# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $Zn_{0.3}Ni_{0.7-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0-0,6) ФЕРРИТА

# Д.П. Шерстюк <sup>1</sup>, А.Ю. Стариков<sup>1</sup>, В.Е. Живулин<sup>1,2</sup>, Д.А. Жеребцов<sup>1</sup>, Д.А. Винник<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,

г. Челябинск, Россия

Ni-Zn ферриты со структурой шпинели уже на протяжении многих лет активно используют в качестве разнообразных компонент для радиочастотных устройств. Проведен анализ современной научной литературы в результате чего был определен легирующий элемент, который будет менять комплекс физико-химических свойств исходной матрицы Ni-Zn феррита. В работе представлены результаты исследования феррита с общей формулой Zn<sub>0.3</sub>Ni<sub>0.7-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, где х принимает значения от 0 до 0,6 с шагом 0,2. Помимо легирующего элемента на свойства исследуемых образцов влияет подбор метода получения материала, а также температурно-временной режим синтеза. Исследуемые образцы были получены методом твердофазного синтеза в трубчатой печи с карбидокремниевыми нагревателями при температуре спекания 1150 °C в течение 5 часов изотермической выдержки. Задача этого исследования состоит в том, чтобы получить новые составы никельцинкового феррита с допированием кобальтом по уже известной технологии для более широкого концентрационного диапазона, а также в исследовании их свойств. Проведен анализ химического состава на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 7001F, оборудованном рентгено-дисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80 для определения фактической брутто-формулы спеченных образцов, результаты которого хорошо согласуются с теоретическими заданными формулами. В результате рентгенофазового анализа (Rigaku Ultima IV) установили, что все исследуемые образцы монофазные и обладают структурой шпинели с Fd-3m пространственной группой. Параметры элементарной ячейки монотонно возрастают при увеличении концентрации кобальта x(Co) (от 8,3643(4) Å до 8,3983(4) Å). В результате исследования кривых ДСК (Netzsch, STA 449 F1 Jupiter) выяснили, что частичное замещение ионов Ni и Zn ионами кобальта приводит к снижению температуры Кюри (от 341 °C до 419 °C). Так как детали из ферритов используют в различных температурных условиях, такое легирование дает возможность эффективно управлять диапазоном рабочих температур материала.

Ключевые слова: Ni-Zn-Co ферриты, никель-цинк-кобальтовые ферриты, оксидные материалы, магнитные материалы, температура Кюри, ДСК, дифференциальная сканирующая калориметрия.

#### Введение

На сегодняшний день ферритовые материалы различного химического состава и структуры используют повсеместно. Они получили широкое применение в радиоэлектронике в качестве дроссельных катушек, индукторов, трансформаторов. Начиная с 1950-го года никель цинковые ферриты (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) со структурой шпинели стали активно применять как материал для создания радиоэлектронных компонентов [1–3].

Существуют различные технологии синтеза ферритовых материалов: твердофазный синтез [4], соосаждения [5], золь-гель [6, 7], самовоспламенения [8, 9] и др. Наиболее перспективным с точки зрения количественного выхода феррита является твердофазный синтез (керамическая технология). Этот метод позволяет производить изделия из ферритов сложной геометрической формы. Исходными веществами при таком способе синтеза являются оксиды и карбонаты элементов. Именно поэтому такой метод синтеза наиболее часто применяют при производстве.

Развитие науки и техники требует создания новых функциональных материалов. Задача получения материалов, свойства которых можно изменять в широком диапазоне, является актуальной на сегодняшний день. Изменение химического состава феррита приводит к изменению его физических свойств. Модификацию ферритовых материалов со структурой шпинели можно производить, добавляя в их состав дополнительный элемент. При этом добавочный элемент должен встраиваться в исходную структуру. Такие элементы принято называть заменяющими (допантами).

Анализируя современную научную литературу, можно найти множество публикаций, в которых изучают шпинельные ферриты с добавлением легирующих элементов. Наиболее широко изучены свойства никель-цинковых ферритов, легированных атомами Al [10, 11], Cu [12–14], Cr [14–16], Co [2, 17], Nd [18, 19]. Также в публикациях по затронутой теме активно внедряют легирование исходной матицы Ni-Zn феррита двумя и более элементами [20–22].

