

**МАГНИТНЫЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ
ФЕРРИТА МАРГАНЦА В МАТРИЦЕ БОРАТНОГО СТЕКЛА**

**И.С. Эдельман, Р.Д. Иванцов, А.Д. Васильев,
А.Д. Балаев, О.А. Баюков, С.А. Степанов,
Э.Е.Корнилова, Т.В. Зарубина, Т.Н. Исаева, М.С. Молокеев***

Исследованы фарадеевское вращение (ФВ), намагниченность, спектры эффекта Мессбауэра и рентгеновской дифракции в оксидных стеклах, содержащих малые добавки парамагнитных элементов. Показано, что необычные свойства стекол связаны с формированием в матрице стекла наночастиц ферритов. Полевые зависимости ФВ и намагниченности типичны для ферритмагнитных или суперпарамагнитных материалов в зависимости от размера частиц. Обнаружено сильное возрастание ФВ и намагниченности при охлаждении образцов в интервале 4.2-300 К.

Исследование физических свойств материалов, содержащих магнитные наночастицы, является одним из «горячих» направлений современной физики магнитных явлений. С одной стороны, эти материалы широко востребованы в различных устройствах высоких технологий, с другой стороны, кластеры и наночастицы могут рассматриваться как пограничное состояние материи между микроскопическим и массивным состояниями. Исследование таких материалов может дать ответ на вопрос о том, что происходит со свойствами макроскопического образца, когда один или более из его размеров уменьшаются до размеров, сравнимых с атомными. Свойства материала, включающего магнитные наночастицы, обусловлены как внутренними свойствами частиц, так и взаимодействием между ними. Размер наночастиц – наиболее важный фактор, определяющий их физические свойства. Кроме того, на свойства частицы влияют поверхностные эффекты, обусловленные влиянием ионов матрицы, изменением симметрии окружения магнитного иона в поверхностном слое по сравнению с его окружением в объеме частицы, неровностями поверхности

частицы и т.п. Вследствие малости частиц вклад поверхности часто может играть определяющую роль в формировании их свойств. Поэтому различные методы изготовления материалов и различные используемые матрицы приводят к большому разнообразию свойств, наблюдаемых в системах, содержащих наночастицы. Оксидные стекла, содержащие парамагнитные включения, привлекают внимание исследователей и инженеров как материалы, в которых возможно создание магнитоупорядоченных частиц микроскопических размеров (например, [1, 2, 3, 4]). Как правило, такие частицы образуются в стекле при значительной концентрации 3d или 3d и 4f элементов. В работе [5] впервые была предложена система стекол (калиево-алюмо-боратных), в которых магнитные частицы формировались при введении в их состав оксидов парамагнитных металлов в концентрациях, не превышающих несколько весовых процентов. В результате, специфические магнитные свойства стекол сочетались с прозрачностью в видимом и ближнем ИК диапазонах. Это позволило впервые исследовать магнитооптическое вращение Фарадея (ФВ) в системе наноразмерных магнитных частиц, распределенных в немагнитной стеклянной матрице. ФВ в таких стеклах характеризовалось большой величиной, нелинейной полевой зависимостью с гистерезисом и магнитным насыщением [6]. Обсуждаемые стекла можно рассматривать, как перспективные элементы для оптических систем, использующих вращение плоскости поляризации световой волны. В частности, в настоящее время весьма востребованы невзаимные оптические изоляторы для диапазона длин волн 1.3-1.5 мкм [7]. В этой связи большое внимание

Таблица 1
Температуры термообработки образцов, массовая концентрация оксида марганца в исходной шихте при синтезе (массовая концентрация оксида железа во всех образцах 1.5 %), диаметр частиц D, относительное количество кристаллической фазы I, отношение мольных концентраций железа n_{Fe} и марганца n_{Mn}

№	$t_{\text{обработки}}, \text{C}^{\circ}$	Концентрация MnO, % масс	D, Å	I	n_{Fe}/n_{Mn}
1	600	1.0	-	-	1.33
2	520		-	-	
3	560		-	-	
4	500+560		-	-	
5	460+600		-	-	
6	500+600		-	-	
7	520/6ч		-	-	
8	600	1.5	250	12	0.88
9	520		-	-	
10	560		250	15	
11	500+560		115	7	
12	460+600		110	10	
13	500+600		100	9	
14	520/6ч		90	8	

* © И.С. Эдельман, Р.Д. Иванцов, А.Д. Васильев, А.Д. Балаев, О.А. Баюков, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск; С.А. Степанов, Э.Е.Корнилова, Т.В. Зарубина, Государственный научный центр ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург; Т.Н. Исаева, М.С. Молокеев, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, 2003.

