

В.С. Бушкова

Оптичні властивості порошків феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: bushkovavira@rambler.ru

В даній роботі порошки нікель-кобальтових феритів було синтезовано методом золь-гель за участі автогоріння. Вивчено оптичні властивості отриманих порошків в залежності від ступеня заміщення катіонів кобальту катіонами нікелю. Внаслідок аналізу спектрів поглинання виявлено, що для всіх досліджуваних порошків 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, коефіцієнт поглинання, оптична ширина забороненої зони.

Стаття постуила до редакції 12.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

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 [1-5].

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 кисню, 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 оксисену. 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 унікальний магнітній структурі [6].

На сьогодні нанорозмірні порошки феритів були отримані різними способами, включаючи метод співсадження, модифікований процес

окислення, метод гідролізу, в кульовому млині та іншими методами [7-12].

Значну перевагу над іншими способами має метод золь-гель за участі автогоріння (ЗГА) [13], оскільки він є зручною та ефективною технікою отримання нанорозмірних порошків зі зменшеними енергетичними та матеріальними вимогами.

На сьогоднішній день в літературі не повідомляється про синтез нікель-кобальтових феритів вище вказаним методом. Тому робота присвячена синтезу та вивченню оптичних властивостей порошків $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ феритів.

I. Експериментальна частина

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 ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 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 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 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ розчин висушували до його перетворення на ксерогель. Після цього, внаслідок проходження процесу автогоріння сухого гелю, було отримано порошки феритів.

Фазовий склад контролювався за допомогою X-променевого аналізу, який проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням $\text{Cu}(K\alpha)$ -випромінювання в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. X-променеві дифрактограми порошків нікель-кобальтових феритів після проходження процесу автогоріння вказують на наявність кубічної структури шпінелі просторової групи $Fd3m$ [14].

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

II. Результати досліджень та їх обговорення

Світло, проходячи через будь-яке середовище, повністю або частково поглинається. Поглинання (абсорбція) світла пов'язане з перетворенням у речовині енергії електричного випромінювання у інші види енергії. З точки зору електронної теорії взаємодія світла і речовини зводиться до взаємодії електромагнітного поля світлової хвилі з атомами і молекулами речовини. Енергія електромагнітної хвилі, яка затрачається на збудження коливальних частково повертається у вигляді випромінювання вторинних хвиль, які випромінюються зарядженими частинками, що рухаються, а частково переходить у інші форми енергії, наприклад у енергію руху атомів, тобто у внутрішню енергію речовини.

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.

Експериментально встановлено, що при проходженні світла крізь поглинаючий шар речовини інтенсивність світла I послаблюється пропорційно товщині шару d згідно співвідношення, яке називається законом Бугера-Ламберта:

$$I = I_0 e^{-ad} \quad (1)$$

де a – лінійний коефіцієнт поглинання світла, який залежить від виду поглинаючої речовини та від довжини хвилі. Знак “-” вказує на те, що зі збільшенням товщини шару поглинаючого середовища інтенсивність світла, що проходить через нього, зменшується.

У випадку проходження світла через розчин поглинаючої речовини у прозорому розчиннику коефіцієнт поглинання a прямо пропорційний молекулярній концентрації C_0 розчиненої речовини, тобто:

$$a = a_0 C_0 \quad (2)$$

де a_0 – коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи розчиненої речовини і не залежить від її концентрації у розчині. З врахуванням співвідношення (2) закону Бугера-Ламберта, який

виконується для газів і розчинів малих концентрацій, можна надати такий вигляд:

$$I = I_0 e^{-a_0 C_0 d} \quad (3)$$

При експериментальному дослідженні поглинання світла речовиною зазвичай вимірюють коефіцієнти пропускання τ і оптичну густину D . За визначенням:

$$\tau = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

$$D = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg \tau \quad (5)$$

Оскільки $\ln \tau = -ad$ і $\lg \tau = -0,43ad$, то:

$$D = 0,43ad \quad (6)$$

а лінійний коефіцієнт поглинання :

$$a = \frac{D}{0,43d} \quad (7)$$

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 спектрофотометрії в УФ, видимій та ІЧ областях.

Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі випромінювання представлено на рис. 1.