Целью данной работы является отработка комплекса физико-химических параметров, обеспечивающих получение керамических образцов никель цинкового феррита  $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$  (x = 0–0,6) со структурой шпинели, легированного атомами Со, и изучение влияние химического состава на температуру фазового перехода ферромагнетик – парамагнетик (температура Кюри).

## Методы приготовления и исследования образцов

Синтез образцов производили методом твердофазного синтеза. В качестве исходных компонентов были взяты оксиды никеля NiO, цинка ZnO, кобальта CoO, железа (III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Все используемые компоненты имели квалификацию не ниже, чем ч.д.а. Расчет навески оксидов производили исходя из стехиометрии Zn<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,7-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, где х – принимает значения от 0 до 0,6 с шагом 0,2. Состав исходной шихты представлен в табл. 1.

#### Таблица 1

N₂	Формула	Macc. %				
		NiO	ZnO	CoO	$Fe_2O_3$	
1	$Zn_{0,3}Ni_{0,7}Fe_2O_4$	22,1183	10,3279	—	67,5538	
2	Zn <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18,9566	10,3269	3,1696	67,5469	
3	Zn <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,3</sub> Co <sub>0,4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,7956	10,3258	6,3385	67,5400	
4	Zn <sub>0,3</sub> Ni <sub>0,1</sub> Co <sub>0,6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,6352	10,3248	9,5068	67,5332	

Состав исходной шихты

Навеску тщательно перетирали в шаровой мельнице в течение 2 часов. После перемешивания полученный порошок формовали в таблетки на гидравлическом прессе диаметром 20 мм с усилием 4 т/см<sup>2</sup>.

Температуру ферритизации подбирали экспериментальным образом. Оптимальная температура, которая обеспечивает получение монофазных образцов, – 1150 °C. Изотермическая выдержка при этой температуре – 5 часов.

Химический состав полученных образцов был исследован на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 7001F, оборудованном рентгено-дисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80.

Данные о фазовом составе и параметрах кристаллической решетки были исследованы на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение Cu) в диапазоне углов 20 от 15 до 90 ° со скоростью съемки 2 °/мин.

Известно, что фазовый переход 2 рода «ферромагнетик – парамагнетик» (температура Кюри) сопровождается скачкообразным изменением теплоемкости вещества [23]. В данной работе для определения температуры Кюри использовали дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) фирмы Netzsch марки STA 449 F1 Jupiter.

#### Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что все приготовленные образцы являются монофазными и имеют структуру шпинели. На рис. 1 представлены рентгенограммы исследуемых образцов.

Вследствие того, что атомы Zn и Co имеют разные ионные радиусы, при замещении атомами Zn ( $r(Ni^{2+}) = 0,49$  Å [19]) атомов Co ( $r(Co^{2+}) = 0,58$ Å [24–25]) должно происходить искажение кристаллической решётки – рост значений параметров элементарной ячейки.



Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы Ni<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

На рис. 2 представлена зависимость изменения параметра *а* и объёма *V* элементарной ячейки от степени замещения Со. Из рис. 2 видно, что значения монотонно увеличиваются с ростом концентрации замещающего элемента. Это обусловлено отличием ионных радиусов кобальта (KЧ = 4:  $r(\text{Co}^{2+}) = 0,58\text{Å}$ ) и цинка (KЧ=4:  $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,49$  Å [24–25]).



Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решетки *а*, *V* от степени замещения кобальтом

Таблица 2

В табл. 2 приведен элементный состав синтезированных образцов, а также рассчитанные по нему брутто-формулы. Из табл. 2 видно, что элементный состав синтезированных образцы достаточно хорошо согласуется с исходной шихтовкой образцов. Незначительное несоответствие заданного состава с полученными данными связано с тем, что при нагревании до температуры спекания ферритов происходит интенсивное улетучивание цинка и потеря кислорода [1].