Таблица 2
 Температуры термообработки образцов, концентрации оксидов марганца и немагнитного металла в исходной шихте при синтезе, диаметр частиц D, относительное количество кристаллической фазы I и отношение n_{Fe}/n_{Mn}

№	$t_{\text{обработки}}, \text{C}^\circ$	Дополнительные компоненты	D, Å	I	n_{Fe}/n_{Mn}
15	560	1%MnO+0.04%Cr ₂ O ₃	153	15	1.33
16	600	1%MnO+0.04%Cr ₂ O ₃	137	15	1.33
17	560	1.5%MnO+ 0.04%Cr ₂ O ₃	112	18	0.88
18	600	1.5%MnO+ 0.04%Cr ₂ O ₃	104	17	0.88
19	520	0.5%MnO+0.5%BaO	118	7	2.65
20	560	0.5%MnO+0.5%BaO	195	11	2.65
21	520	0.5%MnO+1.0 %BaO	161	5	2.65
22	560	0.5%MnO+1.0 %BaO	235	11	2.65
23	520	0.5%MnO+0.1%Li ₂ O	118	13	2.65
24	560	0.5%MnO+0.25%Li ₂ O	183	13	2.65

стекольной матрицы состава 22.5K₂O-22.5Al₂O₃-55B₂O₃, в которую при синтезе вводились Fe₂O₃ и MnO в различных относительных концентрациях.

Образцы и методика эксперимента

Для синтеза стекол основного состава K₂O-Al₂O₃-B₂O₃ были использованы KNO₃, Al₂O₃ и H₃BO₃. Перед синтезом в шихту вводили Fe₂O₃ в концентрации 1.5 % масс. и MnO в концентрациях 0.5, 1.0 и 1.5 % масс. сверх 100 % масс. основного состава. Стекла варились при 1100-1300°C в окислительных условиях. После выдержки при температуре варки в течение двух часов стекло выливалось на стальные листы в пластины толщиной около 1 см, которые отжигались от температуры 380°C. Полученные пластины разрезали на отдельные образцы, полировали и подвергали дополнительной термообработке в различных режимах, отличающихся длительностью и температурой. Температуры дополнительной термообработки приведены в табл. 1. Время обработки составляло 2 часа, кроме образцов №7 и №14. Кроме того, был исследован ряд образцов, содержащих еще и оксиды немагнитных металлов (табл.2). Технология синтеза образцов, представленных в этих двух таблицах, различалась некоторыми деталями, и поэтому в дальнейшем мы будем проводить сравнение между образцами в пределах одной какой-либо таблицы. Стекла, не содержащие добавок или имеющие в качестве добавки только оксид железа, а также стекла, не подвергнутые дополнительной термообработке, были исследованы нами ранее (например, [6]). Полученные там данные будут использованы далее как опорные. Для сравнения были проведены также некоторые измерения на монокристалле марганцевого феррита стехиометрического состава.

Спектры рентгеновской дифракции были получены на установке D8ADVANCE фирмы Bruker. Спектры были записаны в интервале углов 2 θ от 5 до 60° для линии излучения Cu K α с длиной волны $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности некоторых образцов стекол проведены на вибрационном магнетометре со сверхпроводящим соленоидом. Использовался метод токовой оболочки, при котором измеряется магнитный момент катушки с током, охватывающей образец. Магнитное поле изменялось вплоть до 80 кЭ, температурный диапазон 1.5 ÷ 300 К. Точность измерения магнитного момента не хуже, чем $\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3$, точность измерения температуры $\pm 0.1 \text{ К}$. Внешнее магнитное поле прикладывалось в плоскости образца. Для всех образцов были сняты полевые зависимости намагниченности в магнитных полях до 9 кЭ при комнатной температуре.

Для некоторых образцов были получены спектры эффекта Мессбауэра при комнатной температуре с источником ⁵⁷Со в Сг в режиме постоянных ускорений. ЯГР спектрометр был отградуирован по эталону $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Установка описана в [1].

Рис.1. Рентгеновские спектры для стекол №10 (1), № 1 (2), №14(3), №9 (4)

привлекают стекла, содержащие в качестве парамагнитных примесей оксид железа Fe₂O₃ и оксид марганца MnO. Начало исследованию этих стекол было положено в работе [8], в которой был продемонстрирован чрезвычайно сильный отклик свойств материала на набор технологических факторов, что делает эту систему интересной с точки зрения основной проблемы физики наноразмерных материалов – установления связи между технологическими факторами и характеристиками наночастиц. С другой стороны, в нашей более поздней работе [9] было показано, что в стеклах этой группы достигаются большие значения ФВ в упомянутом выше диапазоне 1.3-1.5 мкм. Настоящая работа посвящена систематическому изучению влияния режима дополнительных термообработок на магнитные и магнитооптические свойства композитов на основе

ФВ измерялось нулевым методом с использованием модуляции плоскости поляризации светового луча. Измерения были проведены на оптически полированных образцах толщиной (1.0 ± 0.05) мм. Точность измерения угла ФВ составляла ± 0.2 мин. Магнитное поле при измерениях ФВ было направлено нормально плоскости образцов, его величина могла изменяться от 0 до 5.0 кЭ. Спектральный интервал – от края оптического поглощения каждого образца до 2.2 мкм, температурный интервал 80 – 300 К.

