05,10,16

Магнитооптические эффекты в наночастицах смешанных ферритов $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ и $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$

© А.Э. Соколов[1,2], И.С. Эдельман[1], О.С. Иванова[1,2], Р.Д. Иванцов[1], Д.А. Петров[1], Ю.В. Князев[1,2], A. Thakur[3], P. Thakur[3]

[1] Институт физики им. Л.В. Киренского, обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
[2] Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия
[3] Amity University Haryana, Gurugram, Haryana, India

E-mail: osi@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 14 июля 2025 г.
В окончательной редакции 16 июля 2025 г.
Принята к публикации 17 июля 2025 г.

Наночастицы (НЧ) смешанных Zn-Co и Mg-Co ферритов с формулами $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ и $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, где $x = 0.0$, 0.2 и 0.4, были синтезированы автотермическим методом с использованием цитратного прекурсора в качестве катализатора, инициирующего термическую реакцию. Рентгеновские дифракционные картины показали, что НЧ всех составов представляют собой нанокристаллы пространственной группы Fd-3m. Мёссбауэровская спектроскопия ^{57}Fe показала, что все ионы Co^{2+} в Mg-Co-феррите занимают только октаэдрические позиции, а ионы Fe^{3+} распределены приблизительно поровну между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями. В НЧ Zn-Co-феррита ионы Co^{2+} распределены приблизительно поровну между этими позициями, а ионы Fe^{3+} локализованы преимущественно в октаэдрических позициях. Магнитные измерения демонстрируют большие значения намагниченности насыщения в обоих случаях, но высокую коэрцитивную силу H_c в первом случае и низкую — во втором. Впервые получены спектры эффекта Фарадея и магнитного кругового дихроизма для таких смешанных ферритов, и проанализирована их зависимость от природы немагнитного иона и концентрации кобальта. В частности, проведенный анализ позволил однозначно связать интенсивный пик в ближней инфракрасной области со спин-разрешенным электронным переходом в ионах Co^{2+}, находящихся в октаэдрических позициях.

Ключевые слова: наноструктуры, магнитные свойства, эффект Мессбауэра, магнитный круговой дихроизм, эффект Фарадея.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61323.194-25

1. Введение

Магнитооптические эффекты, обусловленные взаимодействием электромагнитного излучения с веществом, сыграли важную роль в ранней истории электромагнетизма, и в настоящее время они остаются одним из важнейших инструментов исследования материи [1–7]. В современной технике магнитооптические эффекты применяются необычайно широко: от магнитооптических сенсоров [8] и устройств управления световыми лучами [9] до лазерной интерферометрии при изучении гравитационных волн [10]. Магнитооптические эффекты в ферритах-шпинелях исследуются довольно давно. В основном изучаются эффекты Керра в отраженном свете на кристаллах и пленках и анализируются спектральные зависимости недиагональной компоненты диэлектрического тензора ε''_{xy} [11–18]. Представленные в литературе результаты и особенно их трактовка у разных авторов значительно различаются. Это связано со сложным распределением катионов металлов по кристаллическим позициям в шпинельной структуре и, во многих случаях, присутствием разновалентных катионов. Таким образом, выяснение природы магнитооптических эффектов в ферритах-шпинелях остается актуальной задачей, решение которой представляет не только фундаментальный интерес, но также необходимо для прикладного использования конкретных соединений.

Основным типом магнитоупорядоченных материалов, используемых для создания магнитооптических устройств, являются ферриты-гранаты [19–21], демонстрирующие высокую магнитооптическую активность в видимой и ближней ультрафиолетовых (УФ) областях спектра [19]. Ферриты-шпинели, содержащие кобальт, характеризуются интенсивным пиком в спектре магнитного кругового дихроизма (МКД, MCD) в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне [22], центрированном при 1.75 eV, что соответствует длине волны излучения (710 nm) некоторых твердотельных лазеров (например, ALP-710 nm, NKT Photonics, Denmark) и диодов, выпускаемых многими компаниями (например, BMI SURPLUS Inc. США). Это может быть интересным для разработки устройств фотоники ближнего ИК-диапазона. С этой

точки зрения материал для использования в конкретных устройствах должен обладать не только достаточно большой магнитооптической активностью, но и определенными магнитными свойствами, например, малой или большой коэрцитивной силой для работы в различных частотных режимах.

