

УДК 537.632.4;537.635

## ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ И АГРЕГАЦИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ В БОРАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2007 г. О. С. Иванова, Р. Д. Иванцов, И. С. Эдельман, Э. А. Петраковская

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

E-mail: [osi@iph.krasn.ru](mailto:osi@iph.krasn.ru)

Исследованы магнитооптический эффект Фарадея (ЭФ) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) в калий-алюмоборатном стекле, содержащем примеси оксидов Fe и Mn в небольших концентрациях. Данные ЭФ и ЭПР позволили обнаружить формирование кластеров парамагнитных ионов, взаимодействующих через кислород, уже на этапе синтеза стекла. Термообработка приводит к укрупнению кластеров и возникновению наночастиц.

Стекольная технология представляется весьма удобной для создания наночастиц с широким спектром свойств, в частности наночастиц ферритов, и с возможностью их целенаправленного изменения. Перспективна система калий-алюмоборатных стекол, в которых магнитные частицы формируются при низких концентрациях парамагнитных ионов (2–5 мас. %) [1]: сочетание высокой магнитной восприимчивости и прозрачности в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах позволяет предположить возможность создания на основе этих стекол новых эффективных магнитооптических элементов. В этой связи особенно важно понимание механизмов формирования наночастиц на всех этапах синтеза и термообработок стекла. Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию магнитооптического эффекта Фарадея (ЭФ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в стеклах состава  $22.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{22.5K}_2\text{O55B}_2\text{O}_3$ , содержащих одновременно Mn и Fe.

Методика синтеза стекол представлена в [2]. Концентрация  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по синтезу составляла 3.0 мас. % (таблица). Спектры ЭПР снимали в интервале температур 5.0–300 К в X-диапазоне (9.5 ГГц) частот. ЭФ измеряли с использованием модуляции плоскости поляризации световой волны в области длин волн 500–1500 нм в магнитном поле, нормальном плоскости образца, при 300 К; точность измерения ЭФ составляла  $\pm 0.2$  мин, магнитного поля –  $\pm 0.02$  кЭ.

В рассматриваемых стеклах ЭФ представляет собой сумму двух вкладов: положительного диамагнитного эффекта основы и парамагнитного эффекта ионов Fe и Mn, который может иметь сложный спектр в зависимости от агрегатного состояния этих ионов. Для невзаимодействующих ионов, равномерно распределенных в матрице стекла, ЭФ должен иметь отрицательный знак и спектральная зависимость постоянной Верде  $V =$

$= \alpha H^{-1} d^{-1}$ , где  $\alpha$  – ЭФ,  $H$  – магнитное поле,  $d$  – толщина образца должна описываться выражением

$$V = \frac{B}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)},$$

где  $B$  и  $\lambda_0$  – константа и длина волны, соответствующая электронному переходу, ответственному за ЭФ. Вклад невзаимодействующих парамагнитных ионов в ЭФ должен быть пропорционален их концентрации, а величина ЭФ в используемых полях должна быть линейна по полю. Для образцов 2 и 3 эти закономерности выполняются. Для образца же 1, содержащего меньшее количество MnO, ЭФ в несколько раз больше (таблица и кривая 1 на рис. 1), и его полевая зависимость демонстрирует гистерезис и приближение к насыщению в сравнительно небольших полях, подобно ЭФ в образцах, подвергнутых термообработке.

