

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.622, 546.052

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10646>

Процессы синтеза дисперсных порошков CoZn ферритов для микроволнового поглощения

Д. В. Ивашенко^{1✉}, Д. А. Урбанович¹, И. Ю. Полын¹, М. В. Бушинский², А. В. Труханов²,
В. В. Паньков¹

¹Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, Минск 220030, Республика Беларусь

²Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук
Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, Минск 220072, Республика Беларусь

Аннотация

Важной задачей химического материаловедения является получение материалов с заданными параметрами и обоснованное предсказание их свойств. Современной актуальной задачей является разработка перспективных поглощающих покрытий на основе дисперсных магнитных материалов. С целью более эффективного использования дисперсных порошков кобальт цинкового феррита для наполнителей поглощения микроволнового излучения исследовано изменение их магнитных свойств и морфологии в зависимости от условий синтеза золь-гель методом.

В настоящем исследовании были синтезированы порошки ферритов состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с различной степенью дисперсности золь-гель методом. Образцы характеризовались рентгеновской дифрактометрией, микроструктура и морфология наночастиц была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии определяли соотношение концентрации атомов металлов в порошках ферритов и особенности их распределения на поверхности частиц. Посредством магнитометрии проводилось исследование удельной намагниченности насыщения и коэрцитивной силы.

Показано, что основным фактором, влияющим на не очень высокие значения намагниченности насыщения наночастиц феррита кобальта, является образование «магнитомёртвого» слоя на их поверхности, возникающего за счёт ряда факторов: неколлинеарной ориентацией спинов, разупорядоченности катионов, дефектности, аморфного состояния, отличия состава из-за незавершенности процессов взаимной диффузии катионов и процессов образования шпинельной структуры, протекающих в ходе синтеза.

Найдены пути уменьшения доли поверхностного магнитонеактивного слоя за счёт управления параметрами золь-гель синтеза с целью поиска эффективных методов получения порошков ферритов с повышенной намагниченностью, степенью кристалличности, с промежуточным размером частиц, соответственно, между суперпарамагнитным и многодоменным состояниями. Такие материалы имеют перспективу применения в качестве наполнителей для покрытий, поглощающих микроволновое излучение.

Ключевые слова: феррит кобальта-цинка, микроволновое поглощение, золь-гель синтез, наночастицы

Для цитирования: Ивашенко Д. В., Урбанович Д. А., Полын И. Ю., Бушинский М. В., Труханов А. В., Паньков В. В. Процессы синтеза дисперсных порошков CoZn ферритов для микроволнового поглощения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 37–46. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10646>

For citation: Ivashenko D. V., Urbanovich D. A., Palyn I. U., Bushinsky M. V., Trukhanov A. V., Pankov V. V. Synthesising dispersed powders of CoZn ferrites for microwave absorption. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 37–46. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10646>

✉ Ивашенко Дмитрий Владимирович, e-mail: ivashenkodm@gmail.com

© Ивашенко Д. В., Урбанович Д. А., Полын И. Ю., Бушинский М. В., Труханов А. В., Паньков В. В., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Помимо многих отраслей промышленности ферриты активно используются в качестве материалов для поглощения микроволнового излучения. При этом в последнее время производители начали уделять внимание наноразмерным порошкам, которые уже применяются в биомедицинской диагностике и медицине [1, 2]. Однако нужно понимать, что использование высокодисперсных магнитных частиц в качестве, например, поглотителей электромагнитного излучения или электронных компонентов для создания магнитных полей может быть сопряжено с определенной трудностью. Она заключается в том, что в случае применения такого рода частиц значения намагниченности насыщения наноразмерных магнитных материалов зачастую оказываются ниже, чем в случае объемных образцов [3, 4]. Такое снижение намагниченности ферритов при переходе к наноразмерному состоянию объясняется нарушением магнитного порядка в приповерхностном слое их частиц. Здесь магнитные моменты магнитоактивных атомов проявляют состояние спинового стекла [5, 6]. Величина же таких поверхностных слоев с неколлинеарным расположением спинов, рассчитанная по результатам измерения зависимости удельной намагниченности насыщения от удельной площади поверхности порошков, оказывается равной 1–2 нм [7]. Существование такого слоя, который называют «магнитомертвым», и является причиной снижения намагниченности. При этом намагниченность становится меньшей, чем для объемного аналога данного материала, поскольку уже значительная доля всех составляющих наночастицу атомов находится в приповерхностном слое. Более того, распространение магнитонеактивного слоя на всю частицу по мере снижения ее размера придает ей суперпарамагнитные свойства [8]. Магнитный момент таких частиц может случайным образом менять направление под влиянием температуры, а при отсутствии внешнего магнитного поля средняя намагниченность суперпарамагнитных частиц становится равной нулю. Естественно, уменьшение намагниченности должно сказаться и на потребительских свойствах материала [9, 10]. Так, например, на сегодняшний день суперпарамагнетизм, который наблюдается в наночастицах выше температуры блокировки, это одно из основных препятствий на пути к созданию высокоплотных магнитных устройств памяти информации [11, 12].

