

УДК 537.632.4, 537.635

СТРУКТУРНОЕ И МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В НАНОЧАСТИЦАХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ 3d- И 4f-ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕРМАНАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2009 г. И. С. Эдельман¹, О. С. Иванова^{1,2}, В. Н. Заблуда¹, Д. А. Великанов^{1,2}, В. И. Зайковский³, С. А. Степанов⁴, Э. А. Петраковская¹, Р. Д. Иванцов¹

E-mail: ise@iph.krasn.ru

Исследованы германатные стекла, активированные одновременно Fe и редкоземельными элементами Gd, Tb, Dy, Ho в концентрациях несколько процентов. Показано, что фазовое состояние парамагнитных элементов изменяется от изолированных ионов и малых кластеров в исходном стекле до кристаллических магнитных наночастиц в образцах стекол, подвергнутых термообработкам. Полевые зависимости намагниченности таких образцов характеризуются магнитным насыщением в полях около 1 кЭ и большим эффектом Фарадея в ближней инфракрасной области, величина которого достигает 10 град/см в интервале 700–800 нм.

Наночастицы как модельные объекты представляют уникальную возможность изучения трансформации физических, в частности магнитных, свойств материи при переходе от изолированных атомов к макроскопическому состоянию. Способ создания наночастиц играет важную роль в формировании их свойств. Благодаря высокой гибкости и относительно низкой стоимости стекольная технология обеспечивает создание наночастиц с широким спектром свойств и возможностью их целенаправленного изменения. Ранее были синтезированы и исследованы алюмо-калиево-боратные стекла, в которых формировались наночастицы ферритов со структурой шпинели при введении в шихту переходных элементов Fe, Co, Mn в концентрациях ~3–5 мас. % [1, 2]. Сочетание высокой магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях и прозрачности в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах позволяли предположить возможность создания на их основе новых эффективных магнитооптических элементов. Как известно, оптимальными магнитооптическими свойствами обладают ферриты-гранаты. В связи с этим в настоящей работе предпринято исследование возможности формирования наночастиц редкоземельных ферритов-гранатов в оксидных стекольных матрицах, допированных одновременно оксидами железа и редкоземельных элементов (РЗЭ).

В качестве материала матрицы были выбраны стекла на основе оксида германия. В шихту перед

синтезом вводились Fe₂O₃ и оксид одного из РЗЭ: Gd, Tb, Dy, Ho (см. табл. 1). После синтеза образцы подвергали дополнительной термообработке в различных режимах. Для исследования структуры и свойств образцов использованы просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM), спектрометрия с дисперсией по энергиям характеристического рентгеновского излучения (EDXA), электронная микродифракция (EMD), оптическая и магнитооптическая спектроскопия, электронный магнитный резонанс (ЭМР), магнитные измерения на вибрационном магнетометре.

В оптических и магнитооптических спектрах, а также в спектрах ЭМР исходных стекол наблюдаются полосы, характерные для изолированных трехвалентных редкоземельных ионов, как это показано, например, на рис. 1 (кривая 1) для стекла с Dy. Присутствует также особенность, которую можно отнести к кластерам парамагнитных ионов. Намагниченность исходных стекол линейна по внешнему магнитному полю, ее температурная зависимость характерна для парамагнитного материала.

В стеклах, подвергнутых термообработкам, в электронном микроскопе наблюдаются области повышенной плотности, которые были отнесены к наночастицам (рис. 2). В EDXA-спектрах, полученных от областей стекла, не содержащих включений, сигналы Fe и РЗЭ крайне слабы, в EDXA-спектре от частицы сигналы этих элементов возрастают более чем на порядок величины, т.е. Fe и РЗЭ входят в основном в состав наночастиц. Частицы представляют собой кристаллиты, размеры которых варьируются от 10 до 50 нм (в редких случаях — до 100 нм). Не обнаружено принципиальных различий между размерами и морфологией частиц в стеклах, содержащих различные РЗЭ. Структур-

¹ Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск.

² Сибирский федеральный университет, Красноярск.

³ Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск.

⁴ Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург.

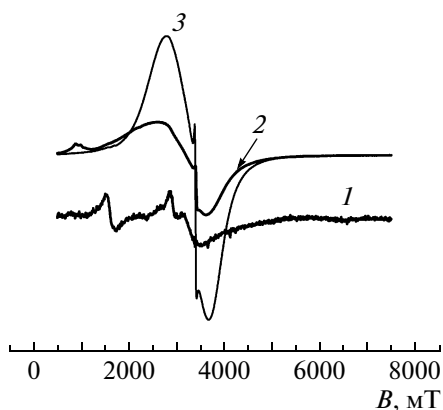


Рис. 1. ЭМР-спектры исходного стекла 3 (кривая 1) и стеклов 3 и 1, подвергнутых термообработке при 600°C, в течение 16 ч (кривые 2 и 3 соответственно). $T = 300$ К.

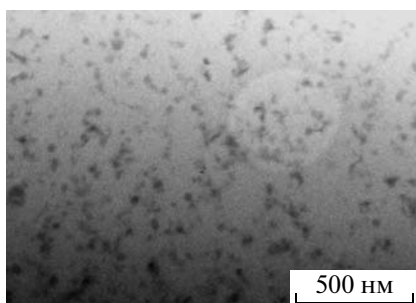


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента стекла 1, подвергнутого термообработке при 560°C, в течение 16 ч.