Результаты эксперимента и обсуждение

1. Рентгеновская дифракция

Все образцы, содержащие 1.0 % масс. MnO (табл.1), были рентгено-аморфными, независимо от использованных условий термообработки. То же самое можно сказать об образце №9, содержащем 1.5 % масс. MnO и прошедшем термообработку при 520°С в течение 2 ч. Для других использованных условий термообработки образцов, содержащих 1.5 % масс. MnO (табл.1), а также для всех образцов, представленных в табл.2, спектры рентгеновской дифракции характеризовались брэгговскими пиками, расположенными при $2\Theta \approx 35.2, 43$ и 56° , отчетливо разрешимыми на фоне широкого аморфного гало. Такие пики могут быть обусловлены только кристаллической фазой. Слабая интенсивность и большая ширина рефлексов свидетельствуют о том, что эта фаза присутствует в образцах в малом количестве и в виде малых частиц. Часть дифрактограммы для образцов, содержащих 1.5 % масс. MnO и подвергнутых термообработке при различных температурах, показана на рис.1. Положения пиков для всех образцов совпадают, но их ширина и интенсивность изменяются от образца к образцу. Угловые координаты пиков соответствуют рефлексам кубической кристаллической решетки монокристалла $MnFe_2O_4$ с индексами (311), (400) и (511). Для устранения инструментального вклада в уширение линии был использован сертифицированный стандартный образец - пластина корунда с размерами кристаллитов (5 ± 2) мкм. Для этого образца рефлекс с индексами (140) имел угловую координату $2\Theta = 35.177^\circ$ и полуширину максимума $b = 0.208^\circ$. Самый интенсивный брэгговский пик в исследованных образцах имел координату $2\Theta \approx 35.2^\circ$ и полуширину максимума B , последняя была существенно больше по сравнению с b . Для определения среднего размера кристаллитов была использована формула Шеррера

$$L = \lambda / \beta \cos \Theta, \tag{1}$$

где $\beta = (B - b)^{1/2}$, $\lambda = 1.5406$ Е. Полученные средние размеры кристаллитов представлены в табл.1 и 2. Кроме того, в таблицах представлена интегральная интенсивность рефлекса с центром при $2\Theta = 35.2^\circ$, которая определялась как площадь, ограниченная профилем рефлекса. Эта интенсивность отражает содержание кристаллической фазы в образце. По табл.1 и 2 видно, что содержание кристаллической фазы и средний размер кристаллитов зависят не одинаково от температуры термической обработки. Однако практически во всех случаях обе эти величины максимальны для термообработки при 560°C . Не меньшее влияние на характер рентгеновского спектра оказывает изменение технологии и включение оксидов немагнитных металлов (табл.2). Последнее приводит к появлению кристаллических частиц даже при концентрации оксида марганца 0.5 % масс. Отсутствие рентгеновских максимумов не означает отсутствие частиц вообще. Нельзя исключить формирование аморфных частиц, а также кристаллических частиц с размерами, меньшими, чем можно обнаружить с помощью использованной рентгеновской методики, которая разрешает частицы со средним линейным размером >50 Е.



Рис.2. Спектры эффекта Мессбауэра образцов: 1-№10, 2-№24, 3-№15б 4-№2

Таблица 3

Параметры спектров эффекта Мессбауэра образцов №10 и 24. δ - изомерный химический сдвиг относительно металлического железа, в мм·сек⁻¹; H – сверхтонкое поле на ядре железа в кЭ; ϵ - квадрупольное расщепление в мм·сек⁻¹; Г – ширина линии на полувысоте, в мм·сек⁻¹; S – долевая заселенность позиций

№стекла	Fe ³⁺ (A)					Fe ³⁺ (B)				
	d	H	e	r	s	d	H	e	r	s
10	0.38	400	0.34	0.42	0.14	0.42	373	-0.04	1.07	0.57
24	0.36	349	-0.18	1.34	0.34	0.42	386	0.02	0.94	0.29

2. Эффект Мессбауэра

Спектры эффекта Мессбауэра исследованы при комнатной температуре для нескольких образцов (№№ 2,10,15,24). На рис.2 приведены наблюдаемые спектры. Спектры аппроксимированы минимальным числом неэквивалентных позиций железа. Например, спектр образца № 24 описывается удовлетворительно одним секстетом и одним дублетом. Результаты такой подгонки спектров для образцов №10 и 24 сведены в табл.3. Как видим (рис.2), спектры существенно отличаются друг от друга. Из величин химических сдвигов следует, что железо в стеклах находится в высокоспиновом состоянии Fe³⁺. Стекла №№ 10 и 24, в которых рентгеном детектируются довольно большие частицы, проявили хорошо выраженные секстеты, представленные двумя позициями Fe³⁺: тетраэдрическими (А) и октаэдрическими (В). Возможно, это подрешетки Mn феррита. Отнесение позиций железа к А- и В-типам осуществлено по величине изомерных химических сдвигов. Анализ величин, представленных в табл.3, позволяет предположить такое распределение ионов по позициям в образцах: №10 - (Mn_{0.8}Fe_{0.2})[Mn_{0.2}Fe_{1.8}]O₄ и № 24 - (Mn_{0.7}Fe_{0.3})[Mn_{0.3}Fe_{1.7}]O₄ или (Mn_{0.6}Fe_{0.4})[Mn_{0.4}Fe_{1.6}]O₄.