№	Химический состав, ат. %					Darming theman
	0	Fe	Co	Ni	Zn	Фактическая формула
1	47,66	37,13	0,00	11,10	4,11	$Zn_{0,27}Ni_{0,73}Fe_2O_4$
2	47,91	36,47	3,75	7,58	4,29	Zn <sub>0,27</sub> Ni <sub>0,49</sub> Co <sub>0,24</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
3	48,40	35,62	7,01	4,68	4,29	Zn <sub>0,27</sub> Ni <sub>0,29</sub> Co <sub>0,44</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
4	48,21	34,82	10,72	1,94	4,31	Zn <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,11</sub> Co <sub>0,63</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

#### Элементный состав, снятый по трем спектрам

Микроструктура поверхности образцов представляет из себя множество кристаллитов различного размера, спаянных между собой. Кристаллиты имеют габитус типичный для кубической сингонии.

Термограммы были получены при скорости нагрева 20 °/мин до температуры 800 °С. Навеска образца составляла 150 мг. На рис. 3 представлены термограммы образцов. Из рис. 3 видно, что в интервале температур 200–600 °С у всех образцов присутствует эндотермический процесс.



Точка перегиба кривой ДСК соответствует температуре фазового перехода ферромагнетик – парамагнетик (температура Кюри). В табл. 3 приведены определенные экспериментально температуры Кюри для всех исследуемых образцов.

CAREADATIVAS VIANU MARTARYANI IN AFRASILAR RA RAILU IN OCL	r
емпература кюри исследуемых образцов по данным дог	<b>۱</b>

N⁰	Образец	T <sub>c</sub> , °C
1	$Zn_{0,27}Ni_{0,73}Fe_2O_4$	419
3	Zn <sub>0,27</sub> Ni <sub>0,49</sub> Co <sub>0,24</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	389
5	Zn <sub>0,27</sub> Ni <sub>0,29</sub> Co <sub>0,44</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	371
7	Zn <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,11</sub> Co <sub>0,63</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	341

Таблица 3

На рис. 4 представлена зависимость температуры Кюри от концентрации легирующего элемента. Из рис. 4 видно, что зависимость имеет линейный вид и монотонно уменьшается при увеличении степени замещения атомов Zn атомами Co.



Рис. 4. Зависимость Т<sub>с</sub> от степени замещения кобальтом х(Со) в феррите Zn<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,7-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## Заключение и выводы

Отработан комплекс физико-химических параметров, обеспечивающих получение никельцинк-кобальтового феррита Zn<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,7-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели. Определен оптимальный температурный режим твердофазной реакции: температура T=1150 °C, продолжительность 5 часов.

Выявлено, что в результате частичного замещения атомов Ni атомами Co происходит увеличение параметров элементарной ячейки. Тип кристаллической решетки при этом остается неизменным.

В результате легирования Zn<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,7-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> феррита атомами Со в интервале степени замещения от 0-0,6 происходит монотонное уменьшение температуры Кюри.

# Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-70057.

#### Литература

1. Журавлев, Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев. – Л.: Изд-во Химия, 1970. 192 с.

2. Ситидзе, Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато; пер. с яп. Л.М. Голдина, В.М. Багирова. – М.: МИР, 1964. – 407 с.

3. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн; пер. с англ. Т.А. Елкина, А.В. Залесского, П.Н. Стеценко. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 504 с.

4. Spectral Studies of Co Substituted Ni–Zn Ferrites / M.A. Amer, A. Tawfik, A.G. Mostafa et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2011. – V. 323, is. 11. – P. 1445–1452. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.12.036

5. Effect of Cation Distribution on the Magnetic and Hyperfine Behaviour of Nanocrystalline Co Doped Ni–Zn Ferrite ( $Ni_{0.4}Zn_{0.4}Co_{0.2}Fe_2O_4$ ) / M. Dalal, A. Mallick, A.S. Mahapatra et al. // Material Res. Bull. – 2016. – V. 76. – P. 389–401. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.12.028

6. Investigation of Structural, Magnetic and Mössbauer Properties of Co<sup>2+</sup> And Cu<sup>2+</sup> Substituted Ni–Zn Nanoferrites / Sarveena, G. Kumar, A. Kumar et al. // Ceram. Int. – 2016. – V. 42. – P. 4993–5000. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.12.012

7. Studies on Structural, Magnetic, and DC Electrical Resistivity Properties of  $Co_{0.5}M_{0.37}Cu_{0.13}Fe_2O_4$  (M = Ni, Zn and Mg) Ferrite Nanoparticle Systems / A. Ramakrishna, N. Murali, S.J. Margarette et al. // Adv. Powder Technol. – 2018. – V. 29. – P. 2601–2607. DOI: 10.1016/j.apt.2018.07.005