ные характеристики наночастиц определить однозначно не удастся: на картинах электронной дифракции выявляется в основном один, редко два рефлекса. Соответствующие им межплоскостные расстояния не совпадают полностью ни с одним из известных оксидных соединений Fe. Таким образом, в результате термообработки в стекле формируются частицы оксидов сложного состава. При этом наблюдаются существенные изменения магнитных и магнитооптических свойств.

Линии в спектрах ЭМР модифицируются в полосы ферромагнитного резонанса (рис. 1, кривые 2 и 3). Намагниченность возрастает более чем на два порядка, для ее полевых зависимостей характерны магнитный гистерезис (коэрцитивная сила $H_c \sim$

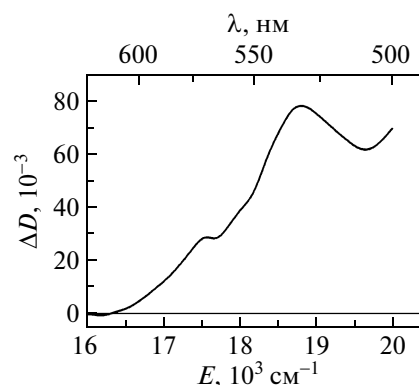
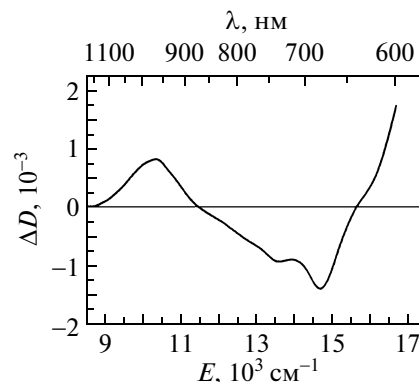


Рис. 3. Спектры МКД стекла 3, подвергнутого термообработке при 560°C в течение 16 ч. $T = 105$ К.

~ 100 Э), малые значения поля насыщения H_s от 0.3 до 1.0 кЭ, большая остаточная намагниченность. Значения намагниченности, приведенные к массе

Таблица 1. Молярная концентрация (проценты сверх 100% основного состава $K_2O-Al_2O_3-Ge_2O_3$) оксидов железа и редкоземельных элементов в образцах по данным рентгеновского флуоресцентного анализа

Номер образца	Fe_2O_3	Gd_2O_3	Tb_4O_7	Dy_2O_3	Ho_2O_3
1	4.03	1.54	—	—	0.283
2	3.65	—	2.09	—	—
3	3.59	—	—	2.06	—

Таблица 2. Значения намагниченности образцов стекол, приведенной к массе РЗЭ, и ферритов со структурой граната и шпинели. $T = 78$ К

Стекло		Феррит гранат		Феррит-шпинель	
Номер образца	σ , Гс \cdot см ³ /г	состав	σ , Гс \cdot см ³ /г	состав	σ , Гс \cdot см ³ /г
1	29	$Gd_3Fe_5O_{12}$	31	Fe_3O_4	96
2	27	$Tb_3Fe_5O_{12}$	28.9	$MnFe_2O_4$	108
3	24	$Dy_3Fe_5O_{12}$	25.9		

РЗЭ, введенных в стекло, близки к значениям намагниченности ферритов-гранатов соответствующих РЗЭ, и существенно ниже значений намагниченности ферритов-шпинелей (табл. 2). Значительная величина остаточного эффекта позволяет говорить о прозрачном постоянном магните, сохраняющем состояние поляризации световой волны при выключении магнитного поля.

Поглощение возрастает на порядок величины, и на фоне этого поглощения линии РЗЭ ионов не видны. Спектры ЭФ и МКД (рис. 3) резко изменяются, величина эффектов в спектральных максимумах возрастает приблизительно на два порядка по сравнению с исходными образцами. Неожиданным оказался тот факт, что магнитооптические спектры всех образцов, прошедших термообработку, весьма близки друг другу, независимо от природы РЗЭ. Особенности в спектрах МКД близки к особенностям в спектре МКД иттриевого феррита-граната [3]. Это позволяет предположить формирование в стекле магнитных наночастиц со структурой, близкой к структуре граната [3]. В таком случае наблюдаемые особенности МКД можно связать с электронными $d-d$ -переходами в трехвалентных ионах железа, занимающих октаэдрические и тетраэдрические позиции. Доминирующей особенностью в спектрах эффекта Фарадея (ЭФ) является широкий отрицательный максимум, состоящий из нескольких перекрывающихся

полос и центрированный вблизи 700 нм. Увеличение длительности и температуры термообработки приводит к сильному возрастанию величины ЭФ вплоть до 10 град/см.

Таким образом, в германатном стекле с примесью оксида железа и РЗЭ формируются магнитные наночастицы. Некоторые физические свойства таких стекол близки к свойствам редкоземельных ферритов-гранатов. Стекла характеризуются большими значениями ЭФ в ближней инфракрасной области, малыми значениями поля магнитного насыщения и большими величинами остаточного ЭФ.

Работа поддержана РФФИ, грант № 07-02-92174_НЦНИ и Программой “Развитие научного потенциала высшей школы”, код проекта РНП.2.1.1.7376. Р.Д. Иванцов признателен за поддержку Фонду содействия развитию отечественной науки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова О.С., Иванцов Р.Д., Эдельман И.С., Петраковская Э.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 11. С. 1577.
2. Иванова О.С., Петраковская Э.А., Иванцов Р.Д. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 2006. Т. 73. № 3. С. 354.
3. Scott G.B. // Physics of magnetic garnets. LXX Corso Soc. Italiana di Fisica, Bologna, Italy, 1978. P. 445.