Эти формулы в некотором смысле условны, так как полученные величины сверхтонкого поля (СТП) (см. табл.3) намного меньше величины СТП в Mn феррите [1]. Причиной такого расхождения измеренных значений СТП с известными значениями СТП Mn-феррита может быть разбавление феррита в стекле ионами матрицы. Исходя из формы спектров, можно предположить, что мы имеем дело или с сильно разбавленным Mn ферритом

Таблица 4
Намагниченность в максимальном поле на различных участках образцов и тип кривой намагничивания в соответствии с рис. 3

Номер образца	M, Гс			Тип 1	Тип 3	Тип 2
	S1	S2	S3			
1	0.83	0.82	-	*		
2	0.28	0.28	-		(*)	*
3	0.46	0.41	0.42	(*)	*	
4	0.51	0.53	0.44			*
5	0.66	0.67	-	(*)	*	
6	0.57	0.59	0.55			*
7	0.38	0.4	0.45		(*)	*
8	2	2.21	-	*		
9	0.88	0.67	0.63		*	(*)
10	2.39	2.41	2.38	*		
11	1.22	1.33	1.23	*	(*)	
12	1.54	1.58	1.49	*		
13	1.32	1.34	1.31	*	(*)	
14	1.28	1.41	1.43	*	(*)	

Mn_{1-x}Fe_{2-y}Al_{x+y}O₄, где (x+y) ≈ 0.5, [2], или с разбавленным ферритом калия K(Fe_{11-x}Al_x)₁₇, где x ≈ 3, [3, 4]. Кроме возможного разбавления, мы сталкиваемся еще с размерным эффектом - малой величиной магнитной области в стекле. Если опираться на результаты [5] по исследованию влияния размера частиц на свойства Mn-феррита, то можно предположить, что в случае образца № 24 мы имеем дело с размерами магнитной области этого феррита в стекле ≈ 80 Е. В то же время, по данным рентгеновской дифракции, средний размер частиц в этом случае составляет 180 Е. Это различие как раз и может быть связано с разбавлением феррита диамагнитными ионами. В стеклах 10 и 24 при комнатной температуре наблюдается еще дублет, Fe³⁺(SPM), соответствующий суперпарамагнитной фазе. Кроме того, в стеклах обнаруживаются релаксационные спектры. Fe³⁺(R), так называемое "корыто", которое хорошо видно на образце №15. Это корыто обусловлено ионами железа, которые занимают различные, но мало различающиеся друг от друга позиции, вследствие чего получается некоторый непрерывный набор значений СТП. В табл.2 указано среднее поле такого распределения, существующее в областях с линейным размером ≈ 80 Е и проявляющее наиболее явно релаксационный эффект - малые величины СТП и чрезвычайно широкие линии, 2.47мм·с⁻¹, сравним с естественной шириной 0.25мм·с⁻¹. Fe (SPM) - железо в частицах менее 80 Е находится в суперпарамагнитном состоянии при комнатной

температуре. Сделанные предположения позволяют оценить распределение ионов Fe в образце № 24 следующим образом: ≈ 60 % железосодержащей части стекла состоит из областей Mn- феррита размером >80 Е (видимо, эти частицы наблюдаются в рентгеновских спектрах), ≈ 30 % образца состоит из областей ≈ 80 Е и ≈ 10 % - из областей < 80 Е.

Отсутствие явно выраженного секстета и наличие корытообразного спектра в образце №15 может говорить о сильном неоднородном разбавлении Mn феррита либо о малом размере шпинельных образований в стекле и большом разбросе частиц по размерам. Рентгеновские данные (средний размер частиц 150 Е) говорит в пользу диамагнитного разбавления феррита. Треть железа в стеклах выпадает в суперпарамагнитную фазу при комнатной температу-

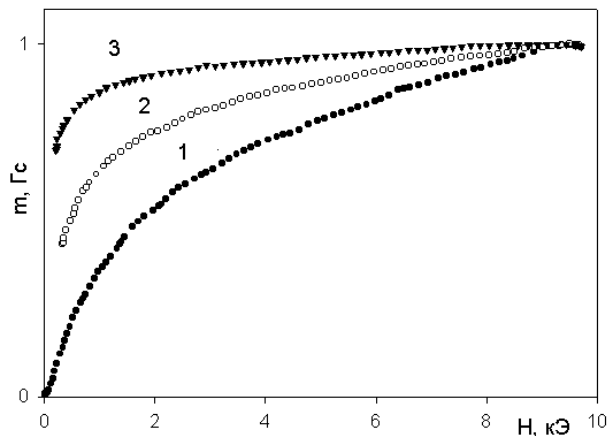


Рис.3. Полевые зависимости намагниченности образцов: №№ 2 (1), 5 (2), 10 (3), T=300K

ре, то есть для этой части железа температура блокировки ниже комнатной. Наконец, в стекле №2 наблюдается только СПМ дублет.

3. Полевые зависимости намагниченности

Для всех образцов, представленных в табл.1 и 2, наблюдаются нелинейные полевые зависимости намагниченности (M), характерные для магнитоупорядоченных веществ. В табл.4 приведены значения M , измеренные в поле 9 кЭ на различных участках одного и того же образца. Видно, что в большинстве случаев разброс значений M невелик. Наибольший разброс значений M , измеренных на различных участках образца, наблюдается для образцов, подвергнутых термообработке при минимальной температуре 520°C. Он составляет ~20 %. Следует отметить два факта: (1) весьма сильную зависимость величины M от температуры термообработки, аналогичную для обеих использованных концентраций, и (2) отсутствие пропорциональности между величиной M и концентрацией оксида Mn в образцах.

