

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 2. С. 110—121.
DOI: 10.17073/1609-3577-2023-2-110-121

УДК 620.22–022.532

Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокомпозитов FeCoCu/C

© 2023 г. Д. Г. Муратов^{1,2,✉}, Л. В. Кожитов², И. В. Запороцкова³,
А. В. Попкова⁴, В. А. Тарала⁵, Е. Ю. Коровин⁶, А. В. Зорин²

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Российская Федерация*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

³ *Волгоградский государственный университет,
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация*

⁴ *АО «НИИ НПО «ЛУЧ»,
ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация*

⁵ *Северо–Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Российская Федерация*

⁶ *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: muratov@ips.ac.ru

Аннотация. Синтезированы тройные наночастицы FeCoCu, распределенные и стабилизированные в углеродной матрице металлоуглеродных нанокомпозитов FeCoCu/C. Синтез нанокомпозитов осуществлен методом контролируемого ИК–пиролиза прекурсоров типа «полимер — ацетилацетонат железа — ацетаты кобальта и меди», полученных совместным растворением компонентов с последующим удалением растворителя. Исследовано влияние температуры синтеза на структуру, состав и электромагнитные свойства нанокомпозитов. Методом рентгенофлуоресцентного анализа показано, что образование тройных наночастиц FeCoCu происходит за счет взаимодействия Fe₃C с наночастицами твердого раствора CoCu. С повышением температуры синтеза увеличивается размер наночастиц металлов, что обусловлено процессами их агломерации и коалесценции при перестройке матрицы. Также в зависимости от температуры синтеза и соотношения металлов могут образовываться наночастицы тройного сплава

© 2023 National University of Science and Technology “MISIS”.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

с различным составом. Методом рамановской спектроскопии показано, что с повышением температуры синтеза степень кристалличности углеродной матрицы нанокомпозитов возрастает. Исследованы частотные зависимости относительной комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости нанокомпозитов в диапазоне 3—13 ГГц. Показано, что изменение соотношения металлов приводит к значительному увеличению как диэлектрических, так и магнитных потерь. Первые связаны с формированием сложной наноструктуры углеродной матрицы нанокомпозита, а вторые обусловлены увеличением размера наночастиц и сдвигом частоты естественного ферромагнитного резонанса в низкочастотную область. Расчеты потерь на отражение проведены по стандартной методике на основе экспериментальных данных частотных зависимостей комплексной магнитной и диэлектрической проницаемости. Показано, что регулирование частотного диапазона и значения поглощения электромагнитных волн (от –20 до –52 дБ) может осуществляться путем изменения соотношения металлов в прекурсоре. Полученные нанокомпозиты обеспечивают более высокие результаты по сравнению с нанокомпозитами FeCo/C, полученными при аналогичных условиях.

Ключевые слова: металлоуглеродные нанокомпозиты, комплексная диэлектрическая и магнитная проницаемость, наночастицы FeCoCu, Раман-спектроскопия, потери на отражение, тангенс потерь

Для цитирования: Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Попкова А.В., Тарала В.А., Коровин Е.Ю., Зорин А.В. Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокомпозитов FeCoCu/C. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(2): 110—121. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-110-121>

Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoCu/C nanocomposites

D. G. Muratov^{1,2,✉}, L. V. Kozhitov², I. V. Zaporotskova³, A. V. Popkova⁴,
V. A. Tarala⁵, E. Yu. Korovin⁶, A. V. Zorin²

¹ *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences,
29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation*

² *National University of Science and Technology “MISIS”,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

³ *Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation*

⁴ *JSC “Research Institute NPO “LUCH”,
24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation*

⁵ *North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation*

⁶ *Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russian Federation*

✉ Corresponding author: muratov@ips.ac.ru

Abstract. FeCoCu ternary nanoparticles distributed and stabilized in the carbon matrix of FeCoCu/C metal–carbon nanocomposites have been synthesized using controlled IR pyrolysis of precursors consisting of the “polymer / iron acetylacetonate / cobalt and copper acetates” type system obtained by joint dissolution of components followed by solvent removal. The effect of the synthesis temperature on the structure, composition and electromagnetic properties of the nanocomposites has been studied. By XRD was shown that the formation of the FeCoCu ternary nanoparticles occurs due to the interaction of Fe₃C with the nanoparticles of the CoCu solid solution. An increase in the synthesis temperature leads to an increase in the size of the metal nanoparticles due to their agglomeration

and coalescence as a result of matrix reconstruction. Furthermore, ternary alloy nanoparticles having a variable composition may form depending on the synthesis temperature and the content ratio of the metals. Raman spectroscopy has shown that the crystallinity of the carbon matrix of the nanocomposites increases with the synthesis temperature. The frequency responses of the relative permittivity and permeability of the nanocomposites have been studied at 3–13 GHz. It has been shown that a change in the content ratio of the metals noticeably increases both the dielectric and the magnetic losses. The former loss is caused by the formation of a complex nanostructure of the nanocomposite carbon matrix while the latter one originates from an increase in the size of the nanoparticles and a shift of the natural ferromagnetic resonance frequency to the low-frequency region. The reflection loss has been calculated using a standard method from the experimental data on the frequency responses of the relative permittivity and permeability. It has been shown that the frequency range and the absorption of electromagnetic waves (from –20 to –52 dB) can be controlled by varying the content ratio of the metals in the precursor. The nanocomposites obtained as a result of the experiment deliver better results in comparison with FeCo/C nanocomposites synthesized under similar conditions.

Keywords: metal–carbon nanocomposites, relative permittivity and permeability, FeCoCu nanoparticles, Raman spectroscopy, reflection loss, loss tangent

For citation: Muratov D.G., Kozhitov L.V., Zaporotskova I.V., Popkova A.V., Tarala V.A., Korovin E.Yu., Zorin A.V. Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoCu/C nanocomposites. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(2): 110–121. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-2-110-121>

Введение

Магнитные наночастицы (материалы) играют важную роль в современных быстроразвивающихся отраслях науки и производственной сфере. Применение магнитных наночастиц перспективно в следующих областях:

- для развития устройств магнитной записи и создания феррожидкостей [1, 2];
- в медицине — для транспорта лекарств, как контрастный агент для магнитно–резонансной томографии, в гипертермии [3];
- в химии — как катализаторы различных нефтехимических процессов [4], как триметаллические катализаторы ядро–оболочка из наночастиц Cu@FeCo, обеспечивающие снижение стоимости (за счет отсутствия благородных металлов и значительного улучшения каталитической активности) [5].

Среди кандидатов для производства поглотителей электромагнитного излучения в последнее время используются магнитные наноконкомпозиты (например, магнитные наночастицы, покрытые немагнитным изолятором). По сравнению с традиционными поглотителями на основе ферритов, металлы и магнитомягкие сплавы, инкапсулированные в различные немагнитные оболочки, обладают всеми требуемыми характеристиками: большим магнитным моментом и восприимчивостью, низкой коэрцитивной силой и высоким удельным сопротивлением.

