

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК Ni-Zn-Co ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ

Д.П. Шерстюк<sup>1</sup>, В.Е. Живулин<sup>1,2</sup>, А.Ю. Стариков<sup>1</sup>, И.А. Солизода<sup>1,3</sup>,  
К.П. Павлова<sup>1</sup>, А.Ю. Пунда<sup>1</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

<sup>3</sup> Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Республика Таджикистан

В настоящее время в современной научной литературе наблюдается повышенный интерес к ферритам всех типов. Среди них особое место занимает Ni-Zn феррит со структурой шпинели. Известно, что функциональные свойства ферритов могут быть значительно изменены путем частичного или полного замещения катионов исходной матрицы на другие катионы, отличающиеся магнитным моментом и размером. Такое изменение структуры позволяет эффективно варьировать свойства ферритов, т. е. обеспечивать «настройку» материала под требуемые свойства. Анализ литературы в этом направлении показал, что эффективным замещающим катионом является ион кобальта  $\text{Co}^{2+}$ . В настоящей работе речь идет о Ni-Zn ферритах переменного состава, с фиксируемым содержанием  $x(\text{Co}) = 0,1$ . Общая формула имеет вид:  $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , (где  $x$  принимает значения 0; 0,3; 0,6; 0,9). Цель представленной работы заключается в синтезе образцов, а также в исследовании их плотности и пористости, которые, в свою очередь, оказывают прямое влияние на эксплуатационные свойства керамических ферритов. Синтез образцов производили методом твердофазной реакции при помощи высокотемпературной печи в атмосфере воздуха. Ранее проведенные исследования позволили выявить комплекс оптимальных физико-химических условий, при которых происходит ферритизация исходной шихты. Исходными компонентами для приготовления шихты служили оксиды. В качестве методов исследования в работе применяли рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, электронную микроскопию и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию. В результате рентгенофазового анализа было выявлено, что полученные образцы являются монофазными и относятся к шпинелям типа  $A\text{Fe}_2\text{O}_4$  (где элемент  $A = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$ ). Исследование морфологии поверхности образцов выявило наличие множества кристаллитов различного размера, естественная огранка которых соответствует кристаллитам, имеющим кубическую сингонию. Проведены исследования истинной и рентгеновской плотности полученных образцов. Определена зависимость влияния величины замещения  $x(\text{Ni})$  на пористость (плотность), а также на параметры элементарной кристаллической решетки.

*Ключевые слова:* современные функциональные материалы, керамика, ферриты, замещенные ферриты, шпинельные ферриты, структура, твердофазный синтез.

### Введение

Ферриты с различными структурами являются важным классом магнитных материалов, имеющих широкий спектр технического применения, поэтому интерес к такому типу материалов возрастает с каждым годом. Успехи, достигнутые исследователями, позволяют синтезировать ферриты, обладающие широким набором магнитных и электрофизических свойств [1, 2]. Первый известный человечеству магнитный материал – магнетит, который обладает структурой шпинели. Такие материалы используют в магнитных сердечниках для высокочастотных трансформаторов, а также во многих компонентах высокочастотной электроники. В последние годы ферриты все чаще находят применение в устройствах миллиметрового и субтерагерцового диапазонов частот. Такими устройствами являются, например, настраиваемые резонаторы, изоляторы и радиопоглощающие покрытия, в которых ферриты применяют как в виде пленок, так и в виде керамических пластин [3, 4]. Достоинствами ферритов, отличающихся от других материалов, являются магнитостойкость и дешевизна производства [5–8]. Кроме того, их высокое значение электрического удельного сопротивления и низкие потери на вихревые токи делают их идеаль-

ными для использования в микроволновых устройствах [9]. Такой широкий спектр применения керамических материалов возможен благодаря многофункциональным свойствам, которыми обладают ферриты.

К настоящему времени разработан ряд методов, обеспечивающих получение ферритов, в частности со структурой шпинели, с контролируемой структурой и набором свойств. Один из наиболее распространенных – метод твердофазной реакции, который был применен в данной работе. Используя этот метод, исследователям удалось получить монофазные и стехиометрические образцы различного состава [10–15]. Суть метода заключается в механическом смешении при одновременном измельчении исходных реагентов смеси с последующей термической обработкой (спеканием). Для ускорения диффузионных процессов термообработку при ферритизации проводят при максимально возможной с точки зрения термодинамики температуре. Для исследуемых ферритов температура спекания варьируется от 1100 до 1200 °С [10–15]. Основным достоинством данного метода является простота его исполнения, а главным недостатком – относительная неоднородность исходной смеси.