8. Houshiar, M. Effect of Cu Dopant On the Structural, Magnetic and Electrical Properties of Ni-Zn Ferrites / M. Houshiar, L. Jamilpanah // Material Res. Bull. – 2018. – V. 98. – P. 213–2181. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.10.024

9. Paramesh, D. Effect of Aluminium Substitution on the Electrical Properties of Ni-Zn Nanoferrites / D. Paramesh, K. Vijaya Kumar, P. Venkat Reddy // J. Magn. Magn. Mater. – 2017. – V. 444. – P. 371–377. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.08.037

10. Haslim, Mohd. Structural, Magnetic and Electrical Properties of Al<sup>3+</sup> Substituted Ni–Zn Ferrite Nanoparticles / Mohd. Hashima, Alimuddina, Shalendra Kumar // J. Alloy Compd. – 2012. – V. 511. – P. 107–114. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.08.096

11. Spin Glass Behavior in  $Zn_{0.8-X}ni_xcu_{0.2}Fe_2O_4$  (0 ≤ X ≤ 0.28) Ferrites / W. Yang, X. Kan, X. Liu et al. // Ceram. Int. – 2019. – V. 45, № 17, Part B. – P. 23328–23332. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.032

12. Structural and Magnetic Investigations: Study of Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetic Behavior of 0.1% Cu<sup>2+</sup> Substituted Ni–Zn Ferrite Nanoparticles / K.S. Ramakrishna, C. Srinivas, C.L. Prajapat et al. // Ceram. Int. – 2018. – V. 44, No 1. – P. 1193–1200. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.10.011

13. Houshiar, M. Effect of Cu Dopant on the Structural, Magnetic and Electrical Properties of Ni-Zn Ferrites / M. Houshiar, L. Jamilpanah // Mater. Res. Bull. – 2018. – V. 98. – P. 213–218. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.10.024

14. Effect of Chromium Substitution on the Dielectric Properties of Mixed Ni-Zn Ferrite Prepared by WOWS Sol–Gel Technique / M. Ashtar, A. Munir, M. Anis-ur-Rehman et al. // Mater. Res. Bull. – 2016. - V. 79. - P. 14-21. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.02.044

15. Gabal, M.A. Cr-Substituted Ni–Zn Ferrites Via Oxalate Decomposition. Structural, Electrical and Magnetic Properties / M.A. Gabal, Y.M. Al Angari, F.A. Al-Agel // J. Magn. Magn. Mater. – 2015. – V. 391. – P. 108–115. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.04.115

16. Structural and Electromagnetic Characterization of Cr-Substituted Ni–Zn Ferrites Synthesized Via Egg-White Route / M.A. Gabal, W.A. Bayoumy, A. Saeed et al. // J. Mol. Struct. – 2015. – V. 1097. – P. 45–51. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.04.032

17. Magnetic and Microwave Absorbing Properties of  $\text{Co}^{2+}$  Substituted Nickel–Zinc Ferrites with the Emphasis on Initial Permeability Studies / J.S. Ghodake, R.C. Kambale, T.J. Shinde et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2016. – V. 401. – P. 938–942. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.11.009

18. The Influence of Nd Substitution in Ni–Zn Ferrites for the Improved Microwave Absorption Properties / K. Qian, Z. Yao, H. Lin et al. // Ceram. Int. – 2020. – V. 46, № 1. – P. 227–235. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.255

19. Structural, Electrical and Magnetic Parameters Evaluation of Nanocrystalline Rare Earth Nd<sup>3+</sup>-Substituted Nickel-Zinc Spinel Ferrite Particles / H. Javed, F. Iqbal, P.O. Agboola et al. // Ceram. Int. – 2019. – V. 45, № 8. – P. 11125–11130. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.176

20. Structural, Magnetic, Optical Properties and Cation Distribution of Nanosized  $Ni_{0.3}Cu_{0.3}Zn_{0.4}tm_x fe_{2-X}o_4$  (0.0  $\leq X \leq 0.10$ ) Spinel Ferrites Synthesized by Ultrasound Irradiation / Y. Slimania, M.A. Almessiere, M. Sertkol et al. // Ultrasonics – Sonochemistry. – 2019. – V. 57. – P. 203–211. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.05.001