Синтез наночастиц бинарных магнитных сплавов с участием Fe, Co и Ni позволяет варьировать их магнитные свойства в широком диапазоне [6–11]. Бинарные сплавы Fe–Co обладают

уникальными физическими характеристиками: высоким значением температуры Кюри, намагниченности насыщения и магнитной проницаемости, низкой коэрцитивностью, которые превосходят аналогичные значения для монометаллических наночастиц металлов группы железа [12]. За счет высокого уровня намагниченности и низкой коэрцитивности, а также высоких показателей начальной магнитной проницаемости наночастицы многокомпонентных сплавов показывают высокую эффективность в поглотителях электромагнитных волн в СВЧ–диапазоне [13, 14].

Высокая стоимость Co делает перспективным исследование структурных и электромагнитных свойств наночастиц FeCo при замещении Co на другой металл (Ni, Al, Cu).

Согласно работам [8, 10, 11, 15], тройной сплав Fe–Ni–Co, полученный различными методами, показывает хорошие магнитомягкие свойства (высокую намагниченность насыщения и низкую коэрцитивность).

Анализ работ [8, 10, 11, 15] показал, что магнитные характеристики многокомпонентных наночастиц зависят от химического состава сплава, размера, морфологии и кристалличности наночастиц.

Авторами статьи синтезирован наноконкомпозит FeCoNi/C, практически не уступающий по поглощению электромагнитного излучения наноконкомпозиту FeCo/C [16, 17]. А исследование электрофизических свойств наноконкомпозитов FeCoAl/C показало их эффективность как наполнителя поглотителя электромагнитного излучения в СВЧ–области [18].

В работе [10] нанокристаллический $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{Co}$ ($x = 50$) тройной сплав синтезировали с различным составом методом химического восстановления,

а далее наночастицы покрывали полиэтиленгликолем—200 (**ПЭГ 200**) для защиты от окисления и адгезии наночастиц. Значения намагниченности насыщения образцов тройного сплава находились в диапазоне $41\text{—}54 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, а значения коэрцитивной силы уменьшались со 170 до 122 Э при снижении содержания Fe.

Также представляет интерес рассмотреть синтез и электромагнитные свойства нанокompозита FeCoCu/C.

В работе [5] синтезированы наночастицы Cu@FeCo, содержащие Cu (ядро) и оболочки FeCo, с помощью метода химического восстановления. Наночастицы проявляли зависящую от состава активность к каталитическому гидролизу боргидрида аммония (NH, BHs.AB). Причем наночастицы $\text{Cu}_{0,3}@\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,6}$ показали наилучшую каталитическую активность, при которой максимальная скорость генерации водорода АВ может достигать $6674,2 \text{ мл}/(\text{мин} \cdot \text{г})$ при 298 К. Повышенная каталитическая активность в значительной степени объясняется авторами работы [5] синергетическим эффектом Cu и Co в наночастицах со структурой ядро—оболочка.

В работе [19] установлена корреляция между фазовым составом и магнитными свойствами сплавов Cu—Ni—Co—Fe, синтезированных путем измельчения компонентов сплава в шаровой мельнице и последующего отжига продуктов измельчения. Высокие магнитные свойства нанокристаллических магнитных сплавов обусловлены равномерным распределением и однодоменной конфигурацией магнитной фазы. В результате измельчения в шаровой мельнице и дальнейшей изотермической температурной обработки при 350°C образовался однофазный твердый раствор с избытком Cu (35—60 % (мас.)) четырехкомпонентного сплава Cu—Ni—Fe—Co. Лучшее сочетание магнитных свойств было получено в сплаве $60\text{Cu—}15\text{Ni—}12,5\text{Co—}12,5\text{Fe}$ после изотермического отжига при 450°C в течение 1 ч. Следует отметить, что выбранное автором работы [19] содержание меди (в качестве матрицы сплавов FeCoNi) уменьшает магнитные свойства тройного сплава (намагниченность насыщения меньше $50 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$).

Цель работы — исследование особенностей синтеза наночастиц Fe—Co—Cu и свойств нанокompозитов FeCoCu/C, которые слабо изучены.

Образцы и методы исследования

Для синтеза нанокompозитов FeCoCu/C использовали систему «полимер (полиакрилонитрил (**ПАН**)) — соли металлов (ацетилацетонат железа, ацетат кобальта и ацетат меди) — растворитель (диметилформамид)». Все соли металлов, кроме ацетилацетоната железа, являются гидратами солей.

Для достижения однородности распределения компонентов относительно друг друга в прекурсор использовали принцип совместного раствора. В результате дальнейшей сушки при $T \leq 70^\circ\text{C}$ растворитель удаляется, а равномерное распределение металлов в полимере сохраняется за счет образования донорно—акцепторных комплексов с нитрильными группами полимера. Сушку раствора проводили до твердого осадка с постоянным весом (далее — прекурсор).

Затем следовал этап предварительного отжига прекурсора на воздухе. Процесс ступенчатый: нагрев до 150°C с выдержкой 15 мин, затем нагрев до 220°C с выдержкой 15 мин. Этап необходим для первоначальной сшивки полимера и образования жесткой устойчивой структуры полимерных цепей для препятствия диффузии металлов. Также предварительная термообработка обеспечивает разложение солей металлов до оксидов.

Следующий этап — непосредственный синтез металлоуглеродных нанокompозитов. Процесс ИК—нагрева проводили в диапазоне температур от 500 до 700°C в инертной атмосфере (Азот, ОСЧ). Скорость линейного нагрева составляла $50 \text{ К}/\text{мин}$, выдержка — 5 мин. Далее образцы охлаждали и измельчали в ступке до однородной фракции.

Для синтеза нанокompозитов использовали печь ИК—нагрева MILA-5000 (ULVAC GmbH, Германия). Нагрев образцов осуществляли путем использования галогеновых ламп суммарной мощностью 4 кВт. Максимальная интенсивность излучения таких ламп лежит в диапазоне $0,8\text{—}1,2 \text{ мкм}$, что является оптимальным для ускорения процессов карбонизации полимера и разложения металлоорганических солей. Лампы отделены от реакционной зоны, так как располагаются снаружи кварцевого реактора.

Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре DIFRAY, излучение CrK_α . Результаты эксперимента сопоставляли с эталонами из базы данных PDF-4 (International Centre for Diffraction Data, ICDD). По данным рентгенофазового анализа (**РФА**) проведены расчеты средних размеров синтезированных наночастиц сплавов FeCo и FeCoCu с помощью уравнений Дебая—Шерера.

Спектры комбинационного рассеяния света (**КРС**) получали с помощью КРС—спектрометра inVia Raman Microscope (Renishaw plc) при возбуждении лазером с длиной волны излучения 514 нм.

