

## Х-ПРОМЕНЕВИЙ АНАЛІЗ НАНОЧАСТИНОК НІКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВИХ ФЕРИТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ДЕБАЯ–ШЕРРРЕРА, ВІЛЬЯМСОНА–ХОЛЛА ТА SSP-МЕТОДІВ

В. С. Бушкова<sup>1</sup>, С. І. Мудрий<sup>2</sup>, І. П. Яремій<sup>1</sup>, В. І. Кравець<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна,  
<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна  
(Отримано 28 січня 2016 р.; в остаточному вигляді — 27 травня 2016 р.)

Наночастинки системи  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  отримано за допомогою методу золь-гель за участі автогоріння. По закінченню процесу автогоріння отримано тільки одну фазу, що відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи  $Fd3m$ . Установлено залежності параметра ґратки і Х-променевої густини порошоків феритів від умісту нікелю. Показано, що під час заміщення катіонів кобальту на катіони нікелю, останні займають тільки октапозиції (В), витісняючи при цьому частину  $Fe^{3+}$  у тетрапозиції (А). Отримані порошки феритів досліджено методами Х-променевого аналізу. Розміри кристалітів та мікрODEформації кристалічної ґратки розраховано за збільшенням ширини Х-променевого профілю на половині його висоти з використанням Дебая–Шеррера, Вільямсона–Холла та SSP (size-strain plot)-методів.

**Ключові слова:** ферит, золь-гель синтез, наночастинки, Х-променевиий аналіз, параметр ґратки, Х-променева густина, розподіл катіонів.

PACS number(s): 75.50.Tt, 81.07.Wx, 61.72.Dd

### I. ВСТУП

Ферити — матеріали, які мають магнітні властивості навіть за високих температур, окрім того, мають високий питомий опір та низькі діелектричні втрати завдяки відсутності вихрових струмів [1, 2]. Крупнокристалічний ферит кобальту  $CoFe_2O_4$  відомий як магніто-твердий матеріал з високою коерцитивною силою та низькою намагніченістю. Ці властивості, разом з високою фізичною та хімічною стабільністю, сприяють його використанню в пристроях накопичення інформації, а також у магнітно-оптичних та магнітно-електричних пристроях [3, 4]. На відміну від фериту кобальту, ферит нікелю  $NiFe_2O_4$  є типовим магнітом'яким матеріалом, який має застосування в електронних пристроях: високочастотні котушки індуктивності, трансформатори, антени та інші [5–7]. Тому поєднання феритів із такими різними властивостями у твердому розчині дає змогу контролювати магнітні властивості з урахуванням практичного застосування шляхом правильного добору співвідношення двовалентних катіонів у структурі феритів.

Останніми роками зростання інтересу до нанодисперсних матеріалів стимулювало значний сплеск активності в дослідженні їх структури [8]. Багато інформації про структуру матеріалів дають передусім метод електронної мікроскопії, дифракція електронів та інші спектроскопічні методи. Однак найважливішим методом визначення атомної структури залишається Х-променевиий дифракційний метод, який дозволяє встановити такі важливі характеристики нанокристалів, як розмір кристалічних блоків, ступінь спотворення кристалічної структури, у ряді випадків — способи стикування кристалічних блоків, тоб-

то власне наноструктуру. Тепер активно розвиваються методики Х-променевого аналізу в застосуванні до нанокристалічних матеріалів.

Для визначення середніх розмірів наночастинок, параметрів розподілу за розмірами, величини мікрODEформацій широко використовують методики дослідження реальної структури полікристалів, засновані на аналізі зсуву, розширення і форми окремих дифракційних рефлексів [9–17]. Методи повнопрофільного аналізу дають змогу уточнювати атомну структуру наночастинок та одночасно отримувати інформацію про їх розміри та форму.

Відомо, що ідеальну структуру має кристал нескінченних розмірів у всіх напрямках. Оскільки на практиці кристали мають скінченні розміри, тому вони не можуть бути доскональними. Відхилення від ідеальної кристалічності приводить до розширення дифракційних рефлексів. За допомогою аналізу ширини дифракційних рефлексів можна визначити як розмір об'єктів когерентного розсіювання (ОКР), так і мікрODEформації кристалічної ґратки. Розмір кристалітів, як правило, не завжди збігається з розміром частинок (порошинок) завдяки формуванню полікристалічних агрегатів [18]. Зазвичай деформація ґратки виникає через дефекти кристалічної ґратки, наприклад через точкові дефекти, дислокації. Існують ще інші джерела деформації, які включають границі зерен, агломерацію частинок та інші [19].