21. Tailoring The Properties of Ni-Zn-Co Ferrites by Gd<sup>3+</sup> Substitution / M.D. Hossain, M.N.I. Khan, A. Nahar et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2020. – V. 497. – P. 165978. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165978

22. Rady, K.E. Improvement the Physical Properties of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrite Using the Substitution by (Mg-Ti) Ions / K.E. Rady, R.A. Elsad // J. Magn. Magn. Mater. – 2020. – V. 498. – P. 166195. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166195

23. Synthesis, Structure and Properties of Barium and Barium Lead Hexaferrite / S.A. Gudkova, D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2019. – V. 401. – P. 101–104. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.114

24. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Scta Cryst. – 1976. – P. 751–767

25. Van Horn, J.D. Electronic Table of Shannon Ionic Radii / J.D. Van Horn // Electronic Table. – 2001.

Шерстюк Дарья Петровна – инженер-исследователь, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: daryasherstyuk77@gmail.ru

Стариков Андрей Юрьевич – инженер-исследователь, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: starikov-andrey@mail.ru

Живулин Владимир Евгеньевич – канд. физ. мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов, НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; Южно-Уральский гуманитарно-педагогический университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 69. E-mail: zhivulinve@mail.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – канд. хим. наук, старший научный сотрудник, инженер НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zherebtsov\_da@yahoo.com

Винник Денис Александрович – д-р хим. наук, доцент, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, заведующий лабораторией роста кристаллов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vinnikda@susu.ru

Поступила в редакцию 11 июня 2020 г.

DOI: 10.14529/chem200406

# SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF $Zn_{0.3}Ni_{0.7-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0–0.6) FERRITE

D.P. Sherstyuk<sup>1</sup>, daryasherstyuk77@gmail.com A.Yu. Starikov<sup>1</sup>, starikov-andrey@mail.ru V.E. Zhivulin<sup>1,2</sup>, zhivulinve@mail.ru D.A. Zherebtsov<sup>1</sup>, zherebtsov\_da@yahoo.com D.A. Vinnik<sup>1</sup>, vinnikda@susu.ru <sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation <sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>2</sup> South Ural State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, Russian Federation

For many years, Ni-Zn ferrites with the spinel structure have actively been used as various components for RF devices. An analysis of modern scientific literature has been carried out, as a result of which an alloying element has been determined that will change the complex of physicochemical properties of the initial matrix of Ni-Zn ferrite. The article presents the results of a study of the  $Zn_{0.3}Ni_{0.7-x}Co_xFe_2O_4$  ferrite, where x takes the value 0–0.6 in increments of 0.2. In addition to the alloying element, the properties of the samples under study are affected by selection of the method of obtaining the material, as well as the temperature-time mode of synthesis. The samples have been obtained by the solid-phase synthesis in a tube furnace with silicon carbide heaters at a temperature of 1150 °C for 5 hours of isothermal exposure. The objective of the already known technology for a wider concentration range, as well as investigate their properties. The chemical composition has been analyzed on a Jeol JSM 7001F scanning electron microscope equipped with an Oxford INCA X-max 80 X-ray dispersion spectrometer to determine the actual gross formula of sintered samples, the results of which are in good agreement with the theoretical given formulas. As a result of X-ray phase analysis (RigakuUltima IV), it has

been found that all the samples under study are monophasic and have the spinel structure with an Fd-3m space group. Unit cell parameters monotonically increase with increasing cobalt concentration x (Co) (from 8.3643 (4) Å to 8.3983 (4) Å). As a result of the study of DSC curves (Netzsch, STA 449 F1 Jupiter), it has been found that partial replacement of Ni and Zn ions by cobalt ions leads to a decrease in the Curie temperature (from 341 °C to 419 °C). Since ferrite parts are used at various temperature conditions, such alloying makes it possible to effectively control the range of working temperatures of the material.

Keywords: Ni-Zn-Co ferrites, nickel-zinc-cobalt ferrites, oxide materials, magnetic materials, Curie temperature, DSC, differential scanning calorimetry.