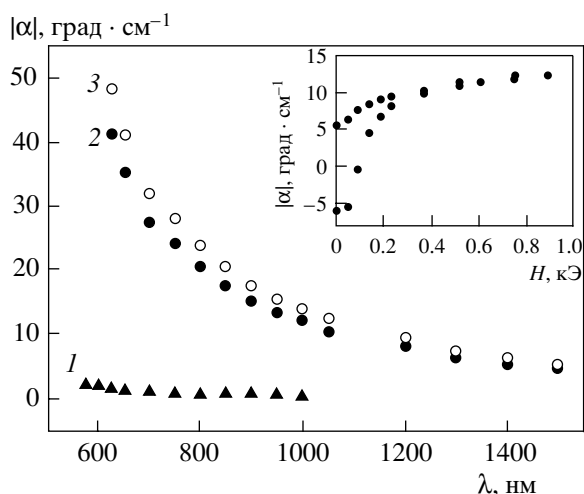
Термообработка всех образцов приводит к резкому возрастанию величины ЭФ (рис. 1), появлению нелинейной полевой зависимости с гистерезисом (вставка на рис. 1). В таблице приведены значения магнитного поля  $H_1$ , в котором наблюдается схлопывание петли гистерезиса каждого образца. При  $H > H_1$  изменения ЭФ происходят обратимым образом. Влияние термообработки на величину ЭФ зависит не только от ее режимов, но также от концентрации Mn и температуры синтеза исходных образцов. На основании данных, приведенных в таблице, можно однозначно утверждать, что в образце 1 магнитоупорядоченные включения имеют место уже в исходном образце. Термообработка приводит, по-видимому, к укрупнению частиц. Малая величина ЭФ и его линейная полевая зависимость для образцов 2 и 3 не дают достаточных оснований судить о наличии в них магнитных кластеров или наночастиц. Характер спектров ЭФ одинаков для всех образцов подвергнутых термообработке и исходного образца 1. По форме эти спектры близки к спектрам ЭФ, наблюдаемым в

Температуры синтеза образцов, концентрация MnO по синтезу, температуры дополнительной термообработки, поле схлопывания петли гистерезиса ( $H_1$ ), ЭФ ( $\alpha$ ) и отношение остаточного ЭФ к величине ЭФ при  $H = H_1$

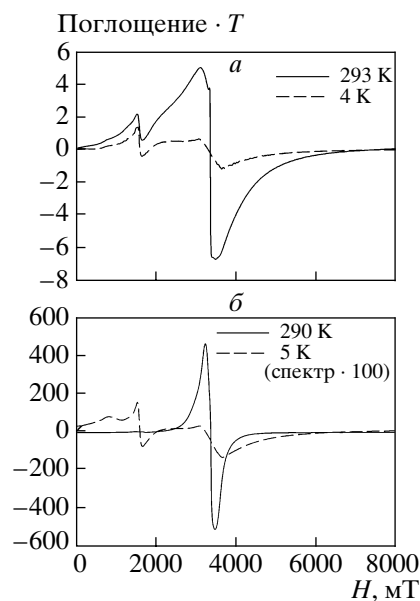
Номер образца	$T_{\text{синт}}, ^\circ\text{C}$	Конц. MnO, мас. %	$T_{\text{отжиг}}, ^\circ\text{C}$	$H_1, \text{кЭ}$	$\alpha, \text{град} \cdot \text{см}^{-1}, \lambda = 800 \text{ нм}, H = 1.4 \text{ кЭ}$	$\alpha, \text{град} \cdot \text{см}^{-1}, \lambda = 1500 \text{ нм}, H = 1.4 \text{ кЭ}$	$\alpha_0/\alpha_1$
1	1100	2.0	–	2.0	0.47	–	0.32
1.1			560	0.6	19.7	13.6	0.50
1.2			560 + 600	0.7	22.7	16.1	0.50
2	1000	2.5	–	–	0.18	–	
2.1			560	1.50	12.4	8.4	0.41
2.2			600	0.75	10.4	5.4	0.35
2.3			560 + 600	0.90	11.1	7.8	0.46
3	1100	2.5	–	–	0.16	–	
3.1			560	1.20	8.3	5.6	0.40
3.2			600	0.6	10.0	6.5	0.47
3.3			560 + 600	0.75	15.3	9.6	0.52

[3], где исследовали ЭФ тонких пленок марганцевого феррита  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  с различными значениями  $x$ . Отрицательное значение ЭФ и его монотонное уменьшение при возрастании длины волны в использованном спектральном интервале характерно для  $3d^5$ -ионов в кубическом окружении, не имеющих разрешенных электронных переходов в этом интервале. Принимая во внимание, что в стеклах вводили Mn и Fe, можно предположить, что в них формируются наночастицы, близкие по составу и структуре к ферриту Mn, причем в образце 1 частицы присутствуют сразу после синтеза.

