ФИЗИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР
PHYSICAL SCIENCES
ФИЗИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 537.874.76:67.02
МРНТИ 47.09.35

https://doi.org/10.55452/1998-6688-2024-21-3-210-223

[1*]Шакирзянов Р.И.,
к.ф.-м.н., PhD, ORCID ID: 0000-0001-9908-3034,
*e-mail: shakirzyanov_ri@enu.kz
[2]Труханов А.В.,
д.ф.-м.н., доцент, ORCID ID: 0000-0003-3430-9578,
e-mail: truhanov86@mail.ru
[1,3]Шлимас Д.И.,
PhD, ORCID ID: 0000-0003-2454-7177,
e-mail: shlimas@mail.ru
[2]Зубарь Т.И.,
к.т.н., старший научный сотрудник, ORCID ID: 0000-0002-2225-9641,
e-mail: fix.tatyana@gmail.com
[1,3]Кадыржанов К.К.,
д.ф.-м.н., профессор, ORCID ID: 0009-0001-5462-0630,
e-mail: kayrat.kadyrzhanov@mail.ru

[1]Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 010000, г. Астана, Казахстан
[2]Научно-производственный центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, 220004, г. Минск, Беларусь
[3]Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан,
050032, г. Алматы, Казахстан

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ ФЕРРОМАГНЕТИК-ДИАМАГНЕТИК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Аннотация

СВЧ электромагнитные характеристики композитов типа ферромагнетик-парамагнетик, ферромагнетик-диамагнетик могут быть изменены путем варьирования концентрации диамагнитных (парамагнитных) и ферромагнитных составляющих. Для реализации задачи по внедрению в производство таких композитов требуется проведение исследований по поиску эффективных и простых технологий синтеза, позволяющих варьировать содержание компонентов с различными магнитными характеристиками. В данной работе продемонстрирован простой метод получения композитов ферромагнетик ($(NiZn)Fe_2O_4$)-диамагнетик (ZnO) методом модифицированного химического осаждения с последующим отжигом. Также проведено комплекс-

ное исследование структурных и электромагнитных характеристик экспериментальных образцов. Методом рентгеновской дифракции было выявлено, что фазовый состав финальных образцов представлен исключительно диамагнитной и ферромагнитными фазами. Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что после термического отжига порошки имеют субмикронные размеры со средним размером 100–137 нм. Методом вибрационной магнитометрии были измерены петли магнитного гистерезиса, анализ которых показал, что увеличение концентрации диамагнитной фазы приводит к росту значения коэрцитивной силы композитов. Измеренные микроволновые спектры комплексной магнитной проницаемости показывают, что путем изменения соотношения между ферромагнитной и парамагнитной фазами возможна реализация сдвига частоты естественного ферромагнитного резонанса. Также через расчет коэффициента отражения на металлической пластине показано, что полученные композиты могут быть использованы как основа для новых радиопоглощающих материалов. Помимо этого, синтезированные порошки могут быть также применены для создания СВЧ-приборов, СВЧ-антенн.

Ключевые слова: химическое осаждение, ферромагнетик, магнитная проницаемость, диэлектрическая проницаемость, субмикронные порошки.

Введение

Во многих областях науки и техники традиционно используемые материалы достигли предела возможностей, что может затормаживать развитие научно-технического процесса. Композиционные материалы (КМ) – наиболее очевидный и простой способ преодолеть этот предел [1]. Из-за наличия в КМ нескольких компонентов свойства таких материалов есть комбинация свойств компонентов и зависит от их взаимодействия и концентрации. КМ могут иметь совершенно новые уникальные свойства, которые быстро находят широкое практическое применение [2–4]. С конца XX века активно применяются магнитные КМ типа ферромагнетик-диамагнетик (ФМ-ДМ), ферромагнетик-парамагнетик (ФМ-ПМ). Последние позволили значительно увеличить плотность записи на магнитных жестких дисках за счет новых сверхчувствительных датчиков, выполненных из сверхрешеток ферромагнетик-парамагнитный проводник с эффектом гигантского магнетосопротивления [5]. Эффект гигантского магнетосопротивления объясняется квантовым обменным взаимодействием между магнитными подсистемами, хорошо изучен и нашел широкое практического применение. Несмотря на то что ярко проявляющие себя физические эффекты в КМ ФМ-ПМ наблюдаются в планарных сверхрешетках, современные исследования показывают, что новые эффекты в структурах из материалов с ферроупорядочением могут быть обнаружены в КМ иной размерности. Так, в слоистых и дисперсных КМ ферромагнетик-ферроэлектрик наблюдаются выраженный магнитоэлектрический эффект [6], эффект памяти формы в волокнистых ферроэластичных КМ [7], значительное изменение вида петли магнитного гистерезиса и магнитной энергии в композитах магнитомягкий-магнитожесткий ферромагнетик [8]. Предполагается, что в КМ ФМ-ДМ можно управлять электромагнитными характеристиками даже при изотропном распределении компонентов. Более подробное обоснование данной гипотезы будет приведено далее. В данной работе изучается возможность синтеза 3D-изотропных композитов ФМ-ДМ и изучение их структурных, квазимагнитостатических и электромагнитных характеристик.

Материалы и методы

В качестве исходных материалов использовались кристаллогидраты нитратов железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Соли металлов имели квалификацию ХЧ и перед использованием высушивались в термостате при 60 ºС в течение 12 часов. Были подготовлены два образца, в которых мольное соотношение между катионами с валентностью 2+ (Ni, Zn) и 3+ (Fe) составляли 1 к 1. Соотношение молей между Ni^{2+}/Zn^{2+} составляло 0,4/0,6 (образец 1) и 0,2/0,8 (образец 2) соответственно. Такие концентрации были выбраны после отбора образцов, взаимодействующих с постоянным магнитом. Схематическое изображение получения экспериментальных образцов представлено на

рисунке 1. Нужные навески нитратов металлов взвешивались на аналитических весах и добавлялись к фиксированному объему воды для получения растворов. Полное растворение солей проводилось при температуре 50 ºС в течение 30 мин. с перемешиванием. После этого растворы смешивались в одном стакане. Перед добавлением диспергента ПВС смесь нагревалась до 90 ºС. При этой же температуре происходило выпаривание воды из раствора до получения золя и геля. После остывания и затвердевания геля полученный прекурсор измельчался в ступке с пестиком из фарфора. Для образования ферритовой фазы прекурсор отжигался в резистивной печи при температуре 900 ºС в течение 2 ч.