Однако не только метод синтеза напрямую связан с изменением свойств получаемого материала, наиболее значимым является подбор степени замещения образцов. Научная идея представленной работы заключается в том, что путем варьирования химического состава (замещение двухвалентных ионов исходной матрицы Zn и/или Ni ионами переходных металлов или замещение трехвалентных ионов железа ионами f-элементов) возможно контролируемо изменять свойства исходных Zn-Ni феррит-шпинелей в широких диапазонах, что требуется для разработки новых функциональных магнитных материалов для практических применений (СВЧ-применения, спиновые фильтры, поглощение электромагнитного излучения [16–18]). Установлено, что в случаях, когда необходимо изменить какие-либо свойства никель-цинковых ферритов, вводят малые добавки некоторых оксидов в исходную матрицу; наиболее часто применяют CoO. Его введение приводит к снижению магнитных потерь на низких частотах, увеличивает критическую допустимую частоту применения ферритов, уменьшает температурный коэффициент магнитной проницаемости, что будет исследовано в дальнейших работах при условии успешного синтеза материала, который описан в текущей статье.

Как отмечено ранее, изменение концентрации входящих в состав элементов приводит к изменению структуры и свойств образца. Внушающее количество работ посвящено изучению влияния замещения ионами кобальта  $Co^{2+}$  на ионы исходной матрицы  $Ni^{2+}$  или  $Zn^{2+}$  [19–21]. При этом на сегодняшний день исследована лишь малая часть системы Ni-Zn-Co( $Fe_2O_4$ ).

В текущей работе исследована зависимость изменения концентрации никеля и цинка, при постоянном содержании кобальта. Также стоит цель исследовать структурные характеристики материала и определить пористость получаемой керамики, так как такие параметры напрямую связаны с функциональными свойствами ферритов.

Актуальность и новизна исследования неоспоримы, так как создание новых функциональных материалов является одним из ведущих направлений современного материаловедения и химии материалов в направлениях, описанных ранее.

### Экспериментальная часть

Серия образцов с общей формулой  $Co_{0,1}Zn_{0,9-x}Ni_xFe_2O_4$ , где  $x = 0 - 0,9$  с шагом 0,3 была получена методом твердофазного синтеза. В соответствии со стехиометрическим соотношением двухвалентные оксиды никеля, цинка, кобальта и оксид железа  $Fe_2O_3$  были смешаны до однородности. После чего на гидравлическом прессе компактировали полученную гомогенизированную смесь в вид таблеток с диаметром 20 мм, усилие составляло 6 т/см<sup>2</sup>. На финальном этапе синтеза спрессованные таблетки спекали в трубчатой высокотемпературной печи (карбидкремниевый нагреватель) со временем и температурой изотермической выдержки 5 ч и 1150 °С [22, 23] соответственно.



После последующего охлаждения образцы готовы к последующим исследованиям фазового и элементного состава, а также морфологии поверхности и структуры образцов. Элементный анализ и морфологию поверхности образцов исследовали на электронном микроскопе Jeol JSM 7001F, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80.

Фазовый состав и структуру образцов Ni-Zn-Co ферритов исследовали на порошковом дифрактометре фирмы Rigaku модель Optima IV. Съёмка была проведена в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $90^\circ$  со скоростью съёмки  $2^\circ/\text{мин}$ . В исследовании применяли излучение медной трубки CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) при ускоряющем напряжении 40 кВ.

Параметр экспериментальной кристаллической решетки был рассчитан на основе данных полученных в ходе дифрактометрических исследований, по формуле (2):

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

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $h, k, l$  – индексы Миллера.

Также определен один из важных параметров керамических материалов, который влияет на свойства конечного продукта – это пористость. Кажущаяся плотность  $\rho$  была исследована на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340, Micromeritics. Работая по принципу вытеснения газа, такой пикнометр позволяет достаточно быстро и точно определить требуемую величину плотности. Рентгеновская плотность была рассчитана по формуле:

$$\rho_x = 8M/Na^3, \quad (3)$$

где  $M$  – молекулярная масса,  $N$  – постоянная Авогадро,  $a$  – параметр кристаллической решетки.

Величина пористости представляет собой соотношение:

$$P = (1 - (\rho/\rho_x)) \cdot 100 \%. \quad (4)$$

### Обсуждение результатов

Сведения о химическом составе образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты элементного анализа

№	Элементный состав, ат. %					Заданная формула	Фактическая формула
	O	Fe	Co	Ni	Zn		
1	52,68	32,73	1,71	–	12,88	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,88}\text{Fe}_2\text{O}_4$
2	51,80	33,81	1,75	4,09	8,55	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,59}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$
3	46,04	38,58	1,69	8,96	4,73	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,3}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,10}\text{Zn}_{0,31}\text{Ni}_{0,59}\text{Fe}_2\text{O}_4$
4	47,04	37,54	1,96	13,46	–	$\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}\text{Fe}_2\text{O}_4$

На основе данных, полученных в результате элементного анализа, можно сделать заключение, что заданные и фактические формулы согласуются. Исследуемые ферриты обладают структурой шпинели, на рис. 1 представлена морфология поверхности образцов, которые представляют собой множество спаянных между собой кристаллитов различного размера, характерных для кубической сингонии. Можно увидеть, что некоторые кристаллиты имеют вид октаэдров.