В настоящем исследовании были синтезированы порошки ферритов состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с различной степенью дисперсности золь-гель методом. Фиксированное соотношение кобальт-цинкового феррита со структурой шпинели было взято, исходя из того, что данный состав обладает наибольшей удельной намагниченностью насыщения [13, 14]. Выбор золь-гель метода обусловлен его широкими возможностями управления микроструктурой порошков ферритов в процессе синтеза [15–18].

Целью настоящей работы является разработка управляющих параметров золь-гель синтеза для поиска эффективных методов получения порошков ферритов с повышенной намагниченностью, степенью кристалличности, с промежуточным размером частиц, соответственно между суперпарамагнитным и многодоменным состояниями, что позволит успешно применять такой материал в качестве наполнителей для покрытий, поглощающих микроволновое излучение.

2. Экспериментальная часть

Для получения кобальт-цинкового феррита состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ формировали золь, образованный перемешиванием раствора лимонной кислоты и раствора нитратов металлов. Квалификация всех исходных реагентов - чистые для анализа. Раствор нитратов металлов получали растворением в дистиллированной воде нитрата кобальта шестиводного $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нитрата цинка шестиводного $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нитрата железа (III) девятиводного $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в стехиометрическом соотношении ионов металлов $\text{Co}:\text{Zn}:\text{Fe} = 0.65:0.35:2.0$ с суммарной концентрацией $C(\text{Me}) = 0.3$ моль/дм³. Водный раствор лимонной кислоты с концентрацией $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0.9$ моль/дм³ получали растворением в дистиллированной воде лимонной кислоты моногидрата $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Формирование золя – коллоидного раствора происходило добавлением раствора лимонной кислоты в раствор нитратов металлов при интенсивном перемешивании в течение 4 ч. Добавлением 25%-го раствора аммиака получали нейтральную смесь pH = 7. Нагреванием при 90 °С на плитке золь переводили в гель, который образуется за счёт значительно увеличения объемной концентрации дисперсной фазы. Последующая термическая обработка (при 90 °С) заканчивалась получением стеклообразного геля, который нагревался при 450 °С в течение 5 часов для удаления следов углерода. Синтезированный порошок промывали дистил-

лированной водой и сушили на воздухе. На последнем этапе проводили термообработку порошка путём нагревания до температур: 500, 700, 900, 1150 °С в течении 2 часов.

Образцы характеризовались несколькими физико-химическими методами.

Рентгеновские дифрактограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием CoK_α -излучения ($\lambda = 0.178896$ нм) и Ni-монохроматора. Сканирование вели в интервале углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$.

Микроструктура и морфология наночастиц была изучена методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа LEO 1455 VP. Для этого суспензию порошков в виде тонкого слоя наносили на ситалловые пластины. Одновременно методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) определяли соотношение концентрации атомов металлов в порошках ферритов и особенности их распределения на поверхности частиц.

Исследование таких магнитных характеристик, как удельная намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, проводили с помощью Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd.

По уширению дифракционных отражений методом Шеррера были вычислены размеры ОКР, позволяющие оценить размер кристаллитов полученного феррита.

Для расчёта по методу Шеррера пользуются следующим выражением:

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} \Rightarrow \cos\theta = \frac{K\lambda}{D \beta}, \quad (1)$$

где β – ширина рефлекса на полувысоте, рад; D – размер ОКР, нм; K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; θ – угол дифракции, рад.

Коэффициент K в зависимости от формы частиц может принимать различные значения. Для сферических частиц K обычно принимают равным 0.9, а для кристаллитов кубической формы постоянная Шеррера может быть рассчитана для каждого рефлекса по следующей формуле:

$$K = \frac{6|h|^3}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} (6h^2 - 2|hk| + |kl| - 2|hl|)}, \quad (2)$$

где h, k, l – индексы Миллера.

Параметр решетки a для кубической ячейки определяется с использованием соотношения:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3)$$

где d – межплоскостное расстояние.

Кратчайшее расстояние между магнитными ионами в тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) узлах решетки с учетом постоянной решетки, именуемое как длина прыжка, рассчитывали с помощью следующих соотношений [19]:

$$L_A = \frac{a\sqrt{3}}{4}, \quad (4)$$

$$L_B = \frac{a\sqrt{2}}{4}. \quad (5)$$

Теоретическую рентгенографическую плотность можно оценить по рентгенограммам с использованием соотношения [19] с учетом того, что в структуре шпинели каждая элементарная ячейка состоит из восьми формульных единиц,

$$N = \sum \frac{8M}{N_A \cdot a^3}, \quad (6)$$

где M – молекулярная масса феррита, N_A – постоянная Авагадро, a^3 – объем элементарной кубической ячейки.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, отожженных при различных температурах. Установлено, что для золь-гель метода фаза со структурой шпинели образуется сразу после синтеза без дополнительной термообработки. Установлено, что полноценные железо-цитратные комплексы образуются при большем соотношении лимонной кислоты (2:1), а состав комплексов будет сильно зависеть от pH раствора. Лимонная кислота в этом случае используется в качестве хелатирующего агента.

