

Структура та оптичні властивості нікель-кобальтових феритів, отриманих методом золь-гель за участі автогоріння

В.С. Бушкова*

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, 76025 Івано-Франківськ, Україна

(Одержано 25.06.2015; опубліковано online 20.10.2015)

В даній роботі порошки нікель-кобальтових феритів було синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння. Після проходження процесу автогоріння отримано тільки одну фазу, що відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи $Fd\bar{3}m$. Виявлено, що середній розмір областей когерентного розсіювання отриманих порошоків не перевищує 62 нм. Встановлено залежності параметра ґратки, X-променевої густини та площі питомої поверхні порошоків феритів від вмісту нікелю. Показано, що під час заміщення катіонів кобальту на катіони нікелю, останні займають тільки B позиції, витісняючи при цьому частину Fe^{3+} в A позиції. Вивчено оптичні властивості отриманих порошоків в залежності від ступеня заміщення катіонів кобальту катіонами нікелю. Внаслідок аналізу спектрів поглинання виявлено, що для всіх досліджуваних порошоків притаманний прямий дозволений перехід електронів із валентної зони в зону провідності. Показано, що оптична ширина забороненої зони збільшується з ростом концентрації катіонів нікелю в складі феритів.

Ключові слова: Золь-гель технологія, Нікель-кобальтовий ферит, Параметр ґратки, Катіонний розподіл, Коефіцієнт поглинання, Оптична ширина забороненої зони.

PACS numbers: 75.50.Tt, 81.07.Wx, 61.05.cp,
78.67.Bf

1. ВСТУП

На сьогодні відомо сотні різних марок феритів, що відрізняються за хімічним складом, кристалічною структурою, магнітними, оптичними та іншими властивостями. Крім однокомпонентних феритів, широке застосування отримали дво- та багатокомпонентні ферити, області використання яких безперервно розширюються. Більшість феритів володіють магнітними властивостями навіть за високих температур, окрім того, мають високий питомий опір та низькі діелектричні втрати завдяки відсутності вихрових струмів [1, 2].

Ферити зі структурою шпінелі, хімічна формула яких $MeFe_2O_4$, де Me – це катіони Fe , Co , Ni та інші, є дуже важливою групою магнітних матеріалів. Вони охоплюють широкий спектр застосування, починаючи від низько хвильової до НВЧ-техніки [3-5].

Елементарна комірка шпінелі представляє собою куб з ребром $a \approx 8,5 \text{ \AA}$. У загальному елементарна комірка складається з 8 молекул, тобто 32 йонів оксигену, 16 йонів заліза і 8 йонів двохвалентних металів. Йони кисню утворюють гранецентровану кубічну ґратку. Кристалічна структура ферошпінелей складається з двох типів порожнин: тетраедричних та октаедричних, які утворюються відповідно з чотирьох та шести йонів оксигену. Тетраедричні порожнини прийнято називати положенням $8a$ або нееквівалентною A – підґраткою, октаедричні – положенням $16d$ або B – підґраткою. З врахуванням цього в елементарній кубічній ґратці міститься 64 тетраедричних і 32 октаедричних порожнин, з яких тільки 8 тетраедричних та 16 октаедричних заняті йонами металу, тому існує реальна можливість для різних відхилень від ідеальної структури шпінелі.

Серед ферошпінелей особливо цікавими, з практичної точки зору, є обернені шпінелі завдяки високій кристалографічній анізотропії, високій намагніченості насичення та унікальній магнітній структурі [6]. Кобальтові ферити володіють великою константою магнітострикції [7-9], тому їх часто використовують як феромагнітну складову в композиційних магнітоелектриках [10, 11].

В останні роки одним з провідних напрямів сучасного матеріалознавства є синтез різних речовин з частинками нанометрового розміру із заданими властивостями [12]. Для $CoFe_2O_4$ такі параметри як коерцитивна сила, намагніченість насичення та залишкова намагніченість тісно пов'язані з розміром та формою частинок [13], а також з розподілом катіонів у їх підґратках. Тим не менше, магнітні, діелектричні та оптичні властивості феритів дуже чутливі до способу їх отримання [14], температури та умов спікання.

На даний час нанорозмірні порошки феритів були отримані різними способами, включаючи метод співосадження, модифікований процес окислення, метод гідролізу, в кульовому млині та іншими методами [15-20]. Значну перевагу над іншими способами має метод золь-гель за участі автогоріння (ЗГА) [21], оскільки він є зручною та ефективною технікою отримання нанорозмірних порошоків зі зменшеними енергетичними та матеріальними вимогами.

На сьогоднішній день в літературі не повідомляється про синтез нікель-кобальтових феритів ЗГА методом. Тому робота присвячена синтезу порошоків $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ феритів, дослідженню їх структури та вивченню оптичних властивостей.

