

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ Ni-Zn-Co ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Д.П. Шерстюк¹, А.Ю. Стариков¹, В.Е. Живулин^{1, 2},
Д.А. Жеребцов¹, Д.А. Винник¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия,

² Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, г. Челябинск, Россия

Создание новых функциональных оксидных материалов на сегодняшний день является актуальной задачей современной науки. Анализ научной литературы показал, что интересным функциональным оксидным материалом для применения в электронике является класс ферритов, имеющих структуру шпинели $A_{(1-x-y)}B_xC_yFe_2O_4$, где в качестве компонент А, В и С могут выступать такие элементы как Ni, Zn, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Al, Nd и др. Варьирование концентрации каждого из элементов А, В и С такой системы приведет к изменению ее физико-химических свойств. Таким образом, мы можем получить материал, состоящий из одних и тех же элементов различной концентрации, свойствами которого можно плавно управлять в широком интервале значений.

Целью настоящей работы является определение комплекса физико-химических параметров синтеза ферритов с общей формулой $Co_{0,3}Ni_{0,7-x}Zn_xFe_2O_4$, где x принимает значения от 0 до 0,7 с шагом 0,1, а также характеристика их структурных свойств.

В качестве метода синтеза Ni-Zn-Co феррита был выбран способ твердофазной реакции. Спекание исследуемых образцов производили при температуре 1150 °С в течение 5 часов.

Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные образцы являются монофазными и имеют структуру шпинели. Рентгеноструктурный анализ выявил, что замещение атомов цинка на атомы никеля приводит к монотонному увеличению параметров (a и V) элементарной кристаллической решетки. Контроль элементного состава синтезированных образцов осуществляли при помощи энергодисперсионного анализатора, установленного на электронном сканирующем микроскопе Jeol JSM 7001F.

Ключевые слова: никель-цинк-кобальтовый феррит, Ni-Zn-Co феррит, оксидные материалы, РЭМ, РФА, плотность.

Введение

Ферриты являются важным классом магнитных материалов, имеющих широкий спектр технического применения. Такие материалы используют в магнитных сердечниках для высокочастотных трансформаторов, а также во многих компонентах высокочастотной электроники. Достоинствами ферритов, выгодно отличающихся от других материалов, являются магнитостойкость и дешевизна производства [1–3].

Исследуемые ферриты имеют высокое удельное электросопротивление, низкие потери на вихревые токи, высокую магнитную проницаемость, относительно высокую температуру Кюри и высокое значение намагниченности насыщения [4, 5].

Никель-цинковые ферриты нашли давно свое применение в производстве. Сейчас же стоит задача получения новых материалов со

структурой шпинели с превосходящими показателями свойств. Для этого исследователи путем модифицирования структуры легирующими элементами добиваются определенных изменений тех или иных свойств. Наиболее часто для допирования исходной матрицы в научной литературе используют элементы: Al [6, 7], Cu [8, 9], Mn [10, 11], Co [12–14] и др.

Количество публикаций по изучению ферритов различного химического состава, имеющих структуру шпинели, с каждым годом монотонно возрастает. Так, например, авторам публикации [12] удалось получить монофазный образец никель-цинк-кобальтового феррита $Ni_{0,3}Zn_{0,4}Co_{0,3}Fe_2O_4$ методом соосаждения. Изменяя температуру отжига, авторам удалось регулировать размер частиц. Авторы работы установили, что при увеличении концентрации Co анизотропия увеличивается.

Авторы работы [13] получили серию образцов с химическим составом $\text{Co}_{0,5-x}\text{Ni}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (где x изменяется в интервале 0–0,25 с шагом 0,05). В качестве метода синтеза использовался метод самовоспламенения. Изучая свойства полученного материала, авторы установили, что при увеличении концентрации никеля температура Кюри уменьшается [13]. В следующей работе [14] удалось заместить катион кобальта на катион железа и получить монофазный феррит со структурой шпинели $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{FeCoO}_4$ золь-гель методом. Изучение электрофизических характеристик полученного феррита позволило сделать вывод, что проводимость в материале осуществляется при помощи прыжкового механизма [14].

Анализ литературных данных показал, что существует множество методов синтеза ферритовых материалов. В настоящей работе в качестве метода синтеза была выбрана твердофазная реакция. Твердофазный синтез обладает рядом преимуществ перед другими методами, такими как простота, дешевизна, большой количественный выход конечного материала, возможность получать изделия сложной геометрической формы.

