

На правах рукописи

Иванова Оксана Станиславовна

**НАНОЧАСТИЦЫ ФЕРРИТА МАРГАНЦА В МАТРИЦЕ
БОРАТНОГО СТЕКЛА**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Красноярск 2007

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор, И.С. Эдельман

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор, Р.С. Исхаков

доктор физико-математических наук, профессор, В.В. Слабко

Ведущая организация: Новосибирский Государственный
Университет, г. Новосибирск

Защита состоится “ 21 “ декабря 2007 г. в 14 час.
На заседании диссертационного Совета Д003.055.02 в
Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу:
660036, Красноярск, Академгородок, 50 стр.38

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики
им. Л.В. Киренского СО РАН

Автореферат разослан “ 16 ” ноября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета Д003.055.02
доктор физ.-мат. наук

А.Н. Втюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Наночастицы, как модельные объекты, представляют уникальную возможность для изучения трансформации физических, в частности, магнитных свойств материи при переходе от микроскопического (изолированные атомы, кластеры) к макроскопическому состоянию. С практической точки зрения возрастающий интерес к магнитным наносистемам обусловлен перспективностью использования магнитных наноматериалов в современных высокотехнологичных устройствах.

Магнитным свойствам наноструктурных объектов посвящен ряд обзоров и большое количество статей (например, [1]). Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Способ создания наночастиц часто играет определяющую роль в формировании их свойств. В большинстве случаев процессы синтеза частиц и стабилизации их свойств разделяются. Стекольная технология является одним из немногих методов, где одновременно с образованием наночастиц происходит и их стабилизация. Благодаря высокой гибкости и относительно низкой стоимости, стекольная технология является универсальной технологией для создания наночастиц с широким спектром свойств и возможностью их целенаправленного изменения. Первая публикация, описывающая возникновение антиферромагнитных свойств в оксидном стекле с примесями Mn, что объяснялось формированием антиферромагнитных частиц, относится к 1964 году. Известны многие работы, посвященные созданию в стеклах наночастиц ферритов [2,3], которые формируются при высоких концентрациях парамагнитных оксидов (не менее 30 масс. %) в исходной шихте. Это обстоятельство, во-первых, приводит к полной потере прозрачности стекла и, во-вторых, к невозможности избежать сильного межчастичного взаимодействия. Уникальным исключением из этого правила является система калий-алюмо-боратных стекол ($K_2O-Al_2O_3-V_2O_3$), предложенная С.А. Степановым (ГОИ им. С.И. Вавалова) [4]. В

таких стеклах при введении в них оксидов переходных элементов в концентрациях 2-5 масс. % наблюдались высокая магнитная восприимчивость в слабых магнитных полях и, одновременно, прозрачность в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах, что создавало предпосылки создания на основе этих стекол новых эффективных магнитооптических элементов. Особый интерес в этом смысле представляют стекла, содержащие одновременно Fe и Mn. Результаты исследования полевых, температурных и спектральных зависимостей магнитооптического эффекта Фарадея (ЭФ), намагниченности, рентгеновской дифракции и эффекта Мессбауэра [5] позволили предположить формирование магнитных наночастиц в стеклах, подвергнутых дополнительной термообработке. Однако прямыми экспериментальными методиками частицы ранее не наблюдались, нельзя было составить представления о форме, структуре, размерах частиц и их распределении в матрице, не было данных о частицах в случаях, когда отсутствовали кристаллические рефлексы в спектрах рентгеновской дифракции, не было также получено сведений о структуре синтезированного стекла до проведения термообработок. Отсутствие знания реального состояния наночастиц и характера их распределения в аморфной матрице ограничивает возможность создания стекол с заданными значениями функциональных свойств. Между тем, понимание механизмов формирования наночастиц позволит создавать новые материалы для магнитооптических устройств, и использовать характеристики наночастиц в качестве индикаторов процессов, которые происходят в стекле в ходе их синтеза и термической обработки. Настоящая диссертация посвящена решению этих проблем.

Цель и задачи работы. Изучение магнитных и магнитооптических свойств стекол $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$, допированных оксидами Fe и Mn, получение характеристик формирующихся в исходных и термообработанных стеклах наночастиц, установление корреляций в цепочке: технологические параметры – размер и структура

наночастиц – свойства стекла. В связи с этой целью необходимо решить следующие задачи.

1. Получить и проанализировать электронно-микроскопические изображения, данные электронографии и микрозондового флуоресцентного анализа исследуемых стекол. Установить зависимости между характеристиками частиц и условиями синтеза и последующих термообработок стекла.
2. Получить и проанализировать спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР). Выявить корреляции между изменениями спектров и структурными неоднородностями стекол.
3. Провести магнитные и магнитооптические измерения, проанализировать спектральные и полевые зависимости ЭФ и магнитного кругового дихроизма (МКД) изучаемых стекол.
4. Исследовать эффект Мессбауэра некоторых типичных образцов. Сопоставить результаты с данными рентгена, магнитооптических и электронно-микроскопических измерений.
5. На основе анализа данных различных экспериментов установить зависимости магнитных свойств стекол от характеристик образовавшихся частиц.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые получены электронно-микроскопические изображения наночастиц в стеклах с низкими уровнями допирования переходными элементами, установлены корреляции между характеристиками наночастиц: их средними размерами, химическим составом, степенью совершенства кристаллической структуры, характером распределения в матрице стекла и магнитными и магнитооптическими свойствами стекол. Впервые исследованы спектры ЭМР в стеклах, содержащих одновременно два типа магнитных ионов: Fe^{3+} и Mn^{2+} , выявлено образование магнитных кластеров в исходных стеклах (до проведения термических обработок). Впервые для стекол с парамагнитными включениями проведены измерения МКД, выявлены и объяснены особенности спектров МКД изученных стекол на основе сравнения с

МКД в тонких пленках магнетита и марганцевого феррита, также исследованного здесь впервые.