Настоящая работа посвящена исследованию магнитооптических свойств наноразмерных кристаллов семейств $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ и $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ в зависимости от распределения магнитных катионов по кристаллическим позициям, полученного с помощью эффекта Мёссбауэра. В этих семействах крайние члены ряда ZnF_2O_4 являются нормальной шпинелью, в которой ионы Zn^{2+} занимают тетраэдрические (A) позиции, а ионы Fe^{3+} — октаэдрические (B) позиции; в MgF_2O_4 ионы Mg^{2+} и Fe^{3+} занимают оба типа позиций. CoF_2O_4 имеет структуру частично обращенной шпинели, где ионы Fe^{3+} и Co^{2+} занимают как A-, так и B-позиции с параметром обращенности от 0.6 до 0.9 [23,24]. В реальной ситуации могут наблюдаться самые различные распределения ионов, которые определяется многими факторами. Прежде всего это соотношение между радиусами ионов и радиусами пустот. Так, радиусы ионов $r(Fe^{3+}) = 0.64$ Å, $r(Co^{2+}) = 0.74$ Å, $r(Mg^{2+}) = 0.72$ Å, $r(Zn^{2+}) = 0.74$ Å; радиусы пустот в структуре MgF_2O_4 октаэдров — 0.72 Å и тетраэдров — 0.58 Å; в структуре ZnF_2O_4, октаэдров — 0.7 Å и тетраэдров — 0.65 Å. Большую роль играет электронная конфигурация иона: например, ионы Zn^{2+} стремятся занимать тетраэдрические узлы, чтобы их 4sp-электроны могли образовать ковалентную связь с 2p-электронами кислорода. Учет электростатической энергии Маделунга приводит к тому, что энергетически выгодным может быть состояние, когда ионы с наименьшим положительным зарядом попадают в окружение с 4-мя ионами кислорода, а ионы с наибольшим положительным зарядом — с 6-ю ионами кислорода, несмотря на соотношение радиусов иона и пустоты. Эти и некоторые другие факторы приводят к тому, что в реальности и двух-, и трехвалентные ионы могут занимать как A-, так и B-позиции. В случае нанокристаллов задача усложняется из-за их распределения по размерам, слоя разупорядоченной поверхности с оборванными связями, влияния эффективной среды, в которой они находятся, межчастичного взаимодействия и пр. Способ синтеза оказывает критическое влияние на все эти факторы, а, следовательно, и на распределение ионов по позициям и, соответственно, на магнитные и магнитооптические свойства образцов. Для синтеза нанокристаллов был выбран автотермический метод с использованием цитратного прекурсора в качестве катализатора термической реакции. В случае нанокристаллов наиболее информативным представляется исследование эффектов в проходящем свете — эффекта Фарадея (ЭФ) и МКД. При этом МКД наиболее удобен для интерпретации, поскольку наблюдается только в областях полос поглощения исследуемых образцов.

2. Образцы и методики измерения

Наночастицы $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ и $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ с $x = 0, 0.2$ и 0.4 были синтезированы автотермическим методом с использованием цитратного прекурсора в качестве катализатора термической реакции. В качестве исходных компонент использовались в первом случае гексагидраты нитрата цинка (zinc nitrate hexhydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)) и кобальта (cobalt itrate hexa-hydrate ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)) и нонагидрат нитрата железа (iron(III) nitrate nona-hydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)), растворенные в 125 ml дистиллированный воды. Во втором случае вместо гексагидрата нитрата Zn был использован гексагидрат нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). В полученную смесь добавляли 5 g лимонной кислоты и перемешивали при 80 °C, чтобы получить однородный раствор. Раствор выдерживался при 80 ± 5 °C до полного испарения воды и получения коричневого геля, после чего возникает реакция авторазогрева с выбросом красно-коричневого газа диоксида азота, в результате которой образуется слипшийся порошок черного цвета, далее измельчаемый вручную с помощью пестика в агатовой ступке. Измельченный порошок нагревался до 700 °C в муфельной печи в течение 3 h, а затем охлаждался естественным путем до комнатной температуры и снова размалывался. Таким образом, была использована одна и та же технология изготовления НЧ в обоих случаях.

Кристаллическая структура НЧ определялась по данным порошковой дифракции, с помощью порошкового дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Cu$K\alpha$-излучение) и линейного детектора VANTEC. Размер шага 2Θ составлял 0.02°, время счета — 2 s на шаг. Уточнение Ритвельда было выполнено с использованием программы TOPAS 4.2 [25]. Уточнения были стабильными и давали низкие R-факторы. Спектры эффекта Мёссбауэра ^{57}Fe были получены на спектрометре MC-1104Em в геометрии пропускания с радиоактивным источником $Co^{57}(Rh)$ при 300 и 4.2 K. Зависимости намагниченности НЧ от внешнего магнитного поля регистрировали с помощью вибрационного магнитометра VSM 8604 (LakeShore Cryotronics) в диапазоне температур от 300 до 80 K в магнитных полях до 15 kOe.

Магнитооптические эффекты в проходящем свете — МКД и ЭФ измерялись с использованием специально подготовленных образцов: прозрачных плоскопараллельных пластин, между которыми фиксировалась смесь НЧ с оптически прозрачным клеем на основе кремния (Rayher, артикул № 3338100) с весовой пропорцией 0.5:100. Пластины помещались в изготовленное в лаборатории измерительное устройство [26] перпендикулярно направлениям распространения светового луча и вектору внешнего магнитного поля. МКД измеряли как разность оптической плотности ($\Delta D = D^+ - D^-$) образцов для световых волн, поляризованных вправо (D^+) и влево (D^-) по кругу относительно направления магнитного поля в спектральном диапазоне 1.2–3.8 eV

в магнитном поле до 1.3 T при 300 и 80 K. Точность измерений составляла около 10^{-4}, а спектральное разрешение — $20-50\,\mathrm{cm}^{-1}$ в зависимости от длины волны. ЭФ измеряли как поворот анализатора, компенсирующий изменение интенсивности светового потока, прошедшего через образец при его перемагничивании. Точность измерения ЭФ составила $0.1'$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структура