* bushkovavira@gmail.com

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Ферити системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, де $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ і 0.5 були синтезовані за допомогою ЗГА методу. В процесі синтезу були використані такі хімічні реагенти: гексагідрат нітрату нікелю ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), гексагідрат нітрату кобальту ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), нонагідрат 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 було використано молярне відношення нітратів металів з лимонною кислотою 1:1. Відповідну кількість кожного з реагентів було розчинено в 50 мл води. При постійному перемішуванні за допомогою 25 %-розчину аміаку рівень рН розчину було доведено до 7. Тоді за температури $130^\circ C$ розчин висушувався до його перетворення на ксерогель. Після цього, внаслідок проходження процесу автогоріння сухого гелю, було отримано порошки нікель-кобальтових феритів.

Фазовий склад контролювався за допомогою X-променевого аналізу, який проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням $Cu(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ з кроком $0,02^\circ$.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик нікель-кобальтових порошків проведено шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту за температури 77 К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Питомі площі поверхні порошків була розрахована з використанням багато точкового методу Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) при лінійному графіку залежності $1/[W(P_0/P) - 1]$ від P/P_0 в області ізотерми адсорбції, обмеженої діапазоном $P/P_0 = 0,05-0,35$.

Оптичні спектри поглинання отримано за допомогою спектрофотометра ULAB 102UV в інтервалі довжин хвиль від 200 до 1000 нм з кроком 10 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 X-променеві дослідження синтезованих порошків

На рис. 1 показано порошок фериту кобальту, який утворився в процесі автогоріння, яке відбувається наступним чином: аміачна вода при сполученні з азотною кислотою, що утворилася в процесі реакції гідролізу, утворює нітрат амонію і воду.



Рис. 1 – Зовнішній вигляд кобальтового порошку, отриманого після автогоріння

При завершенні процесу випаровування дисперсійного середовища за температури близько $210^\circ C$ відбувається розклад нітрату амонію з виділенням кількості теплоти 38 кДж/моль . Процесу горіння також сприяє ефект утворення феритів з оксидів металів.

Внаслідок автогоріння ксерогелю згорають залишки органіки, тобто лимонної кислоти. Енергозатрати при ініціюванні реакції автогоріння є значно меншими за енергію, яка необхідна для проведення тривалого високотемпературного відпалу при керамічному синтезі.

Експериментально отримані X-променеві дифрактограми порошків нікель-кобальтових феритів після проходження процесу автогоріння наведено на рис. 2. Згідно проведеного аналізу піки (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) та (440) вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd\bar{3}m$.

Середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) порошків Ni-Co феритів встановлено з використанням формули Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

де β – ефективна півширина піку дифракції X-променів з довжиною хвилі λ на куті θ . Результат розрахунків показав, що середній розмір ОКР знаходиться в діапазоні 39-62 нм (рис. 3).

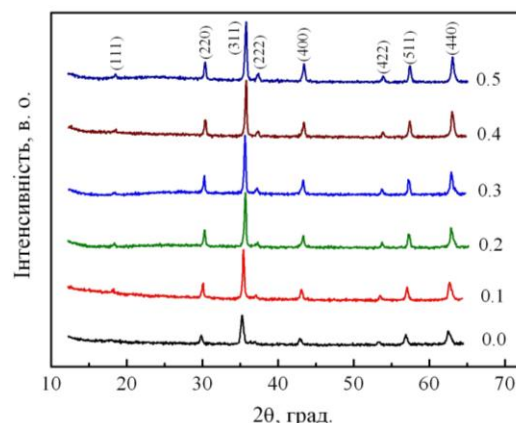


Рис. 2 – Дифрактограми нікель-кобальтових порошків

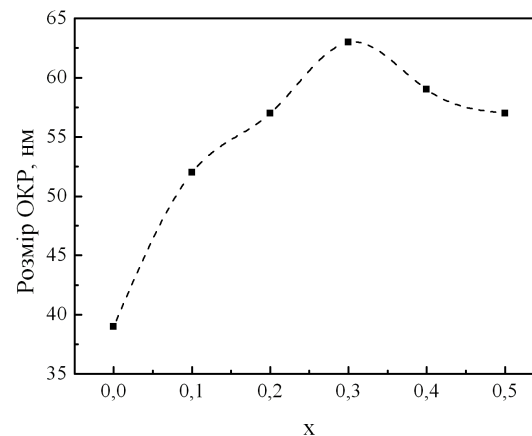


Рис. 3 – Залежність розміру ОКР від складу x

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

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

де l – довжина хвилі X-променевого випромінювання, θ – кути, на яких спостерігались піки, h, k, l – індекси Міллера;

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

де M – молярна маса порошків феритів $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, N_A – число Авогадро, наведено на рис. 4.

