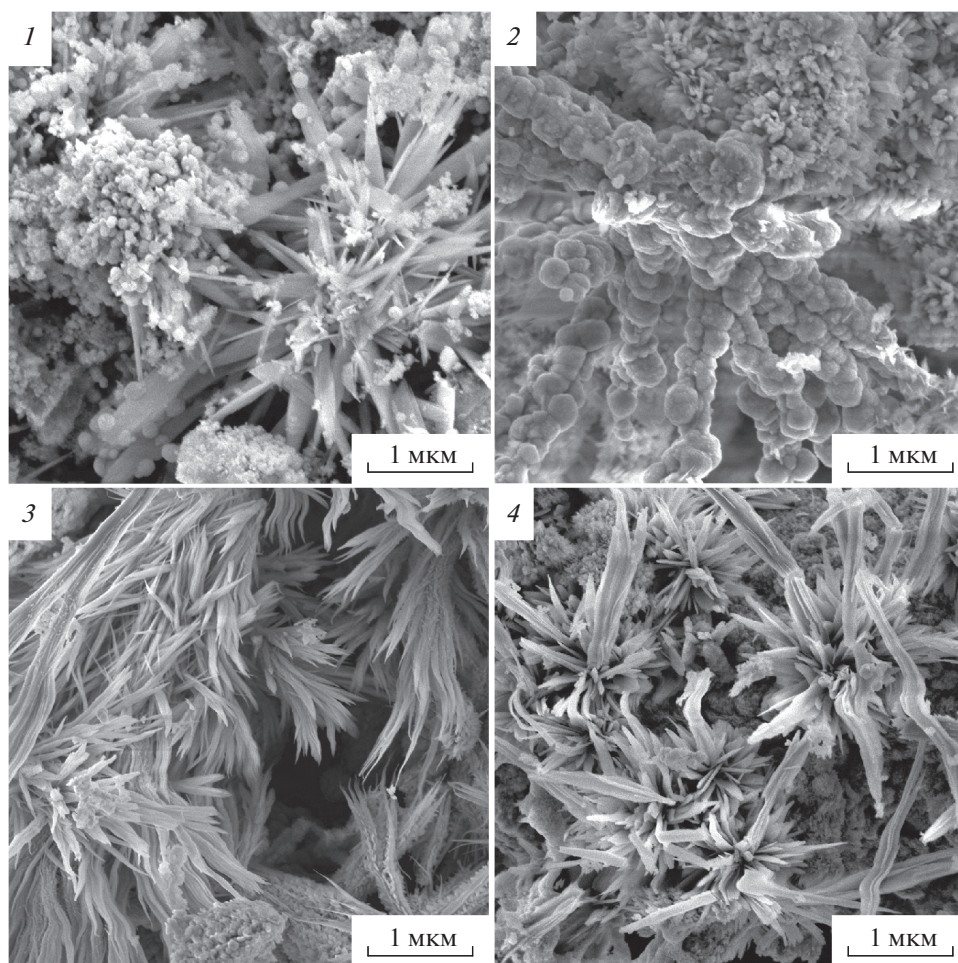
Различие в соотношении содержания  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  сказывается на магнитных свойствах композитов, форме петли гистерезиса и ее параметрах. В табл. 1 приведены в качестве примера наиболее информативные параметры петель магнитного гистерезиса. Из данных таблицы следует, что корреляции между магнитными свойствами и составом порошков практически не наблюдается. Наиболее четко это проявляется на значениях напряженности поля анизотропии и коэрцитивной силы. Учитывая тот факт, что магнитные свойства