Результаты полученные из экспериментальных исследований позволяют установить обратную связь: технологические условия – свойства стекла, и предпринять на этой основе разработку новых магнитооптических элементов для ближней инфракрасной области спектра 0.8-1.5 мкм.

Научные положения, выносимые на защиту диссертации.

Результаты экспериментальных исследований структуры, размеров и распределения наночастиц феррита в матрице стекла, полученные с помощью электронного микроскопа высокого разрешения. Зависимости характеристик наночастиц от технологических условий. Результаты исследования ЭМР, доказывающие возникновение магнитных кластеров на этапе синтеза стекла. Результаты исследований эффекта Мессбауэра, магнитных и магнитооптических свойств. Корреляции между характеристиками образовавшихся наночастиц и магнитными и магнитооптическими свойствами стекол в целом.

Личный вклад заключается в участии, совместно с руководителем, в постановке задачи, в самостоятельном проведении измерений магнитооптических эффектов и электронного магнитного резонанса, в обработке, анализе и интерпретации результатов, включая данные, полученные и другими экспериментальными методами.

Апробация работы. Полученные результаты были представлены на Международных конференциях «Новые магнитные материалы магнитоэлектроники», Москва, 2004, 2006; конференции ВНКСФ, Екатеринбург, 2005, Новосибирск, 2006; Международных Симпозиумах ESTMAG, Красноярск, 2004, Казань, 2007; Международном симпозиуме по магнетизму MISM, Москва, 2005; Международном конгрессе по стеклу «International Glass Congress», Страсбург, 2007; Международном Симпозиуме по спиновым волнам, Петербург, 2007.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, из них 5 статей в периодических изданиях по списку ВАК, 2 статьи в периодических изданиях, не включенных в список ВАК, 11 работ в сборниках научных трудов и тезисов международных и всероссийских научных конференций и симпозиумов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации включая список цитированной литературы из 137 наименований, 12 таблиц и 58 рисунков составляет 126 страниц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность изучения рассматриваемых в диссертации проблем, сформулирована цель работы. Обозначена научная новизна и практическая ценность работы, дана краткая характеристика основных разделов диссертации. Представлена степень апробации, количество публикаций и структура диссертации.

Первая глава содержит обзор литературных данных по теории и экспериментальным исследованиям суперпарамагнитных частиц в различных матрицах, включая стекольные.

В параграфе 1.1 приведена теория кривых намагничивания ансамбля суперпарамагнитных частиц, обсуждаются свойства нанокристаллических порошков ферритов, полученных различными способами, приводятся основные результаты экспериментальных исследований их структурных и магнитных свойств, обсуждается зависимость магнитных свойств от размеров частиц.

В параграфе 1.2 содержатся основные экспериментальные данные по свойствам частиц ферритов в стекольных матрицах.

В параграфе 1.3 описаны теоретические основы применения электронного резонанса для исследований стекольных систем, содержащих 3d элементы, показано, как из спектров резонанса извлекается информация об окружении и структурном состоянии 3d ионов, приведены экспериментальные данные для некоторых стекольных систем.

В параграфе 1.4 приведены существующие результаты экспериментальных и теоретических исследований магнитооптических свойств ферритов. Сформулированы основные нерешенные проблемы, препятствующие целенаправленному созданию стекольных систем с наноразмерными магнитными включениями, требуемыми современной техникой.

В заключение обзора подчеркнута, что основными нерешенными проблемами к началу настоящего исследования оставались (1) отсутствие наблюдений наночастиц прямыми методами, и таким образом, отсутствие возможности связать магнитные и магнитооптические свойства стекол с характеристиками наночастиц, (2) не было предпринято исследований по выяснению структуры стекол до проведения термообработок.

Во второй главе приведены составы образцов, режимы синтеза и дополнительных термических обработок. Исследованы три серии образцов стекол одинакового основного состава $22.5\text{K}_2\text{O}\cdot 22.5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 55\text{B}_2\text{O}_3$: 1) Исходные и термообработанные при температуре 560°C образцы, содержащие 1.5 масс. % Fe_2O_3 и MnO от 0 до 1.2 масс. %. 2) Термообработанные в различных режимах образцы, содержащие 1.5 масс. % Fe_2O_3 и MnO в количестве 1 и 1.5 масс. %; 3) Исходные и термообработанные образцы, содержащие 3 масс. % Fe_2O_3 и MnO в количестве от 0.5 до 2.5 масс. %. Термообработки проводились в различных случаях при 520 , 560 и 600°C в течение двух часов, при 520°C в течение шести часов, а также в двухступенчатых режимах $500+560$, $400+600$, $500+600^\circ\text{C}$ в течение двух часов при каждой температуре.

Подробно описана методика проведения магнитооптических измерений, приведена блок-схема установки для измерения эффекта Фарадея и магнитного кругового дихроизма. Методики исследований рентгеновской дифракции, эффекта Мессбауэра, электронно-микроскопических исследований и электронного магнитного резонанса представлены с краткостью, необходимой для оценки чувствительности и точности измерений.

