

NiFe₂O₄-BiFeO₃ 纳米管的制备与磁电特性研究

韩伟, 杨淑敏, 李海涛, 岂云开, 顾建军

(河北民族师范学院 物理系, 承德 067000)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在多孔氧化铝模板的纳米孔洞中成功地合成了 $x\text{NiFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BiFeO}_3$ (NFO-BFO) 复合纳米管阵列。扫描电镜照片显示纳米管的外径约为 70 nm, 内径约为 50 nm, 长度约为 80 μm 。X 射线衍射图谱显示, 通过自组装形成了钙钛矿结构的铁电相 BFO 和尖晶石结构的铁磁相 NFO。磁性和铁电性的测试结果表明, 复合纳米管具有明显的室温铁磁性和电极化性能, 且易磁化方向沿着纳米管的长轴方向。随着 NFO 复合比例的增加, 纳米管阵列的磁性和电极化性能逐渐增强。NFO 对复合纳米管阵列铁磁贡献的计算结果表明, NFO-BFO 纳米管阵列中存在着磁电耦合效应。

关键词: 多铁材料; 纳米管; 溶胶-凝胶; 磁电特性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis and Magnetoelectric Properties of NiFe₂O₄-BiFeO₃ Nanotubes

HAN Wei, YANG Shu-Min, LI Hai-Tao, QI Yun-Kai, GU Jian-Jun

(Department of Physics, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde 067000, China)

Abstract: $x\text{NFO}-(1-x)\text{BFO}$ (NFO-BFO) nanotube arrays were fabricated by means of Sol-Gel method utilizing nanochannel alumina as templates. Scanning electron microscopy study revealed that the outer diameter of nanotube was about 70 nm, and the internal diameter was about 50 nm, the length was about 80 μm . Meanwhile, ferroelectric phase BFO of perovskite structure and ferromagnetic phase NFO of spinel structure were formed through self-assembly growth in X-ray diffraction patterns. Significant ferromagnetic and polarized characteristics of nanotube arrays were demonstrated by means of magnetic and ferroelectric measurement at room temperature, and the direction of easy magnetization was along the long axis. With increasing ratio of NFO, the magnetic and polarized properties of nanotube arrays increased gradually. The calculation results of NFO's ferromagnetic contribution indicated that magnetoelectric coupling effect existed in the NFO-BFO composite nanotube arrays.

Key words: multiferroic material; nanotube arrays; Sol-Gel; magnetoelectric properties

随着人们对存储器件的要求越来越高, 新一代随机存储器件如磁随机存储器和铁电随机存储器, 由于具有潜在的应用前景而受到人们广泛关注^[1-6]。

磁性涉及电子自旋, 而铁电性是晶格中近邻电偶极子之间相互作用的结果, 这两种特性可以在某些特殊的钙钛矿结构氧化物(多铁材料)中共存, 如

收稿日期: 2015-09-22; 收到修改稿日期: 2015-12-23

基金项目: 河北省自然科学基金(A2012101001); 河北省科技支撑计划(132176278); 河北省教育厅自然科学研究青年基金(QN20132013, QN2014340); 河北省承德市财政扶持资助项目(CZ2012007, CZ2013002); 河北民族师范学院科研资助项目(201301)

Natural Science Foundation of Hebei Province (A2012101001); Science and Technology Support Project of Hebei Province (132176278); Scientific Research Project of Higher Schools Youth Foundation of Hebei Province (QN20132013, QN2014340); Finance Bureau Research Projects of Chengde City (CZ2012007, CZ2013002); Science Foundation of Hebei Normal University for Nationalities (201301)

作者简介: 韩伟(1982-), 男, 博士, 副教授. E-mail: hwly2006@163.com

通讯作者: 顾建军, 教授. E-mail: jjungu@126.com

BiFeO_3 、 BiMnO_3 和 TbMnO_3 等。多铁材料同时存在铁磁和铁电特性,可以作为新型存储器件材料,从而引起人们极大的兴趣。随着纳米尺度电子器件的逐渐实用化,合成尺寸和形状可控的多铁纳米材料,并深入研究材料形状和尺寸对晶体结构及性能的影响,对于推进高密度铁电存储器的实用化具有重要意义。