Измерения комплексных значений магнитной и диэлектрической проницаемости выполняли резонаторным методом на прямоугольном многомодовом резонаторе. В качестве генератора СВЧ и индикатора использовали векторный анализатор цепей E 8363 В фирмы Agilent Technologies. Изме-

рения проводили с использованием аппаратуры и методик, разработанных в ЦКП «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов» ТГУ¹.

Для расчета потерь на отражение использовали следующие соотношения, с учетом того, что слой нанокompозита безграничный и плоский расположен на металле, а плоская волна падает из свободного пространства:

$$R = \frac{Z_{\text{вх}} - 1}{Z_{\text{вх}} + 1}, \quad (1)$$

где $Z_{\text{вх}}$ — импеданс на входе границы раздела свободное пространство — образец

$$Z_{\text{вх}} = -iZ \operatorname{tg}(kd), \quad (2)$$

где Z — волновое сопротивление плоского слоя при условии нахождения на металле; k — волновое число; d — толщина; R — коэффициент отражения.

Волновое сопротивление плоского слоя при условии нахождения на металле и волновое число можно определить из следующих уравнений:

$$Z = \sqrt{\frac{\mu' + \mu''}{\epsilon' + \epsilon''}}, \quad (3)$$

$$k = \frac{2\pi f \sqrt{\epsilon^* \mu^*}}{c}. \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение

Введение в систему Fe—Co диамагнитного металла (меди) приводит к изменению как микроструктуры сплавов FeCoCu, так и их свойств.

¹ Томский региональный центр коллективного пользования. <http://www.ckp.tsu.ru/about/directions/radiophysics>

Как показали результаты РФА, в отличие от нанокompозитов FeCo/C (с эквивалентным содержанием металлов), в нанокompозитах FeCoCu/C на основе ПАН не происходит формирование однофазной системы. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов FeCoCu/C, синтезированных в диапазоне температур 500—700 °C, и для сравнения FeCo/C, также синтезированного при 700 °C, представлены на рис. 1.

Введение в состав сплава FeCo меди отражается на фазовом составе и структурных особенностях нанокompозитов. Следует учитывать, что растворимость меди в железе составляет единицы процентов, тогда как в кобальте растворимость выше. Также следует учесть и то, что восстановление меди и кобальта может протекать при температурах порядка 200 °C, тогда как для железа требуется 450 °C и выше (в зависимости от восстановителя).

Из результатов фазового анализа образцов нанокompозитов FeCoCu/C, синтезированных при $T = 600$ °C, установлено, что металлическая фаза присутствует в синтезированных нанокompозитах в виде интерметаллидов, так как рефлексов, отвечающих как фазе меди с гранецентрированным кубическим (**ГЦК**) типом кристаллической решетки, так и фазе чистого кобальта, не обнаружено. Присутствуют наночастицы трех типов:

- твердый раствор CuCo на основе ГЦК кристаллической решетки кобальта;
- FeCo на основе объемноцентрированной кубической (**ОЦК**) решетки железа;
- фаза Fe_3C .

Интенсивность рефлексов металлсодержащих фаз невысокая, что указывает на малый размер наночастиц.

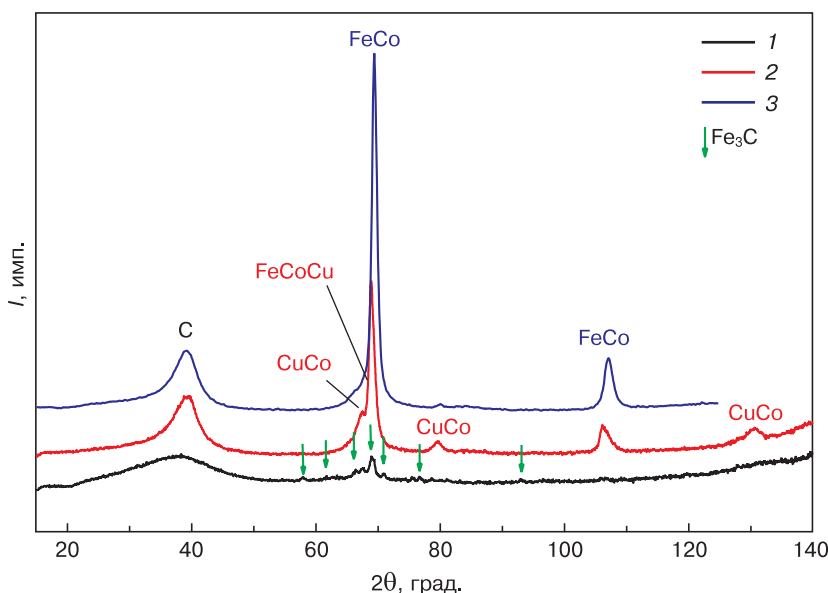


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов FeCoCu/C (1, 2) и FeCo/C (3), синтезированных при 600 (1) и 700 (2, 3) °C

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of FeCo/C (1, 2) and FeCoCu/C (3) nanocomposites synthesized at 600 °C (1) and 700 °C (2, 3)

Сопоставляя результаты фазового анализа FeCoCu/C и FeCo/C , можно заметить, что в нанокompозите FeCoCu/C , синтезированном при 600°C , часть железа присутствует в виде карбида. По-видимому, за счет формирования сплава CuCo понижается вероятность растворения кобальта в железе.

С ростом температуры синтеза нанокompозитов FeCoCu/C до 700°C происходит существенное изменение в фазовом составе. При сопоставлении дифрактограмм можно выделить следующее:

- с ростом температуры синтеза нанокompозитов существенно возрастает интенсивность рефлексов металлических фаз, что указывает на рост размера частиц;
- полностью исчезают рефлексы Fe_3C ;
- положение максимумов рефлексов ОЦК-фазы смещается в область малых углов дифракции, что указывает на рост параметра кристаллической решетки за счет растворения железа.

Рефлексы карбида железа с ростом температуры синтеза исчезают, так как при более высокой температуре повышается скорость диффузии, что, вероятно, приводит к взаимодействию наночастиц с различным типом кристаллической решетки (CoCu , FeCo , Fe_3C). За счет взаимодействия кобальта и меди с наночастицами Fe_3C происходит частичное растворение этих металлов. Это, в свою очередь, вызывает распад карбида железа и формирование наночастиц FeCoCu . Похожий эффект был показан для нанокompозитов Cu—Fe/C [20]. Смещение дифракционных максимумов представлено на рис. 2.

Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) металлсодержащих наночастиц в нанокompозитах FeCoCu/C показал, что средний размер наночастиц CoCu с ростом температуры

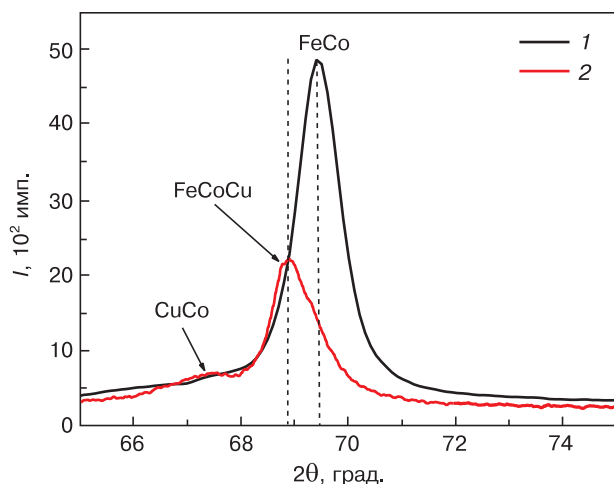


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C (1) и FeCoCu/C (2), синтезированных при 700°C (область углов $2\theta = 65\text{--}75^\circ$)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of FeCo/C (1) and FeCoCu/C (2) nanocomposites synthesized at 700°C ($2\theta = 65\text{--}75^\circ$ angular range)

синтеза от 600 до 700°C возрастает от 6 до 11 нм, тогда как размер наночастиц ОЦК-фазы увеличивается от 8 до 16 нм, что несколько меньше, чем для нанокompозитов FeCo/C без добавки меди (18 нм).

Рост размеров наночастиц при увеличении температуры синтеза связан с процессами агломерации и коалесценции металлов в процессе преобразования структуры углеродной матрицы нанокompозитов и восстановлением оксидов железа.

Изменение соотношения металлов в сторону роста относительного содержания меди приводит к некоторому изменению фазового состава и перераспределению интенсивности рефлексов отмеченных выше фаз (рис. 3).

Так, максимум рефлексов ОЦК-фазы смещается в область больших углов и соответствует ОЦК-фазе FeCo , тогда как пики ГЦК-фазы смещаются влево, что соответствует образованию твердого раствора CuCo практически эквиатомного состава. Следовательно, остаток меди присутствует в виде оксидов, по-видимому, за счет вторичного окисления на воздухе.

Помимо металлических фаз, с ростом температуры синтеза в нанокompозитах наблюдаются изменения в структуре углеродной матрицы. На дифрактограмме композита, полученного при 600°C (см. рис. 1), в области углов 2θ от 0° до 45° , характерных для фазы графита, наблюдается образование аморфного гало. Такая форма пика характерна для турбостратного углерода, в котором аморфность вызвана малым размером ОКР кристаллитов и нерегулярным смещением графеновых плоскостей относительно друг друга. С увеличением температуры синтеза до 700°C гало становится более симметричным, растет интенсивность и проявляется максимум, соответствующий слабо упорядоченному графиту. Для изучения особенностей формирования углеродной матрицы проведены исследования методом КРС-спектроскопии. На рис. 4 представлены результаты, полученные методом КРС-спектроскопии, для нанокompозитов FeCoCu/C , синтезированных при различных температурах.

Прямое сравнение спектров показало, что рост температуры синтеза нанокompозитов приводит к увеличению интенсивности G-полосы по отношению к интенсивности D-полосы (табл. 1). Это указывает на рост упорядоченности и размеров кристаллитов графитоподобной части матрицы. В то же время высокий уровень интенсивности широких полос в области $1200\text{--}1300$ и $1520\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии значительной доли аморфного углерода [21, 22]. С ростом температуры синтеза нанокompозитов доля аморфного углерода снижается, так как соотношения I_D/I_G и $I_{D'}/I_G$ уменьшаются. Низкие значения интенсивностей 2D-полос свидетельствуют о наличии минимум

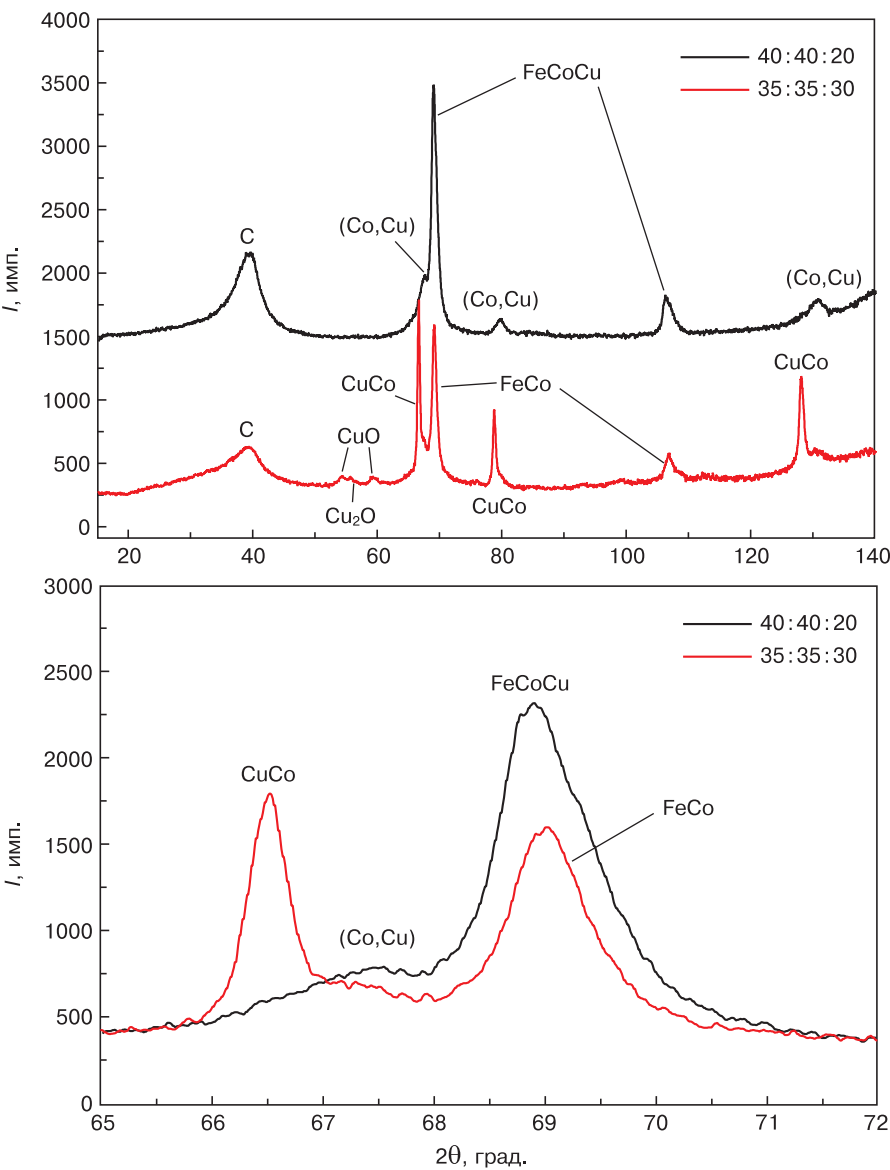


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов FeCoCu/C с различным соотношением металлов
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of FeCoCu/C nanocomposites with different content ratios of metals

двух углеродных фаз: нанокристаллического графита и аморфного углерода. С ростом температуры синтеза I_{2D}/I_G уменьшается, что может указывать на рост количества слоев в кристаллитах графита, как это происходит, например, с графеном по мере роста количества слоев.

