

УДК 537.632.4, 537.635

## ОКСИДНЫЕ СТЕКЛА, ДОПИРОВАННЫЕ 3d- И 4f-ЭЛЕМЕНТАМИ, – ПРОЗРАЧНЫЕ МАГНЕТИКИ: СТРУКТУРА, МАГНИТООПТИКА, МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

© 2010 г. И. С. Эдельман<sup>1</sup>, Р. Д. Иванцов<sup>1</sup>, О. С. Иванова<sup>1</sup>, В. Н. Заблуда<sup>1</sup>,  
В. И. Зайковский<sup>2</sup>, Э. А. Петраковская<sup>1</sup>, Ж. Kliava<sup>3</sup>

*E-mail: ise@iph.krasn.ru; osi@iph.krasn.ru*

Исследованы стекла  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--GeO--V}_2\text{O}_3$ , допированные Fe и редкоземельными элементами Tb, Dy, Ho, Yb, Gd. В результате термообработок образцов в них возникали магнитные наночастицы, структура которых не идентифицируется однозначно с помощью электронной микроскопии и электронной дифракции. Исследование магнитного кругового дихроизма показало близость структуры формирующихся наночастиц к структуре шпинели  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Большие значения остаточного эффекта Фарадея позволяют рассматривать эти стекла как прозрачные постоянные магниты.

Магнитным свойствам ансамблей магнитных наночастиц в различных матрицах посвящен ряд обзоров и большое количество статей (например, [1, 2] и ссылки в них). Технология создания наночастиц часто играет определяющую роль в формировании их свойств. В большинстве случаев процессы синтеза частиц и стабилизации их свойств разделяются. Стекольная технология – это один из немногих методов, где одновременно с образованием наночастиц происходит и их стабилизация. Благодаря высокой гибкости, эта технология позволяет создавать наночастицы с широким спектром свойств и возможностью их целенаправленного изменения. Ранее нами было показано, что в боратных стеклах, допированных малыми количествами оксидов Mn и Fe, формируются наночастицы феррита марганца, что придает стеклам высокую магнитную восприимчивость в слабых магнитных полях в сочетании с прозрачностью в видимом и ближнем ИК-диапазонах и значительной величиной эффекта Фарадея (ЭФ) [3]. Как известно, введение редкоземельных элементов (РЗЭ) в состав ферритов может приводить к существенным изменениям их магнитооптических свойств. Результаты первых исследований, показавших возможность формирования магнитных наночастиц в боратных стеклах, содержащих одновременно оксиды Fe и РЗЭ, были представлены в [4, 5]. Настоящая работа посвящена изучению физических свойств ансамблей наночастиц в боратных стеклах, содержащих Fe и РЗЭ, в зависимости от природы РЗЭ и усло-

вий термообработки. Особое внимание уделено магнитному круговому дихроизму (МКД).

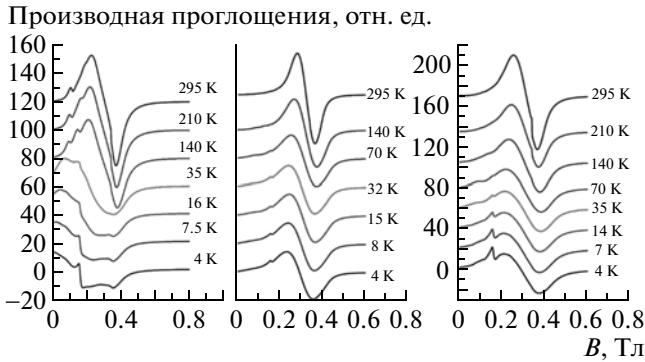
В основной состав стекла  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--GeO--V}_2\text{O}_3$  перед синтезом вводились  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и оксид одного (или одновременно двух) из РЗЭ: Tb, Dy, Ho, Yb, Gd. После синтеза образцы подвергались дополнительной термообработке в различных режимах.