В третьей главе представлены результаты исследования исходных стекол, то есть стекол непосредственно после синтеза. В этих стеклах не удается наблюдать наночастицы, поэтому основными методами их исследования были избраны магнитооптический эффект Фарадея (ЭФ) и электронный магнитный резонанс (ЭМР). На рис.1. представлены спектральные зависимости постоянной Верде $V = \alpha H^{-1} d^{-1}$, где α – ЭФ, H – магнитное поле, d – толщина образца, для ряда образцов с малыми концентрациями Mn. Кривая 1 соответствует константе Верде (V_1) образца, не содержащего парамагнитных добавок. Исходные образцы, содержащие парамагнитные добавки, также характеризуются положительным знаком константы Верде и меньшей ее величиной по сравнению с V_1 , что легко объясняется отрицательным вкладом в ЭФ парамагнитных ионов. Этот вклад определяется разностью $V_{\text{пара}} = V_2 - V_1$ (кривая 3, рис. 1). Кривые $V_{\text{пара}}$ совпадают для всех образцов, содержащих 1.5 масс. % Fe_2O_3 и от 0.2 до 1.2 масс. % MnO , то есть $V_{\text{пара}}$ не зависит от суммарной концентрации парамагнитных ионов в

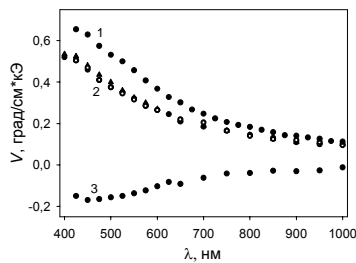


Рис.1. Спектры постоянной Верде: 1 - основа стекла (V_1), 2 – исходные образцы, содержащие от 0.2 до 1.2 масс. % MnO (V_2), 3 – парамагнитный вклад ($V_{\text{пара}}$)

стекле, которая должна наблюдаться для невзаимодействующих изолированных ионов. Это позволяет предположить, что уже в исходных образцах имеет место неоднородное по объему распределение парамагнитных ионов с формированием кластеров железа, либо марганца и железа, связанных антиферромагнитным обменом через кислород. Это предположение подтверждается результатами исследования ЭМР.

Типичные спектры ЭМР в X-диапазоне частот показаны на рис.2. Наиболее значимыми являются резонансные линии с g-факторами: ~ 4.3 и ~ 2.0 . Эти линии связаны с различными позициями Fe^{3+} и Mn^{2+} в стекле. Форма приведенных

спектров типична для спектров изолированных d-ионов [6]. В образце, содержащем только добавки Fe_2O_3 , наблюдаемые линии относятся к ионам Fe^{3+} . Добавление MnO приводит к перераспределению ионов по позициям в матрице стекла. В соответствии с данным различных авторов ионы Mn^{2+} , как правило, стремятся занять позиции при ($g \approx 2$), а ионы Fe^{3+} стремятся занять позиции ($g \approx 4.3$). Наблюдаемое уменьшение интенсивности линии с $g \approx 4.3$ при увеличении концентрации парамагнитных ионов может быть связано с перестройкой позиций, занимаемых ионами Fe^{3+} . Происходит модификация симметрии окружения Fe^{3+} и объединение железа в кластерные структуры, образуются пары $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$, связанные через кислород косвенным обменным взаимодействием антиферромагнитного типа.

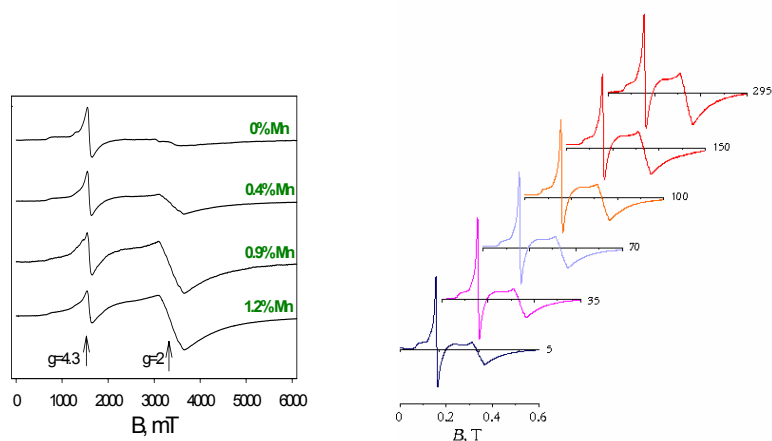


Рис.2. Слева: спектры ЭМР исходных образцов с различной концентрацией Mn при 300 К в X-диапазоне частот. Справа: спектры ЭМР (сигнал, умноженный на температуру) образца, содержащего 0.4 масс.% MnO при различных температурах.

Для всех исходных образцов наблюдаются одинаковые температурные изменения ЭПР спектров, представленные на примере образца, содержащего 0.4 масс. % MnO (рис.2): интенсивность пика с $g \approx 4.3$ следует закону Кюри (возрастает пропорционально температуре), что характерно для парамагнитных изолированных

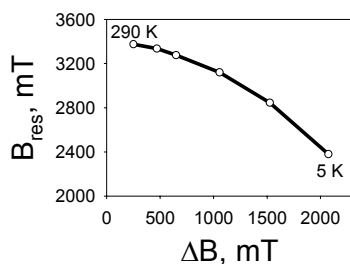


Рис. 3. Зависимость резонансного поля ($g \approx 2$) от ширины резонанса для исходного образца с 3.0 масс. % Fe_2O_3 и 2.0 масс. % MnO .

до формирования наночастиц. На рис.3 показаны температурные изменения положения и ширины линии электронного резонанса ($g \approx 2$) в образце, содержащем 3.0 масс. % Fe_2O_3 и 2.0 масс. % MnO . Форма зависимости $B_{res}(\Delta B)$ типична для ансамбля суперпарамагнитных частиц, а полевая зависимость ЭФ в этом образце позволяет утверждать, что в этом образце формируются частицы с результирующим магнитным моментом при комнатной температуре.

Результаты исследования исходных стекол, с помощью ЭМР и ЭФ, приведенные в этой главе показывают, что уже непосредственно после синтеза в стеклах возникают неоднородности распределения парамагнитных ионов и формируются магнитные кластеры. В этих процессах роль ионов Mn оказывается решающей, но определенное влияние оказывает также суммарная концентрация Fe и Mn.