Рисунок 1 – Схематическое изображение получения экспериментальных образцов

Структурный и фазовый анализ отожженных порошков проводился методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance. Для исследования морфологии полученных частиц и оценки распределения размеров был использован сканирующий электронный микроскоп EVO 10 (Carl Zeiss). Съемка электронной микрофотографии проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ. Анализ химического состава (энергодисперсионный анализ (ЭДС)) образцов проводился с помощью зондового микроанализа «EDX AZtecLive Advanced Ultim Max 40» (Oxford Instruments), встроенного в микроскоп. Магнитные свойства полученных порошков исследовались через анализ магнитных петель гистерезиса σ(H). Измерение магнитного гистерезиса проводилось методом вибрационной магнитометрии при комнатной температуре на магнитометре Liquid Helium Free High Field Measurement System в магнитных полях H ± 3 кЭ. Измерение частотных спектров комплексной диэлектрической проницаемости ε*=ε’+iε’’ и комплексной магнитной проницаемости μ*=μ’+iμ’’ в области частот f от 10 МГц до 7 ГГц было осуществлено с использованием векторного анализатора цепей С1209 (PLANAR) и коаксиальной измерительной ячейки методом Николсона-Росса-Вира. Для этого полученный порошок, смешанный с пластификатором из поливинилового спирта, прессовался в кольца толщиной 3 мм с использованием пресс-формы из нержавеющей стали и гидравлического пресса.

Основные положения

Методом химического осаждения с последующим термическим отжигом получены КМ ФМ-ДМ состава (NiZn)Fe_2O_4/ZnO. Показано, что путем изменения концентрации между ФМ фазой и ДМ фазой можно изменять квазистатические магнитные свойства и динамические магнитные свойства в микроволновом диапазоне. Последнее реализуется за счет изменения частоты естественного ферромагнитного резонанса в ферромагнетике. Было установлено, что полученные КМ ФМ-ДМ могут иметь применение в качестве радиопоглощающих материалов в диапазоне частот 1–7 ГГц. Впервые метод модифицированного химического соосаждения рассмотрен как эффективный способ синтеза композитов ФМ-ДМ с возможностью вариации концентраций компонентов.

Обзор литературы

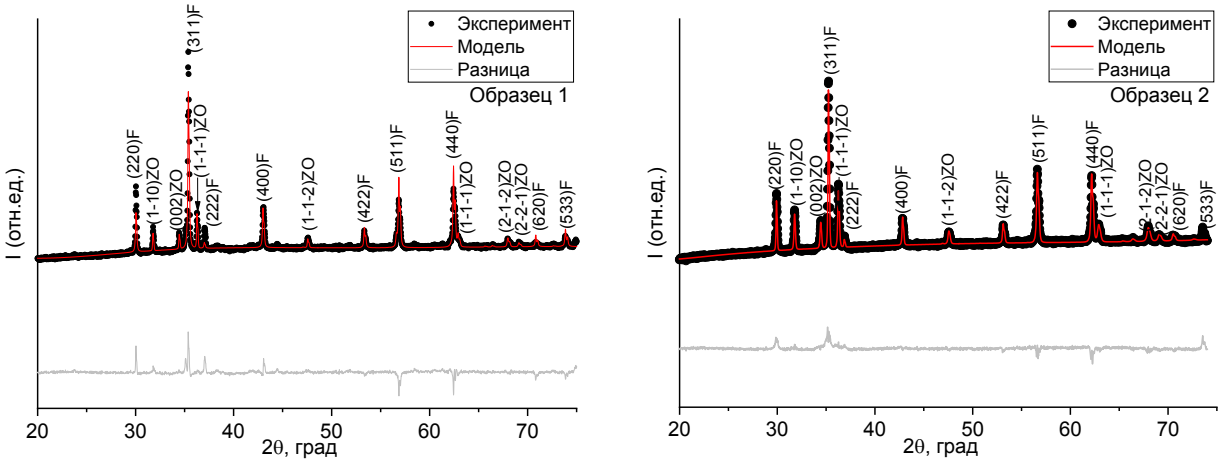
Для того чтобы обосновать гипотезу о возможном изменении электромагнитных характеристик изотропных дисперсных композитов ФМ-ДМ, был проведен литературный обзор. Известны структуры ФМ-ДМ, которые рассматривают как магнитные фононные кристаллы [9]. В таких структурах периодическая смена слоев ФМ-ДМ-ФМ-ДМ обуславливает появление интересных эффектов, таких как антирезонанс электромагнитных волн, появление частотных запрещенных зон распространения стоячих электромагнитных волн. Также изучаются 3D упорядоченные анизотропные структуры ФМ-ДМ, например, опал (SiO_2)-наночастицы Ni, Fe [10], [11]. 3D-структура ФМ-ДМ показывает S-образную петлю магнитного гистерезиса, обусловленную особым диполь-дипольным взаимодействием. Подобные структуры также имеют потенциал для применения, например, в магнитооптике и спинтронике [12]. Приведенные примеры возникающих физических эффектов показывают, что изучение композитов ФМ-ДМ имеет большой потенциал для исследований и должно быть расширено. В данной работе изучается возможность синтеза 3D изотропных композитов ФМ-ДМ и изучение их структурных, квазимагнитостатических и электромагнитных характеристик. Предполагается, что в КМ ФМ-ДМ можно управлять электромагнитными характеристиками даже при изотропном распределении компонентов. Известно большое количество физико-химических методов синтеза оксидных ферромагнетиков $MeFe_2O_4$ (ферриты-шпинели), которые имеют широкий спектр применений: как магнитная среда для трансформаторов, невзаимных СВЧ-устройств, радиопоглощающих материалов, катализаторов, очистителей воды [13, 14]. Синтез субмикронных и наночастиц ферритов наиболее часто производится методом химического соосаждения. Метод химического соосаждения заключается в осаждении из раствора солей металлов соединений, при термической обработке которых образуются нано- или субмикронные частицы заданной фазы с различной морфологией. Для получения ферритов используются модифицированные методы химического осаждения с использованием водорастворимого полимера поливинилового спирта (ПВС). Последний используется как добавка-диспергент, улучшающая распределение размеров частиц (узкий пик распределения и меньшей средний размер частиц) [15].