Розмір кристалітів та деформація кристалічної ґратки по-різному впливають на рефлекс Брегґа. Перший параметр збільшує ширину рефлексу, а другий зміщує його положення. Зсув ліній — це основа Х-променевого методу для визначення мікрODEформацій.

Магнітні та електричні властивості порошків  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  феритів, де  $x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5$ , безперечно, залежать не тільки від їх хімічного складу, а й від методу синтезу. У цій роботі синтезовано порошки нікель-кобальтових феритів з використанням методу золь-гель за участі автогоріння (ЗГА) [20] та досліджено їх кристалічну структуру.

## II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

ЗГА-метод є різновидом золь-гель способу синтезу хімічно модифікованих матеріалів, який на сьогоднішні отримав велике практичне застосування. Він досить простим і не вимагає ніякої складної та дорогої апаратури, тому є одним з найбільш перспективних методів отримання наноматеріалів, що дає змогу синтезувати феритові порошки різних хімічних складів для магнітних приладів і вузлів електронної техніки. З погляду енерговитрат ЗГА-метод, у порівнянні з керамічним, є економним способом отримання складних оксидних систем.

Ферити системи  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  синтезовані за допомогою ЗГА-методу. У процесі синтезу були використані такі хімічні реагенти: гексагідрат нітрату нікелю ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), гексагідрат нітрату кобальту ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), наонагідрат нітрату заліза ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), лимонна кислота ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) і дистильована вода. Для забезпечення високої швидкості горіння використано молярне відношення нітратів металів з лимонною кислотою 1:1. Відповідну кількість кожного з реагентів розчинено в 50 мл води. При постійному перемішуванні за допомогою 25%-розчину аміаку рівень рН розчину доведено до 7. Тоді за температури  $130^\circ C$  розчин висушували до його перетворення на ксерогель. Відтак, унаслідок автогоріння сухого гелю отримано порошки феритів.

По завершенні синтезу фазовий склад вивчали за допомогою X-променевого аналізу, який проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням  $CuK_\alpha$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування  $12^\circ \ll 2\theta \ll 65^\circ$  з кроком  $0.05^\circ$ . Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснено з використанням програми для повнопрофільного аналізу X-променевих спектрів PowderCell 2.4.

## III. X-ПРОМЕНЕВИЙ ДИФРАКЦІЙНИЙ АНАЛІЗ

На рис. 1 наведено X-променеві дифрактограми нікель-кобальтових порошків, синтезованих ЗГА-методом. Аналіз дифрактограм за методом Рітвельда показав однофазність отриманих сполук і їх належність до просторової групи  $Fd\bar{3}m$ .

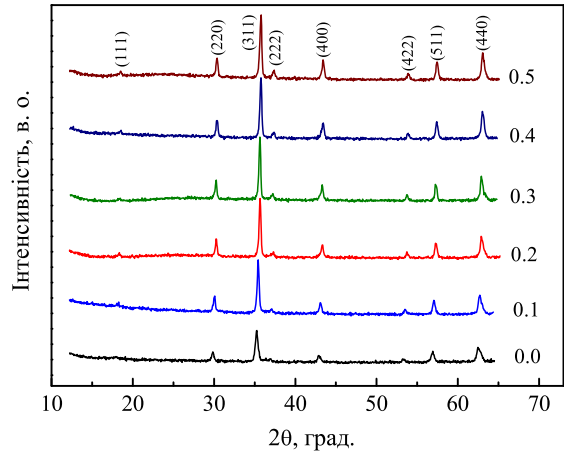


Рис. 1. Дифрактограми нікель-кобальтових феритів

Значення параметра ґратки  $a$  та X-променевої густини  $d_x$ , які отримано за такими формулами:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (1)$$

де  $l$  — довжина хвилі X-променевого випромінювання,  $\theta$  — кути, на яких спостерігались піки,  $h, k, l$  — індекси Міллера;

$$d_x = \frac{8M}{N_A a^3}, \quad (2)$$

де  $M$  — молярна маса порошків феритів  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ,  $N_A$  — число Авогадро, наведено в табл. 1.