$\text{BiFeO}_3(\text{BFO})$ 作为一种具有扭曲钙钛矿结构的单相多铁材料,由于具有较高的居里温度(1083 K)和奈尔温度(643 K)^[7],而成为人们研究的热点。实验发现^[8],异质外延生长的厚度为 200 nm 的 BFO 薄膜,其自发极化性能相对于体相材料大约提高了一个数量级。Park 等^[9]对单晶 BFO 纳米颗粒的研究结果表明,在一定尺寸范围内,随着纳米颗粒尺寸的减小, BFO 的磁性逐渐增强。本课题组前期研究发现^[10], BFO 复合纳米薄膜在室温下呈现出明显的铁电性和铁磁性,且薄膜中存在磁电耦合效应。与纳米薄膜和纳米颗粒相比, BFO 纳米管在超高密度垂直磁记录、纳米器件和光催化等领域将有更为特殊的应用^[11-12],因此,对于一维 BFO 纳米管的尺寸与其物理特性之间关系的研究引起了更多科研小组的关注^[13]。在一维 BFO 纳米管的制备方法中^[14-16],阳极氧化铝(AAO)模板法以其简单易行、成本较低、模板孔洞与表面垂直、高温下稳定、管径和形貌可控等优点,成为制备 BFO 纳米管理想的方法。Wei 等^[17]对模板法合成的 BFO 纳米管进行了研究,发现样品弱的铁磁性来源于晶粒的尺寸效应。Zhang 等^[11]对单相 BFO 纳米管的压电和磁性能进行了研究,结果表明 BFO 纳米管有较强的压电特性和弱的铁磁性。

上述研究大多集中在单相 BFO 纳米管^[11,13,17-18],对复合氧化物纳米管及其磁电耦合效应研究涉及较少,而磁电耦合效应的存在是一维铁电材料器件实用化的基础条件。因此,本工作对尖晶石结构的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{NFO})$ 与钙钛矿结构的 BFO 进行复合,利用 AAO 作为模板,采用真空灌注法制备 $x\text{NFO}-(1-x)\text{BFO}$ ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$) 复合纳米管阵列,并对系列样品的结构、形貌、磁电性能以及磁电耦合效应进行研究。由于 $x=0.35$ 样品的结构表征显示为以尖晶石结构为主的 NFO 相,且在电性表征中没有观察到铁电性能,所以本文不对其进行分析。

1 实验方法

1.1 AAO 模板的制备

纯度为 99.999%、厚度为 0.28 mm 的铝板通过裁剪、退火、抛光等处理^[19],利用自组装的电解槽,

以高纯铝箔为阳极、碳棒为阴极,采用二次阳极氧化法进行电化学氧化。选取 0.3 mol/L 的草酸作为电解液,阳极氧化电压为 45 V,氧化环境温度为 5℃,一次氧化时间为 4 h;一次氧化后用磷酸和铬酸的混合液去除形成的氧化铝薄膜,再进行二次氧化,时间为 12 h。用饱和 CuCl_2 溶液去除模板背面剩余的铝基后,将 AAO 模板放入 5wt% 的磷酸中去阻挡层和扩孔处理,最后得到通透的 AAO 模板。

1.2 复合纳米管的制备

实验原料为硝酸铋、硝酸铁和硝酸镍(分析纯),按照 $x\text{NiFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BiFeO}_3$ ($x=0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$) 化学计量比溶于乙二醇甲醚中,随后加入冰乙酸,充分搅拌 30 min 使其完全溶解,然后加入适量乙酸酐进行脱水,期间不断搅拌溶液直至冷却,加入适量乙醇胺调节溶液的粘稠度,最后加入适量的乙二醇甲醚将溶液浓度调至 0.3 mol/L。采用真空负压灌注法^[19],在 AAO 模板中灌注配置好的系列溶胶,反复几次,最后将带有溶胶的 AAO 模板在空气氛围中 600℃ 退火 10 h。