В качестве феррита-шпинели был использован Ni-Zn феррошпинель, а в качестве диамагнетика – оксид цинка ZnO. Синтез прекурсора для термического отжига проводился со следующей особенностью: в исходном растворе имелся избыток катионов Zn для формирования Ni-Zn феррита и оксида цинка ZnO. При отжиге прекурсора можно упрощенно записать следующее превращение катионов в оксиды: $Ni^{2+} + Fe^{3+} + Zn^{2+} + O^{2-} \rightarrow ZnO + Fe_2O_3 + NiO \rightarrow x \cdot NiFe_2O_4 + y \cdot ZnFe_2O_4 + ZnO$. Система $ZnFe_2O_4$-$NiFe_2O_4$ является твердым раствором с неограниченной растворимостью компонентов, поэтому в результате установления фазового равновесия при н.у. будет наблюдаться образование двух фаз: $Ni_xZn_yFe_2O_4 + ZnO$ [16]. Эти фазы будут связаны между собой не только электростатическим взаимодействием, но и химическими связями. В данном случае взаимодействие двух фаз, приводящее к изменению магнитных и электромагнитных характеристик, будет выражено в большей степени, чем в случае простой механической смеси.

Результаты и обсуждения

Рентгенофазовый анализ, выполненный по картинам рентгеновской дифракции (рисунок 2**)**, показывает наличие двух фаз: феррита шпинели (пространственная группа Fd-3m) и оксида цинка (пространственная группа P63mc). Интенсивность рефлексов феррита шпинели (220)F, (311)F, (511)F выше интенсивности наиболее выраженных рефлексов фазы оксида цинка. Это может говорить о большем содержании шпинельной фазы или о более совершенной кристаллической структуре. Количественный рентгеновский анализ был выполнен с помощью метода Ритвельда и программы Profex [17]. Параметр GoF (Goodness of Fit) при модели-

ровании имел значение в пределах 2,12–2,98, что говорит об удовлетворительной сходимости экспериментальных и расчетных данных. В качестве исходных рентгеновских карточек базы COD были выбраны карточки с номерами 04-014-8286 для феррошпинели и 04-003-2106 для оксида цинка. Было установлено, что в образце 2, который имел большую концентрацию катионов Zn, содержания фазы оксида цинка выше ~ 15% (таблица 2). Можно утверждать, что путем изменения мольного соотношения между солями Zn и Ni можно варьировать фазовый состав КМ ФМ-ДМ при синтезе методом химического осаждения. Помимо этого, наблюдается увеличение параметра решетки шпинели с 0,84056 до 0,8437 нм и уменьшение размера кристаллитов (таблица 1), оцененного по формуле Шерерра [18]. Изменение структурных параметров кристаллов можно объяснить более высокой степенью замещения катионами Zn^{2+} в структуре шпинели. Замещая катионы железа Fe^{3+}, катионы Zn^{2+} раздвигают анионы кислорода в тетраэдрических позициях из-за большего ионного радиуса.



а) б)

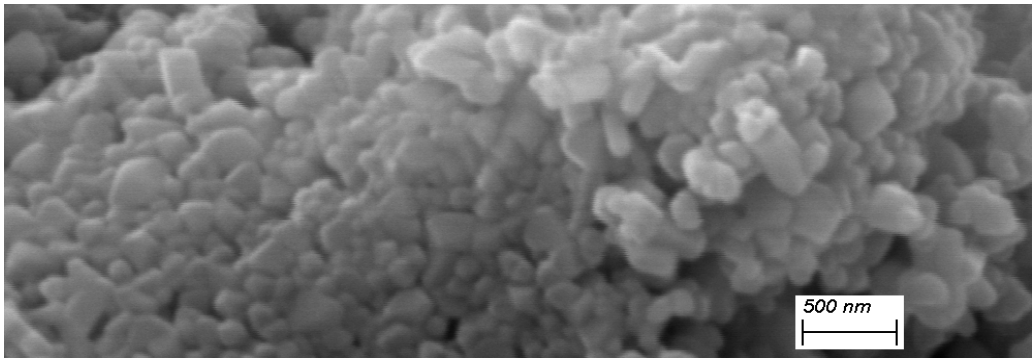
а) – образец № 1; б) – образец № 2

Рисунок 2 – Картины рентгеновской дифракции образцов, обработанных методом Ритвельда

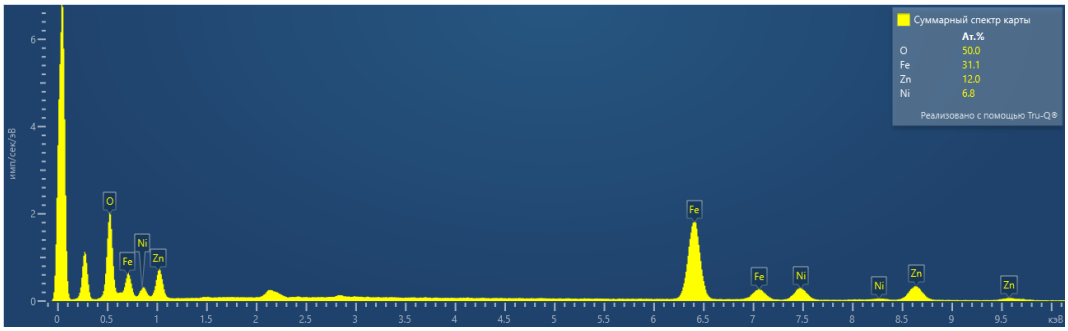
Таблица 1 – Сравнение параметров решетки, объемного содержания фаз и среднего размера кристаллитов в полученных образцах

Образец	Параметры решетки, нм	Объемное содержание, %	Средний размер кристаллита, нм
1	(NiZn)Fe2O4: a = 0,84056 ZnO: a = 0,3249; c = 0,5201	(NiZn)Fe2O4: 84,47 ZnO: 15,53	34,17
2	(NiZn)Fe2O4: a = 0,8437 ZnO: a = 0,3249; c = 0,5203	(NiZn)Fe2O4: 67,16 ZnO: 32,84	32,59