Ступінь заміщення, $x$	Параметр ґратки $a$ , нм	X-променева густина $d_x$ , г/см <sup>3</sup>	Катіонний розподіл за підґратками шпінелі
0.0	0.8381	5.29(2)	$(Co_{0.41}Fe_{0.59})[Co_{0.59}Fe_{1.41}]O_4$
0.1	0.8375	5.30(3)	$(Co_{0.37}Fe_{0.63})[Ni_{0.1}Co_{0.53}Fe_{1.37}]O_4$
0.2	0.8368	5.31(6)	$(Co_{0.34}Fe_{0.66})[Ni_{0.2}Co_{0.46}Fe_{1.34}]O_4$
0.3	0.8364	5.32(4)	$(Co_{0.29}Fe_{0.71})[Ni_{0.3}Co_{0.41}Fe_{1.29}]O_4$
0.4	0.8358	5.33(5)	$(Co_{0.25}Fe_{0.75})[Ni_{0.4}Co_{0.35}Fe_{1.25}]O_4$
0.5	0.8353	5.34(3)	$(Co_{0.21}Fe_{0.79})[Ni_{0.5}Co_{0.29}Fe_{1.21}]O_4$

Таблиця 1. Структурні параметри нікель-кобальтових феритів.

Параметр ґратки зменшується з ростом умісту катіонів  $Ni^{2+}$  у складі феритів і знаходиться в межах від 0.8381 нм до 0.8353 нм. Зменшення параметра ґратки зі збільшенням кількості катіонів  $Ni^{2+}$  у структурі нікель-кобальтових феритів можна пояснити на основі різниці в йонних радіусах. У досліджуваній системі  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  більші йони  $Co^{2+}$  замінюються меншими йонами  $Ni^{2+}$ , тому при цьому знижується параметр постійної ґратки. Аналогічну тенденцію зміни параметра  $a$  виявили автори праці [21]. Що стосується Х-променевої густини, то її величина лінійно зростає від 5.29 г/см<sup>3</sup> до 5.34 г/см<sup>3</sup> з концентрацією нікелю, тому що атом нікелю є важчим за атом кобальту.

Розподіл катіонів за підґратками шпінелі визначено на основі Х-променевих дифрактограм за вузлами кристалічної ґратки з використанням залежності інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від положення атомів в елементарній комірці та їх атомного номера. На інтенсивність Х-ліній впливає зміна концентрації катіонів  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  в тетра- і октапозиціях. Катіони  $Ni^{2+}$  надають перевагу В позиціям, тоді як  $Co^{2+}$  і  $Fe^{3+}$  можуть займати А і В позиції. Отримані структурні формули для кожного з досліджуваних порошоків феритів наведено в табл. 1. Зазначимо, що відношення  $Fe^{3+}(B)/Fe^{3+}(A)$  зменшується у зв'язку із заміною катіонами  $Ni^{2+}$  катіонів  $Co^{2+}$ .

#### IV. РОЗМІР ЧАСТИНОК І ДЕФОРМАЦІЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТКИ

##### А. Метод Дебая-Шеррера

Для визначення параметрів наноструктури часто застосовують метод аналізу інтегральної ширини дифракційних рефлексів, зважаючи на його простоту, особливо якщо замість інтегральної ширини використовувати ширину на половині висоти максимуму дифракційних рефлексів [22, 23]. За допомогою цього методу можна розділяти ефекти розширення дифракційних рефлексів, які зумовлені малим розміром ОКР і мікродеформаціями.

Для оцінки розмірів кристалітів використано дифрактограми нікель-кобальтових порошоків. Середні розміри ОКР досліджуваних зразків встановлено з використанням формули Дебая-Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta}, \quad (3)$$

де  $\beta_D$  — ефективна півширина рефлексу дифракції Х-променів з довжиною хвилі  $\lambda$  на кути  $\theta$ ,  $k$  — константа, яка дорівнює 0.9. Зазначимо, що в ширину рефлексу Бреґґа робить також внесок інструментальна ширина рефлексу [24], яка обумовлена шириною щілин, що обмежують пучок Х-променів, розходженням пучка, неточністю встановлення зразка в його тримач.