采用荷兰 Panalytic 公司生产的 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线)和日立公司生产的扫描电子显微镜(SEM, S-4800)表征纳米管样品的结构和形貌。用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS-6000 型物理性能测试系统表征样品的磁特性,采用德国 aixACCT 公司生产的 TF ANALYZER 2000(0~4000 V)铁电测试仪对纳米管的铁电性进行表征。

2 结果与讨论

图 1 给出了 AAO 模板的 SEM 照片。由图 1(a) 可以看到,在铝箔表面已经形成了高度有序的纳米孔洞,孔洞成六角密堆积排列,且分布均匀。由图 1(b) 显示,模板孔径一致,直径约为 70 nm,孔洞内壁光滑,且彼此平行。

图 2 为 0.25NFO-0.75BFO 复合纳米管的 SEM 照片和能谱分析。在观察表面前,用 2 mol/L 的

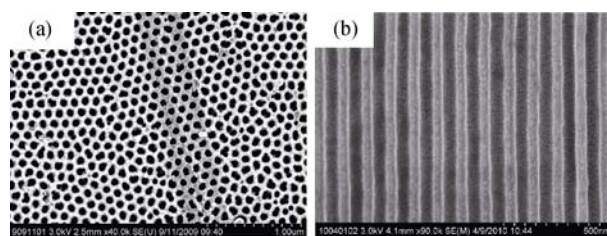


图1 AAO 模板的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of AAO template
(a) Surface; (b) Cross profile

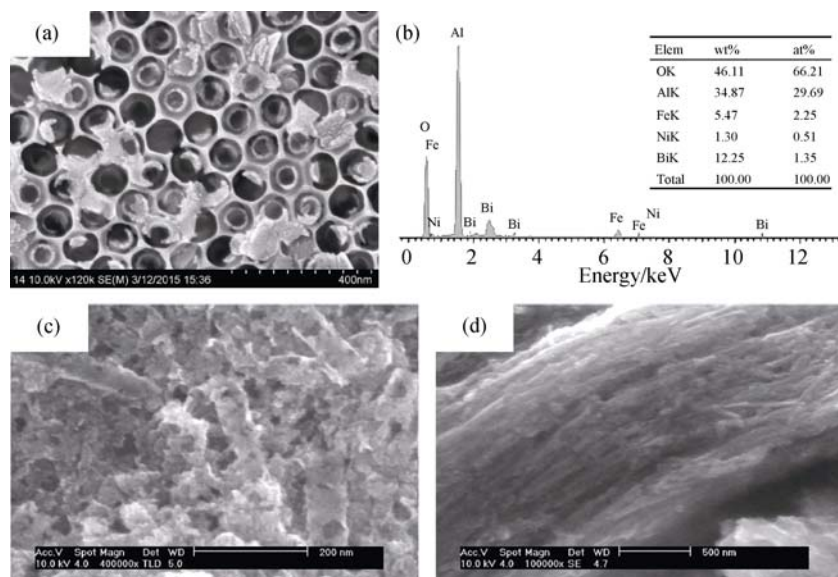


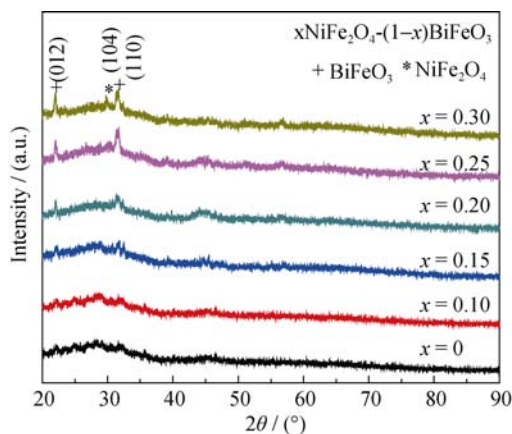
图 2 0.25NFO-0.75BFO 纳米管的 SEM 照片和能谱分析

Fig. 2 SEM images and EDS pattern of 0.25NFO-0.75BFO nanotubes
(a) Surface image; (b) EDS pattern; (c) Dispersed nanotubes; (d) Nanotubes cluster