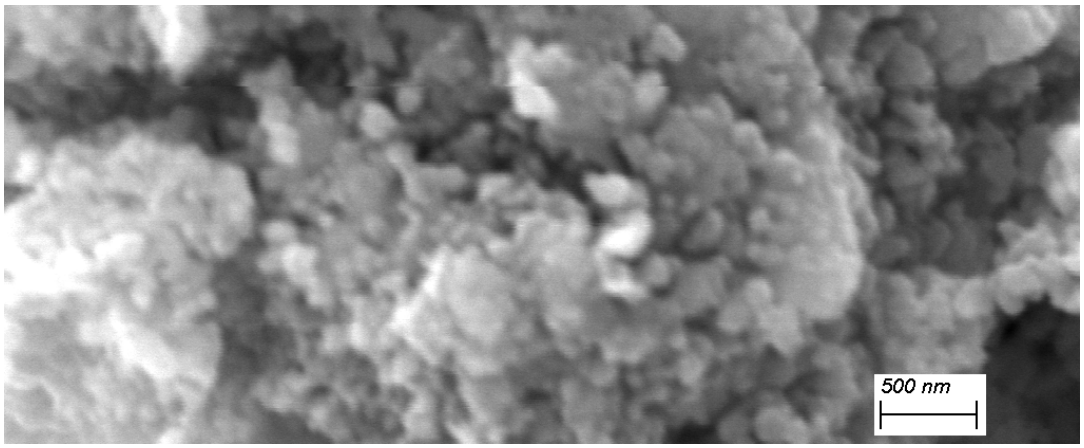
Электронные микрофотографии полученных образцов и спектры ЭДС представлены на рисунке 3). Видно, что частицы полученных порошков имеют субмикронный размер, а также характеризуются тенденцией к сильной агломерации. С помощью программы ImageJ по микрофотографиям был определен средний размер частиц [19]. Для образца 1 размер частиц составил 137 нм, а для образца 2 – 100 нм. Спектры ЭДС, снятые по всей площади микрофотографии, показывают наличие атомов O, Zn, Ni, Fe, причем для образца 2 содержание атомов Zn было выше, чем для образца 1. Это подтверждает, что фаза ZnO увеличивается при изменении соотношения катионов Zn и Ni.



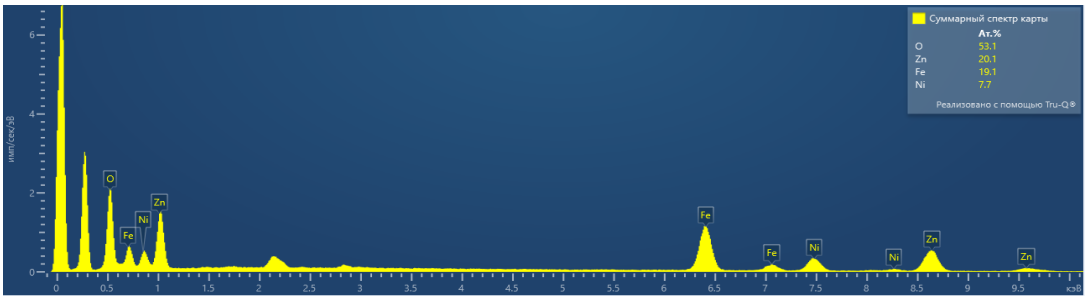
а)



б)



в)



г)

а) – микрофотография образца № 1, б) – ЭДС спектр образца № 1,
в) – микрофотография образца № 2, г) – ЭДС спектр образца № 2

Рисунок 3 – Электронные снимки и спектры ЭДС полученных образцов

Измеренные петли магнитного гистерезиса представлены на рисунке 4. Петли характеризуются низкими значениями коэрцитивной силы H_c: 19,32 Э для образца 1 и 46,51 Э для образца 2. Полученные порошки можно охарактеризовать как магнитомягкие, однако значения коэрцитивной силы намного выше, чем в промышленных Ni-Zn феррита. Для промышленных марок магнитомягких ферритов значения коэрцитивной силы составляют около 0,01 Э. Одной из причин значительного увеличения коэрцитивной силы является воздействие диамагнитной фазы, которая затрудняет движение магнитных доменов при перемагничивании частиц порошка. Из-за высокой концентрации поверхностных атомов в полученных частицах, намагниченность насыщения значительно ниже, чем в промышленных марках ферритов (35 Гс·см^3/г против 60 – 70 Гс·см^3/г). Поскольку полученные порошки получены после совместного химического осаждения и последующего отжига имеется сильная физико-химическая связь между диамагнитной и ферромагнитной фазами. Именно такая связь может значительно увеличивать значение коэрцитивной силы.