Формулу (3) можна записати у вигляді:

$$\cos \theta = \frac{k\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\beta_D}. \quad (4)$$

На рис. 2 зображено графіки функції (4), де по осі ординат узято  $\cos \theta$ , а по осі абсцис —  $1/\beta_D$ . Розмір кристалітів визначено за нахилом прямої  $y = A + Bx$ , де перший доданок описує розширення рефлексу за рахунок розмірів ОКР, а другий — можливе розширення рефлексу за рахунок інших причин.

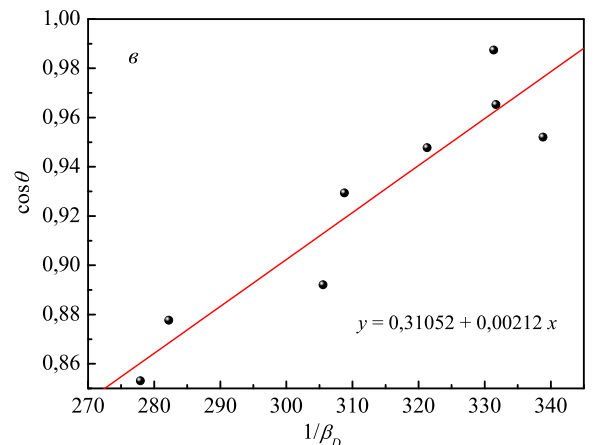
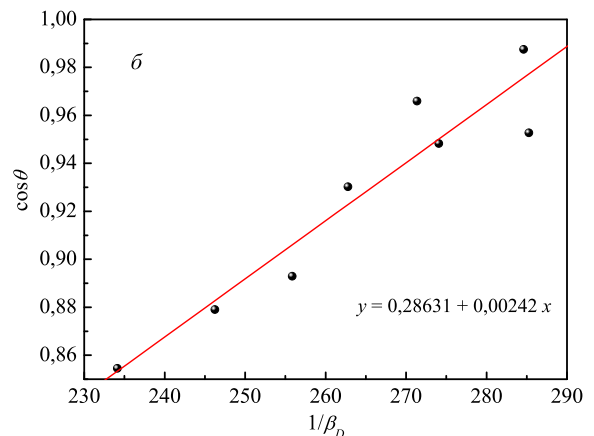
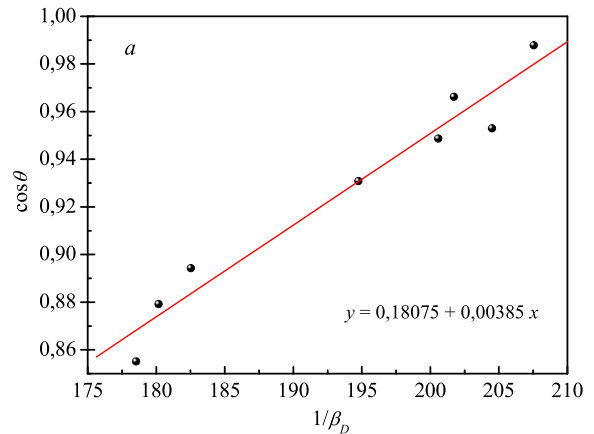


Рис. 2. Залежності Дебая-Шеррера: а —  $CoFe_2O_4$ , б —  $Ni_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4$ , в —  $Ni_{0.3}Co_{0.7}Fe_2O_4$

Обчислені таким способом середні розміри ОКР для нікель-кобальтових порошоків різних складів становлять 35–65 нм. Зауважимо, що коефіцієнт  $B$  для всіх зразків відмінний від нуля, тобто причиною розширення рефлексів є не тільки блочність порошоків. Тому необхідно використати більш універсальні методи.