Дифракционные пики фазы кубической шпинели индексируются как кристаллические плоскости: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) и (440), что соответствует гранецентрированной кубической кристаллической структуре (JCPDS 22-1086) с пространственной группой $Fd-3m$. Интенсивные острые рефлексы отожженного при 900 °С образца показывают, что наночастицы $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ уже хорошо закристаллизованы при данной температуре. Средний размер кристаллитов полученных дисперсных порошков, рассчитанный по уравнению Шеррера, приведен в табл. 1. Установлено, что с увеличением температуры термообработки растет степень совер-

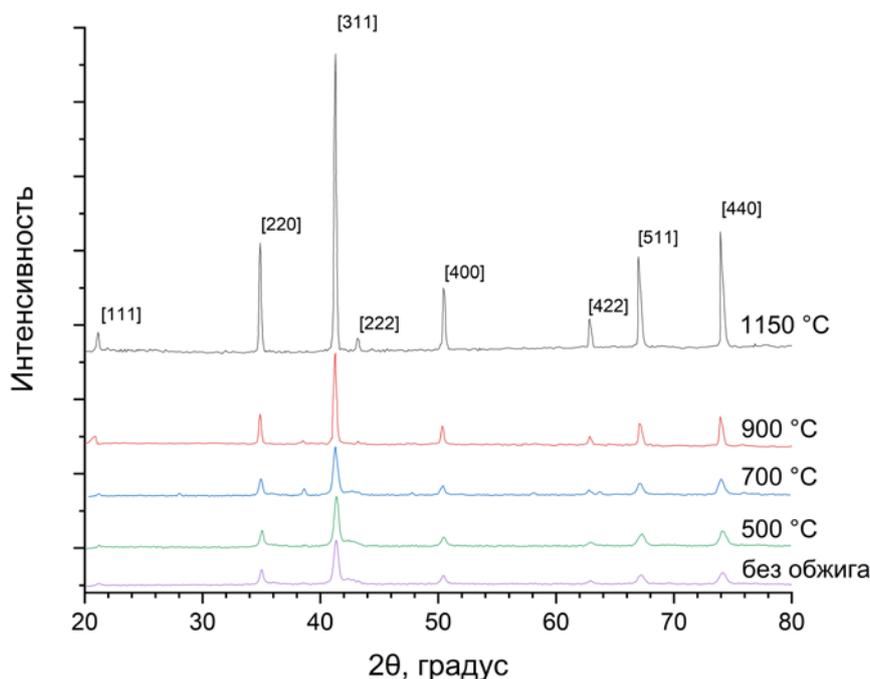


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы полученных порошков

Таблица 1. Результаты расчетов размеров кристаллитов и наблюдаемый размер

Температура обжига, °C	Размер кристаллитов по среднему пику, нм	Размер кристаллитов по рефлексу (311), нм	Размер частиц (СЭМ), нм
0	20.8	20.6	–
500	20.6	21.0	40
700	23.5	21.3	80
900	63.8	59.4	150
1150	77.0	89.1	900

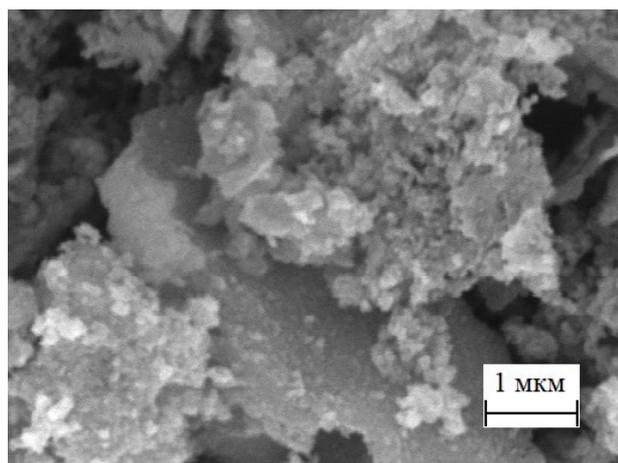
шенства структуры, кристалличность продукта, а также размер частиц. В этом случае имеет место не только рост интенсивности характерных рентгеновских рефлексов шпинели, но и снижается их уширение для температурного диапазона термообработки 200–500 °C. Это также свидетельствует об увеличении размеров кристаллитов, уменьшении степени их дефектности, снижении неоднородностей состава, увеличении степени кристалличности. Например, средний размер кристаллитов для CoZn феррита полученного золь-гель методом изменяется от 20 до 77 нм в случае их термообработки при 500 и 1150 °C. В ряде исследований такой рост кристаллитов с повышением интенсивности термообработки связывают с проявлением так называемого эффекта