С другой стороны, рост доли меди в нанокompозите приводит к небольшому снижению размеров L_a , степень аморфности также повышается. Это вполне согласуется с результатами РФА, где также наблюдается снижение интенсивности и уширение пика d_{002} .

Таблица 1 / Table 1

Результаты КРС–спектроскопии нанокompозитов FeCoCu/C
Raman data for FeCoCu/C nanocomposites

$T_{\text{синт.}}, ^\circ\text{C}$	Fe : Co : Cu	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	I_D/I_G	$L_a, \text{нм}$
500	40:40:20	1,43	0,35	0,88	3,1
600	40:40:20	1,17	0,29	0,67	3,8
700	40:40:20	0,9	0,14	0,61	4,9
700	35:35:30	0,92	0,15	0,63	4,8

Примечание: L_a рассчитана по формуле Туинстра—Кенига [21].

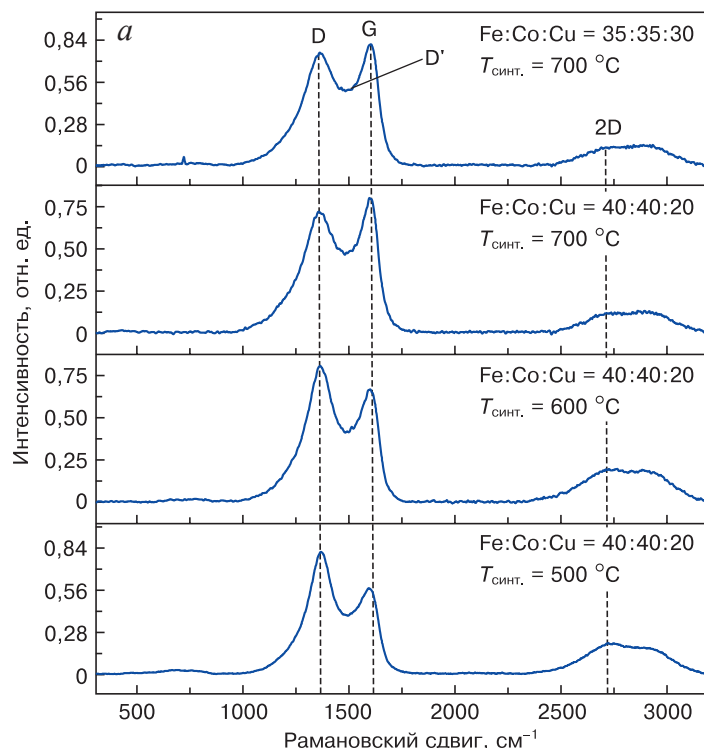
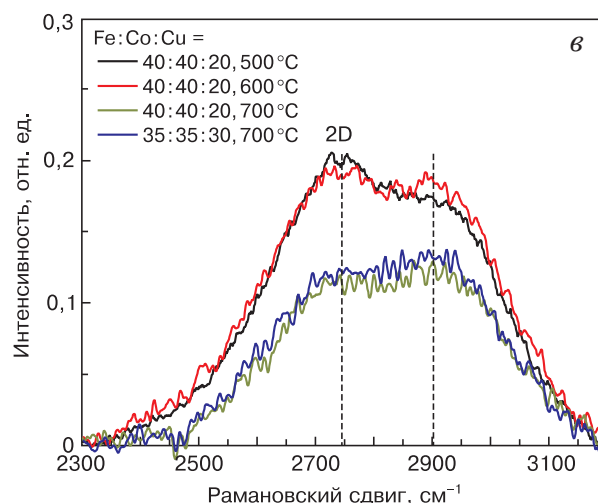
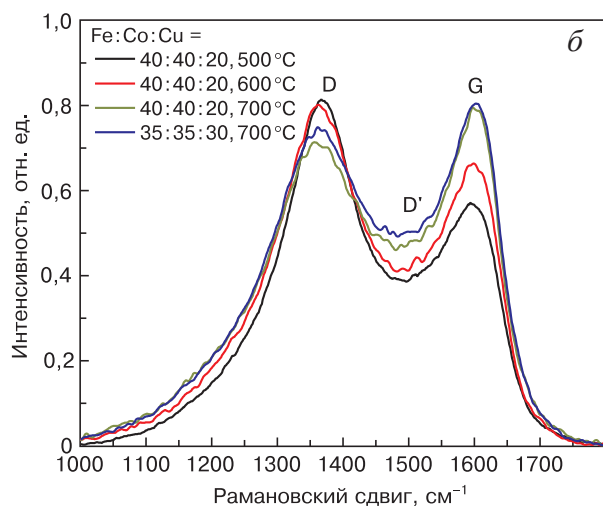


Рис. 4. КРС-спектры нанокмпозитов FeCoCu/C, синтезированных при различных температурах и соотношении металлов:

a — обзорные спектры; *б, в* — нормализованные спектры в области полос D и G (*б*) и 2D (*в*)

Fig. 4. Raman spectra of FeCoCu/C nanocomposites synthesized at different temperatures and with different content ratios of metals: (a) survey spectra, normalized spectra of the regions of bands (b) D and G and (v) 2D



Таким образом, на основании анализа спектров КРС металл–углеродных композитов FeCoCu/C было обнаружено, что углеродная матрица представляет собой смесь нанокристаллитов графита и кластеров аморфного углерода, при этом с повышением температуры синтеза в микроструктуре углеродной матрицы размеры кластеров кристаллической составляющей увеличиваются. Рост доли Cu в нанокмпозите препятствует процессам структурирования углеродной матрицы за счет снижения растворимости углерода в Fe–содержащих наночастицах.

Структурные изменения в матрице нанокмпозитов, изменение размера и состава наночастиц с повышением температуры синтеза или доли меди в прекурсор, как уже было показано на примере нанокмпозитов с добавками Ni или Al, вызывают существенные изменения в электромагнитных ха-

рактеристиках материалов. Авторами статьи было показано, что нанокмпозиты, синтезируемые при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, являются наиболее перспективными, поэтому для системы FeCoCu/C рассмотрим свойства материалов, синтезированных при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, но с различным соотношением металлов.

Результаты исследования влияния соотношения металлов на диэлектрические и магнитные свойства нанокмпозитов в СВЧ–полях представлены на рис. 5.