NaOH 溶液腐蚀掉部分模板,使纳米管的顶端露出,0.25NFO-0.75BFO 表面 SEM 照片如图 2(a)所示。从图中可以看到,在 AAO 模板的纳米孔洞中已经形成纳米管,外径与 AAO 孔径相当,约为 70 nm,纳米管阵列排列整齐,管壁厚度约为 20 nm。纳米管主要由 Bi、Ni、Fe 和 O 元素组成,其中三种金属元素的原子百分比与配置溶液的化学计量接近(图 2(b))。为了更好地观察纳米线的形貌,将样品浸泡在 4 mol/L 的 NaOH 溶液中直至模板全部溶解,然后超声分散,分散开纳米管的形貌如图 2(c)所示。从图中可以看到,纳米管的外径约为 70 nm,与图 2(a)所示一致。此外,与图 2(d)显示未分散开的长纳米管簇相比,在图 2(c)中没有观察到长的纳米管,这是由于超声分散造成纳米管碎裂所致。AAO 模板中纳米孔洞的长度可以通过氧化时间来控制,实验中模板的氧化时间为 12 h,其孔洞长度约为 80 μm ,因此制备纳米管的长度约为 80 μm 。

图 3 为经 600 $^{\circ}\text{C}$ 空气退火得到的 $x\text{NFO}-(1-x)\text{BFO}$ 纳米管阵列的 XRD 图谱,从图中看出,复合纳米管样品的图谱中出现了明显的钙钛矿结构 BFO 和尖晶石结构 NFO 的衍射峰,这说明在热退火过程中,通过自组装在 AAO 的纳米孔洞中形成了 BFO 和 NFO 的复合纳米管。Robert 等^[20]研究发现,钙钛矿结构和尖晶石结构化合物之间的互溶度较低,晶化形核势垒不同,在晶化过程中容易各自成相。从图 3 还可以看到,随着铁磁相 NFO 复合比例的增加, NFO 和 BFO 的晶化程度都得到了明显改善,说明引入 NFO 可以有效地改善 BFO 的晶化程度。

电极化测试之前,把银胶分别涂在 AAO 模板的两侧,作为测试电极。图 4 给出了室温下系列纳米管的极化强度 P 随外加电场 E 变化的关系曲线。NFO 是软磁材料,不显铁电性, NFO-BFO 复合纳米管的铁电性主要由 BFO 贡献,其铁电性起源于 Bi 离子相对于 FeO_6 八面体较大的位移^[21]。从图 4 可以看到,随着 NFO 复合比例的增加,纳米管的铁电性逐渐增强,在 10 kV/cm 的电场下,复合比例为 0.30 的样品剩余极化达到最大值 1.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。NFO 的引入抑制了 BFO 晶界移动,并使 BFO 晶格发生畸变,产生的缺陷阻碍了自由电荷运动,且易于捕获电荷,降低载流子密度,进而使泄漏电流减小,提高了极化强度^[22]。此外,从图 4 还可以看到, $P-E$

图 3 600 $^{\circ}\text{C}$ 空气退火得到的 $x\text{NFO}-(1-x)\text{BFO}$ 纳米管的 XRD 图谱Fig. 3 XRD patterns for $x\text{NFO}-(1-x)\text{BFO}$ nanotubes annealed at 600 $^{\circ}\text{C}$