В загальному вигляді взаємозв'язок між шириною забороненої зони напівпровідника (E_g), коефіцієнтом поглинання та частотою випромінювання (ν) може бути виражений співвідношенням [15]:

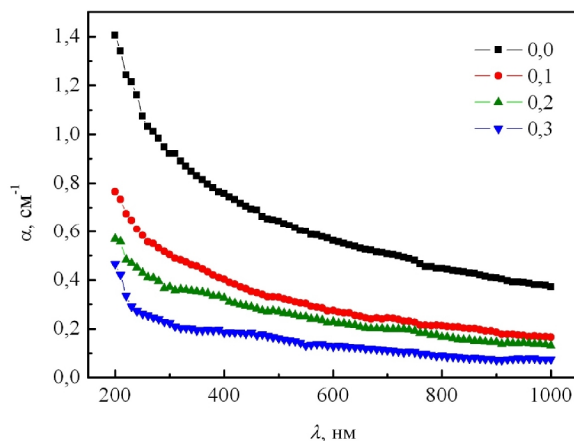


Рис. 1. Спектри поглинання для нікель-кобальтових порошків.

$$a = \sum_i a_i = \sum_i \frac{A(h\nu - E_{gi})^{m_i}}{h\nu}, \quad (8)$$

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.

Для випадку коли $E_g = E_{gi}$, $m = m_i$ рівняння (8) набуде вигляду:

$$a = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu}, \quad (9)$$

звідки отримаємо:

$$ahn = A(h\nu - E_g)^m. \quad (10)$$

Рівняння (10) називають співвідношенням Тауца. Прологарифмуємо ліву та праву частини останнього співвідношення, в результаті чого отримаємо:

$$\ln(ahn) = m \ln(A(h\nu - E_g)). \quad (11)$$

Скориставшись властивостями логарифму, рівняння (4) матиме наступний вигляд:

$$\ln(ahn) = m(\ln A + \ln(h\nu - E_g)). \quad (12)$$

Тоді про диференціюємо вираз (12):

$$d(\ln(ahn)) = md(\ln A) + md(\ln(h\nu - E_g)). \quad (13)$$

Оскільки A – стала величина, то $d(\ln A) = 0$, тоді запишемо рівняння (13) у вигляді:

$$d(\ln(ahn)) = \frac{m}{h\nu - E_g} \cdot d(h\nu - E_g), \quad (14)$$

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

$$\frac{d(\ln(ahn))}{d(h\nu)} = \frac{m}{h\nu - E_g}. \quad (15)$$

Беручи до уваги останнє співвідношення, спектри поглинання були побудовані в координатах $d(\ln(ahn))/d(h\nu)$ від $h\nu$ (рис. 2).

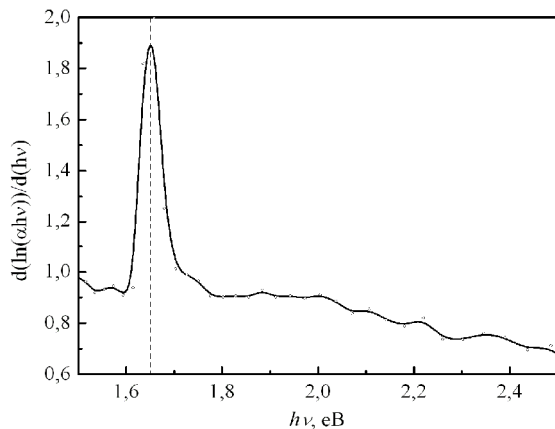


Рис. 2. Дані спектрофотометрії в ІЧ- та видимій областях для порошку складу $CoFe_2O_4$.

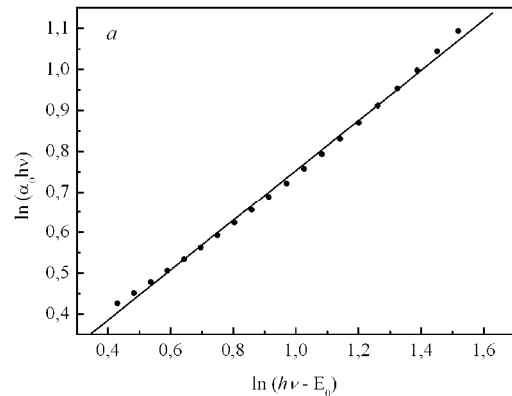
Оцінку величини забороненої зони проведено за положенням максимуму спектра, тобто за розташуванням піка, що відповідає переходу електронів з валентної зони в зону провідності. Для всіх порошків феритів величина енергії (E_0) становила близько 1,66 еВ. Що стосується значення показника m , то його можна визначити за нахилом лінійної області спектрів поглинання в координатах $\ln(a_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ [15].

На рис. 3 наведено спектри поглинання для нікель-кобальтових феритів в координатах $\ln(a_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$. Значення m для всіх складів досліджуваних порошків виявились близькими до 1/2, що свідчить про наявність прямих дозволених переходів.