Для всех образцов исследования рентгеновских дифрактограмм было проведено ранее [27,28]. Было установлено, что НЧ имеют структуру кубической шпинели пространственной группы *Fd-3m*. Средний размер кристаллитов, оцененный по формуле Шеррера, в случае $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ составлял 29–36 nm, а постоянная решетки уменьшалась от 8.443 до 8.412 Å, по мере возрастания концентрации кобальта, замещающего ионы Zn^{2+}. Радиусы Zn^{2+} и Co^{2+} в тетраэдрическом окружении составляют 0.74 и 0.72 Å соответственно. Уменьшение постоянной решетки в данном случае может свидетельствовать о вхождении ионов Co^{2+} в тетраэдрические позиции, хотя бы частично. В случае с $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ средний размер кристаллитов был близок для всех составов и составлял 56 ± 3 nm. Постоянная решетки возрастала линейно от 8.387 до 8.3899 Å, что, видимо, обусловлено бóльшим радиусом ионов Co^{2+} 0.745 Å в октаэдрической позиции по сравнению с Mg^{2+} с радиусом 0.72 Å, т.е. со вхождением Co^{2+} именно в эти позиции.

3.2. Эффект Мёссбауэра

Спектры эффекта Мёссбауэра, зарегистрированные при 300 и 4.2 K, представлены на рис. 1. В случае $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$, при $T = 300$ K в спектрах доминируют квадрупольные дублеты (рис. 1, *a*), что свидетельствует о преимущественно парамагнитном состоянии НЧ в этих образцах. Понижение температуры измерения приводит к существенным изменениям в спектрах: при 4.2 K наблюдаются хорошо разрешенные секстеты, характерные для магнитоупорядоченного состояния (рис. 1, *b*); центральный дублет полностью исчезает. Эти секстеты использованы для оценки распределения ионов по кристаллическим позициям (см. таблицу).

Достаточно широкие ширины линий дублетов и пиков секстета обусловлены перекрытием нескольких компонент, возникающих из неэквивалентных состояний ионов железа. Возможные неэквивалентные позиции железа в образцах определялись путем расчета распределений вероятностей магнитных сверхтонких полей. В результате формировался предварительный модельный спектр, параметры которого подгонялись под экспериментальный спектр путем варьирования всего набора сверхтонких параметров с использованием линейной аппрок-

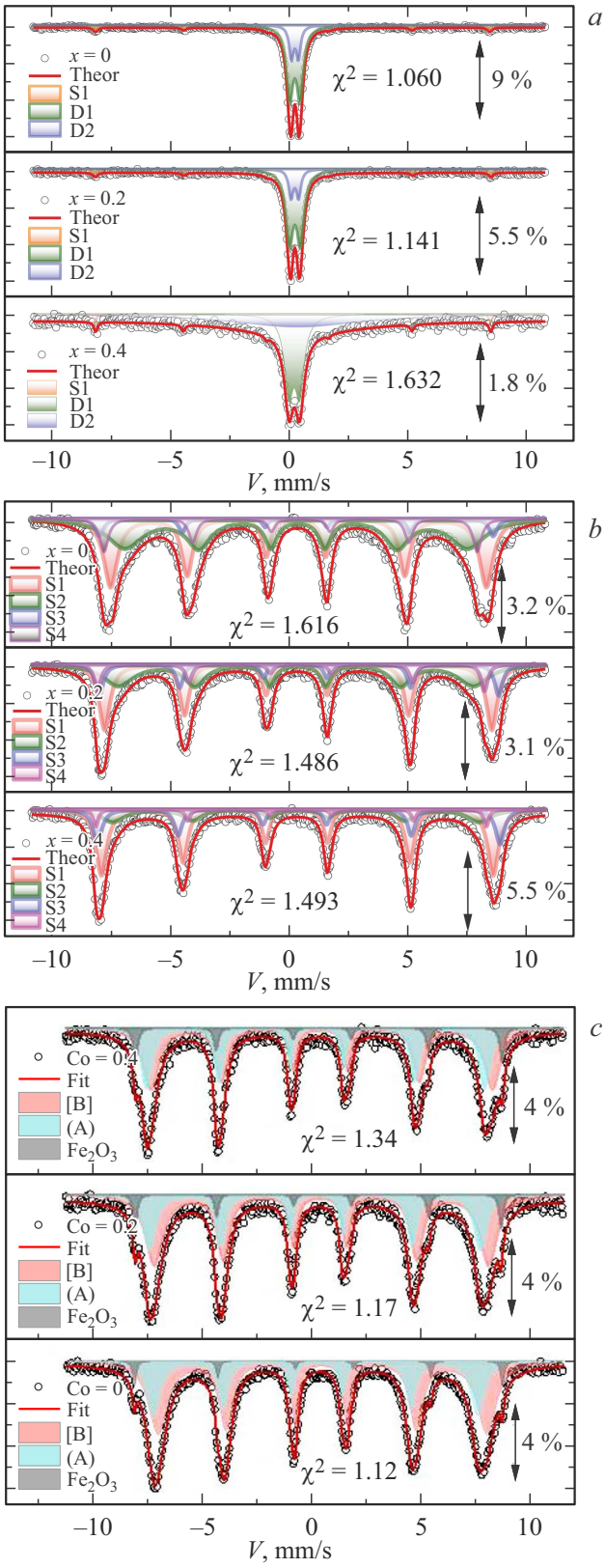

Рис. 1. Спектры эффекта Мёссбауэра наночастиц $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ при 300 и 4.2 K (*a*, *b*) и $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ при 300 K (*c*).