созревания Оствальда [20, 21]. Анализ рентгенограмм показал, что по мере снижения температуры обжига после синтеза увеличивается фон спектра, его базовая линия поднимается, что означает уход от полной кристаллизации частиц и указывает на увеличение доли аморфной фазы рядом с кристаллическим материалом. Конечно, данный эффект будет отрицательно влиять на такие магнитные свойства образцов, как, например, удельная намагниченность насыщения [22]. Установлено, что постоянные решетки данных образцов варьируются от 8.401 до 8.420 Å. Их расчет был сделан для кубической фазы шпинели. Полученные значения длины прыжка и длины связи для тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) узлов решетки исследованных образцов сведены в табл. 2. Следует отметить наблюдаемую тенденцию к уменьшению рентгенографической плотности для полученной серии образцов. Это можно объяснить протекающими процессами перераспределения катионов в подрешетках и изменением степени кристалличности.

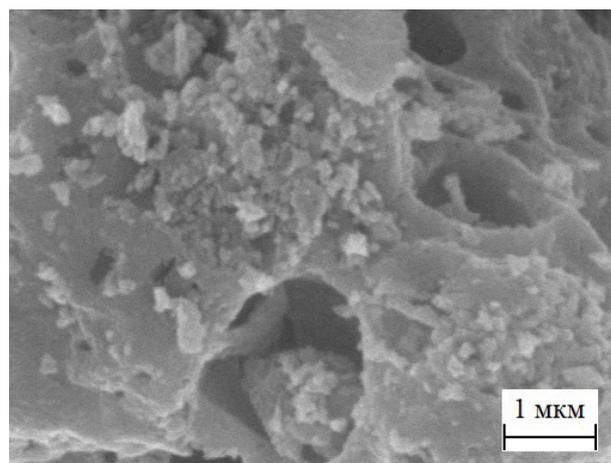
На рис. 2 представлены СЭМ-изображения порошков, прошедших термообработку при различных температурах. Особенности микроструктуры изображений показывают, что порошки при низких температурах отжига состоят из дисперсных агрегированных и агломерированных частиц примерно сферической формы. По мере того как температура отжига увеличивается, мы

Таблица 2. Результаты расчетов параметров кристаллической решетки

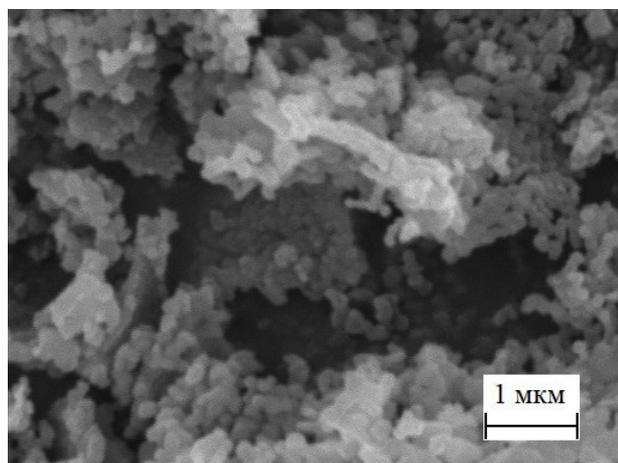
Температура обжига, °С	Постоянная решетки a , Å	Длина прыжка в тетраэдрических узлах решетки, Å	Длина прыжка в октаэдрических узлах решетки, Å	Рентгенографическая плотность, г/см ³
0	8.401	3.64	2.97	5.30
500	8.401	3.64	2.97	5.30
700	8.412	3.64	2.97	5.29
900	8.416	3.64	2.98	5.28
1150	8.420	3.65	2.98	5.27



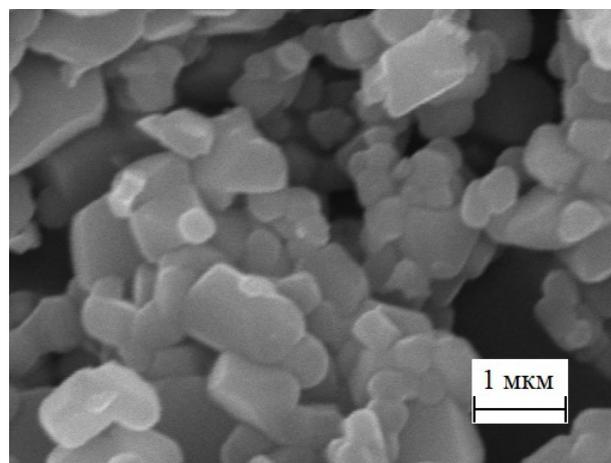
а



б



в



г

Рис. 2. СЭМ-изображения порошков CoZn феррита обожженных при 500 °С (а), 700 °С (б), 900 °С (в), 1150 °С (г)

наблюдаем постепенный переход от мелких частиц до образования крупных уже чуть ограниченных и агломерированных частиц. Такая агломерация частиц может быть вызвана их магнитодипольным взаимодействием, уменьшающимся с увеличением температуры обжига по мере увеличения размеров частиц. После обжига порошков при 900 °С на их фото отчетливо видно увеличение размера частиц с образованием эл-

липсоидной формой. Повышение температуры термообработки до 1150 °С приводит к резкому увеличению размеров частиц до 1 мкм. При этом наблюдается начало кристаллизации образцов с тетраэдрической огранкой. Предположительно, такой рост частиц происходит по механизму созревания Оствальда. [20, 21].