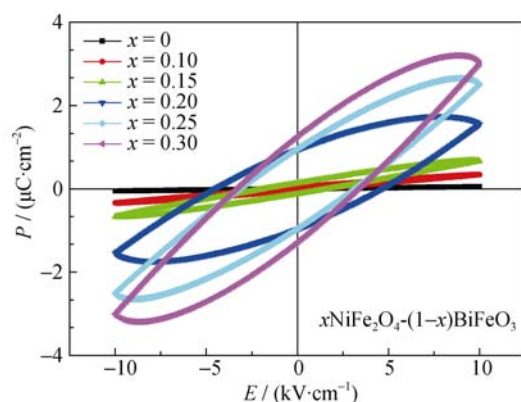


图4 室温下 $x\text{NFO-(1-x)BFO}$ 纳米管的 P - E 曲线

Fig. 4 P - E curves of $x\text{NFO-(1-x) BFO}$ nanotubes at room temperature

曲线没有饱和, 而且在高电场下出现了向下倾斜的趋势, 这是由于高电场下复合纳米管的电阻率下降, 漏电流增加所致^[23]。

图5给出了 $x\text{NFO-(1-x)BFO}$ 纳米管在室温下的 M - H 曲线。图5(a)为外加磁场平行于纳米管方向的 M - H 曲线, 所有样品均显示出明显的室温铁磁性, 且随着 x 的增加, 纳米管的铁磁性逐渐增强, 饱和磁化强度由 0.5 kA/m ($x=0$) 增加到 1.7 kA/m ($x=0.3$)。从图5(b)可以看到, 当外加磁场垂直于纳米管方向时, 只有 $x=0.2$ 、 0.25 和 0.3 的样品显示出微弱的磁滞, 且没有饱和, 说明复合纳米管的易磁化方向平行于纳米管长轴方向, 这是由于纳米管的形状各向异性起主导作用所致。以上结果表明, 磁有序结构可以存在于尖晶石-钙钛矿结构的一维纳米材料中, 相似的结果在其它铁电纳米结构中也有报道^[24-25]。

块体的 BFO 是具有铁电与 G 型反铁磁共存的铁电体, 其磁性来源于 Fe^{3+} 的自旋, 它与邻近 Fe^{3+} 的自旋方向相反, 形成具有空间调制的螺旋磁结构^[26], 螺旋周期为 62 nm , 这种调制结构使离子磁矩互相抵消。从图5(a)可以看到, 纯 BFO 纳米管显示了微弱室温铁磁性, 这可能是由于尺寸效应导致的。Park 等^[9]和 Zhang 等^[27]的研究结果表明, 晶粒尺寸小于 62 nm 的 BFO 由于长程螺旋结构的破坏能够显示出弱的铁磁性, 且磁性随着其晶粒尺寸的减小而增强。实验得到的纳米管壁厚度约为 20 nm , 在组成纳米管的纳米粒子中, 存在的尺寸小于 62 nm 的粒子会导致 BFO 纳米管的螺旋磁结构部分被破坏, 离子磁矩没有完全抵消, 从而呈现出微弱的铁磁性。

对于复合纳米管中的磁性, 无疑主要来自铁磁相 NFO 的贡献, 少部分来自 BFO 的贡献。但是

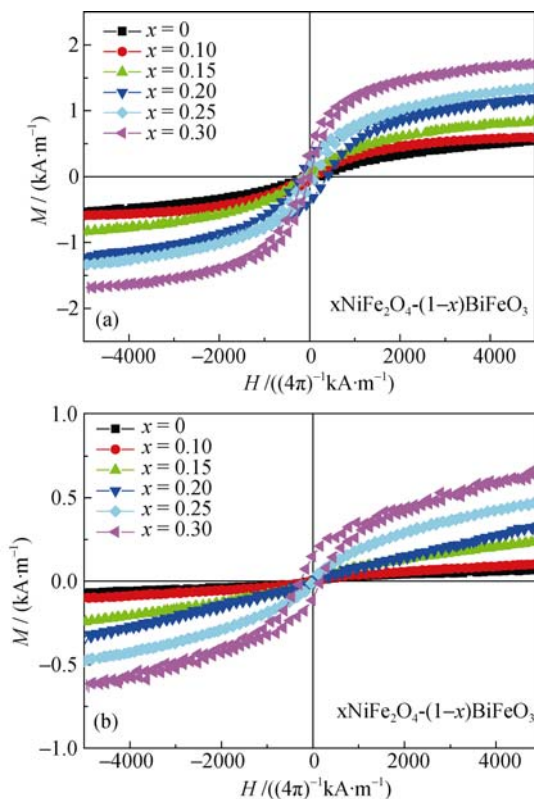


图5 室温下 $x\text{NFO-(1-x)BFO}$ 纳米管的 M - H 曲线

Fig. 5 M - H curves of $x\text{NFO-(1-x)BFO}$ nanotubes at room temperature.