**Таблица 1.** Параметры петель магнитного гистерезиса синтезированных материалов

| Номер эксперимента | Материал катода | Сила тока разряда, А | Напряженность поля анизотропии $H_a$ , А/м | Удельная намагниченность насыщения $M_s$ , А · м <sup>2</sup> /кг | Остаточная намагниченность $M_r$ , А · м <sup>2</sup> /кг | Коэффициент прямоугольности $M_r/M_s$ | Коэрцитивная сила $H_c$ , кА/м |
|--------------------|-----------------|----------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| 1                  | Fe              | 0.25                 | 7987                                       | 1.21                                                              | 0.11                                                      | 0.092                                 | 22.0                           |
| 2                  | Fe              | 0.8                  | 2220                                       | 9.67                                                              | 1.23                                                      | 0.127                                 | 8.7                            |
| 3                  | Ni              | 0.25                 | 3405                                       | 12.61                                                             | 0.96                                                      | 0.076                                 | 9.2                            |
| 4                  | Ni              | 0.8                  | 2792                                       | 1.84                                                              | 0.12                                                      | 0.067                                 | 14.5                           |

наночастиц определяются не только химическим составом, кристаллической структурой, степенью ее дефектности, но и формой частиц, их морфологией, определяющих межчастичные взаимодействия, проведен анализ формы частиц. По данным

электронной микроскопии (см. рис. 2) частицы композита феррита  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеют игольчатую форму с размерами 85–180 нм толщиной и 1–2 мкм длиной, а частицы феррита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  – сферическую форму диаметром 70–370 нм.



**Рис. 2.** Микрофотографии структуры синтезированных материалов, полученные с использованием методов растровой электронной микроскопии: 1 – катод Fe, анод Ni, ток разряда 0.25 А; 2 – катод Fe, анод Ni, ток разряда 0.5 А; 3 – катод Ni, анод Fe, ток разряда 0.25 А; 4 – катод Ni, анод Fe, ток разряда 0.5 А.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты указывают на возможность синтеза нанокомпозитов с заданным соотношением никелевого феррита, обеспечивающего низкие значения ширины линии ферромагнитного резонанса и  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , проявляющего высокочастотный резонанс в миллиметровом диапазоне электромагнитного излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Калужской области (проект № 23-21-10069).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang C., Chen Yu., Wang X. et al. // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2013. V. 16. No. 1. P. 77.
2. Gich M., Roig A., Frontera C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. No. 4. Art. No. 044307.
3. Дмитриев А.И. // Научно-техн. вестн. СПбГУ ИТМО. 2017. Т. 17. № 5. С. 805.
4. Duque J.G.S., Souza E.A., Meneses C. et al. // J. Physics B. 2007. V. 398. No. 2. P. 287.
5. Хлюстова А.В., Шунко М.Н., Сироткин Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 614; Khlyustova A.V., Shipko M.N., Sirotkin N.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 509.
6. Хлюстова А.В., Сироткин Н.А., Агафонов А.В. и др. // Поверхность. Рентген, синхротрон. и нейтрон. иссл. 2023. № 2. С. 57; Khlyustova A.V., Sirotkin N.A., Agafonov A.V. et al. // J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. No. 1. P. 221.
7. Subramanyam K.N. // J. Physics C. 1971. V. 4. No. 15. P. 2266.
8. Kelm K., Mader W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. No. 12. P. 2383.

## Features of the composition and magnetic properties of composites based on ultrafine particles $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ produced under low-temperature underwater plasma

A. V. Khlyustova<sup>a, \*</sup>, M. N. Shipko<sup>b</sup>, M. A. Stepovich<sup>c</sup>, A. V. Agafonov<sup>a</sup>,  
N. A. Sirotkin<sup>a</sup>, E. S. Savchenko<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

<sup>b</sup> Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia

<sup>c</sup> Tsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia

<sup>d</sup> The National University of Science and Technology, Moscow, 119049 Russia

\*e-mail: avlada5577@gmail.com

The results of studies of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles synthesized in a low-temperature underwater plasma are presented. The results obtained indicate the possibility of synthesizing nanocomposites with a given ratio of nickel ferrite, which provides low ferromagnetic resonance linewidths, and  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , which exhibits high-frequency resonance in the millimeter range of electromagnetic radiation.