

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Df, 61.72.J-, 75.50.Pp, 75.50.Tt, 78.67.Bf, 81.07.Wx

Вплив заміщення йонів Ніклю немагнетними йонами Кадмію на структурні і оптичні властивості фериту ніклю

В. С. Бушкова, Б. К. Остафійчук, І. П. Яремій, М. Л. Мохнацький

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76018 Івано-Франківськ, Україна*

В даній роботі порошки нікель-кадмієвих феритів було синтезовано методом золь-гель за участю автогоріння. Після проходження процесу автогоріння одержано однофазний ферит NiFe_2O_4 з кубічною структурою шпінелі просторової групи $Fd3m$. Порошки феритів, що містять йони заміщення, мали додаткові фази оксидів NiO , CdO та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Після випалу за температури у 900°C протягом 3 годин було одержано монофазні порошки. Виявлено, що середній розмір областей когерентного розсіяння однофазних порошків знаходиться в діапазоні 42–61 нм. Встановлено, що параметр ґратниці зі збільшенням вмісту йонів Cd^{2+} зростає. Вивчено оптичні властивості порошків феритів залежно від ступеня заміщення йонів Ніклю на йони Кадмію. Завдяки аналізу спектрів поглинання виявлено, що для всіх досліджуваних порошків Ni-Cd -феритів притаманний прямий дозволений перехід електронів із валентної зони в зону провідності. Показано, що оптична ширина забороненої зони збільшується з ростом концентрації йонів Кадмію в складі феритів і знаходиться в межах 1,91–2,56 еВ.

Ключові слова: нікель-кадмієвий ферит, параметр ґратниці, коефіцієнт поглинання, оптична ширина забороненої зони, золь-гель-технологія.

В данной работе порошки никель-кадмиевых ферритов были синтезированы с помощью метода золь-гель с участием автогорения. После про-

Corresponding author: Vira Stepanivna Bushkova
E-mail: bushkovavira@gmail.com

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57 Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

Please cite this article as: V. S. Bushkova, B. K. Ostafiychuk, I. P. Yaremij, and M. L. Mokhnatskyi, Effect of Nickel-Ions' Substitution with Nonmagnetic Cadmium Ions on the Structural and Optical Properties of Nickel Ferrite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 5: 601–616 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.05.0601.

ходження процесу автогорення отриман однофазний феррит NiFe_2O_4 з кубическою структурою шпинелі просторової групи $Fd\bar{3}m$. В порошках ферритів, що містять немагнітні іони заміщення, були виявлені додаткові фази оксидів NiO , CdO і $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Після обжигу при температурі 900°C протягом 3 годин отримані однофазні порошки. Виявлено, що середній розмір областей когерентного розсіяння однофазних порошків знаходиться в діапазоні 42–61 нм. Встановлено, що параметр ґратки з збільшенням вмісту іонів Cd^{2+} зростає. Вивчені оптичні властивості порошків ферритів в залежності від ступеня заміщення іонів нікелю на іони кадмію. За допомогою аналізу спектрів поглинання виявлено, що для всіх досліджуваних порошків Ni-Cd -ферритів присутній прямий заборонений перехід електронів з валентної зони в зону провідності. Показано, що оптична ширина забороненої зони збільшується з ростом концентрації іонів кадмію в складі ферритів і знаходиться в межах 1,91–2,56 еВ.

Ключевые слова: нікель-кадмієвий феррит, параметр ґратки, коефіцієнт поглинання, оптична ширина забороненої зони, золь-гель-технологія.

In this study, powders of nickel–cadmium ferrites are synthesised using sol–gel technology and autocombustion (SGA method). After completing the process of autocombustion, a single-phase NiFe_2O_4 powder is obtained with a spinel cubic structure of space group $Fd\bar{3}m$. In the ferrite powders, containing substituting nonmagnetic ions, additional phases of the NiO , CdO and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oxides are also enclosed. After burning at a temperature of 900°C for 3 hours, the monophase powders are obtained. The average size of coherent scattering regions of monophase powders is found to be in the range of 42–61 nm. As shown, the lattice parameter increases with increasing content of Cd^{2+} ions. The optical properties of ferrite powders are studied depending on the degree of substitution of nickel ions with the cadmium ones. As a result of analysis of the absorption spectra, it is revealed that, for all investigated powders, the allowed direct transition of electrons from the valence band to the conduction band is inherent. As shown, the optical band gap increases with increasing concentration of cadmium ions in the ferrite structure, and it is in the range of 1.91 to 2.56 eV.

Key words: nickel–cadmium ferrite, lattice parameter, absorption coefficient, optical band gap, sol–gel technology.

(Отримано 12 березня 2016 р.; остаточн. варіант — 8 квітня 2016 р.)

1. ВСТУП

Відомо, що ферити є промислово важливими матеріалами. На відміну від металічних магнетних сплавів, важливою характеристикою феритів є високий питомий опір, значення якого лежить в інтервалі 10^{-3} – 10^{10} Ом·см [1]. Завдяки високій початковій магнетній проникності, низьким втратам на вихрові струми, високій індукції насату, не-

значним гістерезисним втратам, ферити широко використовують в багатьох видах магнетних пристроїв, таких як трансформатори, індуктори, магнетні головки, в резонансних схемах високої частоти [2–5]. Як величина питомого опору, так і магнетні властивості феритів в значній мірі залежать від їх складу та структури. Магнетна структура сильно залежить від концентрації елементів заміщення і від відносних величин обмінних інтегралів. Заміна магнетних йонів на немагнетні приводить до магнетної фрустрації, яка полягає у появі магнетної структури, відмінної від колінеарного Неелевого моделю [6].