(a) Magnetic field parallel to the long axis of nanotubes; (b) Magnetic field perpendicular to the long axis of nanotubes.

通过计算发现, 复合纳米管中磁性可能部分来自磁电耦合。计算的具体过程如下: 先假设复合纳米管中磁性的贡献都来自铁磁性的 NFO, 而 NFO 的磁性来源于四面体位置的 Fe^{3+} 离子与八面体位置的 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 离子磁矩反平行自旋^[28], 净磁矩为 $2 \mu\text{B}$ (假定所有 Ni^{2+} 离子都对复合纳米管贡献磁矩)。按照 NFO 复合比例 $x=0.1$ 、 0.15 、 0.2 、 0.25 、 0.3 , 计算得到 NFO 的磁性贡献值分别为 0.08 、 0.21 、 0.34 、 0.48 、 0.65 kA/m 。根据图5(a), 复合纳米管的磁化强度实验值分别减去纯 BFO 纳米管的磁性贡献值 0.5 kA/m , 得到相应的磁化强度分别为 0.11 、 0.35 、 0.71 、 0.92 、 1.2 kA/m 。很明显, 去除 BFO 磁性贡献的实际测试值均大于相应的 NFO 磁性贡献计算值, 相应差值分别为: 0.03 、 0.14 、 0.37 、 0.44 、 0.55 kA/m , 这说明复合纳米管中的磁性不仅仅来自于 NFO 和 BFO 的贡献, 相应差值应该来自磁电耦合。随着 NFO 复合比例逐渐增大, 处于界面处的铁磁相 NFO 引起的局域磁场对 BFO 铁电性的影响也会逐渐增强, 正是由于磁电耦合效应存在, 导致复合纳米管的磁性和电极化性能有所增强, 这从图4所示的 P - E 曲线可以得到证实。

3 结论

采用溶胶-凝胶模板法通过自组装生长得到了钙钛矿和尖晶石结构共存的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BiFeO}_3$ (NFO-BFO) 系列复合纳米管阵列。复合纳米管阵列显示了明显的室温铁电性和铁磁性, 且随着 NFO 复合比例的增加, 纳米管的磁性和铁电特性逐渐增强。通过计算 NFO 对复合纳米管的磁性贡献, 表明复合纳米管中存在着磁电耦合效应, 使得纳米管的铁电性和铁磁性增强。实验证明, 铁磁材料与铁电材料的复合是一种获得高性能多铁材料的有效方法。

参考文献:

- [1] WOOD V E, AUSTIN A E. Possible applications for magnetoelectric materials. *Int. J. Magn.*, 1973, **5**(2): 303–315.
- [2] BAETTIG P, EDERER C, SPALDIN N A, *et al.* First-principles study of the multiferroics BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, and BiCrO_3 : structure, polarization, and magnetic ordering temperature. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(21): 214105–1–8.
- [3] VIJAYANAND S, POTDAR H S, JOY P A. Origin of high room temperature ferromagnetic moment of nanocrystalline multiferroic BiFeO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(18): 182507–1–3.
- [4] DIX N, MURALIDHARAN R, CAICEDO J M, *et al.* Influence of substrate temperature in $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites deposited on SrTiO_3 (001). *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, **321**(11): 1790–1794.
- [5] MAZUMDER R, DEVI P S, BHATTACHARYA D, *et al.* Ferromagnetism in nanoscale BiFeO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(6): 062510–1–3.
- [6] KANAMADI C M, KIM J S, YANG H K, *et al.* Magnetoelectric effect and complex impedance analysis of $(x)\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-(1-x)}\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ multiferroics. *J. Alloys Compd.*, 2009, **481**(1): 781–785.
- [7] TABARES M C, RIVERA J P, MONNIER A, *et al.* measurement of the quadratic magnetoelectric effect on single crystalline BiFeO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1985, **24**(2): 1051–1053.
- [8] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, *et al.* Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, **299**(5613): 1719–1722.
- [9] PARK T J, PAPAETHYMIU G C, VIESCAS A J, *et al.* Size-dependent magnetic properties of singlecrystalline multiferroic BiFeO_3 nanoparticles. *Nano Lett.*, 2007, **7**(3): 766–772.
- [10] GU JIAN-JUN, LIU LI-HU, QI YUN-KAI, *et al.* Magnetoelectric coupling in $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BiFeO}_3$ composite films. *Acta Phys. Sin.*, 2011, **60**(6): 067701–067705.
- [11] ZHANG X Y, LAI C W, ZHAO X, *et al.* Synthesis and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO_3 nanotube arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(14): 143102–1–3.
- [12] GAO F, YUAN Y, WANG K F, *et al.* Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO_3 nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(10): 102506–1–3.
- [13] ZHAO Y, MIAO J, ZHANG X, *et al.* Ultra-thin BiFeO_3 nanowires prepared by a Sol-Gel combustion method: an investigation of its multiferroic and optical properties. *J. Mater. Sci.*, 2012, **23**(1): 180–184.
- [14] TENNE R, MARGULIS L, GENUT M, *et al.* Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, 1992, **360**(6403): 444–446.
- [15] ZHANG W X, WEN X G, YANG S H, *et al.* Single-crystalline scroll-type nanotube arrays of copper hydroxide synthesized at room temperature. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(10): 822–825.
- [16] STEINHART M, WENDORFF J H, GREINER A, *et al.* Polymer nano-tubes by wetting of ordered porous template. *Science*, 2002, **296**(5575): 1997–1999.
- [17] WEI J, XUE D S, XU Y, *et al.* Photoabsorption characterization and magnetic property of multiferroic BiFeO_3 nanotubes synthesized by a facile Sol-Gel template process. *Scripta Mater.*, 2008, **58**(1): 45–48.
- [18] LI CHUN-YANG, LIU BING, ZHAO JIAN-PO, *et al.* Synthesis and characterization of BiFeO_3 nanotube arrays and Y-junction BiFeO_3 nanotubes. *Chinese Science Bulletin*, 2009, **54**(5): 719–722.
- [19] GU JIAN-JUN, HAN JIN-RONG, CHENG FU-WEI, *et al.* Preparation and characterization of nickel manganese ferrite. *Acta Phys. Sin.*, 2012, **61**(9): 097502–097506.
- [20] ROBERT W S, THEODOR S, RAINER W. Chemical solution deposition of electronic oxide films. *Comptes Rendus Chimie*, 2004, **7**(5): 433–461.
- [21] ZAVALICHE F, DAS R R, KIM D M, *et al.* Ferroelectric domain structure in epitaxial BiFeO_3 films. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(18): 182912–1–4.
- [22] CHENG JIN-RONG, ZHU YAN-YAN, CHEN JIAN-GUO, *et al.* Multiferroic $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ composite films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Shanghai University*, 2008, **14**(5): 487–491.
- [23] MURARI N M, KUMAR A, THOMAS R, *et al.* Fabrication of BiFeO_3 Capacitor Structures with Reduced Leakage Current. Applications of Ferroelectrics, 2008, ISAF 2008. 17th IEEE International Symposium on the (Volume: 2): 1–3.
- [24] ZHANG SHAN-TAO, DING LU-YI, LU MING-HUI, *et al.* Preparation and multiferroic properties of $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ceramics. *Solid State Communications*, 2008, **148**(9/10): 420–423.
- [25] ZHANG Z, RONDINONE A J, MA J X, *et al.* Morphologically templated growth of aligned spinel CoFe_2O_4 nanorods. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(11): 1415–1419.
- [26] RUETTE B, ZVYAGIN S, PVATAKOV A P, *et al.* Magnetic-field-induced phase transition in BiFeO_3 observed by high-field electron spin resonance: cycloidal to homogeneous spin order. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**(6): 064114–1–4.
- [27] ZHANG HAI-BO, KAJIYOSHI K J. Hydrothermal synthesis and size-dependent. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(11): 3842–3849.
- [28] KINEMUCHI Y, ISHIZAKA K, SUEMATSU H, *et al.* Magnetic properties of nanosize NiFe_2O_4 particles synthesized by pulsed wire discharge. *Thin Solid Films*, 2002, **407**(1): 109–113.