Методы исследования

Исходными компонентами для приготовления образцов были выбраны оксиды кобальта, никеля цинка и железа. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже ЧДА. Для получения образцов компоненты исходной шихты (NiO , ZnO , CoO , Fe_2O_3) отмеряли в стехиометрическом отношении и перемешивали в течение 1 часа при помощи шаровой мельницы. В табл. 1 представлен расчет навесок оксидов. После перетирания смеси в шаровой мельнице полученный порошок прессовали в таблетки при помощи гидравлического пресса. Усилие прессования составля-

ло 6,5 тонн на квадратный сантиметр. Спрессованные таблетки помещали в высокотемпературную электропечь и нагревали до температуры 1150 °С [15], со скоростью 400 °С/ч. Выдержка при температуре 1150 °С составляла 5 часов. Скорость остывания печи не контролировали.

Контроль химического состава полученных образцов провели при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 7001F, оснащенного рентгено-дисперсионным анализатором Oxford INCA X-max 80.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ производили при помощи порошкового дифрактометра фирмы Rigaku модель Ultima IV (излучение Cu). Регистрацию рентгенограмм проводили в диапазоне углов 2θ от 15 до 90°, со скоростью 2°/мин.

Результаты и обсуждение

По данным элементного анализа были рассчитаны фактические брутто формулы синтезированных образцов (табл. 2). Из табл. 2 видно, что есть различие между полученным и заданным составом. Причина несовпадения может быть связана с тем, что при высоких температурах происходит интенсивное испарение цинка.

Морфология поверхности образцов представляет собой множество спаянных между собой кристаллитов различного размера.

На рис. 1 представлены рентгенограммы синтезированных образцов. Из рисунка видно, что положение всех максимумов во всех спектрах совпадают. Положения всех максимумов соответствуют межплоскостным расстояниям шпинельного феррита $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [16], представленным в литературе.

На рис. 2 представлена зависимость параметра и объема элементарной ячейки в зависимости от степени замещения цинком.

Таблица 1

Результаты расчета массового процента компонентов исходной шихты

№	Образец	Масс. %			
		NiO	ZnO	CoO	Fe ₂ O ₃
1	$\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	22,30	–	9,59	68,11
2	$\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	19,06	3,46	9,56	67,92
3	$\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	15,84	6,90	9,53	67,72
4	$\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	12,64	10,32	9,51	67,53
5	$\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9,45	13,73	9,48	67,34
6	$\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	6,28	17,11	9,45	67,15
7	$\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3,13	20,48	9,43	66,97
8	$\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	–	23,82	9,4	66,78

Таблица 2

Усредненный химический состав по трем спектрам

№	Хим. состав, ат. %					Фактическая формула
	O	Fe	Co	Ni	Zn	
1	45,36	37,89	5,74	11,02	–	$\text{Co}_{0,34}\text{Ni}_{0,66}\text{Fe}_2\text{O}_4$
2	45,23	38,27	5,71	9,23	1,56	$\text{Co}_{0,35}\text{Ni}_{0,56}\text{Zn}_{0,09}\text{Fe}_2\text{O}_4$
3	45,23	38,15	5,83	7,74	3,04	$\text{Co}_{0,35}\text{Ni}_{0,47}\text{Zn}_{0,18}\text{Fe}_2\text{O}_4$
4	45,28	38,15	5,78	6,18	4,61	$\text{Co}_{0,35}\text{Ni}_{0,37}\text{Zn}_{0,28}\text{Fe}_2\text{O}_4$
5	45,70	37,73	5,61	4,81	6,14	$\text{Co}_{0,34}\text{Ni}_{0,29}\text{Zn}_{0,37}\text{Fe}_2\text{O}_4$
6	45,23	37,90	5,80	3,37	7,71	$\text{Co}_{0,34}\text{Ni}_{0,20}\text{Zn}_{0,46}\text{Fe}_2\text{O}_4$
7	46,20	36,96	5,61	1,86	9,37	$\text{Co}_{0,33}\text{Ni}_{0,11}\text{Zn}_{0,56}\text{Fe}_2\text{O}_4$
8	45,52	37,49	5,80	–	11,19	$\text{Co}_{0,34}\text{Zn}_{0,66}\text{Fe}_2\text{O}_4$