### В. Метод Вільямсона–Холла

На відміну від методу Дебая–Шеррера, з використанням якого визначають тільки середній розмір кристалітів, метод Вільямсона–Холла дає змогу визначити ще й величину мікрдеформації кристалічної ґратки. Ця фундаментальна відмінність між указаними методами дозволяє здійснити поділ ефектів розширення дифракційних максимумів, пов'язаних з розмірами ОКР і мікрдеформаціями. У такому випадку складовими компонентами загальної інтегральної ширини рефлексу Брегґа є розширення, що пов'язані з розміром кристалітів та мікрдеформацією кристалічної ґратки, відповідно [25]:

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_S. \quad (5)$$

Мікрдеформацію, індуковану кристалічними дефектами та спотворенням кристалічної ґратки, можна описати за допомогою виразу:

$$\varepsilon = \frac{\beta_S}{4 \tan \theta}. \quad (6)$$

Тоді, використовуючи формулу Дебая–Шеррера, вираз (5) запишемо у вигляді:

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta. \quad (7)$$

Помноживши ліву та праву частини останнього виразу на  $\cos \theta$ , отримуємо таке співвідношення:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta. \quad (8)$$

Одержане рівняння є представленням так званої “єдиної моделі деформації” (Uniform Deformation Model) [26], де вважають, що деформації є рівномірними у всіх кристалографічних напрямках з урахуванням ізотропної природи кристала, де властивості матеріалу не залежать від напрямку, уздовж якого вони оцінюються. На рис. 3 наведено залежність Вільямсона–Холла в координатах  $\beta_{hkl} \cos \theta(4 \sin \theta)$ , яку апроксимовано лінійною функцією  $y = A + Bx$ . Із графічної залежності  $\beta_{hkl} \cos \theta$  від  $4 \sin \theta$  середній розмір ОКР визначено екстраполяцією лінії  $\beta_{hkl} \cos \theta$  на значення  $\sin \theta = 0$ . Величину мікрдеформації знайдено за нахилом залежності (8), з використанням параметрів апроксимації.

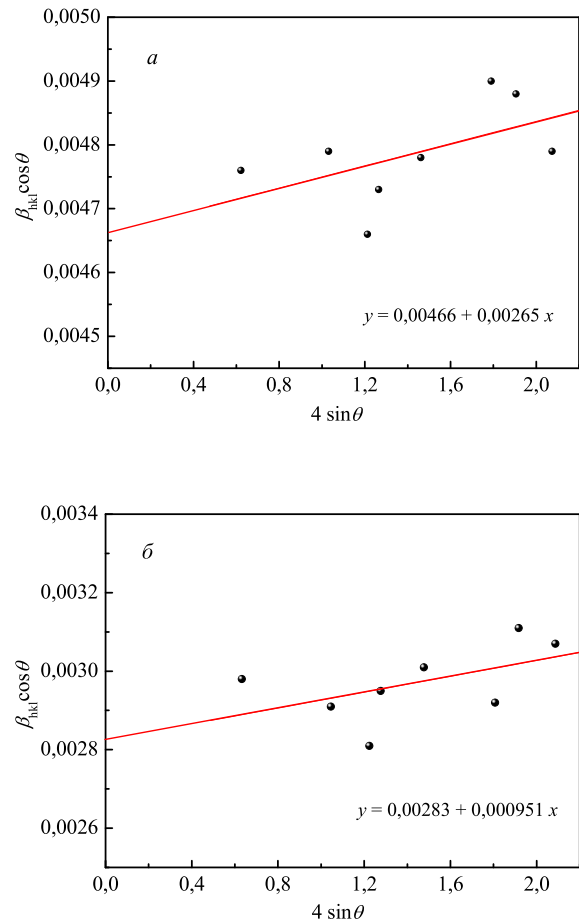


Рис. 3. Залежності Вільямсона–Холла: а —  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , б —  $\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Із рис. 3 видно, що нахил апроксимуючих прямих різний. Це відповідає різним величинам мікроспотворень кристалічної ґратки. Унаслідок проведених розрахунків виявлено, що розмір ОКР перебуває в межах 30–50 нм. Можна констатувати, що до  $x = 0.3$  у фериті складу  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  розміри ОКР зростають. Розрахована величина мікрдеформацій у зразках змінюється від 0.001 до 0.0027. Однак, з рис. 3 видно, що точки відносно апроксимованої лінії мають великий розкид. Це ознака того, що у використаній моделі, очевидно, ще не враховані деякі інші параметри досліджуваних порошоків. Тому використано SSP-метод, у якому враховано форму частинок (блоків).