В четвертой главе приведены результаты исследования морфологии частиц в стеклах после термических обработок. В значительной части образцов (образцы, содержащие не менее 1.5. масс. % MnO) в спектрах рентгеновской дифракции появляются брегговские пики различной интенсивности, которые служат доказательством существования областей, обладающих кристаллической структурой. Координаты пиков и определенные с их помощью межплоскостные

ионов, а интенсивность пика в области $g \approx 2$ этому закону не подчиняется, она возрастает при понижении температуры значительно медленнее, и следовательно она принадлежит преимущественно кластерным образованиям, вклад от которых при низких температурах пропадает. Для образцов, содержащих более высокие концентрации парамагнитных элементов, явления кластеризации проявляются еще более ярко, вплоть

расстояния соответствуют межплоскостным расстояниям монокристалла марганцевого феррита.

Наблюдаемые пики уширены в различной степени, а их интенсивности меньше по сравнению с образцами $MnFe_2O_4$. По-видимому, кристаллиты феррита в стекле имели не только малый размер, но и большой разброс размеров, а также вероятно и дефекты. Средний оцененный размер кристаллитов для разных образцов находится между ~ 8.0 и ~ 31.5 нм. На размеры кристаллитов влияют как температура термообработки, так и содержание парамагнитных добавок. Для образцов, содержащих менее 1.0 масс. % MnO , а также для образцов, подвергнутых термообработке при температурах 520 °С, рефлексы, связанные с кристаллическим состоянием, не обнаруживаются. На этом основании сделано предположение, что частицы либо аморфные, либо слишком малы, меньше предела разрешения метода. Предположить отсутствие частиц, вообще, нельзя, так как магнитные свойства таких образцов также характерны для магнитоупорядоченного состояния.

Последнее предположение подтверждается наблюдениями на электронном микроскопе. Действительно, в образцах в спектрах рентгеновской дифракции, которых не было кристаллических рефлексов, частицы наблюдаются, они имеют овальную форму, либо неправильную огранку, собраны в конгломераты (рис.4), картина электронной дифракции частиц характерна для аморфного состояния. Конгломераты состоят из частиц с размерами не более 5 нм. Для образцов, рентгеновские спектры которых содержат рефлексы, наблюдаются агрегаты, состоящие из нескольких ограненных частиц нерегулярной формы (размером до 50 нм). В некоторых случаях наблюдаются очень крупные прямоугольные частицы одновременно с маленькими частицами и их конгломератами (рис.5). Для узкой области технологических условий наблюдались частицы кубического габитуса, приблизительно одинакового размера (~ 40 нм), и довольно равномерно распределенные в матрице (рис.6).

На рис.5в показана картина электронной дифракции от поверхности частицы, обозначенной стрелкой, которая показывает, что частица обладает структурой шпинели. В остальных случаях наблюдались некоторые усредненные картины от конгломератов частиц с различными ориентациями плоскостей. Концентрат частиц, выделенных из стекла с помощью дифференциального растворения и затем высушенных, был использован для наблюдения структуры частиц. Большие частицы демонстрируют почти идеальную кристаллическую структуру с межплоскостными расстояниями, характерными для $MnFe_2O_4$ (рис.7).

Исследования с помощью EDXA показало, что основная масса Mn и Fe сосредоточена в наночастицах и соотношение их концентраций приблизительно соответствует марганцевому ферриту. Mn и Fe в малом количестве присутствуют в матрице в растворенном состоянии. На спектре EDXA от одной частицы после растворения элементов матрицы стекла сохраняется также сигнал от алюминия, хотя и многократно уменьшенный по сравнению с сигналом от матрицы.

Таким образом, впервые в стекольной матрице, содержащей низкие концентрации парамагнитных включений, прямым методом наблюдались наночастицы. Установлена зависимость морфологии наночастиц (размеров, формы, структуры и пространственного распределения в матрице) от технологических условий. Систематизированы основные типы частиц. Показано, что в узком интервале концентрации парамагнитных включений и условий термообработки образуются наноразмерные монокристаллы со структурой феррита марганца. В остальных случаях структура частиц менее совершенна вплоть до частиц аморфных при наблюдении в электронном микроскопе. Основная масса парамагнитных примесей сосредоточена внутри наночастиц. Незначительное количество Fe и Mn присутствует в растворенном состоянии в областях стекла, свободных от частиц.

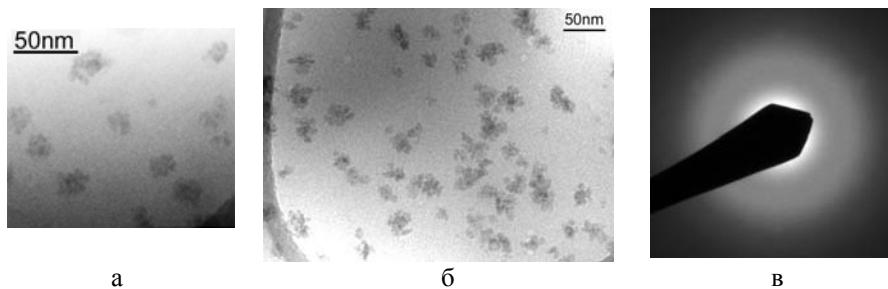


Рис.4. Электронно-микроскопическое изображение частиц образцов (1.5 Fe_2O_3 и 1.0 масс. % MnO) после термообработки при 520 °С, длительность – 2 и 6 часов, (а) и (б), соответственно, в – электронная дифракция, одинаковая для обоих образцов.