Анализ диэлектрической проницаемости двух выбранных сплавов FeCoCu показал, что в интервале частот 3–14 ГГц реальная диэлектрическая проницаемость ϵ' нанокмпозита с составом Fe : Co : Cu = 40 : 40 : 20 составляет 14,5, а для нанокмпозита с составом Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 $\epsilon'' = 13,0$. В интервале частот 3–14 ГГц мнимая диэлектрическая проницаемость ϵ'' нанокмпозита с

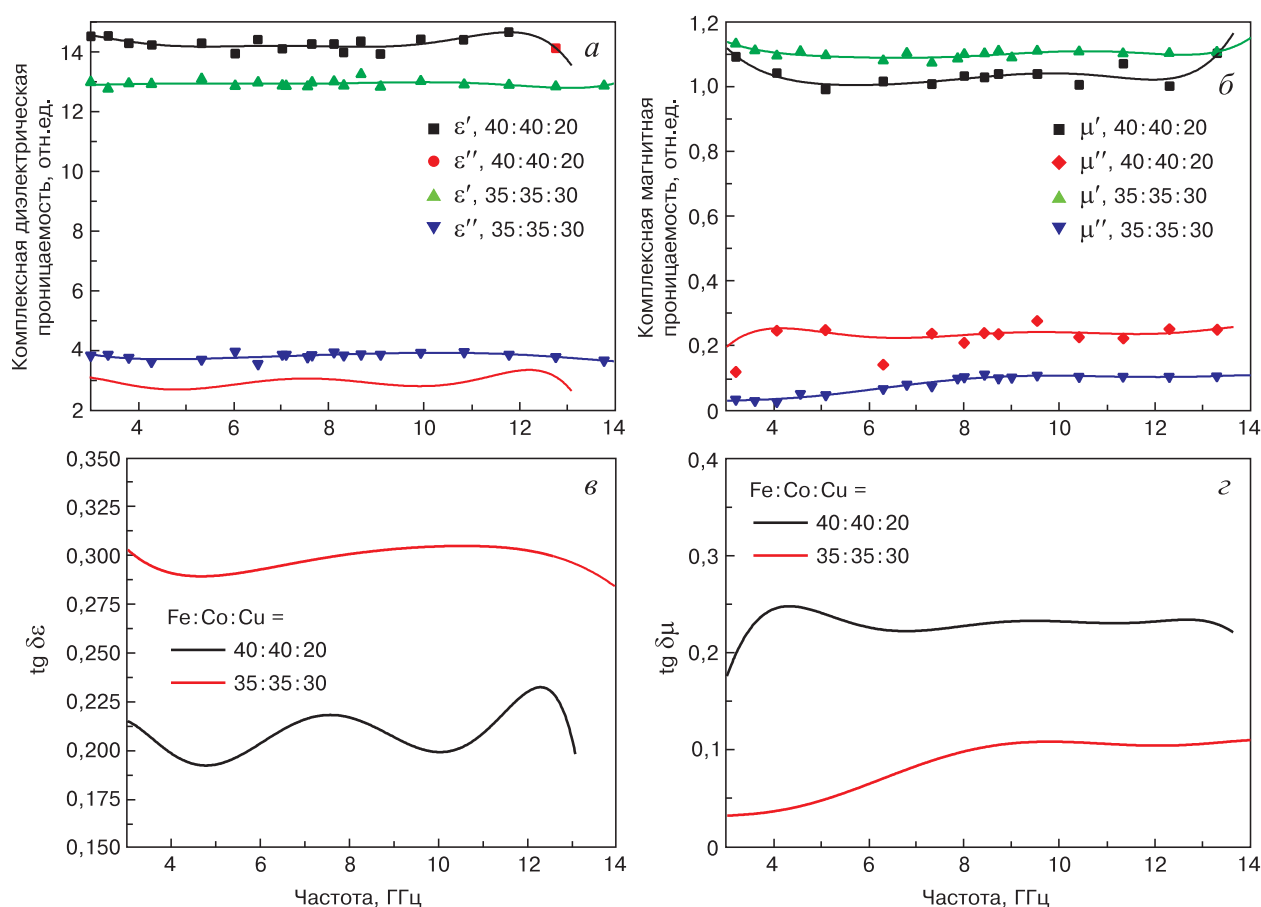


Рис. 5. Частотные зависимости комплексной диэлектрической (а), магнитной (б) проницаемостей и тангенса диэлектрических (в) и магнитных (г) потерь от процентного соотношения металлов в прекурсоре

Fig. 5. Frequency dependencies of relative (a) permittivity, (б) permeability, (в) dielectric and (г) magnetic loss tangents as a function of metal percentage in precursor

соотношением Fe : Co : Cu = 40 : 40 : 20 составляет 3,0 ГГц, а для нанокompозита с составом Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 $\varepsilon'' = 4,0$.

С ростом относительного содержания меди в нанокompозите наблюдается снижение тангенса магнитных потерь, но при этом возрастает тангенс диэлектрических потерь. Снижение тангенса магнитных потерь объясняется снижением мнимой части комплексной магнитной проницаемости, что определяется снижением намагниченности сплава в целом. Однако при этом возрастает мнимая часть диэлектрической проницаемости, что вызвано, с одной стороны, более аморфной структурой углеродной матрицы, а с другой — формированием графеноподобных углеродных структур, как показали исследования методом КРС-спектроскопии. В то же время снижается действительная часть диэлектрической проницаемости, что может быть обусловлено ростом электропроводности нанокompозита за счет формирования наночастиц сплавов на основе меди.

Для сравнения приведем аналогичные значения диэлектрической проницаемости для нанокompозита FeCo/C [27]. Реальная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon' = 12,5$ для частоты 2 ГГц и резко

уменьшается до значения $\varepsilon' = 3,0$ для 18 ГГц, а мнимая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon'' = 3,7$ для частоты 2 ГГц и уменьшается до $\varepsilon'' = 1,2$ для 18 ГГц. Из этого сопоставления значений диэлектрической проницаемости для нанокompозитов FeCoCu/C и FeCo/C можно сделать вывод о значительном влиянии Cu на свойства углеродной матрицы.

На рис. 5, б представлена комплексная магнитная проницаемость нанокompозитов FeCoCu/C с составами Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 и Fe : Co : Cu = 40 : 40 : 20, синтезированных при 700 °C. Реальная магнитная проницаемость μ' нанокompозита с составом Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 имеет значение 1,13, постоянное в интервале частот 2—14 ГГц, а нанокompозита с составом Fe : Co : Cu = 40 : 40 : 20 $\mu' = 1,02$, постоянное в интервале частот 4—12 ГГц. Для сравнения значение реальной магнитной проницаемости для нанокompозита FeCo/C изменяется от 2,75 при частоте 2 ГГц до 1,5 при частоте 18 ГГц, а значение мнимой магнитной проницаемости μ'' изменяется от 1,0 при 2 ГГц до 0,3 при 18 ГГц скачкообразно. Способность материала к поглощению СВЧ-излучения характеризуется значением мнимой части диэлектрической и магнитной проницаемостей, тогда как отражение —