Данные спектроскопии эффекта Мёссбауэра. Распределение ионов по позициям.
Круглые скобки — тетраэдрические позиции, квадратные — октаэдрические позиции

$x = 0$	$(Fe_{0.24}Zn_{0.76})\ [Fe_{1.76}Zn_{0.24}]O_4$	$(Fe_{0.95}Mg_{0.05})\ [Fe_{1.05}Mg_{0.95}]O_4$
$x = 0.2$	$(Fe_{0.12}Zn_{0.80}Co_{0.08})\ [Fe_{1.88}Co_{0.12}]O_4$	$(Fe_{0.93}Mg_{0.07})\ [Fe_{1.07}Mg_{0.73}Co_{0.2}]O_4$
$x = 0.4$	$(Fe_{0.26}Zn_{0.60}Co_{0.24})\ [Fe_{1.74}Co_{0.26}]O_4$	$(Fe_{0.94}Mg_{0.06})\ [Fe_{1.06}Mg_{0.54}Co_{0.4}]O_4$

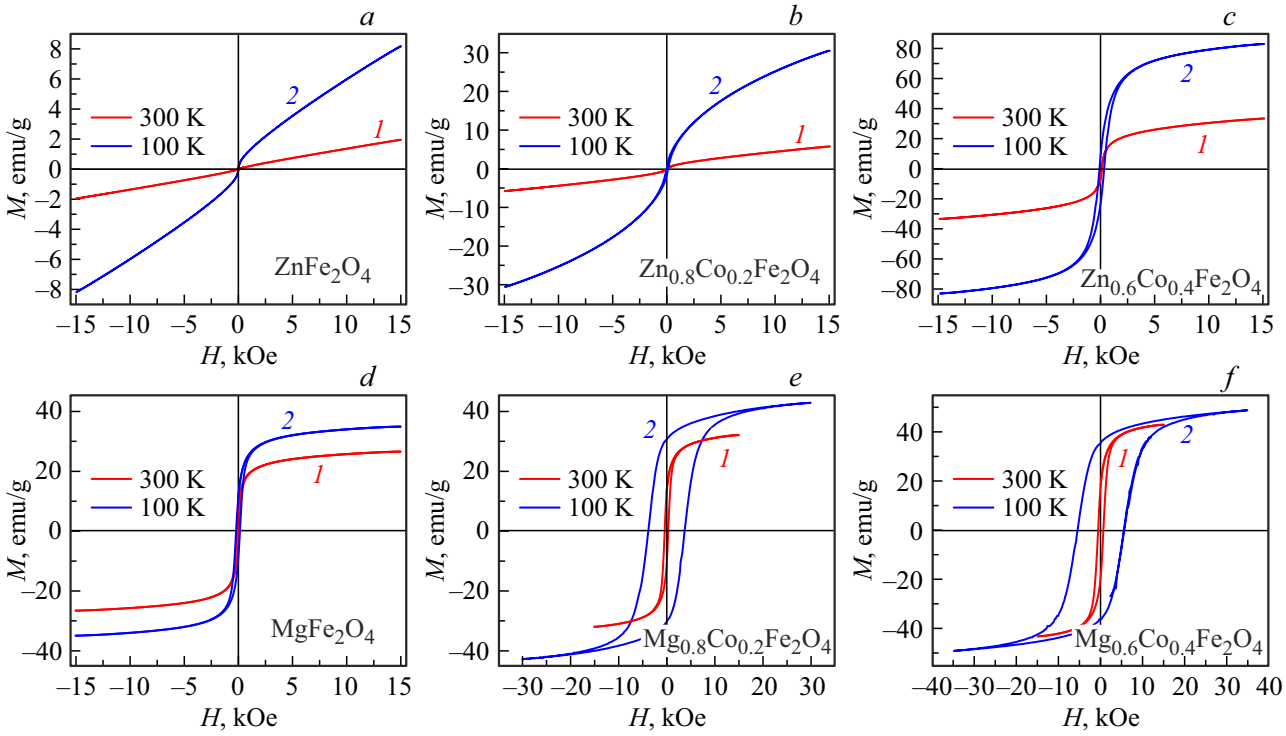

Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности образцов при $T = 300$ и 100 K.

симации метода наименьших квадратов. Из таблицы видно, что ионы Co^{2+} входят как в тетраэдрические, так и в октаэдрические позиции с небольшим перевесом в пользу октаэдров. Это согласуется с изменениями параметра решетки по данным рентгеновской дифракции. Заметим, что, в отличие от классической ситуации нормальной шпинели, часть ионов цинка локализована здесь в октаэдрах и, соответственно, часть ионов Fe^{3+} переместилась в тетраэдрические позиции, что и обеспечило обменное взаимодействие достаточной интенсивности для возникновения магнитного порядка при низкой температуре.