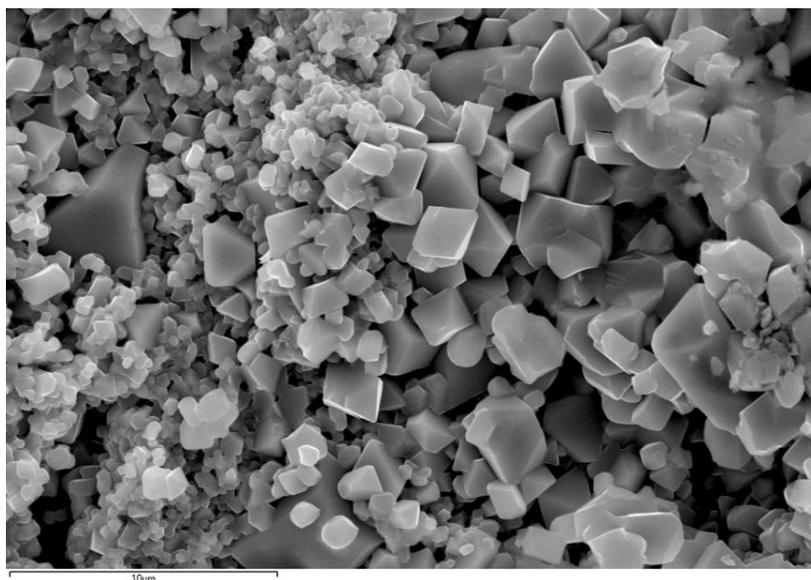


Рис. 1. Снимок поверхности образца № 3 –  $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,31}\text{Ni}_{0,59}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Дифрактограммы исследуемых образцов представлены на рис. 2, на котором видно, что в состав каждого из образцов входит только одна фаза. Уточнение параметров кристаллической решетки проводили по рефлексам 111, 220, 311, 222, 400, 422, 511, 440, 620, 533, 622, 444, 642, относящихся к кубической сингонии.

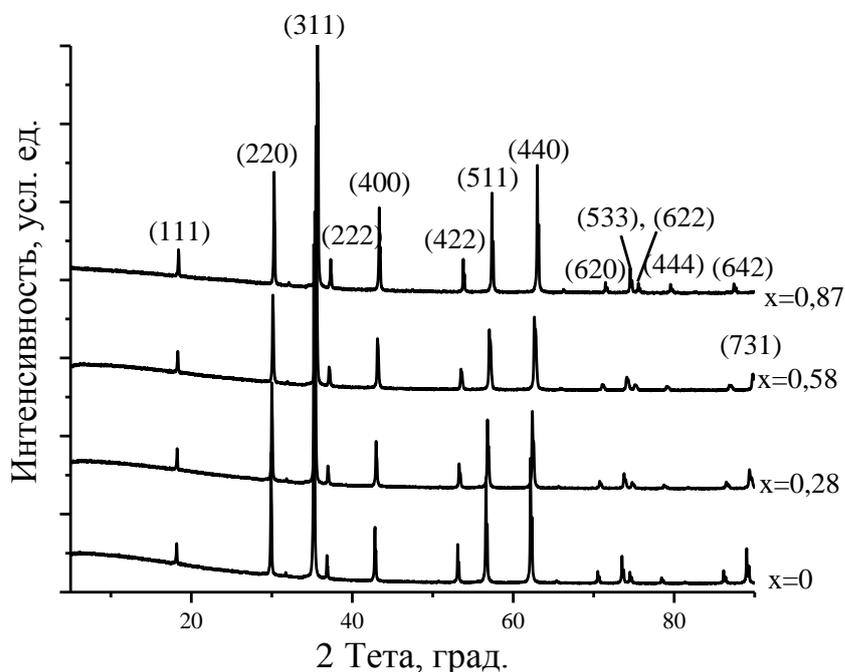


Рис. 2. Дифрактограммы серии образцов  $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Детали эксперимента по дифракции рентгеновский лучей (параметр и объем кристаллической решетки), а также структурные характеристики (плотность и пористость) образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кристаллографические данные, параметры эксперимента

Параметр	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,88}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,59}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,10}\text{Zn}_{0,31}\text{Ni}_{0,59}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Пр. группа	$Fd\bar{3}m$			
$a, \text{Å}$	8,4405(5)	8,4140(4)	8,3823(4)	8,3419(3)
$V, \text{Å}^3$	601,33(6)	595,68(5)	588,97(5)	580,50(3)
$\rho, \text{г/см}^3$	5,118	5,121	5,132	5,138
$\rho_x, \text{г/см}^3$	5,309	5,316	5,334	5,365
P, %	3,6	3,7	3,8	4,2

Из-за различия ионных радиусов замещаемого элемента цинка ( $KЧ = 4$ ;  $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,68 \text{ Å}$ ) и замещающего элемента никеля ( $KЧ = 4$ ;  $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,49 \text{ Å}$ ) [24, 25] происходит изменение размеров кристаллической решетки. На рис. 3 представлена зависимость параметра  $KP$  от степени замещения никелем, справа приведен фрагмент дифрактограммы для того, чтобы наглядно увидеть, как замещение цинка никелем приводит к изменению параметров кристаллической решетки, вследствие чего на более дальних углах дифрактограммы наблюдается смещение пиков.