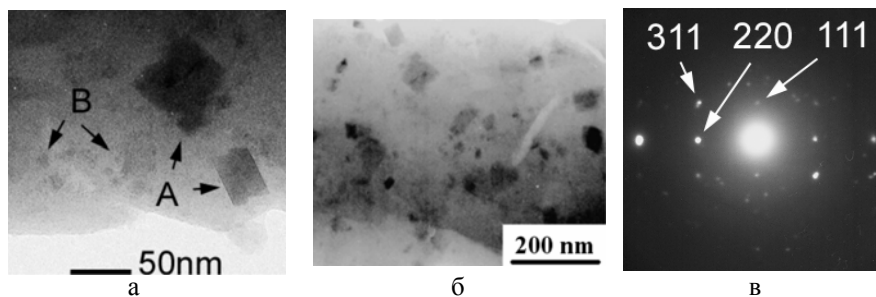


Рис.5. Электронно-микроскопическое изображение частиц для образца, содержащего 3.0 масс % Fe_2O_3 , 2.0 масс % MnO , термообработка при (560+600)°С (а,б) и электронная дифракция от большой частицы обозначенной стрелкой А на рис. а.

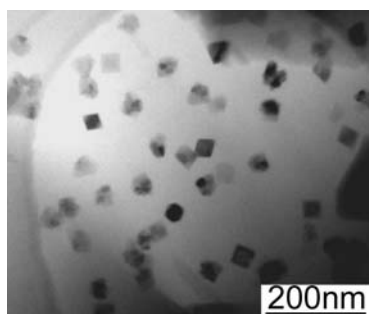


Рис.6. Электронно-микроскопическое изображение частиц образца, содержащего 1.5 масс % Fe_2O_3 , 1.5 масс % MnO , термообработка при 560 °С.

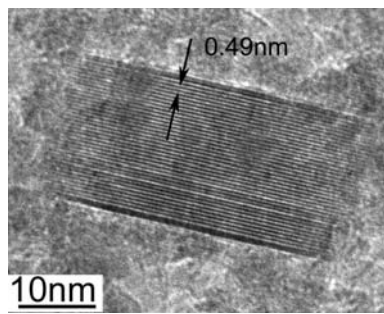


Рис.7. Атомные плоскости кристалла, выделенного из стекла, содержащего 3.0 масс % Fe_2O_3 , 2.5 масс % MnO , термообработка при 600°С.

Формирование наночастиц при столь низких концентрациях парамагнитных добавок объяснено фазовым расслоением стекла по основным компонентам, вытеснением парамагнитных примесей в области раздела фаз, и связанным с этим резким возрастанием концентрации Mn и Fe в этих областях. Степень кристаллизации определяется соотношением скорости диффузии элементов при различных температурах и температуры кристаллизации. При низких температурах обработки (520 °С) кристаллизация не происходит и частицы являются аморфными. При высоких температурах (600 °С) кристаллизация начинается раньше, чем заканчивается собирание парамагнитных элементов в большие частицы, поэтому картина частиц неоднородна. При больших концентрациях Fe и Mn значительные неоднородности их распределения возникают уже в исходных стеклах в случайных позициях, они служат зародышами крупных наночастиц.

В пятой главе рассмотрено, прежде всего, влияние термообработок на стекла с низкими концентрациями Mn, исходное состояние которых было изучено в главе 3. Их основные характеристики получены с помощью ЭМР и ЭФ. Наиболее четкие результаты получены для 0.4 масс. % MnO: в области, соответствующей $g \sim 2$, спектр представляет собой наложение двух линий: линии Mn^{2+} и линии, связанной с наночастицами, при этом полоса с $g=4.3$ практически теряется на ее фоне. Симметричность полосы позволяет четко определить ее ширину $\Delta H=142$ мТ и $g=2.4$. Увеличение g -фактора и ширины линии при охлаждении этого образца до 5 К позволяют утверждать, что мы имеем дело с суперпарамагнитными частицами в матрице стекла, которые можно отнести к наночастицам магнетита. Моделирование этого спектра с использованием магнитных параметров магнетита, хорошо совпадает с экспериментальным спектром для размера частиц ~ 4 нм.

Остальные разделы пятой главы посвящены результатам исследования магнитных и магнитооптических свойств и их зависимости от морфологии наночастиц, представленной в 4 главе.

Спектры эффекта Мессбауэра представляют собой сумму секстетов и дублетов с различными весовыми вкладами. Определены кривые распределения вероятностей сверхтонких магнитных полей $P(H)$ и квадрупольных расщеплений $P(QS)$. Величины изомерных химических сдвигов свидетельствуют о том, что железо во всех обнаруженных позициях находится в трехвалентном состоянии. Определены соотношения ферримагнитных и суперпарамагнитных фаз в различных образцах и их связь с морфологией и составом частиц. Чем меньше размеры частиц, тем больше отклоняется величина сверхтонкого поля от его значения для марганцевого феррита. Это связывается не только с дефектностью структуры частиц, но и с возрастающим вхождением Al в их состав.

Для всех термообработанных стекол наблюдались нелинейные зависимости намагниченности при комнатной температуре. Форма кривых намагничивания в зависимости от морфологии наночастиц изменяется от практически прямоугольной узкой петли гистерезиса до кривой, близкой к кривой Ланжевена. Кривые намагниченности второго типа наблюдаются для образцов, содержащих малые аморфные или неправильно ограненные частицы. Для остальных образцов кривые намагничивания имеют форму промежуточную между двумя показанными случаями. Прямоугольная форма и равномерное распределение частиц в образце (рис.6), позволили оценить магнитный момент частиц, который оказался ~ 240 Гс, что меньше намагниченности массивного феррита марганца (400 Гс при комнатной температуре). Меньшая намагниченность частиц по сравнению с массивным ферритом согласуется с меньшей величиной сверхтонкого поля, определенного для этого образца по спектру эффекта Мессбауэра.