З рис. 4 видно, що параметр ґратки демонструє лінійну залежність від концентрації компоненти x , підкоряючись закону Вегарда [22]:

$$a = \sum_i a_i k_i, \quad (4)$$

де k_i – концентрація i -ї компоненти.

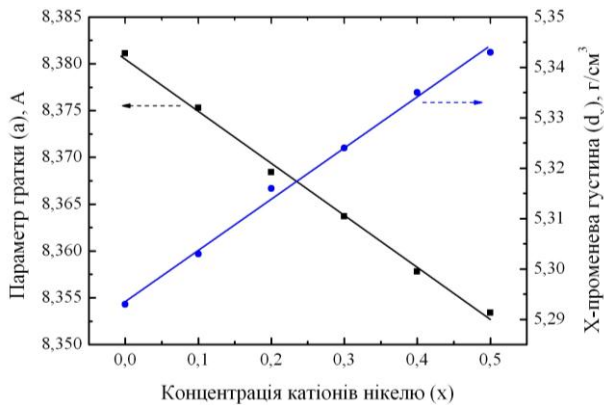


Рис. 4 – Залежність параметра ґратки та густини від концентрації нікелю

Зменшення параметра ґратки зі збільшенням кількості катіонів Ni^{2+} в 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. Аналогічна тенденція зміни параметра a була виявлена авторами роботи [23]. У синтезованих порошках, параметри ґраток виявилися трохи нижчими за їх значення, які отримали автори вищевказаної роботи. Що стосується X-променевої густини, то її величина лінійно зростає з концентрацією нікелю, так як атом нікелю є важчим за атом кобальту.

Розподіл катіонів за підґратками шпінелі визначено на основі X-променевих дифрактограм за вузлами кристалічної ґратки, використовуючи залежність інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від положення атомів у елементарній комірниці та їх атомного номера. Відомо [24], що відносні інтегральні інтенсивності I_{220}/I_{400} , I_{220}/I_{440} , та I_{400}/I_{440} чутливі до розподілу катіонів за підґратками шпінелі. На інтенсивність X-ліній впливає зміна концентрації катіонів Ni^{2+} , Co^{2+} та Fe^{3+} в тетра- і октапозиціях. Катіони Ni^{2+} надають перевагу B позиціям, в той час як Co^{2+} і Fe^{3+} можуть займати A і B позиції [25].

Отримані структурні формули для кожного з досліджуваних порошків феритів приведено в таблиці 1. Потрібно відмітити, що відношення $Fe^{3+}(B)/Fe^{3+}(A)$ зменшується у зв'язку з заміною катіонами Ni^{2+} катіонів Co^{2+} .

Таблиця 1 – Розподіл катіонів в нікель-кобальтових феритах

Ступінь заміщення, x	Катіонний розподіл за підґратками шпінелі
0.0	$(Co_{0.41}Fe_{0.59})[Co_{0.59}Fe_{1.41}]O_4$
0.1	$(Co_{0.37}Fe_{0.63})[Ni_{0.1}Co_{0.53}Fe_{1.37}]O_4$
0.2	$(Co_{0.34}Fe_{0.66})[Ni_{0.2}Co_{0.46}Fe_{1.34}]O_4$
0.3	$(Co_{0.29}Fe_{0.71})[Ni_{0.3}Co_{0.41}Fe_{1.29}]O_4$
0.4	$(Co_{0.25}Fe_{0.75})[Ni_{0.4}Co_{0.35}Fe_{1.25}]O_4$
0.5	$(Co_{0.21}Fe_{0.79})[Ni_{0.5}Co_{0.29}Fe_{1.21}]O_4$

3.2 Адсорбційна характеристика порошків феритів

За експериментально отриманими ізотермами адсорбції азоту розраховано значення площі питомої поверхні досліджуваної системи феритів з використанням багаточислового методу БЕТ [26]. У процесі згоряння сухого гелю вивільнюються газоподібні речовини, що призводить до формування мезопор в отриманих порошках. Залежність площі питомої поверхні феритових порошків наведено на рис. 5. Порошок складу $CoFe_2O_4$ має, як і очікувалося, найвищу площу поверхні, оскільки його частинки мають найменші розміри і пори між частинками стають важливим фактором при адсорбції N_2 .