Нанокристалічні феритові матеріали із загальною формулою MFe_2O_4 відкрили нові горизонти в області матеріалознавства і технологій. Підвищений інтерес дослідників до нанооб'єктів, викликано появою у них незвичайних фізичних і хемічних властивостей, що пов'язано з проявом так званих «квантових розмірних ефектів» [7]. Ці ефекти викликано тим, що зі зменшенням розміру та переходом від макроскопічного тіла до масштабів декількох сотень або декількох тисяч атомів густина станів у валентній зоні і в зоні провідності різко змінюється, що впливає на магнетні і електричні властивості матеріалів [8, 9]. У таких масштабах матеріал перестає демонструвати фізичні властивості, притаманні макроскопічним речовинам, або проявляє їх у зміненому вигляді. Завдяки такій розмірно-залежній поведінці фізичних властивостей і нетиповості цих властивостей у порівнянні із властивостями атомів, наночастинки виділили в окрему область досліджень.

У сучасній електронній техніці широко використовуються напівпровідникові прилади, засновані на принципах фотоелектричного і електрооптичного перетворення сигналів [10]. Перший з цих принципів обумовлений зміною електрофізичних властивостей речовини в результаті поглинання в ньому світлової енергії. Механізм поглинання світла, що призводить до появи вільних носіїв заряду в напівпровіднику, називають фотоактивним. Оскільки при цьому змінюється провідність, а отже, внутрішній опір напівпровідника, вказане явище було названо фоторезистивним ефектом. Основне застосування фоторезистивний ефект знаходить у світлочутливих напівпровідникових приладах — фоторезисторах, які широко використовуються в сучасній оптоелектроніці та фотоелектронній автоматичній [11]. Зазначені принципи становлять наукову основу оптоелектроніки — нового науково-технічного напрямку, в якому для передачі, обробки та зберігання інформації використовуються як електричні, так і оптичні засоби та методи.

Ферит нікелю $NiFe_2O_4$ — це м'який магнетний матеріал з низькою коерцитивною силою і високою намагнетованістю наситу [12]. На сьогодні в літературі є достатньо відомостей про властивості феритів, що містять йони заміщення Zn^{2+} , однак є дуже мало наукових робіт, присвячених дослідженню м'яких феритів з йонами заміщення Cd^{2+} . Обе-

рнена ніклева шпінель NiFe_2O_4 є феромагнетиком нижче 860 К, в той час як нормальна шпінель кадмію CdFe_2O_4 — це антиферомагнетик нижче 12 К [13]. Завдяки високому опору CdFe_2O_4 , питомий опір нікель–кадмійових феритів значно збільшується [14, 15], що є одним із важливих аспектів у розробці м'яких магнетних феритів.

У даній роботі досліджено вплив заміщення йонів Ni^{2+} немагнетними йонами Cd^{2+} на структурні й оптичні властивості фериту NiFe_2O_4 , одержаного хемічним методомю золь–гель за участю автогоріння (ЗГА).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Ферити системи $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0, 0, 0, 1, 0, 2, 0, 3, 0, 4, 0, 5$ і $0, 6$ були синтезовані за допомогою ЗГА-методи [16, 17]. В процесі синтезу було використано такі хемічні реагенти: гексагідрат нітрату ніклю ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), гексагідрат нітрату кадмію ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нонагідрат нітрату заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 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 8. Тоді за температури 130°C розчин висушувався до його перетворення на ксерогель. Після цього, внаслідок проходження процесу автогоріння сухого гелю, було одержано порошки нікель–кадмійових феритів.

Фазовий склад контролювався за допомогою X-променевої аналізи, яку проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням CuK_α -випромінення в діапазоні кутів сканування $15^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ з кроком $0,02^\circ$. Оптичні спектри поглинання одержано за допомогою спектрофотометра ULAB 102UV в інтервалі довжин хвиль від 200 до 1000 нм з кроком 10 нм. Оптичні спектри поглинання одержано за допомогою спектрофотометра ULAB 102UV в інтервалі довжин хвиль від 200 до 1000 нм з кроком 10 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

X-променеві дифрактограми порошоків феритів, одержаних безпосередньо після проходження процесу автогоріння, наведено на рис. 1. З даного рисунка видно, що, окрім фази, яка відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи $Fd3m$, на X-променевих дифрактограмах присутні також додаткові піки. Аналіза показала, що дифрактограми містять рефлекси на кутах $\cong 33^\circ$, $\cong 38^\circ$ і $\cong 56^\circ$ від кристалографічних площин (111), (200) і (220), які відповідають оксиду CdO . Аналогічно, піки на кутах $\cong 37^\circ$, $\cong 44^\circ$ і $\cong 63^\circ$ від крис-