Кривые намагничивания для образцов, содержащих изолированные частицы овальной или неправильной формы, описываются суммой нескольких кривых Ланжевена, с учетом распределения наночастиц по размерам в соответствии с электронно-микроскопическим изображением. При понижении температуры до 80

К кривая намагничивания остается Ланжевеновского типа, но величина намагниченности возрастает, превосходя увеличение намагниченности марганцевого феррита в соответствующем интервале температур. При этом, чем меньше размер частиц, тем больше возрастание намагниченности. В соответствии с результатами аппроксимации, для частиц с размерами 7.4, 9.6, 11.8, и 14.0 нм возрастание намагниченности при охлаждении до 100 К составляло 3.6, 2.4, 1.63 и 1.58 раза, соответственно. Таким образом, возрастание намагниченности при понижении температуры определяется размерами частиц.

В следующем параграфе анализируется влияние термообработки на ЭФ. Этот анализ базируется на сравнении с измеренным нами ЭФ в тонких пленках магнетита и марганцевого феррита. При малой концентрации MnO ЭФ характерен для магнетита Fe_3O_4 . Наблюдаемый максимум в области 750-800 нм связан с разрешенным по спине электронным переходом ${}^5\text{T}_{2g}({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}_g({}^5\text{D})$ в ионах Fe^{2+} с электронной конфигурацией $3d^6$.

В случае термообработки образцов, содержащих 1.0 и более масс. % MnO ЭФ возрастает на порядок и более, по сравнению с исходными образцами. Спектры ЭФ, отрицательного во всем исследованном интервале, с возрастанием абсолютной величины при уменьшении длины волны, совпадают со спектром ЭФ пленки феррита марганца. Влияние режимов термообработки на величину ЭФ определяется как температурой синтеза, так и концентрацией Mn. Полученные спектры характерны для $3d^5$ ионов в кубическом окружении.

Более информативными являются спектры магнитного кругового дихроизма (рис.8), полученные нами для феррита марганца впервые. Спектры МКД исследованных образцов близки со спектром пленки марганцевого феррита, но для последней удалось наблюдать МКД в более широкой спектральной области. Принимая во внимание МКД пленки марганцевого феррита и исследованных образцов стекол максимумы при 460 нм (2.7 эВ), 530 нм (2.34 эВ), 730 нм (1.7 эВ) и

особенность 850 нм (1.46 эВ) отнесены к электронным переходам между уровнями иона Fe^{3+} , расщепленными в кристаллическом поле: ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$, ${}^4A_{1g}$; ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2I$; ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$; ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, соответственно. При уменьшении размера частиц амплитуды максимумов МКД уменьшаются, также как и величина ЭФ. Как было видно по данным электронной микроскопии и эффекта Мессбауэра, с уменьшением размеров ухудшается структура частиц и изменяется степень обращенности феррита, то есть часть ионов Fe^{3+} перемещается в тетраэдрические позиции. Этими факторами объясняется уменьшение ЭФ и амплитуды максимума МКД при уменьшении размера частиц.

Таким образом, данные по ЭФ и МКД подтверждают ранее высказанные предположения, что в результате термообработки в стеклах формируются наночастицы, близкие по составу и структуре к ферриту марганца.

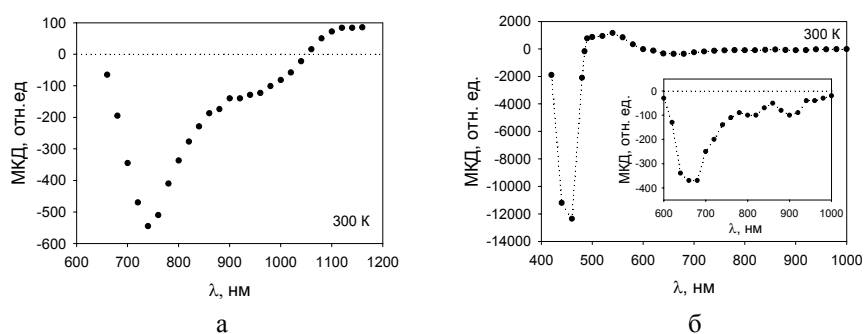


Рис.8 (а) Спектр магнитного кругового дихроизма ($\Delta k/k$) для образца, содержащего 3.0 масс. % Fe_2O_3 и 2.0 масс. % MnO , термообработка при 560+600 °С, (б) спектр поликристаллической пленки феррита марганца. На вставке: длинноволновая область с большим увеличением

В связи с полученными электронными микроскопическими данными появилась возможность сравнить характеристики ЭФ с размерами наночастиц. Такое сравнение проведено для серии образцов одинакового состава (1.5 масс. % Fe_2O_3 и 1.5 масс. % MnO), синтезированных одновременно, но подвергнутых термообработкам в различных режимах. Обнаружена корреляция характеристик ЭФ с

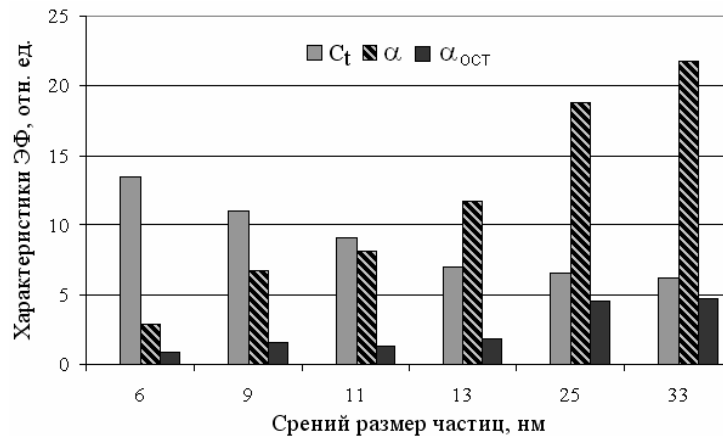


Рис.9 Зависимость характеристик ЭФ от размеров частиц, определенных с помощью электронной микроскопии.