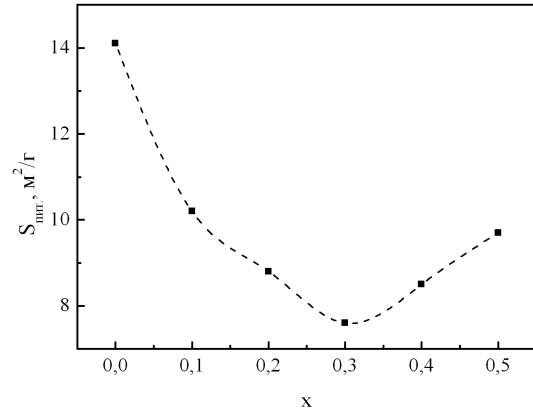


Рис. 5 – Залежність питомої площі поверхні порошків від вмісту нікелю

Слід зазначити, що площа питомої поверхні порошків зменшується з додаванням катіонів Ni^{2+} в Ni-Co феритах до $x=0.3$, мабуть, завдяки збільшенню розміру ОКР та зростає внаслідок їх зменшення. Така залежність питомої площі поверхні від розміру частинок раніше вже спостерігалася в літературі [27].

3.3 Оптичні властивості нікель-кобальтових феритів

Інтенсивність світла при проходженні через речовину зменшується – здійснюється абсорбція, тобто поглинання світла. Поглинання світла у загальних рисах можна описати з енергетичної точки зору, не заглиблюючись у деталі механізму взаємодії світлових хвиль

з атомами та молекулами речовини, яка поглинає світло. Відомо, що при проходженні світла крізь поглинаючий шар речовини інтенсивність світла I послаблюється пропорційно товщині шару d згідно співвідношення, яке називається законом Бугера-Ламберта:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (5)$$

де α – лінійний коефіцієнт поглинання світла, який залежить від виду поглинаючої речовини та від довжини хвилі.

Якщо крізь речовину пропустити світло із суцільним спектром, то аналізуючи випромінювання, яке пройшло крізь неї, можна за зміною інтенсивності визначити спектр поглинання речовини, яка досліджується, тобто отримати залежність лінійного коефіцієнта поглинання від довжини хвилі, яка проходить крізь шар поглинаючої речовини. Тому з метою дослідження впливу заміщення катіонами нікелю кобальтового фериту на напівпровідникові властивості цих феритів було проведено оптичні дослідження методом абсорбційної спектроскопії в УФ, видимій та ІЧ областях.

Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі випромінювання представлено на рис. 6. В загальному вигляді взаємозв'язок між шириною забороненої зони напівпровідника (E_g), коефіцієнтом поглинання та частотою випромінювання (ν) може бути виражений співвідношенням [28]:

$$\alpha = \sum_i \alpha_i = \sum_i \frac{A(h\nu - E_{gi})^{m_i}}{h\nu}, \quad (6)$$

де h – стала Планка, A – стала, яка залежить від імовірності переходу, E_{gi} – енергія, m_i – індекс, який характеризує природу оптичного переходу і дорівнює 1/2 або 2 для прямого і непрямого дозволених переходів та 3/2 або 3 для прямого і непрямого заборонених переходів відповідно.

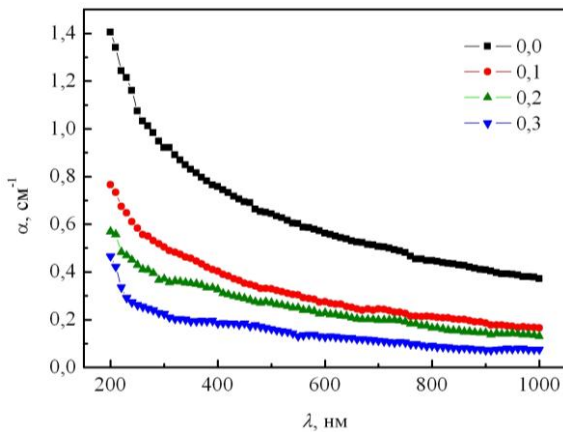


Рис. 6 – Спектри поглинання для нікель-кобальтових порошоків

Для випадку, коли $E_g = E_{gi}$, $m = m_i$, рівняння (6) набуде вигляду:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu}, \quad (7)$$

звідки отримаємо:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m. \quad (8)$$

Рівняння (8) називають співвідношенням Тауца. Прологарифмуємо ліву та праву частини останнього співвідношення, в результаті чого отримаємо:

$$\ln(\alpha h\nu) = m \ln(A(h\nu - E_g)). \quad (9)$$

Скориставшись властивостями логарифму, рівняння (9) матиме наступний вигляд:

$$\ln(\alpha h\nu) = m(\ln A + \ln(h\nu - E_g)). \quad (10)$$

Тоді про диференціюємо вираз (10):

$$d(\ln(\alpha h\nu)) = md(\ln \alpha) + md(\ln(h\nu - E_g)). \quad (11)$$

Оскільки A – стала величина, то $d(\ln A) = 0$, тоді запишемо рівняння (11) у вигляді:

$$d(\ln(\alpha h\nu)) = \frac{m}{h\nu - E_g} \cdot d(h\nu - E_g), \quad (12)$$

звідки з аналогічних міркувань ($d(E_g) = 0$) отримаємо:

$$\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = \frac{m}{h\nu - E_g}. \quad (13)$$

Беручи до уваги останнє співвідношення, спектри поглинання були побудовані в координатах $d(\ln(\alpha h\nu)) / d(h\nu)$ від $h\nu$ (рис. 7).