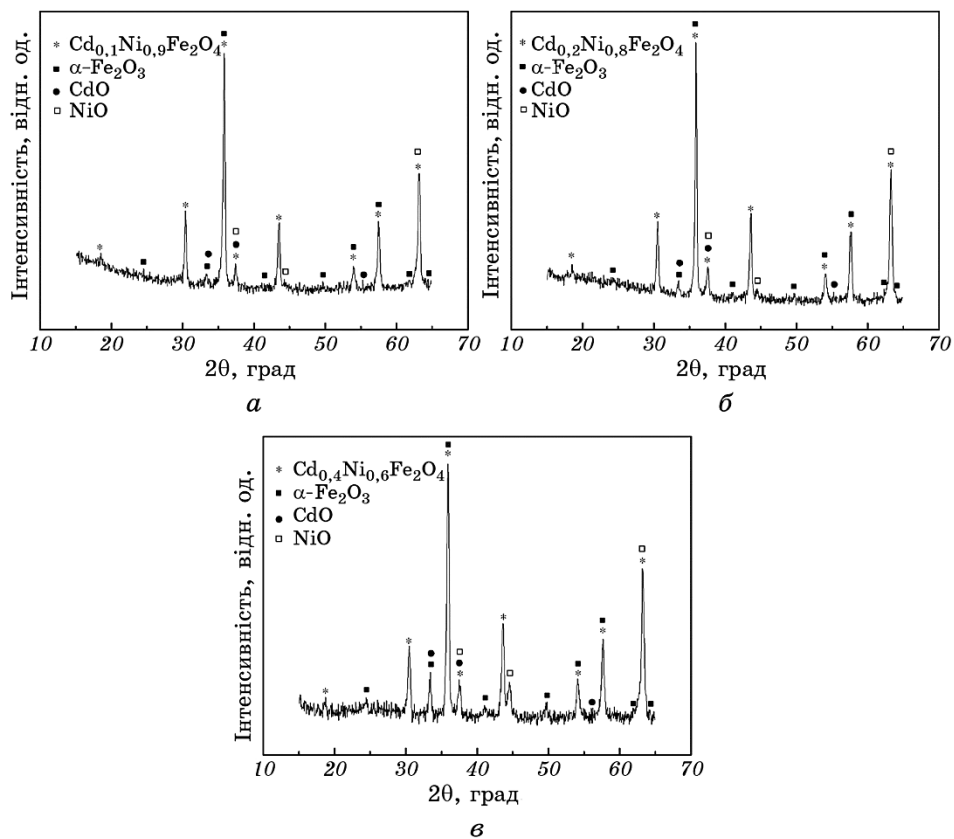


Рис. 1. Дифрактограми нікель-кадмійових ЗГА-порошків.

Fig. 1. XRD pattern of $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ SGA-powders.

талографічних площин (111), (200) і (220) відповідають оксиду NiO. При цьому, у порошках нікель-кобальтових феритів міститься також додаткова фаза оксиду $\alpha-Fe_2O_3$.

На рисунку 2 представлено X-променеві дифрактограми ЗГА-порошку та спеченого за температури у $700^\circ C$ протягом 3 годин нікель-кадмійового фериту складу $Ni_{0,7}Cd_{0,3}Fe_2O_4$. На відміну від ЗГА-порошку, дифрактограма спеченого порошку за температури у $700^\circ C$ не містить додаткових піків, що відповідають фазам оксидів CdO та NiO. Разом з цим, в складі порошку все ще міститься додаткова фаза оксиду $\alpha-Fe_2O_3$, однак її кількість значно зменшилася. Це свідчить про те, що вказані вище оксиди взяли участь в реакції феритоутворення.

Слід зауважити, що всі X-променеві дифрактограми нікель-кадмійових порошків феритів складу $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$, спечених за температури у $700^\circ C$, підтверджують присутність додаткової фази $\alpha-$

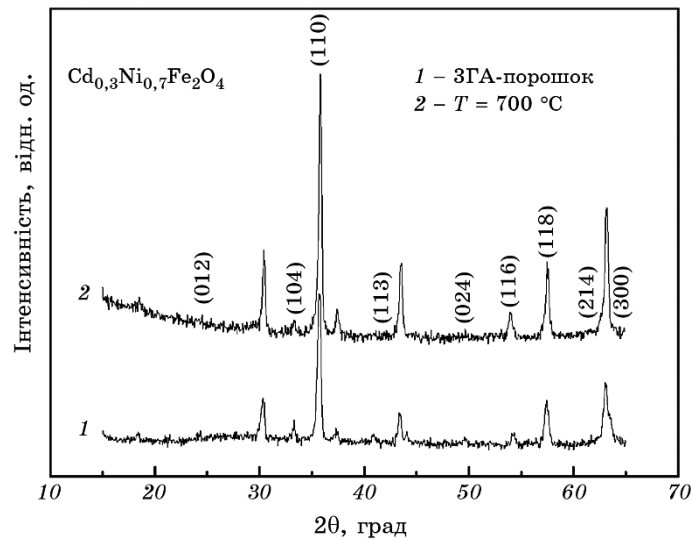


Рис. 2. Дифрактограми ЗГА-порошку та спеченого порошку за температури у 700°C .

Fig. 2. XRD patterns of SGA-powder and sintered powder at 700°C .

Fe_2O_3 . Так, наприклад, для порошку складу $\text{Ni}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ спостерігаються піки на кутах $23,92^\circ$, $33,03^\circ$, $36,08^\circ$, $40,84^\circ$, $49,44^\circ$, $53,95^\circ$, $56,58^\circ$, $62,17^\circ$, $63,94^\circ$ від кристалографічних площин (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300). Варто також відмітити той факт, що зі збільшенням вмісту йонів Cd^{2+} в складі феритів кількість оксиду $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зростає (рис. 3). Більше того, на рис. 3 для шпінелі з ростом x спостерігається незначний зсув Бреґгових піків вліво, що вказує на зміну параметра ґратниці a .

Коли температуру випалу було підвищено до 900°C , фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зовсім зникла (рис. 4); при цьому різкі та інтенсивні піки з'явилися в X-променевих профілях шпінелі, що вказує на вищу ступінь кристалічності і збільшені розміри зерен наночастинок. Отже, спікання ЗГА-порошків нікель-кадмієвих феритів за температури 900°C протягом 3 годин є необхідним процесом для одержання однофазних систем $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Автори роботи [18], синтезуючи ферит CdFe_2O_4 золь-гель-методом, одержали однофазний ферит кадмію при спіканні порошку за температури 900°C протягом 4 годин з розміром частинок 55 нм. Разом з цим, авторам роботи [19], при спробі одержати ферит цього ж складу золь-гель методом, спікаючи порошок за температури 900°C протягом 3 годин, синтезувати однофазний продукт не вдалося — X-променеві дифрактограми вказували на незначний вміст оксиду кадмію. Причиною цього може бути низький рівень рН розчину. Середній розмір кристалітів спече-