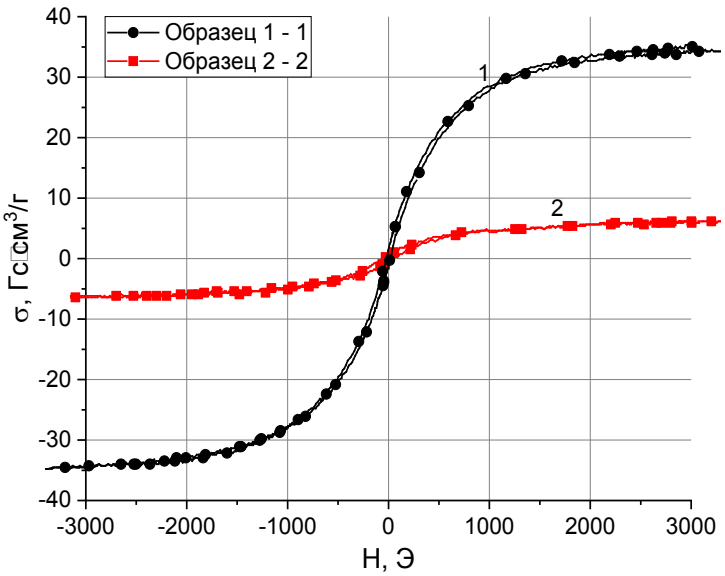
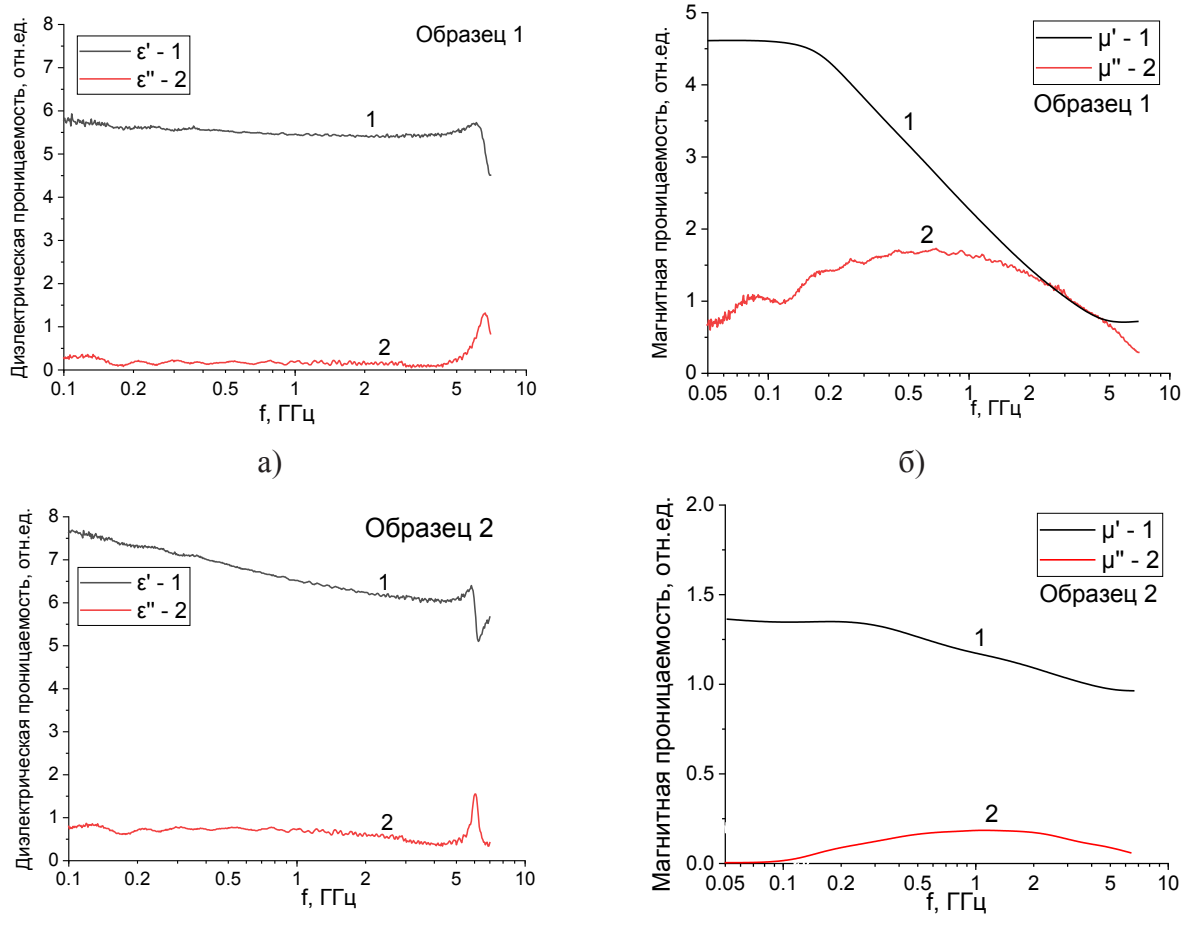


Рисунок 4 – Петли магнитного гистерезиса

На рисунке 5 представлены частотные спектры в области частот 0,05–7 ГГц комплексных диэлектрической и магнитной проницаемости полученных образцов. Узкие пики на рисунках 5а и 5в вызваны резонансом в измерительной ячейке и не связаны с процессами, происходящими в образце. Видно, что для образца 1 зависимости ε’(f) и ε’’(f) не изменяются с частотой в измеряемом диапазоне, что говорит об отсутствии релаксационных или резонансных процессов, связанных с поляризацией. Для образца 2, наоборот, наблюдается небольшой спад диэлектрической проницаемости с ростом частоты. Такая зависимость может быть объяснена тем, что значительный вклад в электрическую поляризацию вносит фаза ZnO. Оксид цинка по своим электрическим характеристикам близок к полупроводникам, поскольку из-за кислородных вакансий в нем возникает значительная концентрация носителей заряда. Квазичастицы – поляроны (дефект, связанный с носителем заряда) могут выступать в качестве электрических диполей. Существование поляронов, способных проводить прыжок (перескок заряда) на короткие расстояния, может обуславливать вклад в поляризацию в СВЧ области электромагнитных волн. Однако с увеличением частоты данные квазичастицы будут переставать давать вклад в поляризацию из-за невозможности закрепления в равновесном положении. По этой причине диэлектрическая проницаемость уменьшается с ростом частоты электромагнитного излучения.

Частотные спектры магнитной проницаемости показывают выраженные изменения при увеличении частоты с 0,05 до 7 ГГц (рисунки 5б, 5г). Зависимость μ’’(f) проходит через максимум, а μ’(f) резко падает до ~ 1. Такая зависимость характерна для релаксационных процессов динамического перемагничивания. Однако в рассматриваемом диапазоне частот электромагнитного излучения в ферромагнетиках происходит явление под названием «естественный ферромагнитный резонанс» [20]. При подмагничивании полем анизотропии магнитные моменты атомов испытывают гиротропное вращение. При совпадении частоты вращения (циклическая частота) с частотой электромагнитного излучения происходит резонанс, при котором энергия электромагнитного излучения преобразуется в тепло внутри ферромагнетика. Максимальное значение на зависимости μ’’(f) соответствует частоте естественного ферромагнитного резонанса. Данная частота определяется эффективным полем внутри магнетика [21]. Как видно из рисунков 5б, 5г, частотное положение частоты резонанса значительно сдвигается при изменении концентрации диамагнитной фазы ZnO. Это вызвано тем, что при добавлении диамагнитной фазы в КМ ФМ-ДМ внутреннее поле изменяется, что сдвигает в область высоких частот частоту резонанса. Таким образом, установлено, что в дисперсных композитах возможно изменение высокочастотных магнитных характеристик при изменении концентрации диамагнитной фазы.



а) – частотная зависимость диэлектрической проницаемости образца 1; б) – частотная зависимость магнитной проницаемости образца 1; в) – частотная зависимость диэлектрической проницаемости образца 2; г) – частотная зависимость магнитной проницаемости образца 2

Рисунок 5 – Частотные зависимости комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей синтезированных образцов

Чтобы продемонстрировать возможность практического применения полученных результатов, можно рассмотреть частотные зависимости расчетного коэффициента отражения на металлической пластине R_l. Математический расчет коэффициента отражения в этом случае показывает радиопоглощающие свойства материала и с высокой точностью совпадает с реальными измерениями [22]. Данный коэффициент рассчитывался по следующей формуле

$$R_l = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right|, \quad (1)$$

где $Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \tanh \left[i \left(\frac{2\pi}{c} \right) f d \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \right]$,

d – толщина поглотителя,
c – скорость света.