Оцінку величини забороненої зони проведено за положенням максимуму спектра, тобто за розташуванням піка, що відповідає переходу електронів з валентної зони в зону провідності. Для всіх порошоків феритів величина енергії (E_0) становила близько 1,67 eV. Що стосується значення показника m_i , то його можна визначити за нахилом лінійної області спектрів поглинання в координатах $\ln(\alpha h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ [28].

На рис. 8 наведено спектри поглинання для нікель-кобальтового фериту в координатах $\ln(\alpha h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$. Значення m для всіх складів досліджуваних порошоків виявились близькими до 1/2, що свідчить про наявність прямих дозволених переходів.

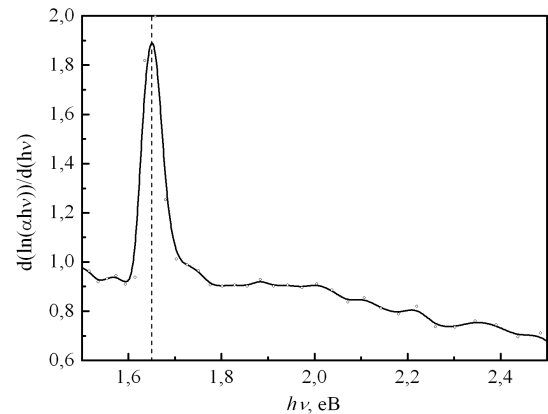


Рис. 7 – Дані спектроскопії в ІЧ- та видимій областях для порошку складу CoFe_2O_4

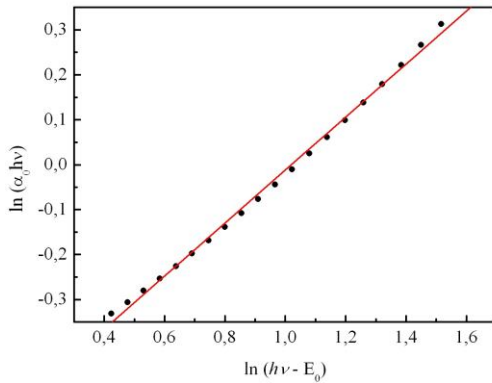


Рис. 8 – Залежність $\ln(\alpha h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ для порошку $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Таким чином для всіх досліджуваних порошків феритів переходи є прямими дозволеними, при цьому природа переходу не залежить від ступеня заміщення катіонами Ni^{2+} фериту кобальту.

Для отримання точної величини оптичної ширини забороненої зони використано рівняння Тауца. У випадку, коли $m = 1/2$, вираз (8) матиме наступний вигляд:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (14)$$

Піднесемо праву і ліву частини даного рівняння до квадрату:

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g). \quad (15)$$

Якщо $(\alpha h\nu)^2 = 0$, то:

$$A^2(h\nu - E_g) = 0. \quad (16)$$

Оскільки A^2 – стала величина, то отримаємо:

$$h\nu - E_g = 0, \quad (17)$$

звідки випливає, що:

$$E_g = h\nu. \quad (18)$$

Отже, з врахуванням вище наведених формул, було побудовано спектри для порошків феритів в координатах $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ (рис. 9). Оптичну ширину

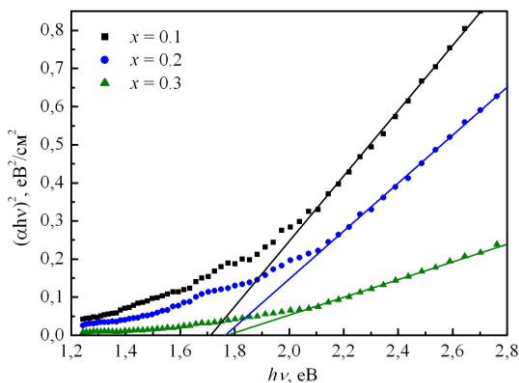


Рис. 9 – Розрахунок енергій прямих дозволенних переходів із валентної зони в зону провідності для порошків системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

забороненої зони визначено шляхом екстраполяції лінійної області графіків на вісь енергій.