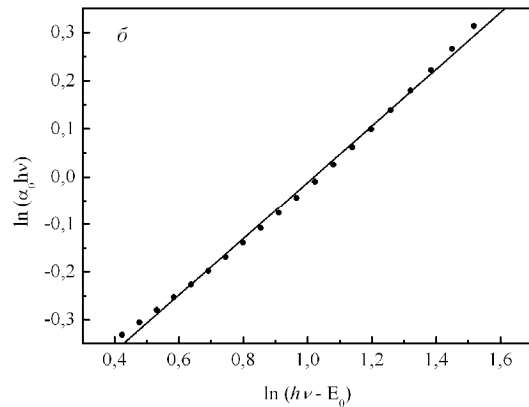
Таким чином для всіх досліджуваних порошків феритів переходи є прямими дозволеними, при цьому природа переходу не залежить від ступеня заміщення катіонами Ni^{2+} фериту кобальту.

Для отримання точної величини оптичної ширини забороненої зони використано рівняння Тауца. У випадку, коли $m = 1/2$, вираз (10) матиме наступний вигляд:

$$ahn = A(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (16)$$



а



б

Рис. 3. Залежність $\ln(a_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ для $CoFe_2O_4$ (а) та $Ni_{0,1}Co_{0,9}Fe_2O_4$ (б) порошків.

Оптичні властивості порошків феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

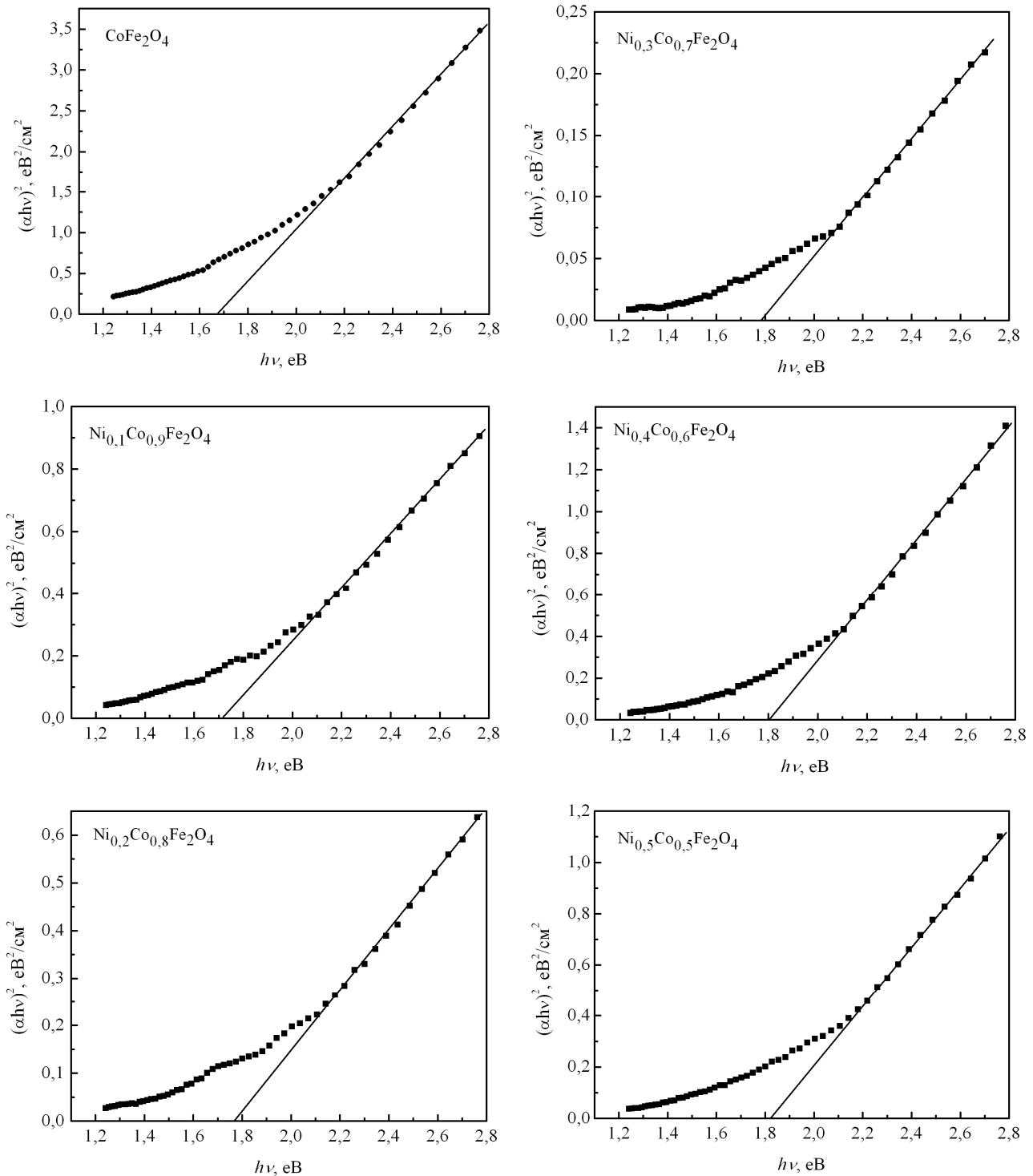


Рис. 4. Розрахунок енергій прямих дозволених переходів із валентної зони в зону провідності для порошків системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