В результате структурных исследований были получены данные о кажущейся плотности образцов, а также рассчитаны рентгеновская плотность и пористость керамики (см. табл. 2). В результате получена зависимость величины пористости от степени замещения никелем  $x(\text{Ni})$  (см. рис. 4).

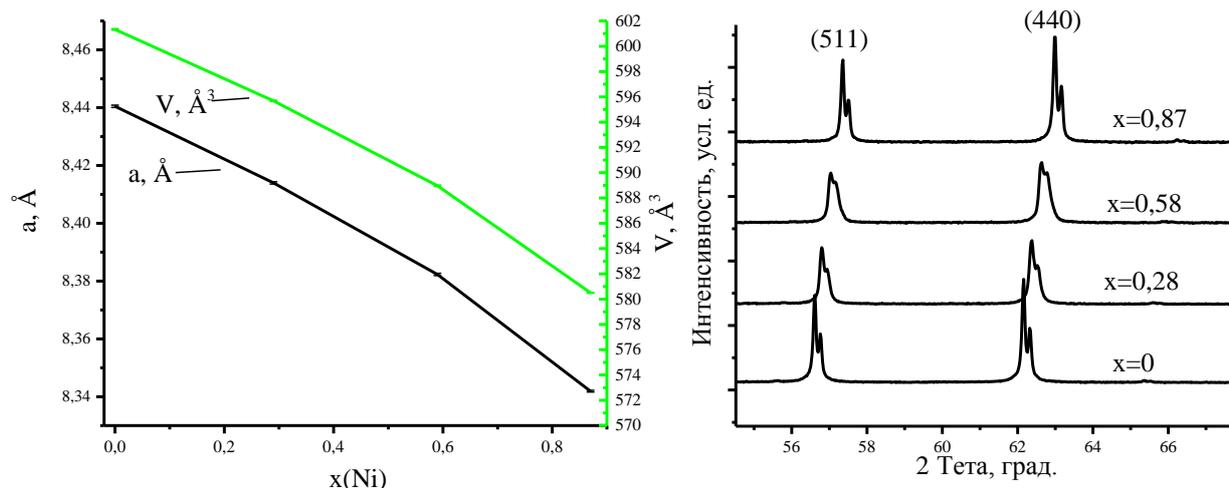


Рис. 3. Изменение параметров КР ( $a$ ,  $V$ ) при изменении степени замещения Ni от 0 до 0,87 (слева), влияние на смещение пиков дифрактограммы (справа)

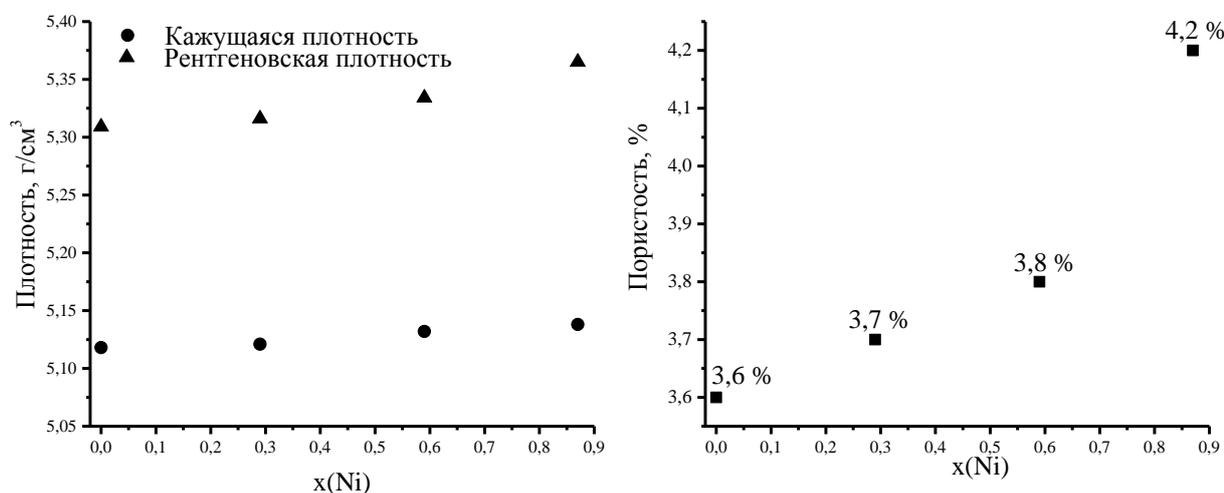


Рис. 4. Значения плотности (слева) и пористости (справа) керамики в зависимости от степени замещения никелем  $x(\text{Ni})$

Как видно из рис. 4 структурные характеристики образцов имеют линейную зависимость. Результаты измерения плотности, полученные на пикнометре, имеют тенденцию возрастать с увеличением степени замещения  $x(\text{Ni})$ . Пористость, как и нарушение стехиометрии, наличие вторых фаз или неполное прохождение реакции ферритизации приводят к снижению химической и структурной гомогенности материала, поэтому важно получить материал с низкой степенью пористости. В настоящей работе значения пористости образцов не превышает 4,2 %.