Иная ситуация имеет место в случае $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, хорошо разрешенные секстеты наблюдаются в спектрах Мёссбауэра уже при комнатной температуре (рис. 1, *c*), их обработка, аналогичная предыдущему случаю, показала, что ионы кобальта входят только в октаэдры (см. таблицу). Это также согласуется с увеличением постоянной решетки по данным рентгеновской дифракции. Следует отметить, что наша ситуация отличается от результатов большинства работ по $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$, где наблюдалось распределение ионов Co^{2+} по обоим типам позиций [29–31]. Таким образом, между распределением магнитных ионов по кристаллическим позициям наблюдается принципиальная разница, что должно отразиться на магнитных и магнитооптических свойствах этих двух наборов НЧ.

3.3. Намагниченность

Как отмечено выше, распределение ионов в значительной степени предопределило магнитные свойства образцов, которые иллюстрируются рис. 2. В соответствии с преимущественным расположением Fe^{3+} ионов в одной из подрешеток, образец ZnF_2O_4 при 300 K является парамагнитным (рис. 2, *a*, кривая *1*). Однако при 100 K на кривых намагничивания (рис. 2, *a*, кривая *2*) появляется заметный изгиб в области малых полей, свидетельствующий о возникновении магнитного порядка. При введении Co^{2+} на кривых намагничивания появляется изгиб, и при 100 K становится заметным гистерезис с очень маленькой коэрцитивной силой (рис. 2, *b* и *c*).

Для MgF_2O_4 при $T = 300$ K кривые намагничивания характеризуются насыщением и значительным гистерезисом (рис. 2, *d*), что типично для ферримагнитного состояния, и при дальнейшем включении кобальта или

понижении температуры намагниченность насыщения и коэрцитивная сила резко возрастают (рис. 2, *e* и *f*). При этом концентрационная зависимость намагниченности соответствует таковой, рассчитанной по разности магнитных моментов подрешеток, определенной с помощью данных эффекта Мёссбауэра. При концентрации ионов Co^{2+}, соответствующей $x = 0.4$, намагниченность насыщения при комнатной температуре достигает величины, достаточной для многих приложений, ~ 20 emu/g и 40 emu/g для Zn- и Mg-ферритов соответственно. При этом коэрцитивная сила H_c в первом случае составляет 20 Oe, во втором — $H_c = 620$ emu/g при комнатной температуре.

3.4. Магнитооптические эффекты

Спектры МКД для образцов $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ показаны на рис. 3. При комнатной температуре сигнал МКД образца, не содержащего кобальт, находится на уровне шума и незначительно превышает его при 100 K. Поскольку в этом образце нет ионов кобальта, крайне слабый положительный сигнал можно связать только с ионами Fe^{3+}. При введении кобальта отношение сигнал шум в этой области возрастает, форма спектра постепенно изменяется и возникает отрицательный пик, центрированный вблизи 1.75 eV, с соотношением сигнал/шум ~ 25 при 300 K. В случае магниевого феррита интенсивные сигналы и хорошо разрешенные спектры и ЭФ и МКД наблюдаются уже при комнатной температуре (рис. 4, *a*). Основные особенности сосредоточены при энергиях световой волны выше 2.5 eV, что характерно для электронных переходов в ионах Fe^{3+}. В отличие от цинкового феррита, форма спектра и знак эффекта не изменяются при понижении температуры измерения; возрастает только интенсивность сигнала, как это показано на вставке на рис. 4, *a*. При введении кобальта форма спектров изменяется, и появляется интенсивный отрицательный пик, центрированный вблизи 1.75 eV так же, как это наблюдается в случае Zn-феррита.

Сравним полученные спектры МКД (θ_F) со спектрами полярного θ_{K_p}) и экваториального эффектов Керра (ЭКЭ) θ_{K_t}), которые описываются аналогичными уравнениями [5,32]

$$\theta_F = \frac{4\pi}{\lambda}\left\{\frac{n}{k^2+n^2}\,\varepsilon''_{xy} - \frac{k}{k^2+n^2}\,\varepsilon'_{xy}\right\}, \qquad (1)$$

$$\theta_{K_p} = \frac{B}{B^2-A^2}\,\varepsilon''_{xy} - \frac{A}{B^2-A^2}\,\varepsilon'_{xy}, \qquad (2)$$

$$\theta_{K_p} = a(n,k,\varphi)\varepsilon'_{xy} + b(n,k,\varphi)\varepsilon''_{xy}. \qquad (3)$$