#### References

1. Zhuravlev G.I. *Khimiya i tekhnologiya ferritov* [Chemistry and Technology of Ferrites]. Leningrad, Chemistry publ., 1970. 192 p.

2. Sitidze Yu., Sato Kh. *Ferrity* [Ferrites] ed. by L.M. Goldina, V.M. Bagirova. Moscow, MIR publ., 1964. 407 p.

3. Smith Ya., Vein Kh. *Ferrity* [Ferrites] ed. by. T.A. Yolkina, A.V. Zallesky, P.N. Stetsenko. Moscow, Foreign publishing house, 1961. 504 p.

4. Amer M.A., Tawfik A., Mostafa A.G., El-Shora A.F., Zaki S.M. Spectral Studies of Co Substituted Ni–Zn Ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2011, vol. 323, is. 11, pp. 1445–1452. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.12.036

5. Dalal M., Mallick A., Mahapatra A. S., Mitra A., Das A., Das D., Chakrabarti P. K. Effect of Cation Distribution on the Magnetic and Hyperfine Behaviour of Nanocrystalline Co Doped Ni–Zn Ferrite ( $Ni_{0.4}Zn_{0.4}Co_{0.2}Fe_2O_4$ ). *Material Res. Bull.*, 2016, vol. 76, pp. 389–401. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.12.028

6. Sarveena, Kumar G., Kumar A., Kotnala R. K., Batoo K. M., Singh M. Investigation of Structural, Magnetic and Mössbauer Properties of Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> Substituted Ni–Zn Nanoferrites. *Ceram. Int.*, 2016, vol. 42, no. 4, pp. 4993–5000. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.12.012

7. Ramakrishna A., Murali N., Margarette S.J., Tulu Wegayehu Mammo, Krishna Joythi N., Sailaja B., Sailaja Kumari Ch.C., Samatha K., Veeraiah V. Studies on Structural, Magnetic, and DC Electrical Resistivity Properties of  $Co_{0.5}M_{0.37}Cu_{0.13}Fe_2O_4$  (M = Ni, Zn and Mg) Ferrite Nanoparticle Systems. *Adv. Powder Technol.*, 2018, vol. 29, no. 7, pp. 2601–2607. DOI: 10.1016/j.apt.2018.07.005

8. Houshiar M., Jamilpanah L. Effect of Cu Dopant on the Structural, Magnetic and Electrical Properties of Ni-Zn Ferrites. *Material Res. Bull.*, 2018, vol. 98, pp. 213–2181. DOI:10.1016/j.materresbull.2017.10.024

9. Paramesh D., Vijaya Kumar K., Venkat Reddy P. Effect of Aluminium Substitution on the Electrical Properties of Ni-Zn Nanoferrites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2017, vol. 444, pp. 371–377. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.08.037

10. Haslim, Mohd., Alimuddina, Shalendra Kumar. Structural, Magnetic and Electrical Properties of Al<sup>3+</sup> Substituted Ni–Zn Ferrite Nanoparticles. *J. Alloy Compd.*, 2012, vol. 511, pp. 107–114. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.08.096

11. Yang W., Kan X., Liu X., Wang Z., Chen Z., Wang Z., Zhu R., Shezad M. Spin Glass Behavior in  $Zn_{0.8-x}Ni_xCu_{0.2}Fe_2O_4$  ( $0 \le x \le 0.28$ ) Ferrites. *Ceram. Int.*, 2019, vol. 45, no. 17, Part B, pp. 23328–23332. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.032

12. Ramakrishna K.S., Srinivas C., Prajapat C.L., Meena S.S., Mehar M.V.K., Potukuchi D.M., Sastry D.L. Structural and Magnetic Investigations: Study of Magnetocrystalline Anisotropy and Magnetic Behavior of 0.1% Cu<sup>2+</sup> Substituted Ni–Zn Ferrite. *Ceram. Int*, 2018, vol. 44, no. 1, pp. 1193–1200. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.10.011

13. Houshiar M., Jamilpanah L. Effect of Cu Dopant on the Structural, Magnetic and Electrical Properties of Ni-Zn Ferrites. *Mater. Res. Bull.*, 2018, vol. 98. pp. 213–218. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.10.024