### Заключение

Отработан комплекс физико-химических параметров для синтеза монофазных образцов:  $\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,88}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,12}\text{Zn}_{0,59}\text{Ni}_{0,29}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,10}\text{Zn}_{0,31}\text{Ni}_{0,59}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,13}\text{Ni}_{0,87}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , которые согласуются с заданными формулами. Исследования морфологии поверхности образцов показало, что образцы состоят из множества спаянных между собой кристаллитов различного размера, соответствующих кубической сингонии. Установлено, что при увеличении содержания никеля ( $x(\text{Ni})$ ) в составе происходит монотонное снижение параметра кристаллической решетки от 8,3419(3) до 8,4405(5) Å. Это связано с различием ионных радиусов замещаемого и замещающего катиона, также показано, как это влияет на сдвиг пиков дифрактограмм.

Полученные образцы обладают высокими значениями плотности в области применения керамических оксидных материалов. Пористость образцов находится в интервале от 3,6 до 4,2 %.

Высокий уровень пористости приводит к снижению не только химической и структурной гомогенности материала, а также приводит к созданию полей упругих напряжений, искажающих магнитную анизотропию ферритов и обуславливающих ухудшение его магнитных характеристик.

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

### Литература

1. Исследование особенностей состава, магнитной и кристаллической структуры гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  / В.В. Коровушкин, А.В. Труханов, В.Г. Костишин и др. // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, № 5. – С. 789–798. DOI: 10.21883/FTT.2020.05.49250.622
2. Abu-Elsaad, N.I. Synthesis, Structural Characterization, and Magnetic Properties of Ni–Zn Nanoferrites Substituted with Different Metal Ions ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$ ) / N.I. Abu-Elsaad, A.S. Nawara, S.A. Mazen // J. Phys. Chem. Solids. – 2020. – V. 146. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109620
3. Structural and Magnetic Studies of Nanocrystalline Ni–Zn Ferrites Synthesized by Sol–Gel Method / Y.P. Desai, S. Jamwal, S. Modiyil et al. // AIP Conf. Proc. – 2020. DOI: 10.1063/5.0016757
4. Exchange–Coupling Effect in Hard/Soft  $\text{SrTb}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_{19}/\text{AFe}_2\text{O}_4$  (Where A = Co, Ni, Zn, Cu and Mn) Composites / N.A. Algarou, Y. Slimani, M.A. Almessiere et al. // Ceram. Int. – 2019. – Vol. 46, № 6. – P. 7089–98. DOI:10.1016/j.ceramint.2019.11.201
5. Synthesis, Microstructure and Electromagnetic Performance of  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Ferrites with Different Ni/Zn Ratios Prepared by a Novel Molten Salt Method / P. Yang, H. Qi, Z. Peng et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2019. DOI: 10.1088/1757-899X/678/1/012141
6. Influence of Chromium Substitution on Structural, Electrical, and Magnetic Properties of Ni–Zn–Cu Ferrites / G. Satyanarayana, G.N. Rao, K.V. Babu et al. // Acta Phys. Pol., A – 2020. – Vol. 138, № 3. – P. 355–63. DOI: 10.12693/APhysPolA.138.355
7. Investigations of Co Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Ni–Zn Spinel Ferrite / J. Hu, Y. Ma, X. Kan et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2020. – V. 513. DOI:10.1016/j.jmmm.2020.167200
8. Structural and Magnetic Investigation of  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  substituted Ni–Co–Cu Nanoferrites for Potential Applications / R. Jasrotia, S. Kour, P. Puri et al. // Solid State Sci. – 2020. – V. 110. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106445
9. Structural, electric and dielectric properties of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{FeCoO}_4$  ferrite prepared by sol-gel Author links open overlay panel / A. Omri, E. Dhahri, B.F.O. Costa et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2020. – V. 499. – 166243. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166243
10. Microstructure and Magnetic Properties of Ni–Mg–Zn–Co Ferrites / S.B. Patil, A.J. Davari, D.R. Patil et al. // Macromol. Symp. – 2020. – V. 393, № 1. – 2000179. DOI: 10.1002/masy.202000179
11. Estimation of Structural, Electrical, and Magnetic Variations of Mn–Ni–Zn Ferrites by Substituting Rare Earth  $\text{Y}^{3+}$  for High-Frequency Applications / K.H. Maria, U.S. Akther, I.N. Esha et al. // J. Supercond. Novel Magn. – 2020. – Vol. 33, № 7. – 2133–2142. DOI: 10.1007/s10948-020-05471-9
12. Study the Physical, Electrical and Dielectric Properties of Calcium Doped Ni–Zn Ferrites / M.A.A. Nooman, M.N.I. Khan, S.D. Hossain et al. // Mod. Phys. Lett. B. – 2019. – Vol. 33, № 12. – 1950145. DOI: 10.1142/S0217984919501458
13. Spectroscopic Analysis and Temperature-Dependent Dielectric Properties of Bulk Ni–Zn Ceramics / A. Yadav, P. Choudhary, P. Saxena et al. // J. Adv. Dielectr. – 2019. – V. 9, № 2. – 1950014. DOI: 10.1142/S2010135X19500140
14. Agami, W.R. Effect of Neodymium Substitution on the Electric and Dielectric Properties of Mn–Ni–Zn Ferrite / W.R. Agami // Phys. B: Condensed Matter. – 2018. – Vol. 534. – P. 17–21. DOI: 10.1016/j.physb.2018.01.021
15. Understanding the Impacts of  $\text{Al}^{3+}$ -Substitutions on the Enhancement of Magnetic, Dielectric and Electrical Behaviors of Ceramic Processed Nickel–Zinc Mixed Ferrites: FTIR assisted studies / T.K. Bromho, K. Ibrahim, H. Kabir // Mater. Res. Bull. – 2018. – V. 97. – P. 444–451. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.09.013
16. Синтез и структура керамики бизамещенного гексаферрита М-типа  $\text{BaFe}_{(11.5-x)}\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  / И.А. Солизода, В.Е. Живулин, Д.П. Шерстюк и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 4. – С. 110–119. DOI: 10.14529/chem200408