В синтезированных образцах (далее исходных) парамагнитные примеси в основном присутствуют в виде изолированных не взаимодействующих ионов, о чем свидетельствуют спектральные зависимости МКД и электронного магнитного резонанса (ЭМР) [4]. Термообработка приводит к драматическим изменениям свойств стекол. На снимках, полученных на электронном микроскопе высокого разрешения, выявляются наночастицы различных размеров и формы. В образцах, подвергнутых термообработкам при температурах  $560^\circ\text{C}$  и выше в течение 16–48 ч, частицы являются нанокристаллитами, на электронограммах присутствуют рефлексы кристаллических фаз. Однако количество рефлексов недостаточно для точной идентификации фаз. Размеры кристаллитов варьируются от 10 до 50 нм, в редких случаях до 100 нм. Более крупные частицы являются микроблочными с размерами составляющих мелких блоков до 5 нм. Микронзондовый анализ характеристического рентгеновского излучения показал, что в исходных стеклах парамагнитные примеси распределены равномерно по всему объему. В образцах, подвергнутых термообработке, распределение Fe и РЗЭ неоднородно. В области наночастиц сосредоточено основное количество этих элементов. Не обнаружены принципиальные различия между размерами и морфологией частиц в стеклах, содержащих различные РЗЭ.

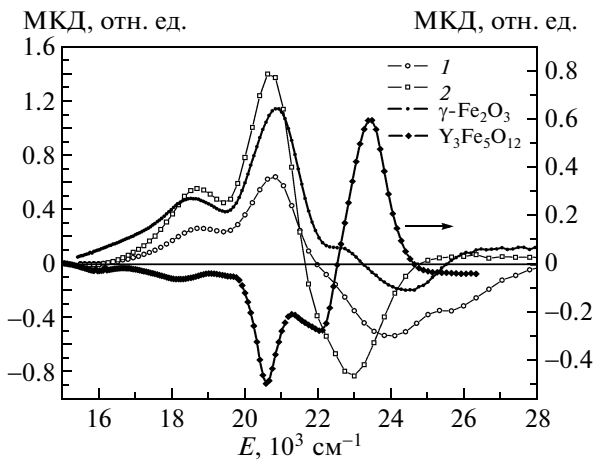
<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск.

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск.

<sup>3</sup> Université Bordeaux Talence Cedex, France.



**Рис. 1.** Спектры ЭМР в зависимости от температуры для образцов содержащих, кроме Fe: Dy (слева), Tb + Er (в центре), Gd + Ho (справа). Термообработка всех образцов при 560°C в течение 16 ч.



**Рис. 2.** Спектры МКД при комнатной температуре образцов, содержащих Dy (кривая 1), Tb + Er (кривая 2), и эпитаксиальных пленок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Термообработка всех образцов при 560°C в течение 16 ч.

Наиболее однородно по размерам и пространственному распределению кристаллитов стекло, содержащее Gd и Ho.

Полевые зависимости эффекта Фарадея (ЭФ) типичны для сред, обладающих магнитным порядком: наличие магнитного гистерезиса, коэрцитивная сила  $H_c \sim 100$  Э, поле насыщения  $H_s$  от 0.3 до 1.0 кЭ, большой остаточный ЭФ. Наибольшая величина остаточного ЭФ наблюдается в образцах, содержащих Tb. Типичные спектры ЭМР (рис. 1) свидетельствуют о том, что при комнатной температуре наночастицы в основном находятся в суперпарамагнитном состоянии. При понижении температуры интенсивность сигнала ЭМР падает и проявляется узкая линия в области 0.15 Тл от изолированных ионов Fe. По характеру температурных изменений ЭМР-спектров можно судить об относительном содержании не взаимо-

действующих парамагнитных ионов в различных образцах и о размерах наночастиц. В частности, в образце, содержащем Gd + Ho (рис. 1 справа), величина сигнала от Fe относительно сигнала от суперпарамагнитных наночастиц максимальна из приведенных образцов. В то же время сами частицы меньше, по сравнению с другими образцами, так как изменение амплитуды сигнала при понижении температуры меньше.