### С. Графічний “розмірно-деформаційний” або size-strain plot (SSP)-метод

Визначаючи розміри ОКР та величини мікрдеформацій нікель-кобальтових порошоків феритів за методом Вільсона–Холла, вважали, що деформації є рівномірними у всіх кристалографічних напрямках.

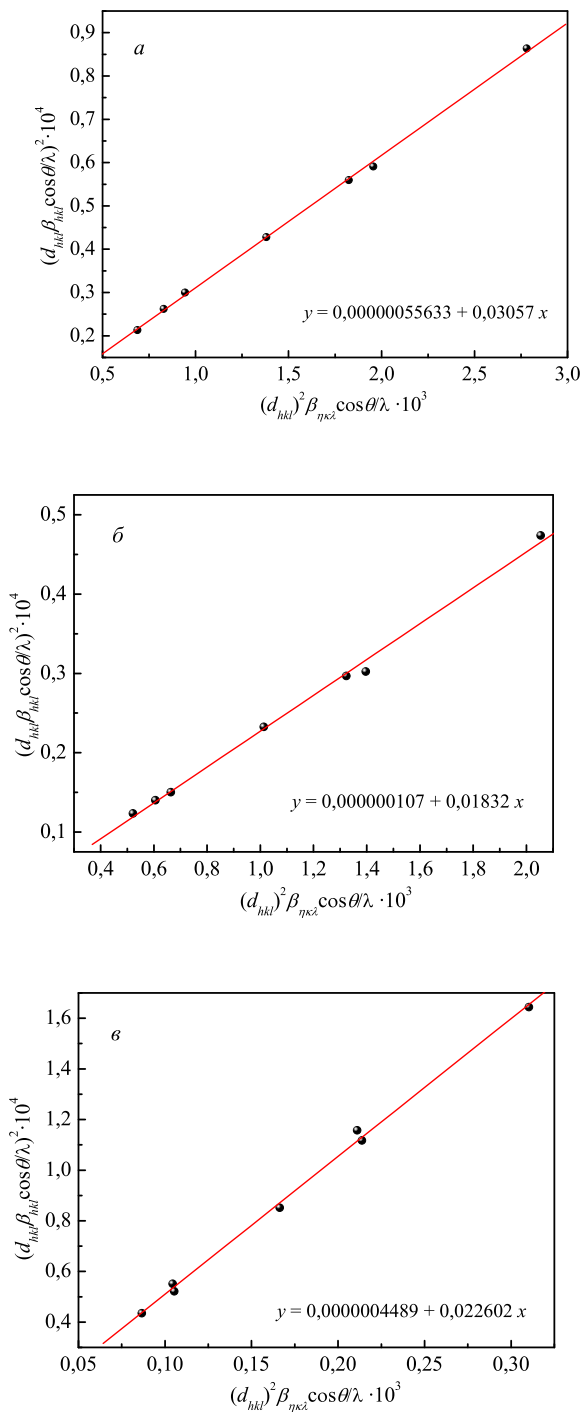


Рис. 4. SSP аналіз порошків феритів: а —  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , б —  $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , в —  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Для ізотропної природи кристалів вищу оцінку від указаних параметрів можна отримати за допомогою лінійної ділянки графічного методу, що має перевагу над іншими методами, тому що точність таких дифракційних піків при високих кутах  $\epsilon$ , як правило, низькою. У цьому наближенні розширення рефлексу за рахунок розміру частинок можна описати за допомогою функції Лоренца, а розширення рефлексу за рахунок мікродеформацій кристалічної ґратки — функції Гаусса [27]. З урахуванням наведеного, отримаємо

такий вираз [28]:

$$(d_{hkl} \beta_{hkl} \cos \theta / \lambda)^2 = \frac{K}{D} (d_{hkl})^2 \beta_{hkl} \cos \theta / \lambda + (2\epsilon)^2, \quad (9)$$