Так как кристаллиты имеют средний размер около 30 нм, то частицы, обожжённые при вы-

соких температурах, включают в себя несколько отдельных кристаллитов. Число кристаллитов на одну частицу уменьшается при низких температурах обжига, доходя до единицы. Образцы, отожженные при более низких температурах, имеют морфологию неправильной формы и агломерированы.

Для определения соотношения ионов металлов синтезированного CoZn феррита был проведен анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на образце, обожженном при 700 °С. Установлено, что количество железа, кобальта, цинка и кислорода соответствует формуле $\text{Co}_{0.64}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{2.01}\text{O}_4$, что отвечает целевому составу.

Для определения магнитных свойств порошков были изучены полевые зависимости удельной намагниченности в магнитном поле $H = \pm 4$ Тл. Кривые намагничивания, представленные на рис. 3, указывают на существование магнитного порядка в рассматриваемых образцах. По изменению удельной намагниченности частиц Co-Zn феррита от напряженности внешнего магнитного поля можно заметить, что кривые намагниченности для температур обжига 900 и 1150 °С доходят до области насыщения для значений напряженности магнитного поля больше 3 Тл. Это может означать, что тип магнитного порядка в данном случае близок к ферримагнитному. Установлено, что наклон полученных кривых и намагниченность насыщения

существенно увеличиваются по мере роста температуры обжига, что можно интерпретировать как свидетельство существенного снижения величины магнитонеактивного слоя на поверхности наночастиц. Кроме явления, связанного с неколлинеарной ориентацией спинов, этот слой может иметь состав, отличающийся от ядра частицы из-за незавершенности процессов взаимной диффузии катионов в ходе синтеза шпинели. Можно предполагать, как вариант, существование в данном слое и разупорядоченности катионов, а также дефектность. Также нельзя забывать о возможной незавершенности процессов образования шпинельной структуры. На это указывают широкие рефлексы шпинельной фазы на рентгеновских дифрактограммах, свидетельствующие о существовании разных составов материала с различными для них значениями постоянной решеток. Вполне возможно и существование аморфного материала на определенных стадиях синтеза в данном поверхностном слое.

Несмотря на то, что, как было установлено для золь-гель метода синтеза, с увеличением температуры обжига удельная намагниченность CoZn ферритов растет, все же она не достигает значений, характерных для массивных образцов, и тем более для монокристаллов ($\sim 98 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) для $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [23]. Это явление также объясняется существованием магнитонеактивного поверхностного слоя на наночастицах, ибо снижение его доли с ростом температуры обжига и

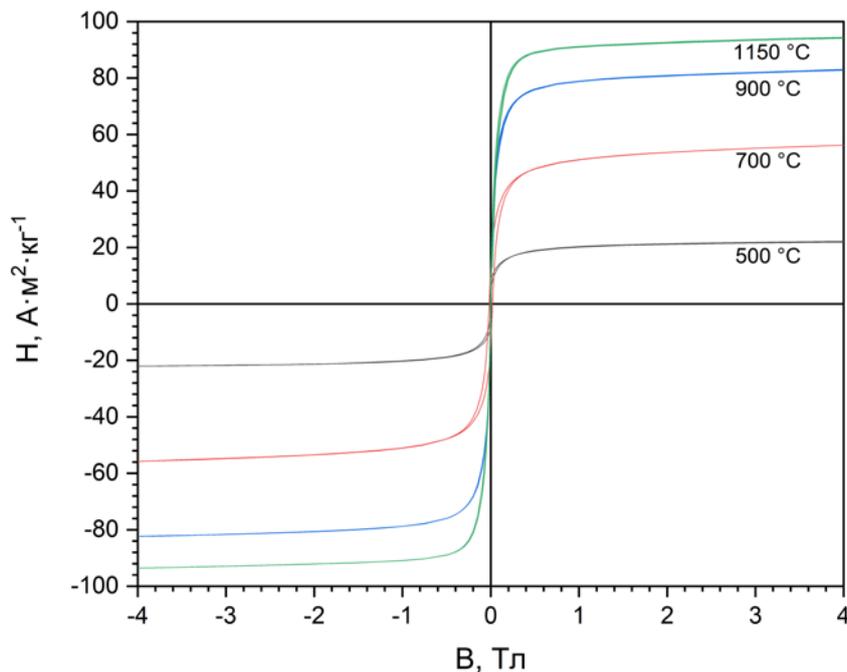


Рис. 3. Кривые намагничивания для обожженных порошков CoZn феррита

уменьшением площади поверхности нанопорошков при термообработке существенно увеличивает величину намагниченности насыщенного высокодисперсного материала.