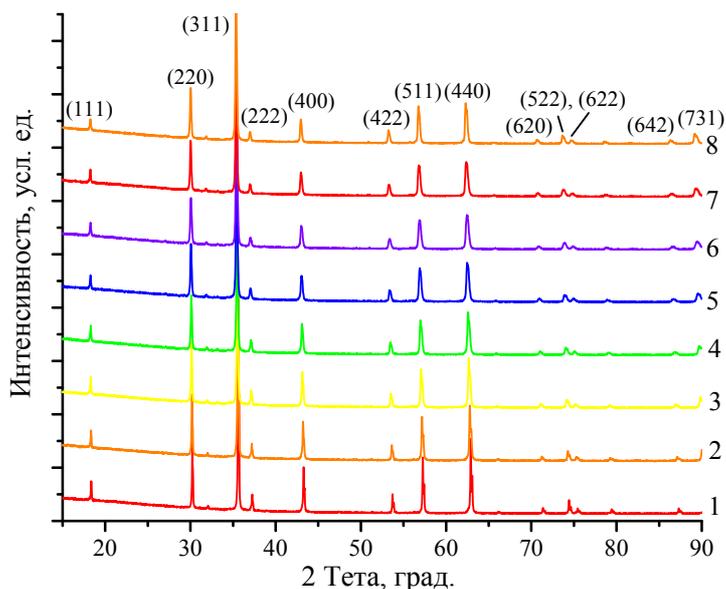


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции образцов $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Цифрами 1–8 обозначены рентгенограммы образцов со степенями замещения $x = 0 \dots 0,7$ соответственно

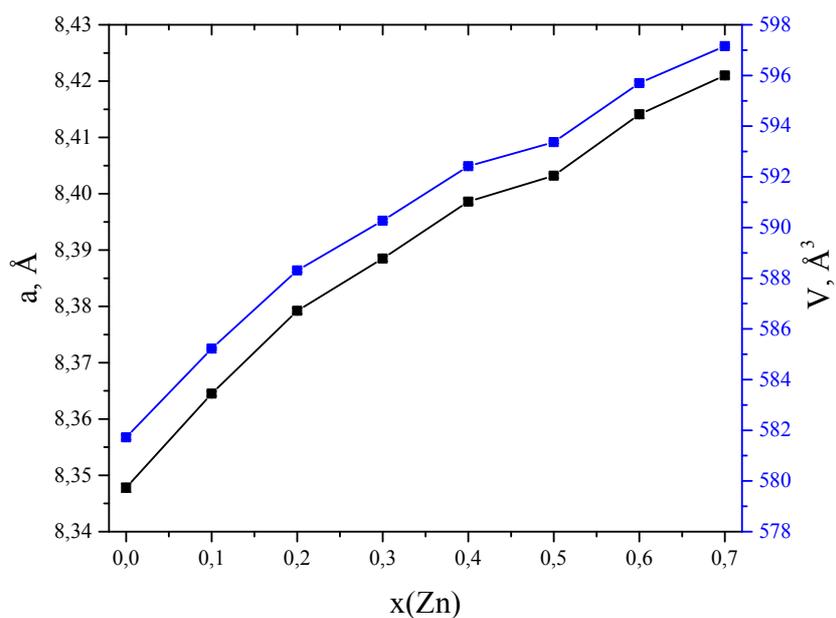


Рис. 2. Зависимость a , V от степени замещения цинком

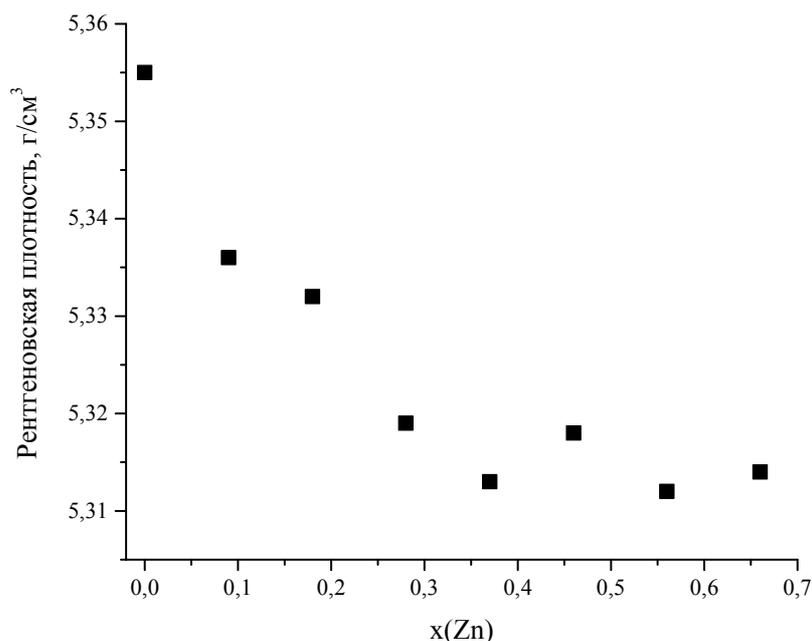


Рис. 3. Зависимость плотности образца от степени замещения цинком

Из рис. 2 видно, что при увеличении степени замещения цинка в интервале 0–0,7 происходит искажение кристаллической решетки, в результате которого наблюдается увеличение параметра a и V ячейки. Изменение параметров элементарной ячейки при увеличении степени замещения Zn происходит из-за различия ионных радиусов замещаемого элемента никеля ($r(\text{Ni}) = 0,49 \text{ \AA}$ [17]) и замещающего элемента цинка ($r(\text{Zn}) = 0,6 \text{ \AA}$ [17]).