Полевые зависимости намагниченности при комнатной температуре можно разделить на три типа, показанные на рис.3: 1 – намагниченность резко возрастает в относительно слабых полях и достигает насыщения в поле 1 - 2 кЭ. Характеристики петель гистерезиса в этом случае были получены с помощью измерений полевых зависимостей ФВ; 2 – кривая намагничивания близка к кривой Ланжевена; 3 – кривая намагничивания промежуточного типа. С помощью ФВ в этом случае выявлены узкие петли гистерезиса с малыми значениями остаточной намагниченности и коэрцитивной силы.

Тип кривой намагничивания для каждого образца указан в табл.4. Видно, что кривые намагничивания первого типа наблюдаются для образцов №№8, 10, 12, в которых рентгеном выявляются относительно большие кристаллические наночастицы, а в спектрах эффекта Мессбауэра присутствует секстет. Такая же кривая наблюдается для образца № 1 с максимальной величиной M среди образцов, содержащих 1.0 % MnO. Кривые намагничивания второго типа наблюдаются для части образцов, содержащих 1.0 % MnO. В остальных случаях наблюдаются промежуточные кривые разной степени близости к первому или второму типу (помечено скобкой). При этом нет четкой связи между параметрами образцов и характером кривой намагничивания. Более тщательный анализ показал, что в действительности ни одна из экспериментальных кривых намагничивания не может быть полностью описана кривой Ланжевена

$$M = N\mu V \{ \text{cth}(\mu V H / kT) - (kT / \mu V H) \}, \quad (2)$$

где M - намагниченность ансамбля частиц, N и V – число и объем частиц, μ - намагниченность единицы объема материала частицы, H – магнитное поле, k – постоянная Больцмана и T – температура.

На рис.4 приведены результаты аппроксимации экспериментальной кривой намагничивания для образца №17 кривой (2) с использованием следующих обозначений: $H_i = kT / \mu V$ и $s = H / H_i$. Из серии кривых, построенных таким образом для различных значений параметра H_i , видно, что ни при одном его значении экспериментальная зависимость не может быть полностью описана формулой (2) в достаточно широком интервале полей. Если значение H_i подобрано так, чтобы расчетная кривая совпадала с экспериментом в относительно малых полях, то в больших полях возрастание намагниченности существенно превышает то, которое соответствует зависимости (2). Противоположное утверждение, сделанное в нашей предыдущей работе, связано с малым интервалом использованных там полей. Аналогичная картина получается для всех образцов, полевая зависимость намагниченности которых описывается кривыми второго и третьего типов, но расхождение между экспериментальной кривой и расчетом по формуле (2) еще больше.

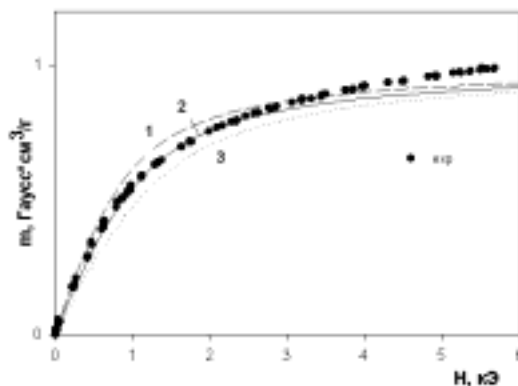


Рис.4. Расчетные кривые для следующих значений H_i : 0.4 (1), 0.49 (2), 0.6 (3) и экспериментальные точки для образца №17

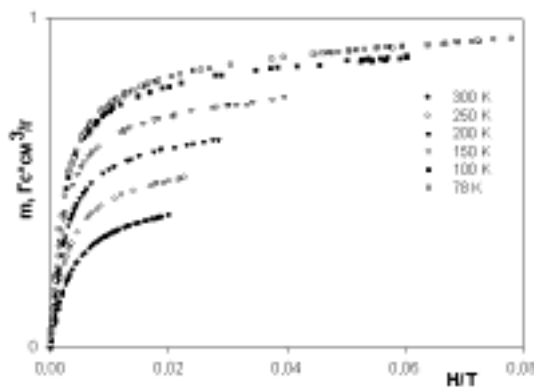


Рис.5. Полевые зависимости намагниченности для образца №17 в координатах H/T

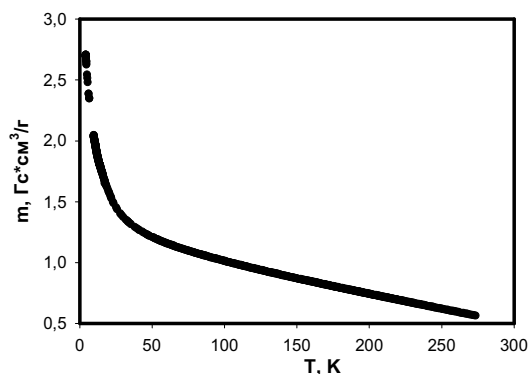


Рис.6. Температурная зависимость намагниченности для №17 в поле 20 кЭ

При понижении температуры вид кривых намагничивания изменяется. В случаях кривых первого типа петли гистерезиса при понижении температуры становятся более прямоугольными, а в остальных случаях появляется гистерезис, то есть частицы или часть частиц переходят в заблокированное состояние. При этом температуры блокировки зависят от технологических параметров и для некоторых они очень низки, в частности для образца №17. На рис.5 представлены полевые зависимости намагниченности для этого образца в координатах (H/T). Как известно, совпадение таких кривых, полученных при различных температурах, является основным критерием суперпарамагнетизма. Как видим (рис.5), в рассмотренном случае этот критерий либо не выполняется, либо имеет место очень сильная температурная зависимость удельной намагниченности материала частиц.