Как было показано, снижении размера наночастиц до единиц нанометров приводит к переходу их в суперпарамагнитное состояние за счет расширения магнитомертвого слоя на всю частицу. Такой критический размер наночастиц при переходе в суперпарамагнитное состояние для феррита кобальта по литературным источникам находится в диапазоне менее 10 нм [24]. При этом существует еще и критический размер, ниже которого частицы становятся однодоменными. Если ферромагнитная частица обладает доменной структурой, то есть является многодоменной, процесс её перемагничивания происходит в основном посредством смещения доменных границ. В этом случае значения коэрцитивности невелики и увеличиваются при уменьшении размера частиц. Коэрцитивная сила будет максимальной, когда частицы становятся однодоменными. Увеличение H_C при переходе к однодоменности связано с изменением механизма перемагничивания – переходом от смещения доменных границ к когерентному вращению магнитного момента частицы [25]. В нашем случае коэрцитивная сила для порошков, обожженных при 900 °С, составляла 2.228 кА·м⁻¹, а для 1150 °С – 3.167 кА·м⁻¹.

После перехода от многодоменного состояния к однодоменному в ходе дальнейшего уменьшения размера наночастиц начинает проявляться явление суперпарамагнетизма. Так, для феррита кобальта этот критический размер перехода частиц к однодоменности соответствует величине чуть меньше 50 нм [26]. Таким образом, при снижении диаметра частиц в диапазоне от 50 до 10 нм доля суперпарамагнетизма для нанопорошков феррита кобальта увеличивается. Имеет место так называемый процесс их блокировки [27]. Основной причиной, почему энергетически более выгодным становится однодоменное состояние, является тот факт, что при уменьшении размеров частиц доля поверхностной энергии на границах доменов возрастает, и она становится большей, чем объемная энергия образца. [25]. При дальнейшем уменьшении размера частиц, которые находятся в однодоменном состоянии, H_C уменьшается. Это объясняется влиянием тепловых флуктуаций на величину магнитной анизотропии, которая в свою очередь связана с коэрцитивной силой. Явление суперпарамагнетизма

возникает в поверхностном слое наночастицы, когда энергетический барьер магнитной анизотропии в этом месте преодолевается за счет термоактивации, что приводит к флуктуациям намагниченности в поверхностном слое [28]. В суперпарамагнитном состоянии остаточная намагниченность M_r и H_C равны нулю [29].

Для случая кобальт-цинкового феррита, полученного золь-гель методом, нами показано, что последовавшие за синтезом термообработка изменяет размер кристаллитов от 20 до 77 нм. При этом размер частиц изменяется от 40 до 950 нм. Учитывая, что критический порог однодоменности составляет 50 нм, анализируемые частицы кобальт-цинкового феррита с размерами ниже 50 нм будут обладать некоторой долей суперпарамагнетизма. Установлено, что это относится к температурам обжига ниже 700 °С.

Как ранее отмечалось, наиболее высокие значения коэрцитивной силы соответствуют границе перехода от многодоменности к однодоменным частицам, и далее, с уменьшением размеров, в области появления супермагнетизма или зоне блокировки коэрцитивная сила снижается, обращаясь в ноль для полностью суперпарамагнитных частиц. То есть в последнем случае теряется гистерезис. Так оказалось, что для температур обжига 500 и 700 °С величина коэрцитивной силы наших порошков была 2.992 кА·м⁻¹ и 15.199 кА·м⁻¹ соответственно.

Для низких температур обжига и небольших размеров кристаллитов можно свидетельствовать о существенном суперпарамагнитном поведении таких образцов при комнатной температуре, на что указывает наличие аномально большого значения коэрцитивной силы для порошка, обожженного при 700 °С (табл. 3). Это можно объяснить тем, что полученные материалы находятся на границе между мульти- и однодоменным состоянием, в котором коэрцитивная сила достигает максимальных значений. Для высоких температур обжига, где размер частиц

Таблица 3. Магнитные свойства полученных порошков

Температура обжига, °С	Намагниченность насыщения, А·м ² ·кг ⁻¹	Коэрцитивная сила, кА·м ⁻¹
500	21.8	2.992
700	56.1	15.199
900	83.0	2.228
1150	94.1	3.167

больше, на кривых гистерезиса наблюдается заметная коэрцитивность, что указывает на присутствие лишь незначительной доли суперпарамагнетизма. В этом случае в суперпарамагнитное состояние переходит незначительная доля частиц с размерами ниже критического, что будет иметь важное значение для получения материалов чувствительных к микроволновому излучению.