Магнитооптические спектры всех образцов, прошедших термообработку, весьма близки друг другу по форме независимо от природы РЗЭ. Спектры МКД позволяют судить об электронных переходах в парамагнитных ионах, входящих в наночастицы. В общем случае МКД описывается выражением [6]

$$\vartheta = -\frac{4\pi N}{\hbar c} \left\{ \frac{4\omega_{aj}\omega^3(\omega_{aj}^2 - \omega^2)\Gamma_{aj}}{\hbar[(\omega_{aj}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma_{aj}^2]} A + \frac{\omega^3\Gamma_{aj}}{(\omega_{aj}^2 - \omega^2) + \omega^2\Gamma_{aj}^2} \left( B + \frac{C}{kT} \right) \right\} H_z, \quad (1)$$

где  $N$  – число оптически активных центров,  $\omega_{aj}$  – частота электронного перехода,  $\Gamma_{aj}$  – ширина линии,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $H_z$  – магнитное поле. Для магнитоупорядоченных сред МКД определяется вторым членом в больших скобках – так называемым парамагнитным или  $C$ -членом. Видно, что энергии максимумов в спектре МКД аналогичны максимумам в спектре поглощения соответствуют энергиям электронных переходов, но в отличие от поглощения методика МКД обеспечивает высокое разрешение. Действительно, наблюдаемые спектры МКД изобилуют особенностями в интервале энергий от 8 до  $30 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . В инфракрасной области спектральные зависимости МКД для всех образцов одинаковы.

На рис. 2 приведены спектры МКД в ультрафиолетовой области спектра для образцов содержащих Dy (кривая 1) и Gd + Ho (кривая 2). Для сравнения приведены спектры МКД эпитаксиальных пленок граната  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и шпинели  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В обоих соединениях ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают октаэдрические и тетраэдрические позиции с разными коэффициентами заполнения. В гранате 2/3 ионов  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в тетраэдрах, в шпинели – наоборот. В приведенном спектральном диапазоне для стекольных образцов выделяются три максимума: в области 19, 21 и от 23 до  $25 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . По знаку МКД в исследованных стеклах совпадает с МКД  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Амплитуды максимумов изменяются в зависимости от РЗЭ. Минимальная амплитуда соответствует образцу с Dy, максимальная – с Ho. В более высокоэнергетической области картина сложнее; так, например, для образца

с Y и Bi МКД близко к нулю в области энергий, больших  $23 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Для остальных образцов энергии максимумов не соответствуют максимуму  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а их интенсивности превышают интенсивность максимума  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Не просматривается связь между изменениями интенсивности и положений полос МКД с радиусами РЗЭ-ионов. Кроме того, различное поведение спектра МКД для  $E > 22 \cdot 10^3$  и  $E < 22 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  позволяет предположить разные типы электронных переходов, ответственных за МКД в этих областях. В [7] при интерпретации спектральных зависимостей МКД в иттриевом феррите-гранате особенности спектров при более низких энергиях были связаны с электронными переходами между состояниями в кристаллическом поле, в то время как для более высоких энергий привлекалась идея о переходах с переносом заряда. Такой подход мог бы объяснить наблюдаемое различие в поведении МКД в разных спектральных областях.

В [8] исследовался ЭФ в суперпарамагнитных наночастицах  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , диспергированных в кремниевом стекле, и было показано, что в спектральной области 500–830 нм ЭФ в таком материале сравним по величине с ЭФ в иттриевом феррите-гранате. Исследованные здесь образцы представляют интерес для более длинноволновой области спектра 800–1550 нм, где ЭФ существенно выше,

по сравнению с данными, приведенными в [8]. Важна также большая остаточная величина ЭФ, благодаря чему сохраняется положение плоскости поляризации проходящей через образец световой волны при выключении внешнего магнитного поля. Это позволяет классифицировать стекла, содержащие наночастицы с Fe и РЗЭ, как прозрачные постоянные магниты.

Работа поддержана РФФИ, грант № 07-02-92174\_НЦНИ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 539.
2. Суздалев И.П. // Рос. нанотехнологии. 2006. Т. 1. С. 134.
3. Kliava J., Edelman I., Ivanova O. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. 103917.
4. Эдельман И.С., Иванова О.С., Заблуда В.Н. и др. // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 722.
5. Эдельман И.С., Иванова О.С., Заблуда В.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 7. С. 1024.
6. Buckingham A.D., Stephens P.J. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1966. V. 17. P. 399.
7. Scott G.B. // Physics of magnetic garnets. LXX Corso Soc. Italiana di Fisica, Bologna, Italy, 1978. P. 445.
8. Bentivegna F., Nyvlt M., Ferre J. et al. // Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 2270.