Отклонения от однородного распределения парамагнитных ионов в исходном стекле более четко прослеживаются с помощью ЭПР. На рис. 2 представлены спектры ЭПР для образцов 3 и 1. Значения СВЧ-поглощения умножены на температуру, что позволяет провести их наглядное сравнение. Спектры 2 и 3 образцов, аналогично спектрам ЭФ, одинаковы (рис. 2а): линия при  $g \approx 4.3$ , интенсивность которой возрастает при охлаждении образца в соответствии с законом Кюри, относится к изолированным ионам  $\text{Fe}^{3+}$  ( $g \approx 4.27$ ). Более сложную природу имеет линия при  $g \approx 2$ , характер которой



**Рис. 1.** Спектральная зависимость ЭФ при  $T = 300 \text{ K}$ , в поле  $2 \text{ кЭ}$  для образцов 1, 1.1 и 1.2, кривые 1–3 соответственно. На вставке: полевая зависимость ЭФ для образца 1.1, длина волны  $925 \text{ нм}$ .



**Рис. 2.** Спектры ЭПР (поглощение, умноженное на температуру) для образцов 3 (а) и 1 (б) при двух температурах.

изменяется при охлаждении. По-видимому, эта линия представляет собой суперпозицию резонанса в изолированных ионах  $Mn^{2+}$  ( $g \approx 2$ ) и линию большой интенсивности, появляющуюся при повышении температуры, которую можно отнести к ионам, связанным друг с другом через  $O^{2-}$ , т.е. к кластерам или даже наночастицам.

Спектр  $I$  образца отличается от обсужденных выше как своей формой, так и интенсивностью линий. При комнатной температуре в нем наблюдается только узкая симметричная линия при  $g \approx 2$ . При понижении температуры до 5 К различия между спектрами всех трех образцов практически исчезают.

Для выделения резонансной линии, обусловленной только наночастицами, из спектров ЭПР-поглощения, умноженного на температуру измерения, было вычтено поглощение при температуре жидкого гелия, связанное с изолированными ионами  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . В стекле  $I$  при понижении температуры  $H_{res}$  уменьшается, одновременно с этим ширина линии  $\Delta H$  увеличивается, что типично для резонанса наночастиц [4]. В случае двух других образцов такие зависимости не наблюдались:  $H_{res}$  при низких температурах увеличивалось, а  $\Delta H$  оставалось неизменным. Такое поведение можно объяснить суперпозицией двух спектральных линий с различной температурной зависимостью  $\Delta H$ , что

может быть связано с разным распределением частиц по размерам и форме [4].

Таким образом, исследование ЭФ и ЭПР в стеклах с примесями оксидов железа и марганца выявили неоднородное распределение парамагнитных ионов с возможным образованием кластеров уже в исходных стеклах, не подвергнутых термообработке. При этом изменение характеристик ЭФ немонотонно зависит от концентрации марганца. В результате термообработки формируются наночастицы, близкие по природе к ферриту марганца.

Работа выполнена при поддержке целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (2006–2008 годы), код проекта РНП.2.1.1.7376.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эдельман И.С., Степанов С.А., Иванцов Р.Д. и др. // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27. № 5. С. 664.
2. Эдельман И.С., Степанов С.А., Петровский Г.Т. и др. // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 2. С. 177.
3. Šimša Z., Tailhades P., Presmanes L., Bonningue C. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 242–245. P. 381.
4. Berger R., Bissey J.C., Kliava J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 234. P. 535.