Для полученных порошков Co-Zn феррита удельная намагниченность в поле 4 Тл для температур обжига 900 и 1150 °С была выше $80 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$. Размер частиц составлял 150 и 950 нм соответственного. Иная ситуация наблюдалась, когда размер частиц порошков был существенно меньшим, и, следовательно, они обладали большим отношением поверхности к объему. В таком случае ряд эффектов, например, разорванные связи между атомами на поверхности, создающие разупорядоченность в ориентации спинов, снижают координацию поверхностных атомов и приводят, за счет увеличения поверхностной анизотропии, к уменьшению намагниченности. Так, было показано, что для частиц Co-Zn феррита со средним размером 40 нм удельная намагниченность насыщения составляет $21.8 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, а для частиц того же состава с размером 80 нм удельная намагниченность насыщения составила $56.1 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$.

4. Заключение

Таким образом, было установлено, что именно для высокодисперсных частиц, у которых на поверхности изменяется магнитный порядок и кристаллическая структура, образуется магнитонеактивный слой. Этот слой может занимать даже до 50 % их объема. [30]. Конечно, рассмотренные явления должны отрицательно сказаться на величину намагниченности наночастиц. Учитывая описанные обстоятельства, при разработке дисперсных частиц, которые могли бы являться объектами для создания наполнителей в устройствах взаимодействия с микроволновым излучением, можно рекомендовать соблюдать баланс в достижении высоких магнитных характеристик и сохранении приемлемой дисперсности частиц. Если исходить с позиций золь-гель синтеза, то полученные нами зависимости магнитных свойств и степени дисперсности от температур термообработки синтезированных порошков позволяют выбрать такие подходящие условия. На основании этой зависимости был предложен материал для поглощения ми-

кроволнового излучения на основе дисперсного порошка CoZn феррита, прошедшего термообработку при 900 °С после золь-гель синтеза.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Houbi A., Aldashevich Z. A., Atassi Y., Telmanova Z. B., Saule M., Kubanych K. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021;529: 167839. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167839>
2. Yin P., Zhang L., Feng X., Wang J., Dai J., Tang Y. Recent progress in ferrite microwave absorbing composites. *Integrated Ferroelectrics*. 2020;211(1): 82–101. <https://doi.org/10.1080/10584587.2020.1803677>
3. Kodama R. H., Berkowitz A. E., McNiff Jr E. J., Foner S. Surface spin disorder in ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 1997;81(8): 5552–5557. <https://doi.org/10.1063/1.364659>
4. Thakur P., Taneja S., Chahar D., Ravelo B., Thakur A. Recent advances on synthesis, characterization and high frequency applications of Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021;530: 167925. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167925>
5. Martinez B., Obradors X., Balcells L., Rouanet A., Monty C.. Low temperature surface spin-glass transition in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Physical Review Letters*. 1998;80(1): 181. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.181>
6. Leite E. S., Coaquira J. A., Viali W. R., Sartorato P. P., De Almeida R. L., Morais P. C., Malik S. K. Spin-glass-like characteristics of extremely small $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010;200(7): 072060. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/7/072060>
7. El-Sayed H. M., Ali I. A., Azzam A., Sattar A. A. Influence of the magnetic dead layer thickness of Mg-Zn ferrites nanoparticle on their magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;424: 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.049>
8. Khah F. M., Arab A., Kiani E. The effect of thickness of the dead layer on the magnetization of $\text{Ni}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanopowders and determination of optimal permeability. *Journal of Supercon-*