Отримані значення показника степеня m та значення оптичної ширини забороненої зони в залежності від складу порошків нікель-кобальтових феритів приведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Оптичні характеристики нікель-кобальтових феритів

Склад, x	m	λ , нм	E_g , eV	ϵ , eV
0.0	0.50	740	1.67	1.75
0.1	0.54	720	1.72	1.32
0.2	0.49	700	1.77	1.23
0.3	0.51	700	1.78	1.41
0.4	0.52	690	1.81	0.94
0.5	0.50	680	1.82	1.10

Відомо [29], що ширина забороненої зони залежить від багатьох факторів: від розміру кристалітів, параметра ґратки, а також від присутності домішок. Зі збільшенням концентрації катіонів нікелю в складі феритів зростає знайдене значення ширини забороненої зони.

Для об'ємного фериту кобальту величина ширини забороненої зони дорівнює 1.45 eV, а для фериту нікелю – 2.2 eV. У загальному випадку значення енергій характеризуються зсувом в сторону більших величин, що відповідає так званому «синьому» зсуву [30]. Це пов'язано з розмірним ефектом, так як частинки порошків феритів, отриманих ЗГА методом є набагато менші за частинки об'ємних зразків.

3.4 Аналіз ширини «хвоста Урбаха»

На рис. 10 наведено теоретичну та експериментальну залежність $\ln\alpha$ від $h\nu$ для порошку кобальтового фериту. Теоретичну залежність $\ln\alpha$ від $h\nu$ було отримано, використовуючи співвідношення (6), за умови, що $m = 1/2$, а $E_g = 1.67$ eV (таблиця 2).

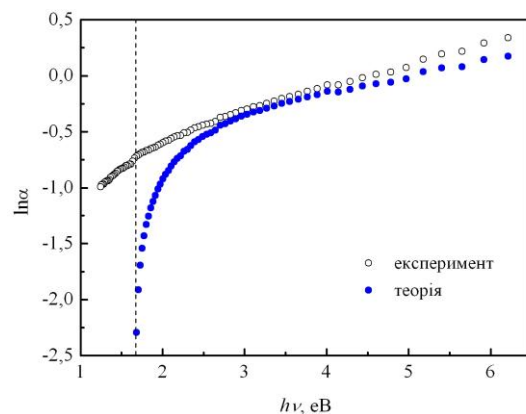


Рис. 10 – Залежність $\ln\alpha$ від $h\nu$ для CoFe_2O_4

Аналізуючи рис. 10, варто відмітити, що експериментально отримана залежність коефіцієнта поглинання α добре узгоджується з теорією. Із зменшенням енергії фотона нижче оптичної ширини забороненої зони, тобто при $E_g < 1.67$ eV, на експериментальній залежності коефіцієнта поглинання спостерігається експоненціальний хвіст, який називається «хвостом Урбаха».

Ширину «хвоста Урбаха» (ε) можна оцінити за допомогою співвідношення:

$$\alpha = ke^{hv/\varepsilon}, \quad (19)$$

де k – стала величина. Прологарифмувавши це рівняння, отримуємо:

$$\ln \alpha = hv/\varepsilon. \quad (20)$$

Значить, параметр ε обернено пропорційний нахилу залежності $\ln \alpha$ від $h\nu$ (рис. 11). Значення ширини «хвоста Урбаха» представлено в таблиці 2.

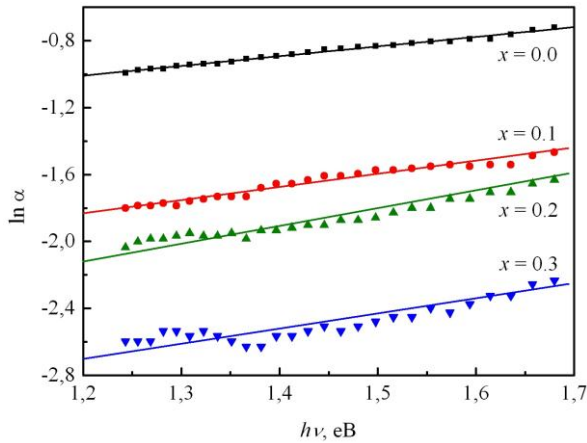


Рис. 11 – Залежність $\ln \alpha$ від $h\nu$ для порошків феритів

Відомо, що ширина «хвоста Урбаха» відповідає за вміст дефектів у структурі матеріалу. У випадку кристалічних напівпровідників поява експоненціального хвоста є прямим наслідком індукованого температурного безпорядку, крім того, параметр ε відображає теплове розгашування фононних станів в кристалі [31]. Згідно моделі Коді [32] ширину «хвоста Урбаха» можна описати за допомогою виразу:

$$\varepsilon(T, X) = \frac{k_B \theta}{2\sigma_0} \left(1 + \frac{2}{e^{(\theta/T)-1} + X} \right), \quad (21)$$

де k_B – стала Больцмана, θ – температура, пов'язана з температурою Дебая співвідношенням $\theta_D \approx 4\theta/3$, σ_0 – крайовий параметр Урбаха, який дорівнює 1, X – безрозмірний параметр, який відповідає за структурний безпорядок. Другий доданок у виразі (21) відповідає за внесок електрон-фононних і екситон-фононних взаємодій, а третя складова даного рівняння

містить інформацію про відхилення атомів від ідеальної структури ґратки внаслідок структурного безладу.