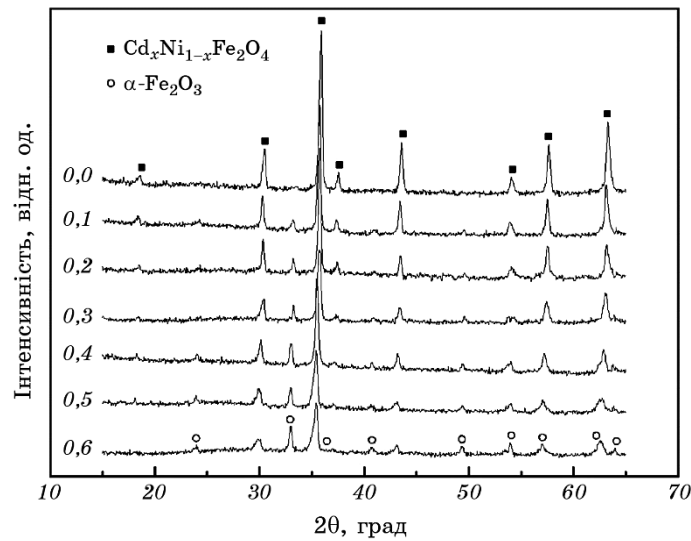


Рис. 3. Дифрактограми Ni–Cd порошоків, випалених за температури у 700°C.

Fig. 3. XRD pattern of Ni–Cd powders sintered at 700°C.

ного порошку CdFe_2O_4 становив 37 нм. Проте, враховуючи нестехіометричність шпінелі, цю величину, швидше за все, було розраховано, не беручи до уваги розширення піка через дефекти кристалічної ґратниці і деформації в кристалічній структурі.

Значення параметра ґратниці a та X-променевої густини d_x одержано за наступними формулами:

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

де l — довжина хвилі X-променевого випромінення, θ — кути, на яких спостерігалися піки, h, k, l — індекси Міллера,

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

де M — молярна маса порошоків феритів, N_a — число Авоґадро.

На рисунку 5 наведено залежність параметра кристалічної ґратниці від вмісту йонів Cd^{2+} в складі порошоків. З даного рисунка видно, що параметр ґратниці спечених за температури 700°C феритових порошоків відхиляється від прямолінійної залежності при $x > 0,3$ в сторону менших значень. Це, ймовірно, зумовлено присутністю у даних феритових порошках додаткової фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, що призвело до формування під час процесу синтезу нестехіометричної шпінелі і, як на-

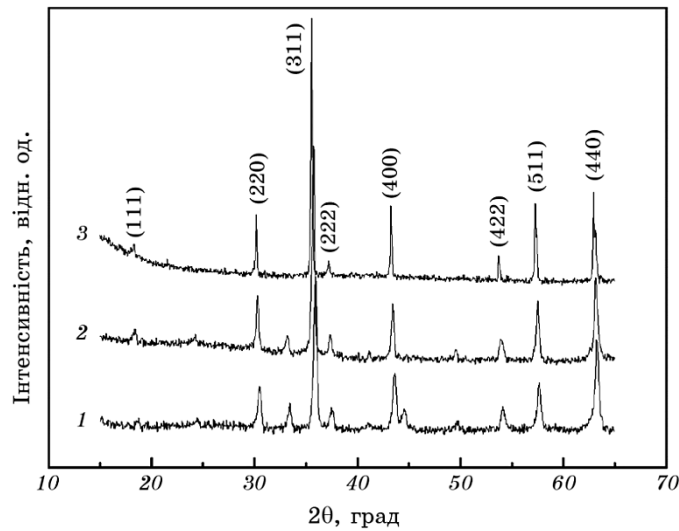


Рис. 4. X-променеві дифрактограми фериту $\text{Cd}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$: 1 — ЗГА-порошок, 2 — $T = 700^\circ\text{C}$, 3 — $T = 900^\circ\text{C}$.

Fig. 4. XRD patterns of $\text{Cd}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite: 1—SGA-powder, 2— $T = 700^\circ\text{C}$, 3— $T = 900^\circ\text{C}$.

слідок, до утворення різного роду дефектів кристалічної ґратниці.

На відміну від порошоків, спечених за температури у 700°C , параметр ґратниці порошоків феритів, одержаних внаслідок додаткового спікання за температури 900°C , демонструє лінійну залежність від концентрації компоненти x , підкоряючись Вегардовому правилу [20]. Збільшення параметра ґратниці зі збільшенням кількості катіонів Cd^{2+} у структурі нікель-кадмійових феритів можна пояснити на основі різниці в йонних радіусах. У досліджуваній системі більші йони Cd^{2+} з радіусом $0,097$ нм заміщують йони Ni^{2+} зі значно меншим радіусом $0,069$ нм, тому параметр ґратниці зростає. Аналогічну тенденцію зміни параметра a було виявлено авторами роботи [21], де нікель-кадмійові ферити були одержані з використанням керамічної методи за температури у 1000°C . У синтезованих нами порошках, параметри ґратниць виявилися трохи нижчими за їх значення, одержані авторами вищевказаної роботи.