17. Correlation Between Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Microwave Sintered Ni-Zn-Al Nanoferrites / C.S. Ega, B.R. Babu, K.V. Ramesh et al. // J. Supercond. Novel Magn. – 2019. – Vol. 32, № 11. – P. 3525–34. DOI: 10.1007/s10948-019-5097-1
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. – Vol. 46, № 1. – P. 227–35. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.255
19. Studies of Magnetic, Mössbauer Spectroscopy, Microwave Absorption and Hyperthermia Behavior of Ni-Zn-Co-Ferrite Nanoparticles Encapsulated in Multi-Walled Carbon Nanotubes / M. Dalal, A. Das, D. Das et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – V. 460. – P. 12–27. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.03.048
20. X-band Shielding Properties of Mg-9Li matrix Composite Containing  $Ni_{0.4}Zn_{0.4}Co_{0.2}Fe_2O_4$  Fabricated by Multi-Layer Composite Rolling / J. Wang, Y. Li, R. Wu et al. // J. Alloys Compd. – 2020. – Vol. 843. – 156053. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156053
21. Mattei, J.-L. Magnetic and Dielectric Properties in the UHF Frequency Band of Half-Dense Ni-Zn-Co Ferrites Ceramics with Fe-excess and Fe-deficiency / J.-L. Mattei, D. Souriou, A. Chevalier // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – Vol. 447. – P. 9–14. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.09.030
22. Изучение влияния замещения кобальтом на структуру никель-цинкового феррита / Д.П. Шерстюк, А.Ю. Стариков, В.Е. Живулин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2020. – Т. 20, № 2. – С. 51–56. DOI: 10.14529/met200205
23. 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
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

**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

**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

**Солизода Иброхими Ашурали** – инженер-исследователь, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; Таджикский национальный университет, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17. E-mail: solehzoda-i@mail.ru

**Павлова Ксения Петровна** – инженер, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: pavlovakp@susu.ru

**Пунда Александр Юрьевич** – инженер, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: pundaai@susu.ru

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – доктор химических наук, старший научный сотрудник, инженер НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zherebtsov\_da@yahoo.com