де  $K$  — константа, яка залежить від форми частинок (для сферичної форми частинок вона дорівнює  $3/4$ ). На рис. 4 показано залежність  $(d_{hkl} \beta_{hkl} \cos \theta / \lambda)^2$  від  $(d_{hkl})^2 \beta_{hkl} \cos \theta / \lambda$ , яку апроксимовано лінійною функцією  $y = A + Bx$ . У цьому випадку розмір ОКР нікель-кобальтових порошків феритів визначено за нахилом апроксимуючої прямої, а величину мікродеформацій — за формулою:

$$\epsilon = \frac{\sqrt{A}}{2}. \quad (10)$$

Результати, отримані з використанням методів Дебая–Шеррера і Вільямсона–Холла, а також SSP-моделі, наведено в таблиці 2. Згідно з табличними даними значення середнього розміру кристалів близькі за величиною. Це означає, що наявність різних деформацій незначно впливає на середній розмір кристалів. Зауважимо, що аналізуючи середній розмір кристалів за методом Вільямсона–Холла, спостерігаємо більший розкид експериментальних точок, ніж за методом Дебая–Шеррера.

Що стосується мікродеформацій, то для всіх порошків досліджуваної системи значення  $\epsilon$ , одержані з використанням SSP-методу, є значно меншими за величини мікродеформацій, визначені за методом Вільямсона–Холла, і перебувають у межах  $1.6 \cdot 10^{-4}$ – $3.7 \cdot 10^{-4}$ . Однак, урахувавши розкид експериментальних точок від апроксимованих прямих за методом Вільямсона–Холла, результати величин мікродеформацій, розраховані за SSP-методом, є більш достовірними, оскільки всі експериментальні точки лежать на одній прямій.

## V. ВИСНОВКИ

Отже, порошки нікель-кобальтових феритів, отримані з використанням ЗГА-технології, мають кубічну структуру шпінелі просторової групи  $Fd\bar{3}m$ . Зі збільшенням концентрації катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  у складі феритів параметр ґратки зменшується, тоді як величина X-променевої густини лінійно зростає. Катіони  $\text{Ni}^{2+}$  займають виключно B підґратку, витісняючи катіони  $\text{Fe}^{3+}$  в A підґратку, що посилює надобмінну A-B взаємодію. Середні розміри частинок указаних феритів збільшуються зі зростанням концентрації катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  до  $x = 0.3$ , відтак монотонно зменшуються. Установлено, що визначений розмір частинок порошків за SSP-методом перебувають в діапазоні 25–40 нм.

Таким чином, метод Вільямсона–Холла приводить до ліпшої відповідності результатів визначення розмірів ОКР за SSP-методом, ніж за допомогою методу Дебая–Шеррера. Аналізуючи отримані графічні залежності за наведеними вище моделями, можна зробити висновок, що результат, одержаний за SSP-моделлю, є найточнішим, зважаючи на те, що всі експериментальні точки лежать на одній прямій.

Склад	Метод Дебая-Шеррера	Метод Вільямсона-Холла		SSP метод	
$x$	$D$ , нм	$D$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	$D$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$
0.0	36	30	2.65	25	3.73
0.1	52	41	1.32	34	2.62
0.2	57	45	1.13	37	2.38
0.3	64	49	0.95	41	1.63
0.4	58	46	1.02	35	2.76
0.5	57	44	1.07	33	3.35
$\Delta$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 2 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1$	$\pm 4 \cdot 10^{-5}$

Таблиця 2. Геометричні параметри нікель-кобальтових феритів.