На рис.6 показана температурная зависимость намагниченности в поле 20 кЭ для образца №17 при охлаждении до 4.2 К. При понижении температуры до 50 К возрастание намагниченности практически линейно по температуре, затем на кривой $M(T)$ появляется перегиб и температурный градиент намагниченности резко возрастает. Для остальных образцов удалось провести температурные измерения до 80 К, в основном с помощью ФВ. При этом возрастание намагниченности было линейно по температуре, а температурный коэффициент зависел от технологических факторов, что будет показано далее.

4. ФВ, полевые, спектральные и температурные зависимости

Полевые зависимости ФВ соответствуют кривым намагничивания, рассмотренным выше. Однако, как упоминалось ранее, высокая чувствительность установки позволила выявить некоторые дополнительные детали, в частности, для всех образцов получить величину коэрцитивной силы и соотношения между остаточным ФВ и вращением в максимальном использованном поле (α_0/α_{max}). Коэрцитивная сила изменяется от образца к образцу в пределах 0.020 – 0.200 кЭ, значения α_0/α_{max} при двух температурах приведены в табл.5. В таблице также представлены значения α_{max} для длин волн 935 нм при двух температурах и 1.5 мкм при 273 К. Из сравнения данных табл.5

Таблица 5

Некоторые характеристики полевых зависимостей ФВ образцов, представленных в табл.1: величина ФВ в нулевом и максимальном магнитном поле 3.4 кЭ (α_0 и α_{max} соответственно) и отношение этих величин (α_0/α_{max}) при двух температурах и температурный коэффициент C_t , определенный как

$$C_t = \{(\alpha_{max, 105 K} - \alpha_{max, 300 K}) / \alpha_{max, 300 K}\} \cdot 100\%, \text{ а также намагниченность при 300 К в поле 3.4 кЭ}$$

№	α_0 , град/см 300К	α_0 , град/см 105К	α_{max} , град/см 300К	M, Гаусс при 3,4 кЭ 300К	α_{max} , град/см 105К	α_0/α_{max} 300К	α_0/α_{max} 105К	C_t , %
1	2.47	1.77	6.74	0.74	8.54	0.37	0.21	26.71
2	0.02	0.15	0.25	0.19	1.63	0.08	0.09	552
3	0.32	1.26	2.1	0.34	4.23	0.15	0.3	101.43
4	0.03	0.47	1.73	0.36	4.78	0.02	0.1	179.30
5	0.46	2.01	3.58	0.56	7.1	0.13	0.28	98.32
6	0.16	0.92	2.59	0.44	5.93	0.06	0.16	128.96
7	0.05	0.49	1.24	0.28	3.28	0.04	0.15	164.52
8	8.4	12.72	18.84	1.96	31.1	0.45	0.41	65.07
9	0.27	1.8	2.96	0.58	6.95	0.09	0.26	134.8
10	10.32	15.28	21.77	2.25	35.34	0.47	0.43	62.33
11	1.03	4.36	8.09	1.02	15.44	0.13	0.28	90.85
12	2.08	6	11.82	1.36	20.03	0.18	0.3	69.46
13	0.91	4.87	9.18	1.14	16.81	0.1	0.3	83.12
14	1.07	4.12	6.73	1.16	14.23	0.16	0.3	111.44
15	0.33	0.39	15.94	-	25.19	0.02	0.02	58
16	0.2	0.31	12.23	-	21.91	0.02	0.01	101
17	0.06	0.2	12.86	-	25.14	0	0.01	96
18	0.05	0.17	11.67	-	23.54	0	0.01	101
19	0.14	0.39	5.98	-	11.18	0.02	0.03	88
20	0.36	0.56	10.5	-	13.5	0.03	0.04	29
21	0.26	0.34	5.83	-	8.83	0.04	0.04	53
22	0.37	0.4	11.5	-	16.1	0.03	0.03	40
23	0.37	0.38	10.71	-	15.71	0.04	0.02	46
24	0.41	0.41	11.84	-	16.94	0.04	0.02	46