На рис. 3 представлена зависимость рентгеновской плотности на основе определенных ранее параметров элементарной кристаллической решетки синтезированной керамики $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ от степени замещения цинком. Из рис. 3 видно, что при увеличении степени замещения цинка происходит уменьшение плотности керамического образца. Вероятнее всего, это происходит в результате того, что размер кристаллитов в керамике различного состава отличается, что приводит к образованию микропор. Увеличение пористости образца приводит к уменьшению рентгеновской плотности.

Заключение

В результате проведенной работы были выявлены оптимальные физико-химические параметры для синтеза никель-цинк-кобальтовых ферритов с общей формулой $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \dots 0,7$). Оптимальная температура для протекания твердофазной реакции составляет $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Для получения ферритов с заданными значениям необходимо проводить твердофазную реакцию с небольшим избытком оксида цинка, так как при высокой температуре он подвержен сильному испарению.

Установили, что частичное замещение атомов никеля на атомы цинка приводит к увеличению параметров кристаллической решетки от $8,3478(8) \text{ \AA}$ до $8,4210(4) \text{ \AA}$, при этом происходит уменьшение рентгеновской плотности образцов керамики. По нашим предположениям, это связано с тем, что варьирование химического состава приводит к изменению размеров кристаллитов в керамике.

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

Литература/References

1. 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
2. Shanmugavel T., Gokul Raj S., Rajarajan G., Ramesh Kumar G. Tailoring the Structural and Magnetic Properties and of Nickel Ferrite by Auto Combustion Method. *Procedia Mater. Sci.*, 2014, vol. 6, pp. 1725–1730. DOI: 10.1016/j.mspro.2014.07.158

3. Verma R., Mazaleyrat F., Deshpande U.P. et al. Ni addition induced modification of structural, magnetic properties and bandgap of Ni-Zn nano ferrites. *Materials Today: Proceedings*, 2020. Article in press. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.489
4. Wang H., Li J., Huo X. et al. Magnetic Ni-Zn spinel ferrite nanopowder from toxic Zn-bearing electric arc furnace dust: A promising treatment process. *Minerals Engineering*, 2020, vol. 157, p. 106540. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106540
5. Hu J., Ma Y., Kan X. et al. Investigations of Co substitution on the structural and magnetic properties of Ni-Zn spinel ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 513, p. 167200. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167200
6. Prajyoti P. Gauns Dessai, Sher Singh Meena, V.M.S. Verenkar. Influence of addition of Al³⁺ on the structural and solid state properties of nanosized Ni-Zn ferrites synthesized using malic acid as a novel fuel. *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 842, p. 155855. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155855
7. Ega C.S., Babu B.R., Ramesh K.V. et al. Correlation Between Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Microwave Sintered Ni-Zn-Al Nanoferrites. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2020, vol. 32, pp. 3525–3534. DOI: 10.1007/s10948-019-5097-1
8. Barba A., Clausell C., Jarque J.C. et al. Magnetic complex permeability (imaginary part) dependence on the microstructure of a Cu-doped Ni-Zn-polycrystalline sintered ferrite. *Ceram. Int.*, 2020, vol. 45, pp. 14558–14566. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.02.255
9. Kuru T.Ş., Kuru M. Structural, optical, and dielectric properties of Cu, Ni-doped Zn ferrites. *J. Aust. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 55, pp. 781–788. DOI: 10.1007/s41779-018-00290-7
10. George L., Viji C., Maheen M. et al. Synthesis, characterization of Mg/Mn substituted Ni-Zn ferrites and mechanism of their visible light photo catalysis of Methylene Blue and Rhodamine B dyes under magnetic influence. *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 7, p. 015014. DOI: 10.1088/2053-1591/ab5d26
11. Maria K.H., Akther U.S., Esha I.N. et al. Estimation of Structural, Electrical, and Magnetic Variations of Mn-Ni- Zn Ferrites by Substituting Rare Earth Y³⁺ for High-Frequency Applications. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2020, vol. 33, pp. 2133–2142. DOI: 10.1007/s10948-020-05471-9
12. Dalal M., Das A., Das D. et al. 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
13. B.B.V.S. Vara Prasad, K.V. Ramesh, Adiraj Srinivas. Physical, structural, morphological, magnetic and electrical properties of Co_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe₂O₄ nanocrystalline ferrites. *Ceram. Int.*, 2019, vol. 45, pp. 4549–4563. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.141
14. Omri A., Dhahri E., Costa B.F.O. Structural, electric and dielectric properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}FeCoO₄ ferrite prepared by sol-gel. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 499, p. 166243. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166243
15. Шерстюк Д.П., Стариков А.Ю., Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Михайлов Г.Г., Винник Д.А. Изучение влияния замещения кобальтом на структуру никель-цинкового феррита. Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2020. Т. 20, № 2. С. 51–56. [Sherstyuk D.P., Syarikov 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
16. Kedesky, Katz. *Ceramic Age*, 1953, vol. 62 (29), p. 62.
17. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Cryst. Sect. B*, 1969, vol. 25, pp. 925–946.