Высокое по амплитуде значение данного коэффициента показывает значительно ослабление энергии падающей электромагнитной волны при отражении от материала. Результаты моделирования представлены на рисунке 6. Были выбраны некоторые характерные толщины, на которых можно добиться наиболее малых значений коэффициента отражения. Как видно из рисунка при увеличении диамагнитной фазы можно сдвигать пик поглощения в более высокочастотную область при близких значениях толщины поглотителей. Можно также констатировать, что полученный материал имеет выраженные радиопоглощающие характеристики с ослаблением энергии электромагнитных волн до -48 дБ на частоте 2,4 ГГц и ослаблением на уровне –10 дБ в 2–4 ГГц.

Помимо этого, образец 2 может быть использован как основа для антенн СВЧ-приборов ввиду более высокой частоты естественного ферромагнитного резонанса. Такое применение материал может найти в диапазоне частот 0,05–1 ГГц (дорезонансная область), поскольку значение магнитной проницаемости еще превышает единицу, а магнитные потери μ” не выражены. Порошок может вводиться в полимерную матрицу в качестве наполнителя для создания гибких подложек для антенн.

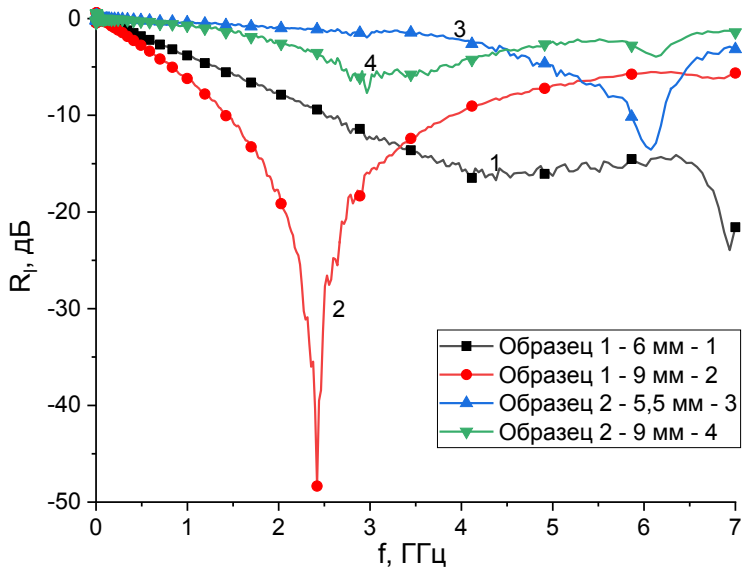


Рисунок 6 – Смоделированные частотные зависимости коэффициента отражения на металлической пластине для полученных образцов

Заключение

В работе продемонстрирован метод модифицированного химического осаждения для получения дисперсных композитов (нано- и субмикронные частицы) типа ФМ-ДМ. Показано, что использование исходного совместного раствора солей Zn, Ni и Fe, в которых мольное соотношение между катионами с валентностью 2+ (Ni, Zn) и 3+ (Fe) составляли 1 к 1, приводит к формированию фазы ферромагнитной шпинели и диамагнитного цинка. Некоторые структурные изменения в кристаллических параметрах шпинели связаны с замещением катионов Ni и Fe катионами Zn. Увеличение содержания диамагнитной фазы приводит к росту коэрцитивной силы и уменьшению намагниченности насыщения в полученных КМ. Также установлено, что изменение концентрации диамагнитной фазы приводит к изменению частотного положения естественного ферромагнитного резонанса. Этот факт позволяет управлять микроволновыми свойствами (частотной дисперсией магнитной проницаемости) дисперсных КМ ФМ-ДМ, полученных методом химического осаждения с последующим отжигом. Продемонстрировано потенциальное применение полученных КМ в качестве радиопоглотителей микроволнового излучения в диапазоне частот 1–7 ГГц.

Информация о финансировании

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. AP19680155)

ЛИТЕРАТУРА

1 Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): Учебное пособие // Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2013. – С. 118.

2 Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. – 2009.

3 Lagarkov A.N., Rozanov K.N. High-frequency behavior of magnetic composites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – No. 14. – P. 2082–2092.

4 Chairi M., El Bahaoui J., Hanafi I., Mata Cabrera F., Di Bella G. Composite Materials: A Review of Polymer and Metal Matrix Composites, Their Mechanical Characterization, and Mechanical Properties // Next Generation Fiber-Reinforced Composites-New Insights. – 2023.

5 Tang D.D., Lee Y.J. Magnetic memory: fundamentals and technology. – Cambridge University Press, 2010.

6 Liang X., Matyushov A., Hayes P., Schell V., Dong C., Chen H., He Y., Will-Cole A., Quandt E., Martins P. et al. Roadmap on magnetoelectric materials and devices //IEEE Transactions on Magnetics. – 2021. – V. 57. – No. 8. – P. 1–57.

7 Cohades A., Michaud V. Shape memory alloys in fibre-reinforced polymer composites // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. – 2018. – V. 1. – No. 1. – P. 66–81.

8 Ghidini M., Asti G., Pellicelli R., Pernechele C., Solzi M. Hard–soft composite magnets // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2007. – V. 316. – No. 2. – P. 159–165.

9 Fang M., Volotinen T.T., Kulkarni S.K., Belova L., Rao K.V. Effect of embedding Fe3O4 nanoparticles in silica spheres on the optical transmission properties of three-dimensional magnetic photonic crystals // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 108. – No. 10. – P. 103501.

10 Ávila-Crisóstomo C.E., Sánchez-Mora E., Garcia-Vazquez V., Pérez-Rodríguez F. Magnetic response of Fe nanoparticles embedded in artificial SiO2 opals // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – V. 465. – P. 252–259.

11 Ávila-Crisóstomo C.E., Pal U., Pérez-Rodríguez F., Shelyapina M.G., Shmyreva A.A. Local-field effect on the hybrid ferromagnetic-diamagnetic response of opals with Ni nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 514. – P. 167102.

12 Gray M.T., Emori S., Gray B.A., Jeon H., van 't Erve O.M.J., Jonker B.T., Kim S., Suzuki M., Ono T., Howe B.M. et al. Spin-current generation in low-damping Ni0.65Zn0.35Al 0.8Fe1.2O4 spinel ferrite // Physical Review Applied. – 2018. – V. 9. – No. 6. – P. 064039.

13 Thakur P., Chahar D., Taneja S., Bhalla N. A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications // Ceramics international. – 2020. – V. 46. – No. 10. – P. 15740–15763.

14 Narang S.B., Pubby K. Nickel spinel ferrites: a review //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – V. 519. – P. 167163.