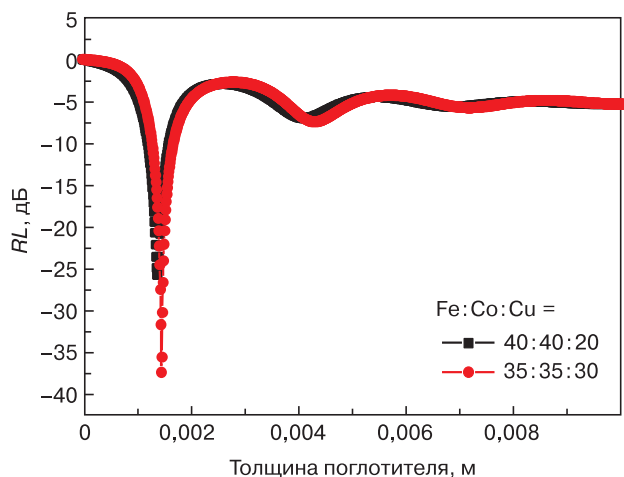
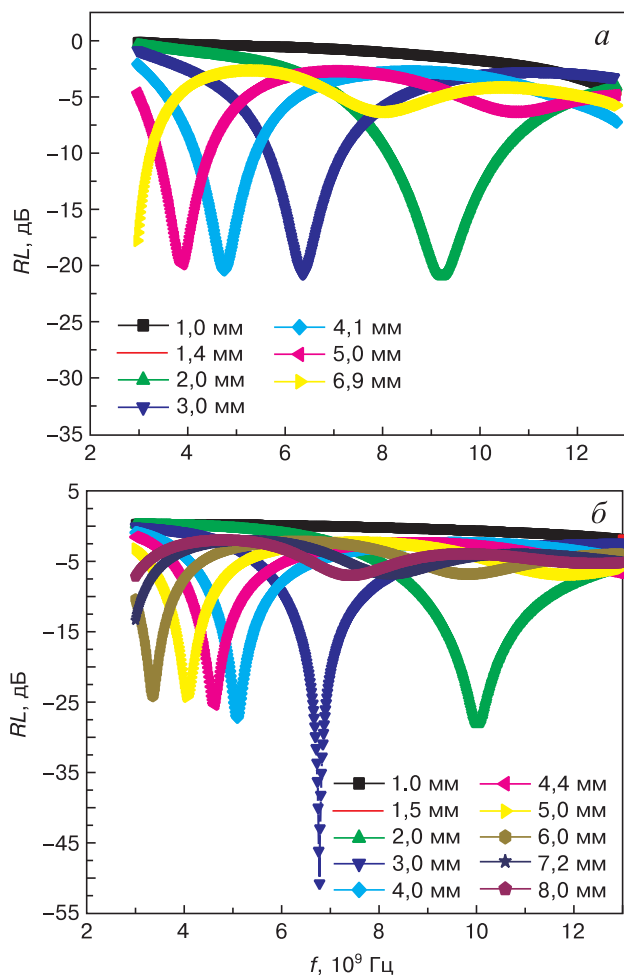


Рис. 6. Оптимизация толщины слоя поглотителя
Fig. 6. Absorber layer thickness optimization

их действительными частями при согласованных импедансах внешней среды и поверхностного слоя активного вещества. В газовых средах, в частности в атмосфере, этим условиям в достаточной степени удовлетворяют микропористые композитные материалы. Параметры μ' и ε' связаны с передачей энергии электромагнитного излучения, а μ'' и ε'' — с ее потерей или энергетическим рассеиванием в материалах из-за проводимости, резонансных и релаксационных механизмов [28].



Расчеты показали, что оптимальная толщина слоя поглотителя на основе нанокompозитов FeCoCu/C увеличивается для образцов с большим содержанием меди (рис. 6).

Из анализа результатов следует, что оптимальная толщина с учетом максимума магнитных потерь изменяется слабо (от 1,4 до 1,5 мм), но при этом существенно снижается коэффициент отражения (RL снизился с -26 до -38 дБ).

Результаты расчетов потерь на отражение для различной толщины слоя поглотителя приведены на рис. 7.

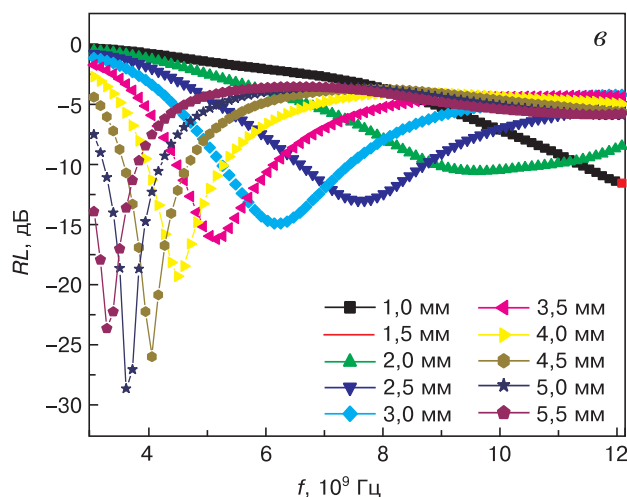
Анализ показал, что нанокompозиты FeCoCu/C представляют интерес, так как потери на отражение лежат в диапазоне от -20 до -32 дБ (Fe : Co : Cu = 40 : 40 : 20) и от -25 до -52 дБ (Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30) в диапазоне частот 3—13 ГГц, что соответствует коэффициенту поглощения 0,9—0,97 и 0,944—0,997 отн. ед. соответственно. Эта величина превышает значения, полученные для нанокompозитов FeCo/C (рис. 7, в).

Закключение

С ростом толщины слоя нанокompозита происходит смещение минимума отражения в область низких частот, что определяется резонансными явлениями, связанными с толщиной материала. При этом с ростом относительного содержания меди в нанокompозите это смещение уменьшается. Так, для нанокompозита Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 для слоя с толщиной 3 мм смещение составля-

Рис. 7. Частотные зависимости коэффициента отражения нанокompозитов с различными толщиной слоя поглотителя и соотношением металлов в прекурсор Fe : Co : Cu:
а — 40 : 40 : 20; б — 35 : 35 : 30; в — 50 : 50 : 0

Fig. 7. Frequency response of reflection index for nanocomposites with different metal content ratios in precursor, Fe : Co : Cu: (a) 40 : 40 : 20, (б) 35 : 35 : 30 and (в) 50 : 50 : 0



ет 6,7 ГГц (от 13,4 до 6,7 ГГц), тогда как для нанокompозита FeCoCu/C = 40 : 40 : 20 уже 7,4 ГГц (от 13,8 до 6,4 ГГц). Нанокompозит с соотношением металлов Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30 обладает наименьшими значениями коэффициента отражения и ему следует отдать предпочтение.

Таким образом, в целом, нанокompозиты FeCoCu/C в рассматриваемом диапазоне частот наиболее эффективны при соотношении металлов Fe : Co : Cu = 35 : 35 : 30, что и делает их наиболее перспективными, в том числе по сравнению с нанокompозитами FeCo/C.