**Винник Денис Александрович** – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vinnikda@susu.ru

*Поступила в редакцию 21 декабря 2020 г.*

## STUDY OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF Ni-Zn-Co FERROSPINELS

D.P. Sherstyuk<sup>1</sup>, daryasherstyuk77@gmail.com

V.E. Zhivulin<sup>1,2</sup>, zhivulinve@mail.ru

A.Yu. Starikov<sup>1</sup>, starikov-andrey@mail.ru

I.A. Solizoda<sup>1,3</sup>, solehzoda-i@mail.ru

K.P. Pavlova<sup>1</sup>, pavlovakp@susu.ru

A.Yu. Punda<sup>1</sup>, pundaai@susu.ru

D.A. Zhrebtsov<sup>1</sup>, zhrebtsov\_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 Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>3</sup> Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Currently, in the modern scientific literature there is an increased interest in ferrites of all types. Among them, a special place is occupied by Ni-Zn ferrite with a spinel structure. It is known that the functional properties of ferrites can be significantly changed by partial or complete replacement of the cations of the initial matrix with other cations differing in magnetic moment and size. Such a change in the structure makes it possible to effectively vary the properties of ferrites, i.e. to provide "tuning" of the material for the required properties. An analysis of the literature in this direction has shown that the cobalt ion  $\text{Co}^{2+}$  is an effective substitute cation. In this study we are dealing with the Ni-Zn ferrites of variable composition, with the fixed content  $x(\text{Co}) = 0.1$ . The general formula is:  $\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , (where  $x = 0; 0.3; 0.6; 0.9$ ). The aim of the presented work is to synthesize samples, as well as to study their density and porosity, which in turn have a direct effect on the performance properties of ceramic ferrites. The synthesis of the samples was carried out by the solid-phase reaction method, using a high-temperature furnace in an air atmosphere. Previous studies have made it possible to identify a set of optimal physicochemical conditions under which the initial charge ferritization occurs. The initial components for preparing the charge included oxides. X-ray phase analysis and X-ray structural analysis, electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy were used as research methods. As a result of X-ray phase analysis, it has been revealed that the obtained samples are monophasic and belong to spinels of the  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  type (where element A = Ni, Zn, Co). The study of the surface morphology of the samples has revealed the presence of many crystallites of various sizes, the natural faceting of which corresponds to crystallites with a cubic syngony. Investigations of the true and X-ray density of the obtained samples have been carried out. The dependence of the influence of the substitution value  $x(\text{Ni})$  on the porosity (density), as well as on the parameters of the elementary crystal lattice, has been determined.

*Keywords: modern functional materials, ceramics, ferrites, substituted ferrites, spinel ferrites, structure, solid-phase synthesis.*

### References

1. Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G., Isaev I.M., Shchetinin I.V., Durov N.M., Mironovich A.Y., Minkova I.O., Astapovich K.A. Study of Features of the Composition, Magnetic, and Crystal Structure of Barium Hexaferrite  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ . *Physics of the Solid State*. 2020, vol. 62, no. 5, pp. 891–801. DOI: 10.1134/S1063783420050145
2. Abu-Elsaad N.I., Nawara A.S., Mazen S.A. Synthesis, Structural Characterization, and Magnetic Properties of Ni–Zn Nanoferrites Substituted with Different Metal Ions ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$ ). *J. Phys. Chem. Solids*, 2020, vol. 146. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109620
3. Desai Y.P., Jamwal S., Modiyil S., Chodankar S., Sathe R., Kothawale M.M. Structural and Magnetic Studies of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrites Synthesized by Sol-Gel Method. *AIP AIP Conf. Proc.*, 2020. DOI: 10.1063/5.0016757