15 Chakradhary V.K., Akhtar M.J. Highly coercive strontium hexaferrite nanodisks for microwave absorption and other industrial applications // Composites Part B: Engineering. – 2020. – V. 183. – P. 107667.

16 Смит Я., Вейн Х. Физические свойства и практические применения. – М.: Издательство иностранной литературы. – 1962. – С. 504.

17 Doebelin N., Kleeberg R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN // Journal of applied crystallography. – 2015. – V. 48. – No. 5. – P. 1573–1580.

18 Hargreaves J.S.J. Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts // Catalysis, Structure & Reactivity. – 2016. – V. 2. – No. 1–4. – P. 33–37.

19 Rueden C.T., Schindelin J., Hiner M.C., DeZonia B.E., Walter A.E., Arena E.T., Eliceiri K.W. ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data //BMC bioinformatics. – 2017. – V. 18. – P. 1–26.

20 Tsutaoka T., Kasagi T., Nakamura T., Hatakeyama K. High frequency permeability of Mn-Zn ferrite and its composite materials // Le Journal de Physique IV. – 1997. – V. 7. – No. 1. – P. 557–558.

21 Lopatin A.V., Kazantseva N.E., Kazantsev Y.N. et al. The efficiency of application of magnetic polymer composites as radio-absorbing materials // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2008. – V. 53. – P. 487–496.

22 Wang B., Wei J., Qiao L., Wang T., Li F. Influence of the interface reflections on the microwave reflection loss for carbonyl iron/paraffin composite backed by a perfect conduction plate // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2012. – V. 324. – No. 5. – P. 761–765.

REFERENCES

1 Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. (2013) Polymernie compositsionye materialy (chast' 1), 118 p. [in Russian].

2 Michailin Yu. A. Special'nye polymernie compositsionye materialy (2009).

3 Lagarkov A.N. and Rozanov K.N. (2009) Journal of Magnetism and Magnetic Materials, no. 321, pp. 2082–2092. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.08.099.

4 Chairi M., El Bahaoui J., Hanafi I., Mata Cabrera F. and Di Bella G. (2023) Composite Materials: A Review of Polymer and Metal Matrix Composites, Their Mechanical Characterization, and Mechanical Properties (Intechopen).

5 Tang D.D. and Lee Y.J. (2010) Magnetic memory: fundamentals and technology (Cambridge University Press).

6 Liang X., Matyushov A., Hayes P., Schell V., Dong C., Chen H., He Y., Will-Cole A., Quandt E., Martins P. et al. (2021) Roadmap on magnetoelectric materials and devices. IEEE Transactions on Magnetics, vol. 57, pp. 1–57. https://doi.org/10.1109/TMAG.2021.3086635.

7 Cohades A. and Michaud V. (2018) Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, no.1, pp. 66–81. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.07.001.

8 Ghidini M., Asti G., Pellicelli R., Pernechele C. and Solzi M. (2007) Hard–soft composite magnets. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 316, pp. 159–165. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.040.

9 Fang M., Volotinen T.T., Kulkarni S.K., Belova L. and Rao K.V. (2010) Effect of embedding Fe3O4 nanoparticles in silica spheres on the optical transmission properties of three-dimensional magnetic photonic crystals. Journal of Applied Physics, vol. 108, p. 103501.

10 Ávila-Crisóstomo C.E., Sánchez-Mora E., Garcia-Vazquez V., Pérez-Rodríguez F. (2018) Magnetic response of Fe nanoparticles embedded in artificial SiO2 opals. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 465, pp. 252–259. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.087

11 Ávila-Crisóstomo C.E., Pal U., Pérez-Rodríguez F., Shelyapina M.G., Shmyreva A.A. (2020) Local-field effect on the hybrid ferromagnetic-diamagnetic response of opals with Ni nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 514, p.167102. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167102

12 Gray M.T., Emori S., Gray B.A., Jeon H., van 't Erve O.M.J., Jonker B.T., Kim S., Suzuki M., Ono T., Howe B.M. et al. (2018) Spin-current generation in low-damping $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Al_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ spinel ferrite. Physical Review Applied, vol. 9, p. 064039. https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.064039.

13 Thakur P., Chahar D., Taneja S., Bhalla N. (2020) A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications. Ceramics international, vol. 46, pp. 15740–15763. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.287.

14 Narang S.B., Pubby K. (2021) Nickel spinel ferrites: a review. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 519, p. 167163. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163.

15 Chakradhary V.K., Akhtar M.J. (2020) Highly coercive strontium hexaferrite nanodisks for microwave absorption and other industrial applications. Composites Part B: Engineering, vol. 183, p. 107667. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107667.

16 Smit J. and Wijn H.P.J. Ferrites. Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications (Philips' Technical Library, Eindhoven, 1959).

17 Doebelin N., Kleeberg R. (2015) Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. Journal of applied crystallography, vol. 48, pp. 1573–1580. https://doi.org/10.1107/S1600576715014685.

18 Hargreaves J. S. J. (2016) Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. Catalysis, Structure & Reactivity, vol. 2, pp. 33–37. https://doi.org/10.1080/2055074X.2016.1252548.

19 Rueden C.T., Schindelin J., Hiner M.C., DeZonia B.E., Walter A.E., Arena E.T. Eliceiri K.W. (2017) ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data. Eliceiri. BMC bioinformatics, vol.18, pp.1–26. https://doi.org/10.1186/s12859-017-1934-z.

20 Tsutaoka T., Kasagi T., Nakamura T., Hatakeyama K. (1997) High frequency permeability of Mn-Zn ferrite and its composite materials. Le Journal de Physique IV, vol. 7, pp. 557–558. https://doi.org/10.1051/jp4:19971230.

21 Lopatin A.V., Kazantseva N.E., Kazantsev Y.N. et al. (2008) The efficiency of application of magnetic polymer composites as radio-absorbing materials. Journal of Communications Technology and Electronics, vol. 53, pp. 487–496. https://doi.org/10.1134/S106422690805001X.

22 Wang B., Wei J., Qiao L., Wang T., Li F. (2012) Influence of the interface reflections on the microwave reflection loss for carbonyl iron/paraffin composite backed by a perfect conduction plate. Journal of magnetism and magnetic materials, vol. 324, pp. 761–765.