- [1] Q. Song, Z. J. Zhang, J. Am. Chem. Soc. **126**, 6164 (2004).
- [2] Y. H. Hou *et al.*, J. Phys. D **43**, 44 (2010).
- [3] J. Ding, Y. J. Chen, Y. Shi, S. Wang, Appl. Phys. Lett. **77**, 3621 (2000).
- [4] B. Zhou *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 24426 (2003).
- [5] Y. Qu *et al.*, Mater. Lett. **60**, 3548 (2006).
- [6] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Phys. Chem. B **105**, 1168 (2001).
- [7] F. Mazaleyrat, L. K. Varga, J. Magn. Magn. Mater. **215**, 253 (2000).
- [8] А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в полимерах* (Химия, Москва, 2000.)
- [9] G. K. Williamson, W. H. Hall, Acta Metall. **1**, 22 (1953).
- [10] B. E. Warren, B. L. Averbach, J. Appl. Phys. **23**, 497 (1952).
- [11] A. J. C. Wilson, Proc. Phys. Soc. **80**, 286 (1962).
- [12] M. S. Paterson, J. Appl. Phys. **23**, 805 (1952).
- [13] E. Bertaut, Acta Cryst. **3**, 14 (1950).
- [14] J. I. Langford, A Rapid, J. Appl. Cryst. **11**, 10 (1978).
- [15] J. I. Langford, R. Delhez, Th. H. Keijsers, E. J. Mittemeijer, Aust. J. Phys. **41**, 173 (1988).
- [16] J. G. M. Van Berkum, R. Delhez, Th. H. Keijsers, E. J. Mittemeijer, Acta Cryst. **52**, 730 (1996).
- [17] K. Ramakanth, *Basic of Diffraction and Its Application* (I. K. International Publishing House Pvt. Ltd, New Dehli, 2007).
- [18] J. Zhang, Y. Zhang, K. W. Xu, V. Ji, Solid State Commun. **139**, 87 (2006).
- [19] S. Singhal, J. Singha, S. K. Barthwalb, K. Chandraa, J. State Chem. **178**, 3183 (2005).
- [20] V. S. Bushkova, Int. J. Chem. Nucl. Mater. Metallurg. Eng. **9**, 357 (2015).
- [21] J. B. Goodenough, A. L. Loeb, Phys. Rev. **98**, 391 (1953).
- [22] В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Изд. МГУ, Москва, 1978).
- [23] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A. C. Bose, Solid State Commun. **149**, 1919 (2009).
- [24] K. D. Rogers, P. Daniels, Biomaterials **23**, 2577 (2002).
- [25] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-ray Scattering* (Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2006).
- [26] T. Prabhu, K. V. Rao, V. S. S. Kumar, B. S. Kumari, World J. Nano Scien. Eng. **4**, 21 (2014).
- [27] M. A. Tagliente, M. Massaro, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. **266**, 105 (2008).
- [28] R. Sivakami, S. Dhanuskodi, R. Karvembu, Spectrochimica Acta A **152**, 43 (2016).

## X-RAY ANALYSIS OF NICKEL-COBALT FERRITE NANOPARTICLES BY USING DEBYE-SCHERRER, WILLIAMSON-HALL AND SSP METHODS

V. S. Bushkova<sup>1</sup>, S. I. Mudry<sup>2</sup>, I. P. Yaremiy<sup>1</sup>, V. I. Kravets<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Pre-Carpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, UA-76025, Ukraine

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
8, Kyrylo and Mefodiy St., Lviv, UA-79005, Ukraine

It is well known that in recent years magnetic materials have received increased attention due to their properties. Complex oxide systems based on nickel, magnesium, iron or cobalt have been thoroughly studied in order to obtain new materials for the ceramics production. Among these oxides phases with spinel structure are the most promising. Nickel-cobalt ferrites are different from many other materials because they have important electrical, magnetic and mechanical properties. These ferrites are promising in SHF-technology, and they are used as a magnetic component in composite magnetoelectric materials.

During the synthesis of ferromagnetic oxide nanomaterials special attention is paid to chemical methods of ferrite components homogenization. This provides the high chemical homogeneity and activity of ferrite powders. The aim of this work is to create and study of nanoparticles of the  $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  systems using sol-gel technology

with the participation of auto-combustion (SGA). This method is perspective in that it is a cheap and low-temperature technique that allows for the fine control on the product's chemical composition.

After completing the auto-combustion process, only one phase which corresponds to the cubic structure of the spinel space group  $Fd3m$  was obtained. The dependences of the lattice parameter and X-ray density of ferrite powders on the nickel content were found. It was shown that at substitution of cobalt cations by nickel cations the latter occupy only  $B$  positions, thus displacing a part of  $Fe^{3+}$  into  $A$  positions. The obtained ferrite powders were investigated by means methods of X-ray analysis. The dimensions of crystallites and micro-deformations of the crystal lattice were calculated from an increase of the X-ray profile width at the half of its height using the Debye–Scherrer, Williamson–Hall and SSP techniques.