размерами частиц (рис.9). Величина ЭФ (α) в максимальном использованном поле и остаточный ЭФ (α_0/α) возрастают в то время, как температурный коэффициент $C_t = (\alpha_{80} - \alpha_{300})/\alpha_{300}$ уменьшается при увеличении размеров частиц. Корреляции такого рода позволяют предположить, что магнитное поведение образцов определяется индивидуальными характеристиками частиц, а не взаимодействием между ними.

С точки зрения достижения значительной величины ЭФ в относительно слабых магнитных полях и большого остаточного ЭФ термообработка при 560°C и концентрации Fe₂O₃ и MnO, каждая равная 1.5 масс.%, являются оптимальными. В малых магнитных полях (200 Э) магнитооптическая добротность для $\lambda=1.5$ мкм достигает величины более 10 град, что позволяет рассматривать такие образцы в качестве возможных элементов устройств управления световым лучом на основе ЭФ.

В заключении кратко сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

1. Исследованы калиево-алюмо-боратные стекла, допированные оксидами Fe и Mn, с помощью комплекса экспериментальных

методик: рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, эффекта Мессбауэра, электронного магнитного резонанса, магнитных и магнитооптических измерений.

2. Впервые получены спектры электронного магнитного резонанса для оксидных стекол, содержащих одновременно два типа парамагнитных ионов: Fe и Mn. Показано, что в исходных стеклах (до проведения термических обработок) в спектрах резонанса наряду с линиями, характерными для изолированных ионов Fe и Mn, наблюдается линия, связанная с возникновением магнитных кластеров. Интенсивность этой линии зависит от концентрации Mn.

3. Впервые в стеклах с низкими концентрациями парамагнитных добавок (1.5-5.5 масс. %), подвергнутым дополнительным термообработкам, проведены прямые наблюдения магнитных наночастиц, установлены зависимости их структуры, размеров, формы и пространственного распределения от технологических условий.

4. Формирование наночастиц объяснено фазовым расслоением исходного стекла и диффузией магнитных ионов в области межфазовых границ. Выявлена сложная роль марганца в процессах формирования наночастиц: при низких концентрациях марганец играет роль катализатора процесса формирования наночастиц, но сам в наночастицы не входит, при увеличении концентрации марганец входит в наночастицы, образуя феррит марганца.

5. Установлены корреляции между характеристиками наночастиц и магнитными и магнитооптическими свойствами стекол. Показано, что образцы с наночастицами размерами до ~8 нм, характеризуются суперпарамагнитным поведением с низкими температурами блокировки (~20 К) и сильным возрастанием магнитного момента при понижении температуры. Образцы с частицами ~20 нм при комнатной температуре являются ферримагнитными. Образцы, содержащие частицы разных размеров, характеризуются суперпозицией ферримагнитных и суперпарамагнитных свойств.

6. Выявлена область концентраций и технологических условий, обеспечивающих формирование наноразмерных монокристаллов

феррита марганца. Показано, что такие образцы обладают большой величиной эффекта Фарадея, магнитооптической добротности и остаточного эффекта в практически важной спектральной области 0.8-1.5 мкм.

7. Впервые для стекол с парамагнитными включениями проведены измерения магнитного кругового дихроизма, выявлены и объяснены особенности спектров МКД изученных стекол на основе сравнения с МКД в тонких пленках магнетита и марганцевого феррита, также исследованного здесь впервые. Обнаруженные максимумы в спектрах МКД связаны с d-d электронными переходами в ионах Fe^{3+} .

Публикации по теме диссертации:

1. Иванова О.С., Иванцов Р.Д., Эдельман И.С., Петраковская Э.А. Эффект Фарадея и агрегация парамагнитных ионов в боратном стекле // Известия РАН. Серия физическая. - 2007. - Т.71. - №11. - С.1577-1579.
2. Иванова О.С., Петраковская Э.А., Иванцов Р.Д., Эдельман И.С., Степанов С.А., Зарубина Т.В. Влияние термообработки и концентрации Mn и Fe на структуру боратного стекла // Журнал прикладной спектроскопии. - 2006. - Т.73. - № 3. - С.354-358.
3. Эдельман И.С., Степанов С.А., Петровский Г.Т., Зайковский В.И. Иванцов Р.Д., Иванова О.С., Прокофьев Д.Е., Зарубина Т.В., Корнилова Э.Е. Наночастицы феррита марганца в боратном стекле: влияние морфологии наночастиц на магнитные и магнитооптические свойства стекла // Физика и Химия Стекла. - 2005. - Т.31. - №2. - С.177-186.
4. Edelman I.S., Ivantsov R.D., Vasilyeva I.G., Vasiliev A.D., Bayukov O.A., Ivanova O.S., Prokofiev D.E., Stepanov S.A., Kornilova E.E., Zarubina T.V. Magnetic nanoparticles in oxide glasses // The physics of Metals and Metallography. - 2006. - 102. - Suppl.1. - S2-S7.
5. Ivantsov R.D., Ivanova O.S., Prokofiev D.E., Edelman I. S., Stepanov S.A., Zarubina T.V., Kornilova E.E. Faraday effect and magnetization in ensemble of ferrite nanoparticles dispersed in borate glasses // The physics of Metals and Metallography. - 2005. - V.100. - Suppl.1. - S56-S59.
6. Эдельман И.С., Иванцов Р.Д., Степанов С.А., Васильева И.Г., Васильев А.Д., Баюков О.А., Зарубина Т.В., Корнилова Э.Е., Балаев А.Д., Иванова О.С., Мягков В.Г., Соколов А.Э. Магнитные и магнитооптические свойства наноразмерных частиц феррита марганца в матрице боратного стекла: II. прямое наблюдение частиц, корреляция между размерами частиц и свойствами стекла // Вестник КГУ, Физико-математические науки. - 2004. - №1. - С.62-69.
7. Edelman I.S., Ivantsov R.D., Ivanova O.S., Bayukov O.A., Zaikovskii V.A. Magnetic nanocomposites based on borate glasses doped with Fe and Mn // Functional Materials. - 2006. - 13. - №2. - P.293-300.