Шерстюк Дарья Петровна, инженер-исследователь, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; daryasherstyuk77@gmail.com.

Стариков Андрей Юрьевич, инженер-исследователь, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; starikov-andrey@mail.ru.

Живулин Владимир Евгеньевич, канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией роста кристаллов, НИИ «Перспективные материалы и ресурсосберегающие технологии», Южно-Уральский государственный университет; старший научный сотрудник НИЦ «Низкоразмерный углерод», Южно-Уральский гуманитарно-педагогический университет, г. Челябинск; zhivulinve@mail.ru.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, инженер НОЦ «Нанотехнологии», НИИ «Перспективные материалы и ресурсосберегающие технологии», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; zherebtsov_da@yahoo.com.

Винник Денис Александрович, д-р хим. наук, доцент, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, директор НИИ «Перспективные материалы и ресурсосберегающие технологии», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; vinnikda@susu.ru.

Поступила в редакцию 29 декабря 2020 г.

DOI: 10.14529/met210104

TECHNOLOGY OF OBTAINING Ni-Zn-Co FERRITES WITH A SPINEL STRUCTURE

D.P. Sherstyuk¹, daryasherstyuk77@gmail.com,

A.Yu. Starikov¹, starikov-andrey@mail.ru,

V.E. Zhivulin^{1,2}, zhivulinve@mail.ru,

D.A. Zherebtsov¹, zherebtsov_da@yahoo.com,

D.A. Vinnik¹, vinnikda@susu.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

² South Ural State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, Russian Federation

The creation of new functional oxide materials is currently an urgent task of modern science. Analysis of scientific literature has shown that an interesting functional oxide material for use in electronics is a class of ferrites with a spinel structure $A_{(1-x-y)}B_xC_yFe_2O_4$, where elements such as Ni, Zn, Co, Cu can act as components A, B and C, Fe, Mg, Mn, Al, Nd, etc. Variations in the concentration of each of the elements A, B and C of such a system will lead to a change in its physical and chemical properties. Thus, we can get a material consisting of the same elements of various concentrations, the properties of which can be smoothly controlled over a wide range of values.

The aim of this work is to determine the complex of physicochemical parameters for the synthesis of ferrites with the general formula $Co_{0.3}Ni_{0.7-x}Zn_xFe_2O_4$, where x takes values from 0 to 0.7 with a step of 0.1, as well as to characterize their properties.

As a method for synthesizing Ni-Zn-Co ferrite, a solid-phase reaction method was chosen. The samples were sintered at a temperature of 1150 °C for 5 hours.

X-ray phase analysis showed that all the samples obtained are monophasic and have a spinel structure. X-ray structural analysis revealed that the substitution of nickel atoms for zinc atoms leads

to a monotonic increase in the parameters (a and V) of the unit crystal lattice. The elemental composition of the synthesized samples was monitored using an energy dispersive analyzer installed on a Jeol JSM 7001F scanning electron microscope.

Keywords: nickel-zinc-cobalt ferrite, Ni-Zn-Co ferrite, oxide materials, SEM, XRD, density.

The reported study was funded by RFBR, project number 20-38-70057.

Received 29 December 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Технология получения Ni-Zn-Co ферритов со структурой шпинели / Д.П. Шерстюк, А.Ю. Стариков, В.Е. Живулин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21, № 1. – С. 35–41. DOI: 10.14529/met210104

FOR CITATION

Sherstyuk D.P., Starikov A.Yu., Zhivulin V.E., Zherebtsov D.A., Vinnik D.A. Technology of Obtaining Ni-Zn-Co Ferrites with a Spinel Structure. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 35–41. (in Russ.) DOI: 10.14529/met210104