Здесь ε'_{xy} и ε''_{xy} — действительная и мнимая части недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости ε, n и k — показатели преломления и поглощения, a, b. A и B — комбинации из диагональных компонент тензора ε и угла падения света на образец φ (в случае ЭКЭ). Наночастицы ZnF_2O_4 содержит только один тип магнитных ионов. Как упоминалось выше, в объемных образцах единственные магнитные ионы Fe^{3+} занимают октаэдрические позиции, и сверх-обменное взаимодействие между ними обеспечивает антиферромагнитное упорядочение при $T < 10$ K. Однако в случае НЧ часть ионов Fe^{3+} локализована в тетраэдрических позициях (см. таблицу), что при учете малого размера НЧ может привести к магнитному упорядочению при низких температурах аналогично [33]. Перегиб кривой намагничивания при 100 K (рис. 2, *a*) свидетельствует об этом. При введении кобальта вместо железа суммарное количество магнитных ионов в обоих типах позиций изменяется незначительно, но сигнал МКД в области энергий 2–4 eV, оставаясь слабым отрицательным при комнатной температуре, при охлаждении образца резко возрастает (рис. 3, *b*), как и намагниченность (рис. 2, *b*), и изменяет знак. Ионы Co^{2+} частично занимают тетраэдрические позиции вместо немагнитных ионов Zn^{2+} и магнитных Fe^{3+}, как следует из мёссбауэровских данных. Можно предположить, что из-за значительно большего радиуса ионов Co^{2+} по сравнению с ионами Fe^{3+} изменяются углы связи и возрастает обменное взаимодействие, приводящее к повышению температуры магнитного упорядочения и, следовательно, к возрастанию намагниченности и магнитооптического сигнала при 100 K. Наряду с изменением знака МКД при понижении температуры и резким увеличением при этом абсолютной величины сигнала в области 2–4 eV появляется интенсивный отрицательный пик МКД, центрированный при 1.75 eV, и s-образная особенность вблизи 2.1 eV, очевидно связанные с переходами в ионах кобальта. При возрастании концентрации Co форма этих особенностей не изменяется, но возрастает интенсивность сигала (рис. 3, *c*). В высокоэнергетической части спектра также происходят изменения: вместо набора перекрывающихся пиков одного знака остается положительный асимметричный пик, центрированный вблизи 2.7 eV, МКД проходит через ноль при 3.1 eV, и появляются особенности противоположного знака при больших энергиях световой волны. Эти изменения очевидно связаны с возбуждениями ионов Co^{2+}.

В случае НЧ MgF_2O_4 интенсивный сигнал МКД наблюдается уже при комнатной температуре, спектр представлен набором пиков отрицательного знака разной интенсивности (рис. 4, *a*). Он практически полностью совпадает со спектром ЭКЭ, представленном в [15]. При охлаждении образца знак эффекта не изменяется (рис. 4, *a*), в отличие от ситуации с ферритом цинка, возрастает только абсолютная величина эффекта, пропорционально возрастанию намагниченности (рис. 2, *a*). Наблюдается также хорошо разрешенный спектр ЭФ. Центры тяжести пиков в спектре МКД соответствуют точкам перегиба на кривых зависимости ЭФ от энергии световой волны. В случае изолированного электронного перехода положения экстремумов МКД должны соответствовать прохождению ЭФ через ноль [2]. Из-за s-образной формы кривых ЭФ и их перекрывания в слу-