Піднесемо праву і ліву частини даного рівняння до квадрату:

$$(ah\nu)^2 = A^2(h\nu - E_g). \quad (17)$$

Якщо $(ah\nu)^2 = 0$, то:

$$A^2(h\nu - E_g) = 0. \quad (18)$$

Оскільки A^2 – стала величина, то отримаємо:

$$h\nu - E_g = 0, \quad (19)$$

звідки випливає, що $E_g = h\nu$.

Отже, з врахуванням вище наведених формул, було побудовано спектри для всіх складів феритів в координатах $(ah\nu)^2$ від $h\nu$ (рис.4). Оптичну ширину забороненої зони визначено шляхом екстраполяції лінійної області графіків на вісь енергій.

Отримані значення показника степеня m та значення оптичної ширини забороненої зони в

Таблиця 1
Оптичні характеристики нікель-кобальтових феритів

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

залежності від складу порошків нікель-кобальтових феритів приведено в таблиці 1.

Відомо [16], 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 [17]. Це пов'язано з розмірним ефектом, так як частинки порошків феритів, отриманих ЗГА методом є набагато менші за частинки об'ємних зразків.

Висновки

Таким чином, в даній роботі методом золь-гель за участі автогоріння отримано порошки нікель-кобальтових феритів. Для кожного складу 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 $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ 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.

- [1] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou, Mater. Lett. 60, 3548 (2006).
- [2] P.C. Dorsey, P. Lubitz, D.B. Chrisey, J.S. Horwitz, J. Appl. Phys. 85, 6338 (1999).
- [3] M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Phys. Chem. B 105, 1168 (2001).
- [4] F. Mazaleyrat, L.K. Varga, J. Magn. Magn. Mater. 215, 253 (2000).
- [5] D.E. Speliotis, J. Magn. Magn. Mater. 93, 29 (1999).
- [6] Y. Cheng, Yu. Zheng, Yu. Wang, F. Bao, Y. Qin, J. Solid State Chem. 178, 2394 (2005).
- [7] 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).
- [8] Y. Ahn, E.J. Choi, S. Kim, H.N. Ok, Mater. Lett. 50, 47 (2001).
- [9] N. Hanh, O.K. Quy, N.P. Thuy, L.D. Tung, L. Spinu, Physica B 327, 382 (2003).
- [10] C.N. Chinnasamy, M. Senoue, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji, J. Colloid Interf. Sci. 263, 80 (2003).
- [11] M.F.F. Lelis, A.O. Porto, C.M. Goncalves, J.D. Fabris, J. Magn. Magn. Mater. 278, 263 (2004).
- [12] K.P. Chae, J. Lee, H.S. Kweon, Y.B. Lee, J. Magn. Magn. Mater. 283, 103 (2004).
- [13] A. Копєєв, V. Bushkova, B. Ostafiychuk. Sol-Gel Synthese und Eigenschaften der weichmagnetischen Nanoferrite und Verbundwerkstoffen. Physik und Technologie der Nanoferrite mit dem Bariumtitanat (Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2013).
- [14] B.K. Ostafiychuk, V.S. Bushkova, I.P. Yaremij, Materials of the XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Play, Ivano-Frankivsk, 2015), p. 197.
- [15] S. Chakrabarti, D. Ganguli, S. Chaudhuri, Physica E 24, 333 (2004).
- [16] Y.S. Wang, P.J. Thomas, P. O'Brien, J. Phys. Chem. B 110, 21412 (2006).
- [17] N. Kislov, S.S. Srinivasan, Yu. Emirov, E.K. Stefanakos, Mater. Scien. Engin. B 153, 70 (2008).

V.S. Bushkova

Optical Properties of Ferrite Powders of $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ System

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

The aim of this work was to create and study of ferrite nickel-cobalt powders, using sol-gel technology with participation of auto-combustion. It is studied the optical properties of the powders depending on the degree of substitution of cobalt cations on nickel cations. As a result of analysis of the absorption spectra is revealed that for all investigated powders inherent allowed direct transition of electrons from the valence band to the conduction band. 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, absorption coefficient, optical band gap.