Середній розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) нікель-кадмійових порошоків, розрахований за рівнянням Шеррера для найбільш інтенсивного піку (311), представлено в табл. 1:

$$\langle D \rangle = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

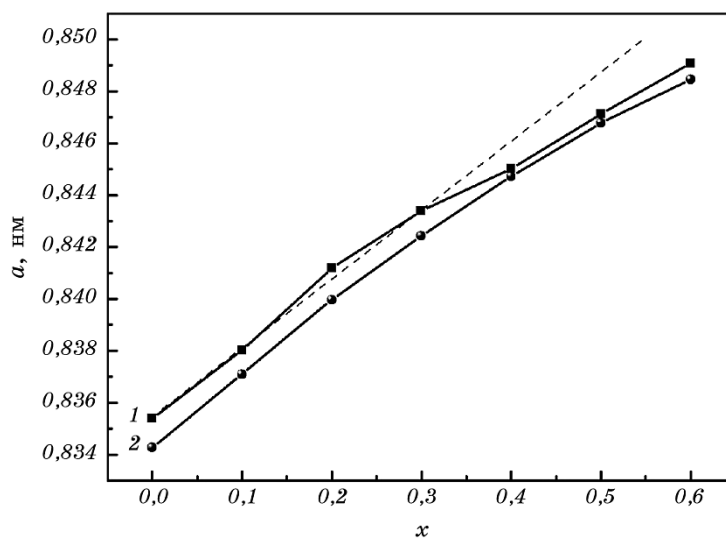
де β — ефективна півширина піку дифракції X-променів з довжи-

ТАБЛИЦЯ 1. Розміри ОКР порошоків системи $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$.**TABLE 1.** Values of the crystallite diameters in $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ powders.

x	$\langle D \rangle$ (ЗГЛ), нм	$\langle D \rangle$ (700°C), нм	$\langle D \rangle$ (900°C), нм
0,0	43	49	61
0,1	40	47	57
0,2	37	44	52
0,3	35	39	50
0,4	34	37	48
0,5	31	36	45
0,6	29	35	42

ною хвилі λ на куті θ . Для кожної дифрактограми досліджуваних феритів ефективну півширину піку дифракції X-променів визначено за допомогою апроксимувальної Лоренцевої функції з використанням програми Origin 7.0.

Ретельна аналіза кривої залежності розмірів ОКР частинок системи $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ від ступеня x показала, що зі збільшенням вмісту йонів Cd^{2+} середній діаметр частинок зменшується, водночас па-

**Рис. 5.** Залежність параметра ґратниці від складу: 1 — за температури у 700°C, 2 — за температури у 900°C.**Fig. 5.** Dependence of lattice parameter on cadmium content: 1—at 700°C, 2—at 900°C.

раметр ОКР порошоків феритів зростає з ростом температури спікання. Відомо, що ріст кристалів в процесі синтезу порошоків залежить від різних параметрів. В роботі [22] при дослідженні нікель-цинкових феритів було встановлено, що присутність цинку в складі зразків ускладнює процес росту кристалів. Очевидно, що йони Cd^{2+} , аналогічно йонам Zn^{2+} , також впливають на процес формування частинок, перешкоджаючи росту кристалітів при збільшенні їх концентрації в складі феритів.

Відомо, що поглинання світла напівпровідниками обумовлено переходами між енергетичними станами зонної структури. З огляду на принцип заборони Паулі, електрони можуть переходити тільки із заповненого енергетичного рівня на незаповнений. У напівпровіднику всі стани валентної зони заповнені, а всі стани зони провідності незаповнені, тому переходи можливі лише з валентної зони в зону провідності. При цьому в напівпровіднику виникають вільні носії заряду, а отже і фотопровідність. Для здійснення такого переходу, електрон повинен одержати від світла енергію, що перевищує ширину забороненої зони. Тому є гранична довжина хвилі, зумовлена енергією кванта, достатньою для переходу електрона з найвищого рівня валентної зони на найнижчий рівень зони провідності, тобто рівна ширині забороненої зони напівпровідника. За довгохвильовим краєм фотопровідності можна визначити оптичну ширину забороненої зони напівпровідника, знайти граничну довжину хвилі і енергію квантів, що зумовлюють початок фотопровідності.

З метою дослідження впливу заміщення катіонами кадмію у нікелевому фериті 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 [23]:

$$\alpha = \sum_i \alpha_i = \sum_i \frac{A(h\nu - E_{gi})^{m_i}}{h\nu}, \quad (4)$$

де h — Планкова стала, A — стала, яка залежить від ймовірності 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.

У напівпровідниках розрізняють декілька механізмів оптичного поглинання [24]: власне поглинання, екситонне поглинання, поглинання світла носіями заряду, домішкове поглинання. Крім того, можливе також поглинання світла ґратницею, що відбувається

внаслідок взаємодії електромагнетного поля із коливаннями зарядів у вузлах кристалічної ґратниці та пов'язане зі зміною коливної енергії атомів. Таке поглинання світла проявляється в далекій інфрачервоній області й накладається на домішкове поглинання чи поглинання носіями заряду. Судячи з вигляду кривих залежностей коефіцієнтів поглинання від довжини хвилі випромінення, в нікель-кадмієвих порошках феритів присутній механізм власного оптичного поглинання.

Оптичну ширину забороненої зони визначено за методом, описаною в роботі [25], використовуючи співвідношення:

$$\frac{d(\ln(\alpha hv))}{d(hv)} = \frac{m}{hv - E_g}. \quad (5)$$

Беручи до уваги останній вираз, спектри поглинання були побудовані в координатах $d(\ln(\alpha hv))/d(hv) - hv$. Оцінку величини забороненої зони проведено за положенням максимуму спектра, тобто за розташуванням піка, що відповідає переходу електронів з валентної зони в зону провідності. Так, для порошку нікелевого фериту величина енергії (E_0) становила 1,9 еВ. Що стосується значення показника m , то його було визначено за нахилом лінійної області спектрів поглинання в координатах $\ln(\alpha_0 hv) - \ln(hv - E_0)$ [23].