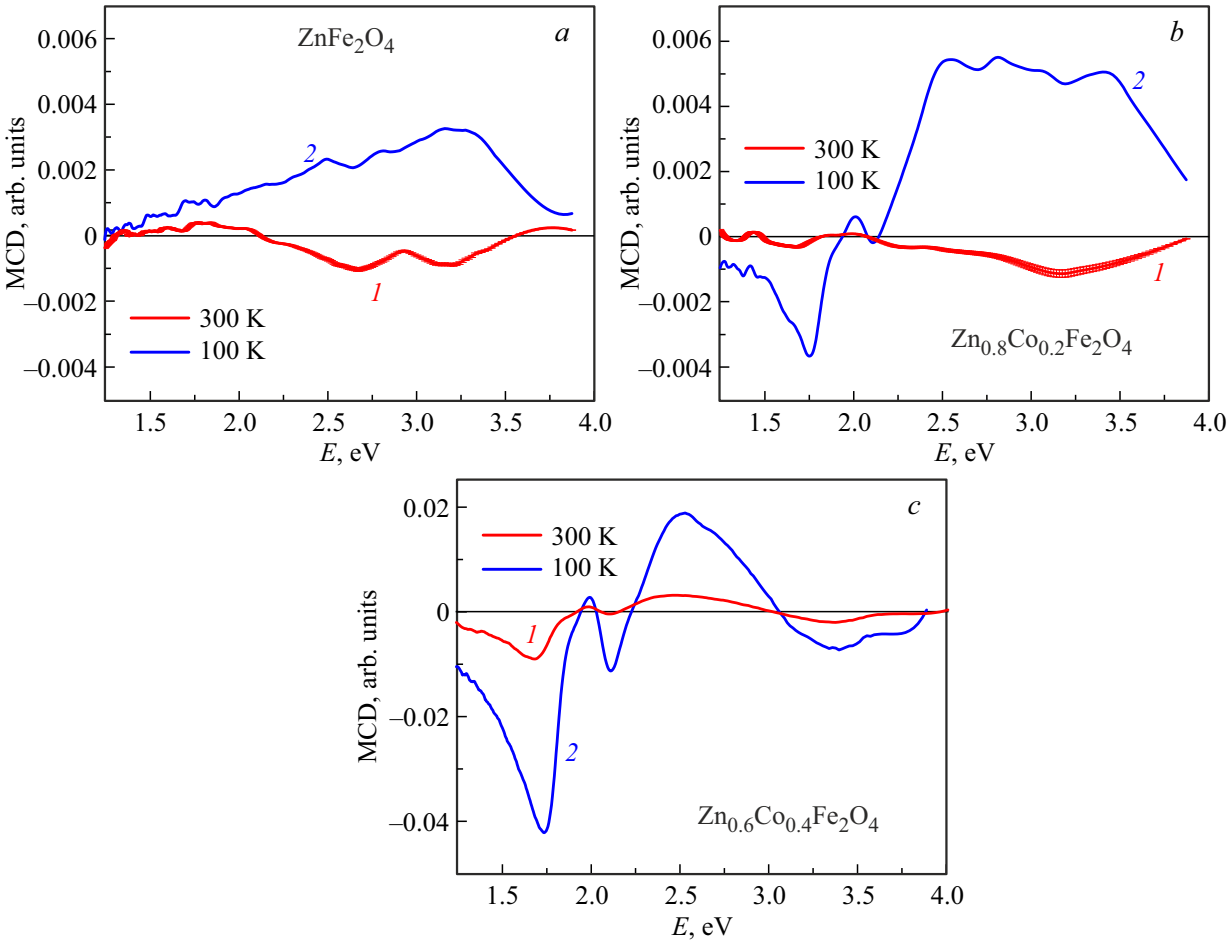

Рис. 3. МКД-спектры образцов $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ при 300 и 100 K.

чае электронных переходов, происходящих при близких энергиях световой волны, могут наблюдаться отклонения от этого правила. В частности, кривые дисперсии ЭФ в видимой области могут налагаться на „хвост“ дисперсионной кривой ЭФ интенсивного перехода в УФ, что аналогично сдвигу нулевой линии при измерении. Такая ситуация имеет место в нашем случае. При введении кобальта форма спектра изменяется (рис. 4, *b*), в принципе, похоже на изменения спектров $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$. При обеих использованных концентрациях Co наблюдаются положительный и отрицательный пики вблизи 2.5 и 3.4 eV соответственно. Интенсивность первого возрастает, а второго уменьшается при увеличении концентрации Co. Полностью аналогично НЧ $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$, появляется отрицательный пик при 1.75 eV с интенсивностью, возрастающей по мере увеличения концентрации Co. Кроме того, вблизи 2 eV формируется особенность, аналогичная особенности, наблюдаемой при этой же энергии в спектре цинкового феррита (рис. 3, *b* и *c*), но значительно менее интенсивная.

Можно сравнить спектры МКД, представленные кривыми *2* на рис. 3, *a* и 4, *a*, со спектрами ЭКЭ поликристаллического образца и монокристаллической пленки MgF_2O_4 и монокристалла LiF_2O_4 [15], которые во всех этих случаях совпадают (нам не удалось обнаружить в литературе данных по магнитооптике цинкового феррита). Они содержат четыре пика в области 2–4 eV: один очень слабый при 2.3 eV и три перекрывающихся пика при 2.6, 3.25 и 3.9 eV. Авторы работы [15] приписали их одноионному переходу $^6A_{1g}(^6S) \rightarrow {}^4E_g(^4G)$ и трем двух-экситонным переходам: $2[^6A_{1g}(^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}(^4G)]$, $[^6A_{1g}(^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}(^4G) + {}^6A_{1g}(^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}(^4G)]$ и $2[^6A_{1g}(^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}(^4G)]$ соответственно, где энергии переходов в состояния T_{1g} и T_{2g} составляли 1.3 и 1.95 eV соответственно.

Эти типы переходов могут вносить основной вклад в широкую структуру с положительным знаком в спектре МКД цинкового феррита с $x = 0.2$, появляющуюся при 100 K (рис. 3, *a*), и такой же широкий спектр в этой же области энергий, но отрицательного знака, в случае магниевого феррита при $x = 0$, хорошо наблюдаемый уже при 300 K. Положения особенностей на шкале энергий довольно близки для обоих случаев и для представленных в [15]: 2.5, 2.8, 3.08, 3.4 eV для Zn-феррита и 2.3, 2.7, 2.98, 3.37, 3.88 eV для Mg-феррита. Различие в величине эффектов в двух случаях согласует-