14. Ashtar M., Munir A., Anis-ur-Rehman M., Maqsood A. Effect of Chromium Substitution on the Dielectric Properties of Mixed Ni-Zn Ferrite Prepared by WOWS Sol–Gel Technique. *Mater. Res. Bull.*, 2016, vol. 79, pp. 14–21. DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.02.044

15. Gabal M.A., Al Angari Y.M., Al-Agel F.A. Cr-substituted Ni–Zn Ferrites Via Oxalate Decomposition. Structural, Electrical and Magnetic. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, vol. 391, pp. 108–115. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.04.115

16. Gabal M.A., Bayoumy W.A., Saeed A., Al Angari Y.M. Structural and Electromagnetic Characterization of Cr-Substituted Ni–Zn Ferrites Synthesized Via Egg-White. *J. Mol. Struct.*, 2015, vol. 1097, pp. 45–51. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.04.032

17. Ghodake J.S., Kambale R.C., Shinde T.J., Maskar P.K., Suryavanshi S.S. Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Co<sup>2+</sup> Substituted Nickel–Zinc Ferrites with the Emphasis on Initial Permeability. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, vol. 401, pp. 938–942. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.11.009

18. Qiana K., Yao Z., Lin Z., Zhou J., Ali Haidrya A., Qi T., Chen W., Guo X. The Influence of Nd Substitution in Ni–Zn Ferrites for the Improved Microwave Absorption. *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, no. 1, pp. 227–235. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.255

19. Javed H., Iqbal F., Agboola P.O., Khan M.A., Warsi M.F., Shakir I. Structural, Electrical and Magnetic Parameters Evaluation of Nanocrystalline Rare Earth Nd<sup>3+</sup>-Substituted Nickel-Zinc Spinel Ferrite Particles. *Ceram. Int.*, 2019, vol. 45, no. 8, pp. 11125–11130. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.176

20. Slimani Y., Almessiere M.A., Sertkol M., Shirsath S.E., Baykal A., Nawaz M., Akhtara S., Ozcelik B., Ercan I. Structural, Magnetic, Optical Properties and Cation Distribution of Nanosized  $Ni_{0.3}Cu_{0.3}Zn_{0.4}Tm_xFe_{2-x}O_4$  ( $0.0 \le x \le 0.10$ ) Spinel Ferrites Synthesized by Ultrasound Irradiation. *Ultrasonics – Sonochemistry.*, 2019, vol. 57, pp. 203–211. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.05.001

21. Hossain M.D., Khan M.N.I., Nahar A., Ali M.A., Matin M.A., Hoque S.M., Hakim M.A., Jamil A.T.M.K. Tailoring the Properties of Ni-Zn-Co Ferrites by Gd<sup>3+</sup> Substitution. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 497, p. 165978. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165978

22. Rady K.E, Elsad R.A. Improvement the Physical Properties of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrite Using the Substitution by (Mg-Ti) Ions. J. Magn. Magn. Mater., 2020, vol. 498, p. 166195. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166195

23. Gudkova S.A., Vinnik D.A., Zhivulin V.E., Chernukha A.S., Zherebtsov D.A., Trofimov E.A., Trukhanov A.V., Trukhanov S.V., Kalandija M., Semisalova A.S., Perov N.S. Synthesis, Structure and Properties of Barium and Barium Lead Hexaferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, vol. 401, pp. 101–104. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.114

24. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Scta Cryst.*, 1976, pp. 751–767.

25. Van Horn J.D. Electronic Table of Shannon Ionic Radii. Electronic Table., 2001.

Received 11 June 2020

## ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез, структура и свойства  $Zn_{0,3}Ni_{0,7-x}Co_xFe_2O_4$ (x = 0–0,6) феррита / Д.П. Шерстюк, А.Ю. Стариков, В.Е. Живулин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 4. – С. 92–100. DOI: 10.14529/chem200406

#### FOR CITATION

Sherstyuk D.P., Starikov A.Yu., Zhivulin V.E., Zherebtsov D.A., Vinnik D.A. Synthesis, Structure and Properties of  $Zn_{0.3}Ni_{0.7-x}Co_xFe_2O_4$  (x = 0–0.6) Ferrite. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020, vol. 12, no. 4, pp. 92–100. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200406