На рисунку 7 наведено спектри поглинання для нікель-кадмієвого фериту в координатах $\ln(\alpha_0 hv) - \ln(hv - E_0)$. Значення m для всіх

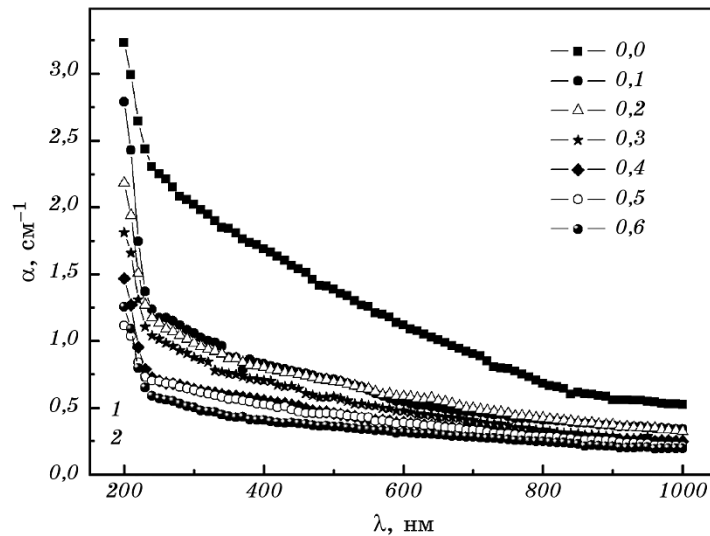


Рис. 6. Спектри поглинання для нікель-кадмієвих порошків.

Fig. 6. Absorption spectra for nickel-cadmium powders.

складів досліджуваних порошків виявилися близькими до $1/2$, що свідчить про наявність прямих дозволених переходів; при цьому природа переходу не залежить від ступеня заміщення катіонами Cd^{2+} у ніклевому фериті.

Для одержання точної величини оптичної ширини забороненої зони використано рівняння Тауца

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

та побудовано спектри для порошків феритів в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ (рис. 8). Оптичну ширину забороненої зони визначено шляхом екстраполяції лінійної області графіків на вісь енергій. Одержані значення показника степені m та значення оптичної ширини забороненої зони залежно від складу порошків нікель-кадмійових феритів наведено в табл. 2.

Як правило, ширина забороненої зони залежить від розміру кристала, чистоти, стехіометрії, значення концентрації носіїв заряду, деформації ґратниці, температури і т.д. [26]. У даному випадку зі збільшенням концентрації катіонів кадмію в складі ніклевих феритів зростає знайдене значення ширини забороненої зони. В роботі [27] автори при дослідженні цинкового фериту з розміром частинок близько 220 нм одержали значення $E_g = 2,75$ еВ. Незважаючи на те, що ферити CdFe_2O_4 і ZnFe_2O_4 мають однакові кристалічні структури, оптична ширина забороненої зони CdFe_2O_4 є меншою, ніж для

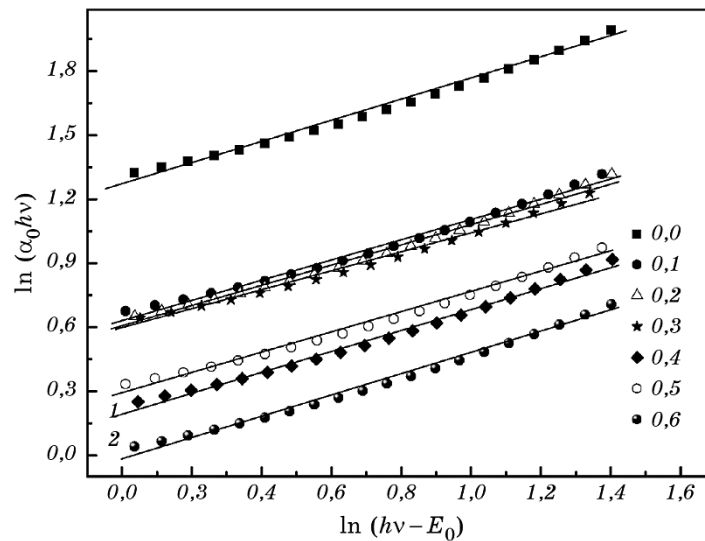


Рис. 7. Залежності $\ln(\alpha_0 h\nu)$ від $\ln(h\nu - E_0)$ для порошків $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Fig. 7. Dependences of $\ln(\alpha_0 h\nu)$ from $\ln(h\nu - E_0)$ for $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders.

ТАБЛИЦЯ 2. Оптичні характеристики нікель-кадмійових феритів.

TABLE 2. Optical characteristics of Ni–Cd ferrites.

Склад, x	m	λ , нм	E_g , eВ
0,0	0,49	650	1,91
0,1	0,47	642	1,93
0,2	0,49	630	1,97
0,3	0,46	573	2,17
0,4	0,49	541	2,29
0,5	0,49	528	2,36
0,6	0,49	485	2,56

$ZnFe_2O_4$ [28], що пов’язано з різницею в розмірі йонів Cd^{2+} та Zn^{2+} [29]. Так, наприклад, для частинок $CdFe_2O_4$ з розміром у 100 нм — $E_g = 2,0$ eВ [30].