В даній роботі оптичні спектри поглинання для всіх досліджуваних порошків феритів були зняті за кімнатної температури, тому різні значення параметра ε для порошків системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ пов'язані зі структурним безпорядком феритових частинок. Крім того, як правило, ширина «хвоста Урбаха» збільшується зі зменшенням розміру частинок. Підтвердженням цього є найбільша величина параметра $\varepsilon = 1.75$ для порошку CoFe_2O_4 , середній розмір ОКР, що ототожнюється з розміром частинок, якого є найменшим.

Підсумовуючи, можна сказати, що ширина експоненціального хвоста, або ступінь неупорядкованості залежить як від складу, так і від розміру порошків нікель-кобальтових феритів.

4. ВИСНОВКИ

Отже, в даній роботі методом ЗГА отримано феритові порошки складу $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та досліджено їх структурні характеристики і оптичні властивості. Середній розмір ОКР порошків феритів зі структурою шпінелі знаходиться в діапазоні 39-62 нм.

Зі збільшенням концентрації катіонів нікелю до $x = 0.3$ спостерігається монотонне зростання величини S_{sum} , що, очевидно, є наслідком зменшення лінійних розмірів ОКР. Варто відмітити, що між середніми розмірами ОКР та питомою площею поверхні порошків існує чітка кореляція. Катіони Ni^{2+} займають виключно B підґратку, витісняючи при цьому катіони Fe^{3+} в A підґратку, що посилює суперобмінну A - B взаємодію з ростом параметра x .

Для кожного складу порошків в енергетичному спектрі досліджуваної системи встановлено присутність прямого дозволеного переходу електронів з валентної зони у зону провідності. При збільшенні кількості катіонів нікелю в складі системи $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ відбувається збільшення величини оптичної ширини забороненої зони. Отримані значення енергій (1.67-1.82 eV), у порівнянні з їх величинами для об'ємних зразків, вказують на ефект «синього» зсуву, що пов'язано зі суттєвою різницею в розмірі частинок феритів.

Оцінено ширину «хвоста Урбаха», що спостерігається на експериментальній залежності логарифму коефіцієнта поглинання від енергії фотона. Виявлено, що найбільше структурних дефектів міститься в порошку кобальтового фериту, розмір частинок якого є найменшим.

Структура и оптические свойства никель-кобальтовых ферритов, полученных методом золь-гель с участием автогорения

В.С. Бушкова

ГВНЗ «Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника»,
ул. Шевченко, 57, 76025 Ивано-Франковск, Украина

В данной работе порошки никель-кобальтовых ферритов были синтезированы методом золь-гель с участием автогорения. После прохождения процесса автогорения получено только одну фазу, которая соответствует кубической структуре шпинели пространственной группы $Fd\bar{3}m$. Обнаружено, что средний размер областей когерентного рассеяния полученных порошков не превышает 62 нм. Установле-

ны зависимости параметра решетки, X-лучевой плотности и площади удельной поверхности порошков ферритов от содержания никеля. Показано, что при замещении катионов кобальта на катионы никеля, последние занимают только *B* позиции, вытесняя при этом часть Fe^{3+} в *A* позиции. Изучены оптические свойства полученных порошков в зависимости от степени замещения катионов кобальта катионами никеля. Вследствие анализа спектров поглощения обнаружено, что для всех исследуемых порошков присутствует прямой разрешенный переход электронов с валентной зоны в зону проводимости. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны увеличивается с ростом концентрации катионов никеля в составе ферритов.

Ключевые слова: Золь-гель технология, Никель-кобальтовый феррит, Параметр решетки, Катионное распределение, Коэффициент поглощения, Оптическая ширина запрещенной зоны.

Structure and Optical Properties of Nickel-cobalt Ferrite Obtained by the Sol-gel Method with Participation of Auto-combustion

V.S. Bushkova

Vasyl Stefanyk Pre-Carpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine

In this work ferrite nickel-cobalt powders were synthesised using sol-gel technology with participation of auto-combustion. After completing the auto-combustion process, only one phase which corresponds to the cubic structure of spinel space group $Fd\bar{3}m$ was obtained. It was found that the average size of coherent scattering regions does not exceed 62 nm. The dependences of the lattice parameter, X-ray density and specific surface area of the 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 optical properties of the powders depending on the degree of substitution of cobalt cations by nickel cations are studied. As a result of analysis of the absorption spectra it is revealed that the allowed direct transition of electrons from the valence band to the conduction band is inherent for all investigated powders. It was shown that the optical band gap increases with increasing concentration of nickel cations in the composition of ferrites.