Библиографический список / References

1. Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007; 46(8): 1222—1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
2. Gubin S.P., Spichkin Y.I., Yurkov G.Yu., Tishin A.M. Nanomaterial for high-density magnetic data storage. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2002; 47(1): S32—S67.
3. Xu Y.H., Bai J., Wang J.-P. High-magnetic-moment multifunctional nanoparticles for nanomedicine applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007; 311(1): 131—134. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.174>
4. Khadzhev S.N., Kulikova M.V., Ivantsov M.I., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Muratov D.G., Bondarenko G.N., Oknina N.V. Fischer-Tropsch synthesis in the presence of nanosized iron-polymer catalysts in a fixed-bed reactor. *Petroleum Chemistry*. 2016; 56: 522—528. <https://doi.org/10.1134/S0965544116060049>
5. Qiu F., Dai Y., Li Li, Xu Ch., Huang Y., Chen Ch., Wang Y., Jiao L., Yuan H. Synthesis of Cu@FeCo core-shell nanoparticles for the catalytic hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014; 39(1): 436—441.
6. Xu M.H., Zhong W., Qi X.S., Au C.T., Deng Y., Du Y.W. Highly stable Fe-Ni alloy nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes: Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010; 495(1): 200—204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.121>
7. Bahgat M., Paek M.-K., Pak J.-J. Comparative synthesis of nanocrystalline Fe-Ni and Fe-Ni-Co alloys during hydrogen reduction of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008; 466(1-2): 59—66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.147>
8. Azizi A., Yoozbashizadeh H., Sadrnezhaad S.K. Effect of hydrogen reduction on microstructure and magnetic properties of mechanochemically synthesized Fe-16.5Ni-16.5Co nano-powder. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009; 321(18): 2729—2732. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.085>
9. Li X., Takahashi S. Synthesis and magnetic properties of Fe-Co-Ni nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000; 214(3): 195—203. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00081-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00081-0)
10. Dalavi S.B., Theerthagiri J., Raja M.M., Panda R.N. Synthesis, characterization and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{Co}_{20}$ ternary alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2013; 344: 30—34. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.026>
11. Prasad N.Kr., Kumar V. Microstructure and magnetic properties of equiatomic FeNiCo alloy synthesized by mechanical alloying. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015; 26(12): 10109—10118. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3695-7>
12. Zehani K., Bez R., Boutahar A., Hlil E.K., Lassri H., Moscovici J., Mliki N., Bessais L. Structural, magnetic, and electronic properties of high moment FeCo nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014; 591: 58—64. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.208>
13. Yang Y., Xu C., Xia Y., Wang T., Li F. Synthesis and microwave absorption properties of FECO nanoplates. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010; 493(1-2): 549—552. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.153>
14. Liu X.G., Ou Z.Q., Geng D.Y., Han Z., Jiang J.J., Liu W., Zhang Z.D. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles. *Carbon*. 2010; 48(3): 891—897. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.011>
15. Li X., Takahashi S. Synthesis and magnetic properties of Fe-Co-Ni nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2000; 214(3): 195—203.
16. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Kazaryan T.M., Vasil'ev A.A., Popkova A.V., Korovin E.Yu. Synthesis and electromagnetic properties of FeCoNi/C nanocomposites based on polyvinyl alcohol. *Russian Microelectronics*. 2021; 50(8): 657—664. <https://doi.org/10.1134/S1063739721080072>
17. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Korovushkin V.V., Korovin E.Yu., Popkova A.V., Novotortsev V.M. Synthesis, structure and electromagnetic properties of nanocomposites with threecomponent FeCoNi nanoparticles. *Russian Physics Journal*. 2019; 61(10): 1788—1797. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01602-5>
18. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Yakushko E.V., Vasil'ev A.A., Popkova A.V., Tarala V.A., Korovin E.Yu. Synthesis, structure and electromagnetic properties of FeCoAl/C nanocomposites. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(3): 99—108. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.3.77105>
19. Mondal B.N., Basumallick A., Nath D.N., Cnatopaahty P.P. Phase evolution and magnetic, behavior of Cu-Ni-Co-Fe quaternary alloys synthesized by ball milling. *Material Chemistry and Physics*. 2009; 116(2): 358—362. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.036>
20. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. Формирование металл-углеродных нанокompозитов на основе наночастиц сплава Cu-Fe и карбонизированного полиакрилонитрила. *Физика и химия обработки материалов*. 2021; (1): 58—66. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2021-1-58-66>
21. Vasilev A.A., Dzidziguri E.L., Efimov M.N., Muratov D.G., Karpacheva G.P. Formation of metal-carbon nanocomposites based on Cu-Fe alloy nanoparticles and carbonized polyacrylonitrile. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*. 2021; (1): 58—66. (In Russ.). <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2021-1-58-66>
22. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000; 61(20): 14095—14107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>

22. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. 2007; 143(1–2): 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>

23. Afghahi S.S., Shokuhfar A. Two stepsynthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core–shell nanostructure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014; 370: 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.040>

24. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ–излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами. Дисс. ... канд. физ.–мат. наук. Курск; 2015. 169 с.

Rodionov V.V. Mechanisms of interaction of microwave radiation with nanostructured carbon–containing materials. Diss. Cand. Sci. (Phys.–Mat.). Kursk; 2015. 169 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Муратов Дмитрий Геннадиевич — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Российская Федерация; доцент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>; e-mail: muratov@ips.ac.ru

Dmitriy G. Muratov — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky Ave., Moscow 119991, Russian Federation; Associate Professor, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>; e-mail: muratov@ips.ac.ru

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e-mail: kozitov@misiss.ru

Lev V. Kozhitov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e-mail: kozitov@misiss.ru

Запорожкова Ирина Владимировна — доктор физ.–мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий, Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>; e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Irina V. Zaporotskova — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9486-2482>; e-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Попкова Алёна Васильевна — старший научный сотрудник, АО «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Alena V. Popkova — Senior Researcher, JSC “Research Institute NPO “LUCH”, 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Тарала Виталий Алексеевич — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Северо–Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355017, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6688-2681>; e-mail: vityaly-tarala@yandex.ru

Vitaly A. Tarala — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, North Caucasian Federal University, 1 Pushkin Str., Stavropol 355017, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6688-2681>; e-mail: vityaly-tarala@yandex.ru

Коровин Евгений Юрьевич — канд. физ.–мат. наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, д. 36, Томск, 634050, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5213-2951>; e-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

Evgeniy Yu. Korovin — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk 634050, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5213-2951>; e-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

Зорин Артём Викторович — аспирант, кафедра технологий материалов электроники, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: m1602075@edu.misis.ru

Artem V. Zorin — Postgraduate Student, National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: m1602075@edu.misis.ru

Поступила в редакцию 04.03.2023; поступила после доработки 04.05.2023; принята к публикации 07.06.2023

Received 4 March 2023; Revised 4 May 2023; Accepted 7 June 2023

* * *