Таким чином, для нікель-кадмійових порошків феритів, синте-

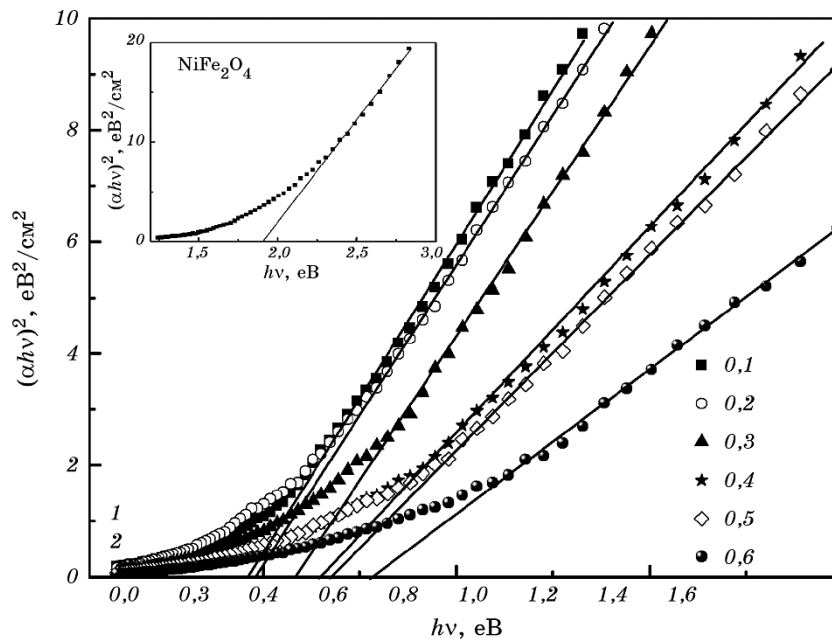


Рис. 8. Розрахунок енергій прямих дозволених переходів із валентної зони в зону провідності для порошків системи $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$.

Fig. 8. Calculation of energies of allowed direct transitions from the valence band to the conduction band for powders of $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ system.

зованих ЗГА-методом та відпалених за температури 900°C протягом 3 годин, значення енергій характеризуються зсувом в сторону більших величин, що відповідає так званому «синьому» зсуву [27]. Це пов'язано з розмірним ефектом, оскільки частинки порошків нікель-кадмієвих феритів, синтезованих ЗГА-методом, є набагато менші за частинки порошків, одержаних за допомогою керамічної методи.

4. ВИСНОВКИ

Отже, в даній роботі з використанням ЗГА-методи одержано порошки нікель-кадмієвих феритів, досліджено їх структурні характеристики та оптичні властивості. Встановлено, що для вказаних порошків під час заміщення йонів Ni^{2+} на йони Cd^{2+} , окрім фази, що відповідає кубічній структурі шпінелі просторової групи $Fd\bar{3}m$, спостерігається присутність додаткових фаз таких оксидів як $\alpha-Fe_2O_3$, CdO і NiO . Після додаткового спікання порошку за температури у 700°C протягом 3 годин в складі порошків все ще присутня фаза оксиду $\alpha-Fe_2O_3$, причому її кількість збільшується з ростом вмісту немагнетних йонів Cd^{2+} в складі феритів. При підвищенні температури випалу порошків до 900°C жодних додаткових фаз не було зафіксовано.

Середній розмір ОКР порошків феритів зі структурою шпінелі знаходиться в діапазоні 42–61 нм. Параметр ґратниці спечених за температури у 900°C порошків феритів демонструє лінійну залежність від концентрації немагнетних йонів, а саме: зі збільшенням кількості катіонів Cd^{2+} у структурі нікель-кадмієвих феритів параметр ґратниці також збільшується.

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 Cd^{2+} в складі системи $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ відбувається збільшення величини оптичної ширини забороненої зони. Одержані значення енергій (1,91–2,56 еВ), у порівнянні з їх величинами для порошків феритів, синтезованих за допомогою керамічного методу з розміром частинок близько 100 мкм, вказують на ефект «синього» зсуву, що пов'язано з істотною різницею в розмірі частинок феритів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Е. С. Боровик, В. В. Еременко, А. С. Мильнер, *Лекции по магнетизму* (Москва: Физматлит: 2005).
2. R. Alcántra, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, J. C. Jumas, and J. Olivier-Fourcade, *Electrochemistry Communications*, **5**: 16 (2003).
3. L. Satyanarayana, K. M. Reddy, and S. V. Manorama, *Mater. Chem. Phys.*, **82**, No. 1: 21 (2003).

4. B. S. Randhawa, H. S. Dosanjh, and M. Kaur, *Ceramics International*, **35**, No. 3: 1045 (2009).
5. A. M. Ghozza and H. G. El-Shobaky, *Mater. Sci. Eng. B*, **127**, No. 2: 233 (2006).
6. J. Teillet, J. L. Dormann, A. Hauet, M. Nogues, F. Varrent, M. Zemirli, and J. M. Greneche, *Hyperfine Interactions*, **68**: 345 (1991).
7. G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application* (New York: Wiley Interscience: 2004).
8. S. H. Yu and M. Yoshimura, *Adv. Funct. Mater.*, **12**: 9 (2002).
9. Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, D. Shuxiang, D. Viehland, and G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.*, **103**: 031101 (2008).
10. J. S. Jang, S. J. Hong, J. S. Lee, P. H. Borse, and H. G. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **54**: 204 (2009).
11. D. Rekha, R. Subasri, K. Radha, and H. Pramod-Borse, *Solid State Communications*, **151**, No. 6: 470 (2011).
12. J. Wang, *Mater. Sci. Eng. B*, **127**, No. 1: 81 (2006).
13. J. M. Greneche, J. Teillet, and H. Pascard, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140**: 2087 (1995).
14. M. B. Shelar, P. A. Jadhav, S. S. Chougule, M. M. Mallapur, and B. K. Chougule, *J. Alloys Compd.*, **476**, Nos. 1–2: 760 (2009).
15. D. Ravinder, S. Srinivasa Rao, and P. Shalini, *Mater. Lett.*, **57**: 4040 (2003).
16. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol–Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing* (San Diego: Academic Press: 1990).
17. *Handbook of Sol–Gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications* (Ed. S. Sakka) (New York: Kluwer Academic Publishers: 2004).
18. X. Lou, Sh. Liu, D. Shi, and W. Chu, *Mater. Chem. Phys.*, **105**, No. 1: 67 (2007).
19. A. Sutka, G. Mezinskis, D. Jakovlevs, and V. Korsaks, *J. Australian Ceramic Society*, **49**, No. 2: 136 (2013).
20. L. Vegard and H. Dale, *Z. Kristallogr. B*, **67**: 148 (1928).
21. M. M. Karanjkar, N. L. Tarwal, A. S. Vaigankar, and P. S. Patil, *Ceramics International*, **39**, No. 2: 1757 (2013).
22. Ch. Upadhyay and H. C. Verma, *J. Appl. Physics*, **95**, No. 10: 5746 (2004).
23. S. Chakrabarti, D. Ganguli, and S. Chaudhuri, *Physica E*, **24**, No. 3: 333 (2004).
24. Є. Я. Швець, І. Ф. Червоний, Ю. В. Головка, *Матеріали і компоненти електроніки* (Запоріжжя: ЗДІА: 2011).
25. V. S. Bushkova, *J. Nano- and Electronic Physics*, **7**, No. 3: 03021 (2015).
26. Y. S. Wang, P. J. Thomas, and P. O'Brien, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 21412 (2006).
27. N. Kislov, S. S. Srinivasan, Yu. Emirov, and E. K. Stefanakos, *Mater. Sci. Eng. B*, **153**, Nos. 1–2: 70 (2008).
28. M. Sultan and R. Singh, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**: 115306 (2009).
29. C. Cheng, *Phys. Rev. B*, **78**: 132403 (2008).
30. C. Cheng and C.S. Liu, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **145**: 012028 (2009).