[1]*Shakirzyanov R.I.,
Candidate of Phys.-Math.Sc., PhD, ORCID ID: 0000-0001-9908-3034,
*e-mail: shakirzyanov_ri@enu.kz
[2]Trukhanov A.V.,
Dr.Phys.-Math.Sc., Associate Professor, ORCID ID: 0000-0003-3430-9578,
e-mail: truhanov86@mail.ru
[1,3]Shlimas D.I.,
PhD, ORCID ID: 0000-0003-2454-7177,
e-mail: shlimas@mail.ru
[2]Zubar T.I.,
Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, ORCID ID: 0000-0002-2225-9641,
e-mail: fix.tatyana@gmail.com
[1,3]Kadyrzhanov K.K.,
Dr.Phys.-Math.Sc., Professor, ORCID ID: 0009-0001-5462-0630,
e-mail: kayrat.kadyrzhanov@mail.ru

[1]L.N. Gumilev Eurasian National University, 010000, Astana, Kazakhstan
[2]SSPA "Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus",
220004, Minsk, Belarus
[3]Institute of Nuclear Physics, Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan,
050032, Almaty, Kazakhstan

STUDY OF THE STRUCTURAL AND ELECTROMAGNETIC CHARACTERISTICS OF FERROMAGNETIC-DIAMAGNETIC COMPOSITES OBTAINED BY THE METHOD OF MODIFIED CHEMICAL CO PRECIPITATION

Abstract

The microwave electromagnetic properties of ferromagnetic-paramagnetic and ferromagnetic-diamagnetic composites can be changed by varying the concentration of diamagnetic (paramagnetic) and ferromagnetic

components. To implement the task of introducing such composites into production, research is required to find effective and simple synthesis technologies that make it possible to vary the content of components with different magnetic characteristics. This work demonstrates a simple method for the synthesis of ferromagnetic ((NiZn)Fe_2O_4)-diamagnetic (ZnO) composites by modified chemical deposition followed by annealing. Also, a comprehensive study of the structural and electromagnetic characteristics of experimental samples was carried out. Using the powder X-ray diffraction method, it was revealed that the phase composition of the final samples is represented exclusively by diamagnetic and ferromagnetic phases. Using scanning electron microscopy, it was found that after thermal annealing the powders have submicron sizes with an average size of 100–137 nm. Using vibration magnetometry, magnetic hysteresis loops were measured, the analysis of which showed that an increase in the concentration of the diamagnetic phase leads to an increase in the coercive force of the composites. The measured microwave spectra of complex magnetic permeability show that by changing the ratio between the ferromagnetic and paramagnetic phases, it is possible to realize a frequency shift of natural ferromagnetic resonance. Also, through the calculation of the reflection coefficient on a metal plate, it is shown that the resulting composites can be used as the basis for new radio-absorbing materials. In addition, the synthesized powders can also be used to create microwave devices and microwave antennas.

Key words: coprecipitation, ferromagnetics, permeability, dielectric constant, submicron powders.

[1]*Шакирзянов Р.И.,
ф.-м.ғ.к., PhD, ORCID ID: 0000-0001-9908-3034,
*e-mail: shakirzyanov_ri@enu.kz
[2]Труханов А.В.,
ф.-м.ғ.д., доцент, ORCID ID: 0000-0003-3430-9578,
e-mail: truhanov86@mail.ru
[1,3]Шлимас Д.И.,
PhD, ORCID ID: 0000-0003-2454-7177, e-mail: shlimas@mail.ru
[2]Зубарь Т.И.,
т.ғ.к., аға ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0002-2225-9641,
e-mail: fix.tatyana@gmail.com
[1,3]Кадыржанов К.К.,
ф.-м.ғ.д., профессор, ORCID ID: 0009-0001-5462-0630,
e-mail: kayrat.kadyrzhanov@mail.ru

[1]Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, 010000, Астана қ., Қазақстан
[2]Беларусь Ұлттық ғылым академиясының материалтану жөніндегі
ғылыми-өндірістік орталығы, 220004, Минск қ., Беларусь
[3]Қазақстан Республикасы Энергетика министрлігінің «Ядролық физика институты»,
050032, Алматы қ., Қазақстан

МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ХИМИЯЛЫҚ ТҰНДЫРУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН ФЕРРОМАГНИТТІК-ДИАМАГНИТТІ КОМПОЗИТТЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТТІК СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа

Композиттердің ферромагнетик-парамагнетик, ферромагнетик-диамагнетик типтерінің АЖЖ электромагниттік сипаттамаларын диамагнетикалық (парамагнетикалық) және ферромагнетикалық құрамдастардың концентрациясын түрлендіру арқылы өзгертуге болады. Өндірісте осындай композиттерді енгізу үшін әртүрлі магниттік сипаттамаға ие компоненттердің құрамын өзгертуге мүмкіндік беретін тиімді және қарапайым синтез технологияларын іздестіру бойынша зерттеулер жүргізу қажет. Бұл жұмыста модификацияланған химиялық тұндыру әдісімен ферромагнетик ((NiZn)Fe2O4)-диамагнетик (ZnO) композиттерін алудың қарапайым әдісі ұсынылған. Сонымен қатар эксперименттік үлгілердің құрылымдық және электромагниттік сипаттамаларының кешенді зерттеуі жүргізілді. Рентгендік дифракция әдісімен соңғы үлгілердің фазалық құрамы тек диамагнетикалық және ферромагнетикалық фазалардан тұратыны анықталды. Сканерлеуші

электрондық микроскопия әдісімен термиялық өңдеуден (күйдіруден) кейін ұнтақтардың орташа мөлшері 100–137 нм болатын субмикронды өлшемдерге ие екендігі анықталды. Вибрациялық магнитометрия әдісімен магниттік гистерезис ілмектері өлшенді, олардың талдауы диамагнетикалық фазаның концентрациясының ұлғаюы композиттердің коэрцитивтік күшінің мәнін арттыратыны анықталды. Өлшенген микротолқынды спектрлер күрделі магниттік өтімділік ферромагниттік және парамагниттік фазалар арасындағы қатынасты өзгерту арқылы табиғи ферромагниттік резонанс жиілігінің ауысуын жүзеге асыруға болатынын көрсетеді. Сондай-ақ металл пластинаға шағылысу коэффициентін есептеу арқылы алынған композиттердің жаңа радиосіңіргіш материалдар негізі ретінде пайдалануға болатыны айқындалды. Сонымен қатар синтезделген ұнтақтарды АЖЖ құрылғыларды, АЖЖ антенналарды жасау үшін де қолдануға болады.

Тірек сөздер: химиялық тұндыру, ферромагнетик, магниттік өткізгіштік, диэлектрлік өтімділік, субмикрон ұнтақтары

Дата поступления статьи в редакцию: 03.04.2024