- ductivity and Novel Magnetism*. 2021;34: 2699–708. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05976-x>
9. Singh J. P., Dixit G., Srivastava R. C., Agrawal H. M., Reddy V. R., Gupta A. Observation of bulk like magnetic ordering below the blocking temperature in nanosized zinc ferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2012;324(16): 2553–2559. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.03.045>
10. Meidanchi A., Ansari H. Copper spinel ferrite superparamagnetic nanoparticles as a novel radiotherapy enhancer effect in cancer treatment. *Journal of Cluster Science*. 2021;32: 657–663. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01832-5>
11. Sharma R., Thakur P., Sharma P., Sharma V. Ferrimagnetic Ni²⁺ doped Mg-Zn spinel ferrite nanoparticles for high density information storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;704: 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.021>
12. Harasawa T., Suzuki R., Shimizu O., Olcer S., Eleftheriou E. Barium-ferrite particulate media for high-recording-density tape storage systems. *IEEE transactions on magnetics*. 2010;46(6): 1894–1897. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2010.2042286>
13. Nasrin S., Hoque S. M., Chowdhury F. U., Hossein M. M. Influence of Zn substitution on the structural and magnetic properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nano-ferrites. *IOSR Journal of Applied Physics*. 2014;6(2): 58–65. <https://doi.org/10.9790/4861-06235865>
14. Vinosha P. A., Manikandan A., Ceicilia A. S., Dinesh A., Nirmala G. F., Preetha A. C., Slimani Y., Almessiere M. A., Baykal A., Xavier B. Review on recent advances of zinc substituted cobalt ferrite nanoparticles: Synthesis characterization and diverse applications. *Ceramics International*. 2021;47(8): 10512–10535. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.289>
15. Kaur P., Chawla S. K., Meena S. S., Yusuf S. M., Pubby K., Narang S. B. Modulation of physico-chemical, magnetic, microwave and electromagnetic properties of nanocrystalline strontium hexaferrite by Co-Zr doping synthesized using citrate precursor sol-gel method. *Ceramics International*. 2017;43(1): 590–598. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.199>
16. Sajjia M., Oubaha M., Hasanuzzaman M., Olabi A. G. Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process. *Ceramics International*. 2014;40(1): 1147–1154. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.116>
17. Sutka A., Mezinskas G. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*. 2012;6(2): 128–141. <https://doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3>
18. Ashour A. H., El-Batal A. I., Maksoud M. A., El-Sayyad G. S., Labib S. H., Abdeltwab E., El-Okr M. M. Antimicrobial activity of metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel technique. *Particuology*. 2018;40: 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.12.001>
19. Karimi Z., Mohammadifar Y., Shokrollahi H., Asl S. K., Yousefi G., Karimi L. Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014;361: 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.016>
20. Shahbahrami B., Rabiee S. M., Shidpour R., Salimi-Kenari H. Influence of calcination parameters on the microstructure, magnetic and hyperthermia properties of Zn-Co ferrite nanoparticles. *Journal of Electroceramics*. 2022;48: 157–168. <https://doi.org/10.1007/s10832-022-00281-y>
21. Sakurai S., Nishino H, Futaba DN, Yasuda S, Yamada T, Maigne A, Matsuo Y, Nakamura E, Yumura M., Hata K. Role of subsurface diffusion and Ostwald ripening in catalyst formation for single-walled carbon nanotube forest growth. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(4): 2148–2153. <https://doi.org/10.1021/ja208706c>
22. Rafeeq S. N., Ismail M. M., Sulaiman J. M. Magnetic and dielectric properties of CoFe₂O₄ and Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ nanoparticles synthesized using sol-gel method. *Journal of Magnetism*. 2017;22(3): 406–413. <https://doi.org/10.4283/JMAG.2017.22.3.406>
23. Таблицы физических величин / под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат; 1976. 1006 с.
24. Karaagac O., Yildiz B. B., Köçkar H. The influence of synthesis parameters on one-step synthesized superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles with high saturation magnetization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;473: 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.10.063>
25. Фролов Г. И., Бачина О. И., Завьялова М. М., Равочкин С. И. Магнитные свойства наночастиц 3d-металлов. Журнал технической физики. 2008;78(8): 101–106. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20323558>
26. Chinnasamy C. N., Jeyadevan B., Shinoda K., Tohji K., Djayaprawira D. J., Takahashi M., Josephus R. J., Narayanasamy A. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe₂O₄ nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2003;83(14): 2862–2864. <https://doi.org/10.1063/1.1616655>
27. Rao K. S., Nayakulu S. R., Varma M. C., Choudary G. S., Rao K. H. Controlled phase evolution and the occurrence of single domain CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by PVA assisted sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;451: 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.069>
28. Khader S. A., Sankarappa T. Dielectric, magnetic and ferroelectric studies in (x)Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ + (1-x)BaTiO₃ magnetoelectric nano-composites. *Ma-*

terials Today: Proceedings. 2016;3(6): 2358–2365. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.148>

29. Saffari F., Kameli P., Rahimi M., Ahmadvand H., Salamati H. Effects of Co-substitution on the structural and magnetic properties of $\text{NiCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. *Ceramics International*. 2015;41(6): 7352–7358. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.038>

30. Negi D. S., Sharona H., Bhat U., Palchoudhury S., Gupta A., Datta R. Surface spin canting in Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 nanoparticles probed by high-resolution electron energy loss spectroscopy. *Physical Review B*. 2017;95(17): 174444. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.174444>

Информация об авторах

Ивашенко Дмитрий Владимирович, м. х. н., Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-9149-7213>
ivashenkodm@gmail.com

Урбанович Диана Александровна, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-5452-0277>
urbanovichd00@gmail.com

Полын Илья Юрьевич, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-1542-8427>
iliapolyn@gmail.com

Бушинский Максим Владиславович, к. ф.-м. н., заведующий лабораторией неметаллических ферромагнетиков Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» (Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-7234-6866>
bushinsky@physics.by

Труханов Алексей Валентинович, д. ф.-м. н., заместитель Генерального директора по научной и инновационной работе Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0002-4387-8214>
truhanov86@mail.ru

Паньков Владимир Васильевич, д. х. н., профессор кафедры физической химии Белорусского государственного университета (Минск, Республика Беларусь).

<https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>
pankov@bsu.by

Поступила в редакцию 11.10.2022; одобрена после рецензирования 08.11.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.