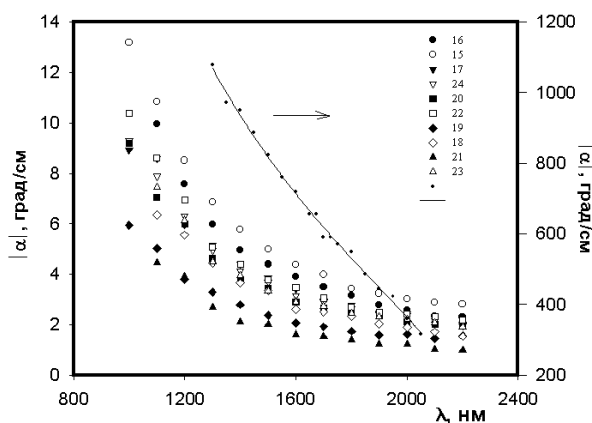


Рис. 7. Спектры ФВ для образцов №15-24 и монокристалл $MnFe_2O_4$ (сплошная линия)

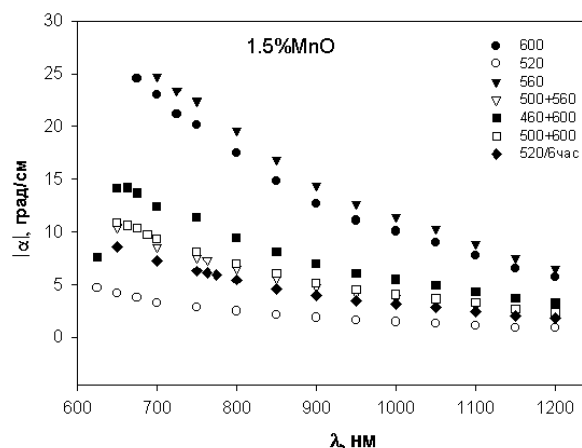


Рис. 8. Спектры ФВ для образцов №№ 8-15

и табл. 1, 2 видно, что имеется корреляция между представленными параметрами ФВ, с одной стороны, и размерами частиц и содержанием кристаллической фазы - с другой. Большие величины α_{\max} и α_0/α_{\max} соответствуют большим размерам кристаллических частиц и большому содержанию кристаллической фазы. Для этих образцов в спектрах эффекта Мессбауэра наблюдаются секстеты, соответствующие заблокированным магнитоупорядоченным частицам. Важно заметить, что содержание кристаллической фазы в образце не является единственным фактором, определяющим величину α_{\max} . Величина α_0/α_{\max} с некоторыми отклонениями следует за размером частиц.

Уменьшение температуры измерения в интервале 300-105 К приводит к увеличению α_{\max} для всех образцов и α_0/α_{\max} для большинства образцов. Возрастание α_{\max} практически линейно по температуре, что соответствует температурной зависимости намагниченности, которая получена для ряда образцов, характеризующихся различными типами полевых зависимостей намагниченности. Степень возрастания α_{\max} , обозначенная как температурный коэффициент $C_t = (\alpha_{105} - \alpha_{300})/\alpha_{300}$, различна для разных образцов (табл. 5). Большие значения C_t наблюдаются для образцов с меньшими размерами частиц, а также для образцов, для которых рентгеновский пик не наблюдается. Наибольшее возрастание α_0/α_{\max} с уменьшением температуры также наблюдается для этих образцов. Таким образом, большие значения α_{\max} соответствуют большим размерам частиц, а больший температурный коэффициент C_t , наоборот, соответствует меньшим размерам частиц.

Спектральные зависимости ФВ в инфракрасной области для ряда образцов показаны на рис. 7 вместе со спектром ФВ массивного монокристалла марганцевого феррита стехиометрического состава $MnFe_2O_4$. На рис. 8 приведены спектры ФВ в более коротковолновой области для образцов №№ 8-14. Во всех случаях знак эффекта совпадает со знаком ФВ $MnFe_2O_4$, а его величина монотонно уменьшается при возрастании длины волны. Однако скорость уменьшения ФВ различна для разных образцов и существенно меньше таковой для $MnFe_2O_4$. Кроме того, в некоторых случаях (только для тех образцов, у которых частицы детектируются рентгеном) в области 600-700 нм имеется особенность в виде слабого максимума. Обращает на себя внимание несоответствие в некоторых случаях величины ФВ и намагниченности, измеренных в одинаковых полях. Представленные спектры ФВ характерны для ферритов – шпинелей, в которых в качестве магнитных ионов присутствуют Fe^{3+} и Mn^{2+} . Основной вклад в ФВ дают разрешенные электронные переходы с переносом заряда в парамагнитных ионах, занимающих различные позиции: октаэдрические и тетраэдрические. В отличие от намагниченности, ФВ определяется не просто разностью количества ионов в двух магнитных подрешетках с противоположными направлениями спинов. При перемещении иона из одной позиции в другую изменяются энергия электронного перехода и его сила осциллятора. Возможное включение немагнитных ионов вызывает искажение местной симметрии парамагнитного иона, и вследствие этого также может измениться сила осциллятора электронного перехода. Поэтому при том же самом значении намагниченности ФВ может измениться. В литературе имеется лишь незначительное количество данных об исследовании магнитооптики марганцевого феррита. В частности, в [16] наблюдался максимум в спектре квадратичного по намагниченности магнитооптического эффекта в монокристаллической пленке $MnFe_2O_4$ в окрестности длины волны 600 нм. Появление особенности в этой спектральной области в некоторых образцах исследованных стекол может свидетельствовать о близости состава частиц к марганцевому ферриту.