REFERENCES

1. E. S. Borovik, V. V. Eremenko, and A. S. Mil'ner, *Lektsii po Magnetizmu* [Lectures on Magnetism] (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
2. R. Alcántra, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, J. C. Jumas, and

- J. Olivier-Fourcade, *Electrochemistry Communications*, **5**: 16 (2003).
3. L. Satyanarayana, K. M. Reddy, and S. V. Manorama, *Mater. Chem. Phys.*, **82**, No. 1: 21 (2003).
 4. B. S. Randhawa, H. S. Dosanjh, and M. Kaur, *Ceramics International*, **35**, No. 3: 1045 (2009).
 5. A. M. Ghozza and H. G. El-Shobaky, *Mater. Sci. Eng. B*, **127**, No. 2: 233 (2006).
 6. J. Teillet, J. L. Dormann, A. Hauet, M. Nogues, F. Varrent, M. Zemirli, and J. M. Greneche, *Hyperfine Interactions*, **68**: 345 (1991).
 7. G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application* (New York: Wiley Interscience: 2004).
 8. S. H. Yu and M. Yoshimura, *Adv. Funct. Mater.*, **12**: 9 (2002).
 9. Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, D. Shuxiang, D. Viehland, and G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.*, **103**: 031101 (2008).
 10. J. S. Jang, S. J. Hong, J. S. Lee, P. H. Borse, and H. G. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **54**: 204 (2009).
 11. D. Rekha, R. Subasri, K. Radha, and H. Pramod-Borse, *Solid State Communications*, **151**, No. 6: 470 (2011).
 12. J. Wang, *Mater. Sci. Eng. B*, **127**, No. 1: 81 (2006).
 13. J. M. Greneche, J. Teillet, and H. Pascard, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140**: 2087 (1995).
 14. M. B. Shelar, P. A. Jadhav, S. S. Chougule, M. M. Mallapur, and B. K. Chougule, *J. Alloys Compd.*, **476**, Nos. 1–2: 760 (2009).
 15. D. Ravinder, S. Srinivasa Rao, and P. Shalini, *Mater. Lett.*, **57**: 4040 (2003).
 16. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol–Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing* (San Diego: Academic Press: 1990).
 17. *Handbook of Sol–Gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications* (Ed. S. Sakka) (New York: Kluwer Academic Publishers: 2004).
 18. X. Lou, Sh. Liu, D. Shi, and W. Chu, *Mater. Chem. Phys.*, **105**, No. 1: 67 (2007).
 19. A. Sutka, G. Mezinskis, D. Jakovlevs, and V. Korsaks, *J. Australian Ceramic Society*, **49**, No. 2: 136 (2013).
 20. L. Vegard and H. Dale, *Z. Kristallogr. B*, **67**: 148 (1928).
 21. M. M. Karanjkar, N. L. Tarwal, A. S. Vaigankar, and P. S. Patil, *Ceramics International*, **39**, No. 2: 1757 (2013).
 22. Ch. Upadhyay and H. C. Verma, *J. Appl. Physics*, **95**, No. 10: 5746 (2004).
 23. S. Chakrabarti, D. Ganguli, and S. Chaudhuri, *Physica E*, **24**, No. 3: 333 (2004).
 24. Ye. Ya. Shvets, I. F. Chervonyy, and Yu. V. Holovko, *Materialy i Komponenty Elektroniky (Materials and Components of Electronics)* (Zaporizhzhya: ZDIA: 2011) (in Ukrainian).
 25. V. S. Bushkova, *J. Nano- and Electronic Physics*, **7**, No. 3: 03021 (2015).
 26. Y. S. Wang, P. J. Thomas, and P. O'Brien, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 21412 (2006).
 27. N. Kislov, S. S. Srinivasan, Yu. Emirov, and E. K. Stefanakos, *Mater. Sci. Eng. B*, **153**, Nos. 1–2: 70 (2008).
 28. M. Sultan and R. Singh, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**: 115306 (2009).
 29. C. Cheng, *Phys. Rev. B*, **78**: 132403 (2008).
 30. C. Cheng and C.S. Liu, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **145**: 012028 (2009).