Keywords: Sol-gel technology, Nickel-cobalt ferrite, Lattice parameter, Cationic distribution, Absorption coefficient, Optical band gap.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. C. Yang, J. Wu, Y. Hou, *Chem. Commun.* **47**, 5130 (2011).
2. Q. Song, Z.J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6164 (2004).
3. Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou, *Mater. Lett.* **60**, 3548 (2006).
4. M.H. Sousa, F.A. Tourinho, *J. Phys. Chem. B* **105**, 1168 (2001).
5. F. Mazaleyrat, L.K. Varga, *J. Magn. Magn. Mater.* **215**, 253 (2000).
6. Y. Cheng, Yu. Zheng, Yu. Wang, F. Bao, Y. Qin, *J. Solid State Chem.* **178**, 2394 (2005).
7. K. Vasundhara, S.N. Achary, S.K. Deshpande, P.D. Babu, S.S. Meena et al., *J. Appl. Phys.* **113**, 194101 (2013).
8. A.P. Herrera, L. Corrales, E. Chavez, J. Bolivar, O.N.C. Uwakweh, C. Rinaldi, *J. Magn. Magn. Mater.* **328**, 41 (2013).
9. A.S. Ponce, E.F. Chagas, R.J. Prado, C.H.M. Fernandes, A.J. Terezo, E. Baggio-Saitovitch, *J. Magn. Magn. Mater.* **344**, 182 (2013).
10. Xiaobo Wu, Wei Cai, Yi Kan, Pan Yang, Yunfei Liu, Huifeng Bo, Xiaomei Lu, Jinsong Zhu, *Ferroelectrics* **380**, 48 (2009).
11. G.V. Duong, R.S. Turtelli, R. Groessinger, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1581 (2010).
12. M.H. Alimuddin, S. Kumar, S.E. Shirsath et al. *Ceram. Int.* **39**, 1807 (2013).
13. J.W.M. Bulte, M. de Cuyper, D. Despres, J.A. Frank, *J. Magn. Magn. Mater.* **194**, 204 (1999).
14. Q. Song, Z.J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **110**, 11205 (2006).
15. Ph. Tailhades, C. Villette, A. Rousset, G.U. Kulkarni, K.P. Kannan, C.N.R. Rao, M. Lenglet, *J. Solid State Chem.* **141**, 56 (1998).
16. Y. Ahn, E.J. Choi, S. Kim, H.N. Ok, *Mater. Lett.* **50**, 47 (2001).
17. N. Hanh, O.K. Quy, N.P. Thuy, L.D. Tung, L. Spinu, *Physica B* **327**, 382 (2003).
18. C.N. Chinnasamy, M. Senoue, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji, *J. Colloid Interf. Sci.* **263**, 80 (2003).
19. M.F.F. Lelis, A.O. Porto, C.M. Goncalves, J.D. Fabris, *J. Magn. Magn. Mater.* **278**, 263 (2004).
20. K.P. Chae, J. Lee, H.S. Kweon, Y.B. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **283**, 103 (2004).
21. A. Kopaev, V. Bushkova, B. Ostafiyuchuk, *Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat* (Lap Lambert Academic Publishing: Saarbrücken: 2013).
22. C.G. Whinfrey, D.W. Eckort, A.T. Tauber, *J. Am. Chem. Soc.* **82** No 11, 2695 (1960).
23. S. Singhal, J. Singha, S.K. Barthwal, K. Chandraa, *J. State Chem.* **178**, 3183 (2005).
24. H. Ohnishi, T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **6**, 36 (1969).
25. J.B. Goodenough, A.L. Loeb, *Phys. Rev.* **98**, 391 (1953).
26. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
27. J. Križan, J. Možina, I. Bajsić, M. Mazaj, *Acta. Chim. Slov.* **59** No 1, 163 (2012).
28. S. Chakrabarti, D. Ganguli, S. Chaudhuri, *Physica E* **24**, 333 (2004).
29. Y.S. Wang, P.J. Thomas, P. O'Brien, *J. Phys. Chem. B* **110**, 21412 (2006).
30. N. Kislov, S.S. Srinivasan, Yu. Emirov, E.K. Stefanakos, *Mater. Sci. Eng. B* **153**, 70 (2008).
31. H. Sumi, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 342 (1971).
32. G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1480 (1981).