В некоторых из исследованных стекол достигаются высокие значения магнитооптической добротности Q , определяемой как отношение ФВ к поглощению, в инфракрасной области спектра. Максимальная достигнутая величина Q составляет 12.5 град. Интересным для приложений может оказаться также остаточное ФВ. Наибольший остаточный эффект, т.е. поворот плоскости поляризации в нулевом поле составлял $5.3 \text{ град}\cdot\text{см}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schinkel C.J., Rathenau G.W. Magnetic interactions in borate glasses containing manganese ions. Physics of non-Crystalline Solids. Amsterdam: North-Holland Pub. C., 1965. P.215-219.
2. Verhelst R. A., Kline R. W., De Graaf A.M., Hooper H.O. Magnetic properties of cobalt and manganese aluminosilicate glasses // Phys. Rev. B. - 1975. - V.11 - P. 4427-4435.
3. Roy D., Kumar D., Bahadur D. Crystallization behavior and magnetic properties of Al_2O_3 - Fe_2O_3 - MnO - SiO_2 glassed // Phys. Stat. Solidi (a) -1984. - V.82 - P.K11-K15.
4. Mostafa A.G., Sanad A.M., Kashif I., El-Saghir A.A. Electrical and magnetic properties of lithium borate glass containing iron // J. Mater. Sci. Lett. -1990. - V.4. - P.571-574.
5. Скороспелова В.И., Степанов С.А. Поведение ионов железа в стёклах системы K_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 // Изв.АН СССР. Сер. неорганические материалы. -1974. - Т.10. - №1864-1871.
6. Петровский Г.Т., Эдельман И.С., Степанов С.А., Зарубина Т.В. Ким Т.А. Магнитооптические свойства алюмоборатных стекол с примесями оксидов переходных элементов // Физ. хим. стекла. -1994. - Т.20. - С.748-763.
7. T.Shintaku, T. Uno. Optical waveguide isolator based on nonreciprocal radiation // J. Appl. Phys. -1994. -V.76. - P.8155-8159.
8. Эдельман И.С., Скороспелова В.И., Степанов С.А., Анистратова Н.А. Спектральные и магнитооптические свойства калиевоалюмоборатных стекол, содержащих железо и марганец // Физ. хим. стекла. - 1983. - Т.9. - №4. - С.481-486.
9. Эдельман И.С., Степанов С.А., Иванцов Р.Д., Зарубина Т.В., Корнилова Э.Е., Васильев А. Д. Боратные стекла с парамагнитными добавками - новый магнитооптический материал для инфракрасной области спектра // Физ. хим. стекла - 2001. - Т.27, № 5. - С.664-672.
10. Архонтов Е.С., Баюков О.А., Иконников В.П., Петров М.И., Чернов Н.И. Мессбауэровский спектрометр с реверсивным регистром адреса анализатора // АИ-4096-3М. ПТЭ - 1982. - №2. - С.59-61.
11. Gupta R.G., Mendlatta R.G. Мюссбауер studies in $Zn_xFe_2O_4$ systems // J.Appl.Phys., - 1977. - V.48. - P.845-848.
12. Konig U., Gross Y., Chol G. Мюссбауер studies of diluted Mn ferrites // Phys.Stat.Sol., - 1963. - V.33, N.2. - P.811-818.
13. Czer L., Dezsl J., Gladkin J., Kaszthelyl L., Kulgawozuk D., Blassa N.A., Stark E. Мюссбауер study of hyperfine fields in $MnZn$ ferrites // Phys.Stat.Sol., - 1968. - V.27, N.1. - P.131-138.
14. Howe A.T., Dubley G.J. Studies of Potassium Ferrites. Мюссбауер effect and conductivity studies of mixed Fe-Ga and Fe-Al compounds of formula $K_{1+x}M_{11}O_{17}$: electron hopping and oxidation at room temperature // J.Sol.St.Chem. - 1979. - V.30. - P.157-170.
15. Tong Z.X., Sorensen C.M., Klabunde K.J. Size-dependent Curie temperature in nanoscale $MnFe_2O_4$ particles // Phys.Rev.Lett., - 1991. - V.67, N. 25. - P.3602-3605.
16. Малаховский А.В., Эдельман И.С., Рыбинский О.А. Тензор диэлектрической проницаемости марганцевого феррита в видимой области спектра // ФТТ - 1972. - Т.14. - №6. - С.1698-1703.

**MAGNETIC AND MAGNETO-OPTICAL PROPERTIES OF NANO-SIZED FERRITE PARTICLES
IN THE BORATE GLASS MATRIX**

**I.S. Edelman, R.D. Ivantsov, A.D. Vasiliev,
A.D. Balayev, O.A. Bayukov, S.A. Stepanov,
E.E. Kornilova, T.V. Zarubina, T.N. Isaeva, M.S. Molokeev**

Faraday rotation (FR), magnetization, X-ray diffraction patterns and Mossbauer spectra in oxide glasses with small additions of paramagnetic elements are investigated. Formation of ferrite nanoparticles in glass matrices is shown to be responsible for unusual properties of the glasses. The FR and magnetization field dependencies are typical for ferrimagnetic or superparamagnetic substances in dependence on particle size. Strong FR and magnetization increase at the samples cooling in the temperature interval 4.2-300 K has been revealed.