8. Иванцов Р., Эдельман И., Степанов С., Васильева И., Васильев А., Зарубина Т., Корнилова Э., Иванова О., Прокофьев Д., Зайковский В., Малахов В. Магнитные свойства боратных стекол содержащих наночастицы марганцевого феррита // Сборник трудов XIX международной школы – семинара Новые магнитные материалы микроэлектроники, Москва. - 2004. - С.408-410.
9. Ivantsov R.D., Ivanova O.S., Prokofiev D.E., Edelman I.S., Stepanov S.A., Zarubina T.V., Kornilova E.E Faraday effect and magnetization in ensemble of ferrite nanoparticles dispersed in borate glasses // Abstract book EASTMAG-2004, Krasnoyarsk, Russia, August 24-27. - 2004. - P.239.
10. Edelman I.S., Ivantsov R.D., Vasilyeva I.G., Vasiliev A.D., Bayukov O.A., Ivanova O.S., Prokofiev D.E., Stepanov S.A., Kornilova E.E., Zarubina T.V Magnetic nanoparticles in oxide glasses // Abstract book EASTMAG-2004, Krasnoyarsk, Russia, August 24-27. - 2004. - P.323.
11. Иванова О.С., Петраковская Э.А. Эффект Фарадея в 3-d ионах, диспергированных в матрице боратного стекла // Сборник тезисов Одиннадцатой Всероссийской Научной Конференции Студентов-Физиков и Молодых ученых 24-31 марта 2005 года, Екатеринбург. - 2004. - С.254-255.
12. Иванцов Р.Д., Иванова О.С. Особенности магнитных свойств наночастиц феррита марганца, диспергированных в боратном стекле // Сборник тезисов Одиннадцатой Всероссийской Научной Конференции Студентов-Физиков и Молодых ученых 24-31 марта 2005 года, Екатеринбург. - 2005. - С.256-257.
13. Ivantsov R.D., Ivanova O.S., Edelman I.S., Zaikovskii V.A., Stepanov S.A. Magnetic vitrocereamics based on borate glass doped with Fe and Mn // Books of abstracts Moscow International Symposium in Magnetism 25-30 June 2005, Moscow. 2005. - С.80-81.
14. Иванова О.С., Лущикова Т.В. Эффект Фарадея и намагниченность пленок феррита марганца // Двенадцатая Всероссийская Научная Конференция Студентов-Физиков и Молодых ученых 23-29 марта 2006 года, Новосибирск: Материалы конференции, тезисы докладов. - 2006. - С.402-403.
15. Иванова О.С., Иванцов Р.Д., Эдельман И.С., Петраковская Э.А. Эффект Фарадея и агрегация парамагнитных ионов в боратном стекле // Сборник трудов XX международной юбилейной школы-семинара Новые магнитные материалы микроэлектроники 12-16 июня 2006, Москва. - 2006. - С.250-252.
16. Edelman I., Petrakovskaja E., Ivanova O. Magnetic resonance in ferrite nanoparticles dispersed in glass // International Symposium Spin Waves 2007, Saint Petersburg, Russia, June 16-21. - 2007. - P.56.
17. Kliava J., Marbeuf A., Edelman I., Ivantsov R., Ivanova O., Petrakovskaja E., Stepanov S., Zaikovski V. Magnetic resonance studies of nanoparticle formation in oxide glasses doped with transition and rare-earth elements, International Congress on Glass, Strasbourg (2007, July).
18. Edelman I.S., Kliava J., Ivantsov R.D., Ivanova O.S., Bayukov O.A., Zaikovskii V.I. Nanocrystalline ferrite nanoparticles in amorphous matrix // Abstract book EASTMAG-2007, Kazan, Russia, August 23-26. - 2007. - P.210.

Цитируемая литература:

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. - 2005. - Том 74. - № 6. - С. 539-574.
2. Li L.P., Li G.S., Smith R.L., Inomata H. Microstructural evolution and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanocrystals dispersed in amorphous silica // Chem. Mater. - 2000. - 12(12). - P. 3705-3714.
3. Zaytsev D.D., Kazin P.E., Garshev A.V., Tret'yakov Y.D., Jansen M. Synthesis and magnetic properties of SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ glass-ceramics // Inorg. Mater. - 2004. - 40(8). - P. 881-885.
4. Степанов С. Кластеры парамагнитных ионов в стекле // Физика и Химия Стекла. - 1976. - Т.2. - №3. - С.228-233.
5. Edelman I., Ivantsov R., Vasiliev A., Stepanov S., Kornilova E., Zarubina T. Superparamagnetic and ferrimagnetic nanoparticles in glass matrix // Physica B: condensed matter. - 2001. - V.301. - P. 203-211.
6. Kliava J., Berger R. Magnetic resonance spectroscopy of iron-doped glasses: From isolated ions to clusters and nanoparticles // Recent Res. Devel. Non-Crystalline Solids. - 2003. - 3. - P.41-84.

Иванова Оксана Станиславовна

Наночастицы феррита марганца в матрице боратного стекла

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук.

Подписано в печать 14.11.2007. Заказ № 56

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 60 экз.

Типография Института физики им.Л.В. Киренского СО РАН