4. Algarou N.A., Slimani Y., Almessiere M.A., Güner S., Baykal A., Ercan I., Kögerler P. Exchange-Coupling Effect in Hard/Soft SrTb<sub>0.01</sub>Tm<sub>0.01</sub>Fe<sub>11.98</sub>O<sub>19</sub>/AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Where A = Co, Ni, Zn, Cu and Mn) Composites. *Ceram. Int.*, 2019, vol. 46, no. 6, pp. 7089–98. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.201
5. Yang P., Qi H., Peng Z., Fu X. Synthesis, Microstructure and Electromagnetic Performance of Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrites with Different Ni/Zn Ratios Prepared by a Novel Molten Salt Method. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019. DOI: 10.1088/1757-899X/678/1/012141
6. Satyanarayana G., Nageswara R., G., Vijaya Babu K., Santosh Kumar G. V., Dinesh Reddy G. Influence of Chromium Substitution on Structural, Electrical, and Magnetic Properties of Ni-Zn-Cu Ferrites. *Acta Phys. Pol., A*, 2020, vol. 138, no. 3, pp. 355–63. DOI: 10.12693/APhysPolA.138.355
7. Hu J., Ma Y., Kan X., Liu C., Zhang X., Rao R., Wang M., Zheng G. Investigations of Co Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Ni-Zn Spinel Ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 513. DOI:10.1016/j.jmmm.2020.167200
8. Jasrotia R., Kour S., Puri P., Dekama Jara A., Singh B., Bhardwaj C., Pratap Singh V., Kumar R. Structural and Magnetic Investigation of Al<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> substituted Ni-Co-Cu Nanoferrites for Potential Applications. *Solid State Sci.*, 2020, vol. 110. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106445
9. Omri A., Dhahri E., Costa B.F.O., Valente M.A. Structural, electric and dielectric properties of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>FeCoO<sub>4</sub> ferrite prepared by sol-gel Author links open overlay panel, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 499, 166243. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166243
10. Patil S.B., Davari A.J., Patil D.R., Patil R.P. Microstructure and Magnetic Properties of Ni-Mg-Zn-Co Ferrites. *Macromol. Symp.*, 2020, vol. 393, no. 1, 2000179. DOI: 10.1002/masy.202000179
11. Maria K.H., Akther U.S., Esha I.N., Hossain M.S., Khan M.N.I. Estimation of Structural, Electrical, and Magnetic Variations of Mn-Ni- Zn Ferrites by Substituting Rare Earth Y<sup>3+</sup> for High-Frequency Applications. *J. Supercond. Novel Magn.*, 2020, vol. 33, no. 7, pp. 2133–2142. DOI: 10.1007/s10948-020-05471-9
12. Nooman M. A. A., Khan M. N. I., Hossain S. D., Hossain M. F., Samad M. A., Ahmed M. R. Study the Physical, Electrical and Dielectric Properties of Calcium Doped Ni-Zn Ferrites. *Mod. Phys. Lett. B.*, 2019, vol. 33, no. 12, 1950145. DOI: 10.1142/S0217984919501458
13. Yadav A., Choudhary P., Saxena P., Rai V.N., Mishra A. Spectroscopic Analysis and Temperature-Dependent Dielectric Properties of Bulk Ni-Zn Ceramics. *J. Adv. Dielectr.*, 2019, vol. 9, no. 2, 1950014. DOI: 10.1142/S2010135X19500140
14. Agami W.R. Effect of Neodymium Substitution on the Electric and Dielectric Properties of Mn-Ni-Zn. *Phys. B: Condensed Matter.*, 2018, vol. 534, pp. 17–21. DOI: 10.1016/j.physb.2018.01.021
15. Bromho T.K., Ibrahim K., Kabir H. Understanding the Impacts of Al<sup>3+</sup>-Substitutions on the Enhancement of Magnetic, Dielectric and Electrical Behaviors of Ceramic Processed Nickel-Zinc Mixed Ferrites: FTIR assisted studies. *Mater. Res. Bull.*, 2018, vol. 97, pp. 444–451. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.09.013
16. Solizoda I.A., Zhivulin V.E., Sherstyuk D.P., Starikov A.Yu., Trofimov E.A., Zaitseva O.V., Vinnik D.A. [Synthesis and Structure of Ceramics of Bisubstituted M-Type Hexaferrite BaFe<sub>(11.5-x)Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub></sub>]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020, vol. 12, no. 4, pp. 110–119. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200408
17. Ega C.S., Babu B.R., Ramesh K.V., Sreenivasulu M., Purushotham Y. Correlation Between Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Microwave Sintered Ni-Zn-Al Nanoferrites. *J. Supercond. Novel Magn.*, 2019, vol. 32, no. 11, pp. 3525–34. DOI: 10.1007/s10948-019-5097-1
18. Qian K., Yao Z., Lin H., Zhou J., Haidry A. A., Qi T., Chen WQ., Guo X. The Influence of Nd Substitution in Ni-Zn Ferrites for the Improved Microwave Absorption Properties. *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, no. 1, pp. 227–35. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.255
19. Dalal M., Das A., Das D., Ningthoujam R. S., Chakrabarti P. K. Studies of Magnetic, Mössbauer Spectroscopy, Microwave Absorption and Hyperthermia Behavior of Ni-Zn-Co-Ferrite Nanoparticles Encapsulated in Multi-Walled Carbon Nanotubes. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2018, vol. 460, pp. 12–27. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.03.048
20. Wang J., Li Y., Wu R., Xu L., Zhang Z., Feng J., Zhang J., Hou L., Jiao Y. X-band Shielding Properties of Mg-9Li matrix Composite Containing Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Fabricated by Multi-Layer Composite. *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 843, 156053. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156053

21. Mattei J.-L., Souriou D., Chevalier A.D. Magnetic and Dielectric Properties in the UHF Frequency Band of Half-Dense Ni-Zn-Co Ferrites Ceramics with Fe-excess and Fe-deficiency. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2018, vol. 447, pp. 9–14. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.09.030
22. Sherstyuk D.P., Starikov A.Y., Zhivulin V.E., Zherebtsov D.A., Mikhailov G.G., Vinnik D.A. [Study of the Influence of Cobalt Substitution on the Nickel-Zinc Ferrite]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 51–56. (in Russ.) DOI: 10.14529/met200205
23. 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
24. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.*, 1976, pp. 751–767.
25. Van Horn J.D. Electronic Table of Shannon Ionic Radii. *Electronic Table.*, 2001.

*Received 21 December 2020*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Исследование структурных характеристик Ni-Zn-Co феррошпинелей / Д.П. Шерстюк, В.Е. Живулин, А.Ю. Стариков и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 2. – С. 89–98. DOI: 10.14529/chem210209

### FOR CITATION

Sherstyuk D.P., Zhivulin V.E., Starikov A.Yu., Solizoda I.A., Pavlova K.P., Punda A.Yu., Zherebtsov D.A., Vinnik D.A. Study of Structural Characteristics of Ni-Zn-Co Ferrospinels. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 2, pp. 89–98. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210209

---