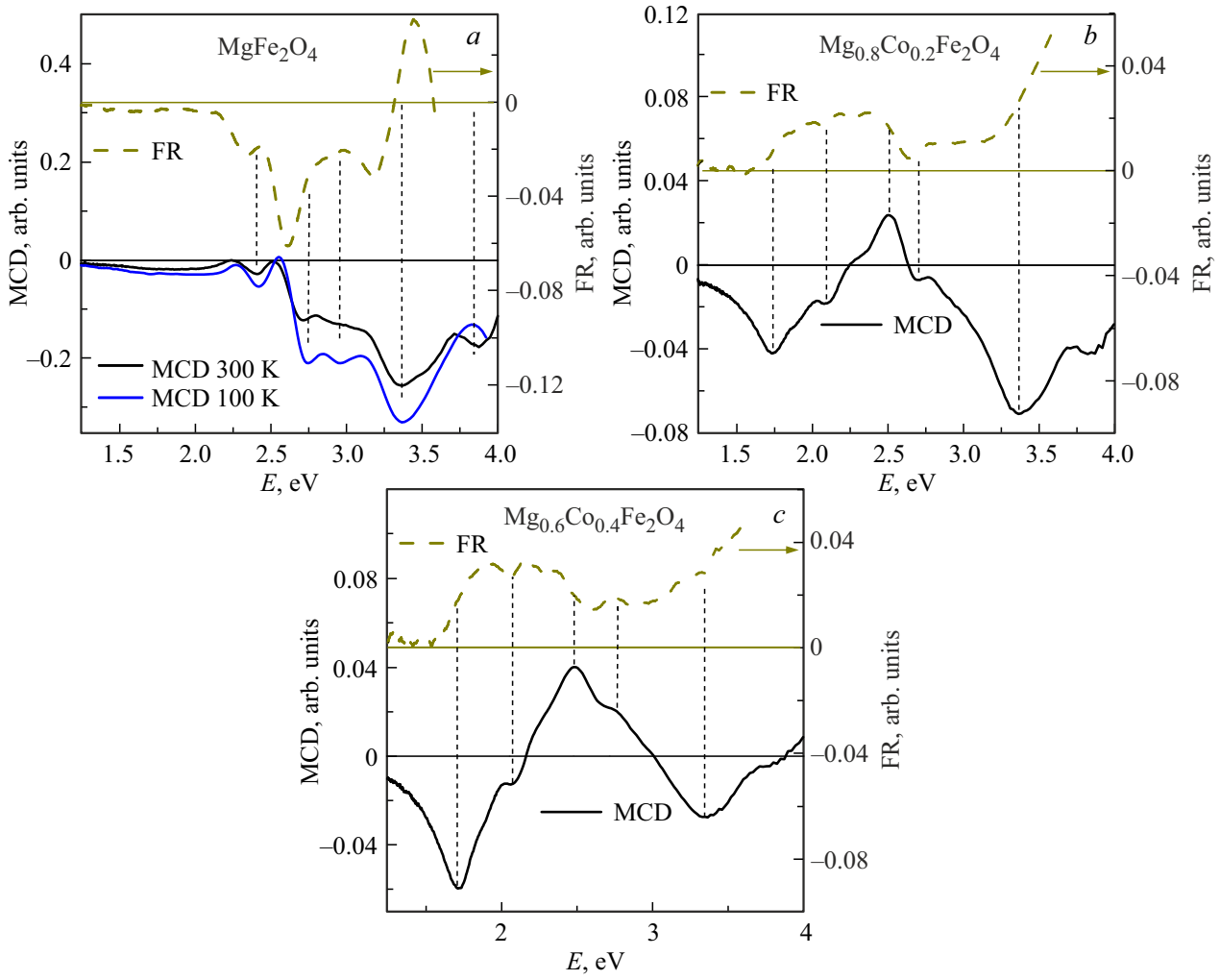

Рис. 4. Спектральные зависимости МКД и ЭФ при $T = 300$ K, $H = 3.5$ kOe образцов $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ для $x = 0, 0.2, 0.4$ — панели *a, b, c* соответственно. *a* — спектры МКД образца с $x = 0$ при 100 и 300 K.

ся с различием в величине и температурной зависимости намагниченности. Различие в знаке МКД можно связать, следуя ряду авторов (например, [34,35]), со скосом магнитных подрешеток в НЧ MgF_2O_4, обусловленным влиянием поверхностных слоев с оборванными связями. Такое предположение подкрепляется сходством спектра МКД (рис. 4, *a*) со спектром мнимой части недиагональной компоненты тензора g'' слабого ферромагнетика $FeBO_3$ [36], где наблюдались особенности при энергиях 2.8, 3.0 и 3.4 eV. Введение Co разрушает эту структуру, и вклад ионов Fe^{3+} в сигнал МКД быстро уменьшается.

В работах, посвященных изучению магнитооптических эффектов в феррите кобальта, особенности в спектрах ЭКЭ или ε''_{xy}, наблюдались вблизи энергий 1.8 и 2.2 eV и были идентифицированы как разрешенный по спину переход между уровнями, расщепленными в кристаллическом поле (CF) в тетраэдрически координированном ионе Co^{2+}: $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ и как интервалентный переход с переносом заряда $[Co^{2+}]t_{2g} \rightarrow [Fe^{3+}]t_{2g}$ соответственно [11,14,15,37]. Аналогичным образом, особенности в спектре МКД наночастиц феррита кобальта при энергиях 1.81 и 2.25 eV были идентифицированы в [38]. Однако в свете представленных здесь данных по эффекту Мёссбауэра первый из обсуждаемых пиков при 1.75 eV нельзя связывать с переходами в ионах Co^{2+}, локализованных в тетраэдрах, поскольку все ионы Co^{2+} занимают в нашем случае только октаэдрические позиции. Вообще говоря, идентификация CF электронных переходов в ионах Co^{2+} с электронной конфигурацией $3d^7$ встречает существенные трудности, так как они происходят при близких значениях энергии световой волны как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации [39]. Ценную информацию можно получить из сравнительного исследования оптических или магнитооптических спектров и спектра эффекта Мёссбауэра, что и реализовано в настоящем случае. Соответствующее сравнение позволяет однозначно связать пик МКД вблизи 1.75 eV с разрешенным по спину переходом $^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ в ионах Co^{2+} в октаэдрических позици-

ях. Полоса поглощения, обусловленная этим переходом, наблюдалась в работах, посвященных соединениям, в которые ион Co^{2+} входил только в октаэдрическую координацию (например, [40,41]). Такая интерпретация согласуется с тем фактом, что интенсивность сигнала МКД при этой энергии возрастает пропорционально концентрации кобальта в образце.

Положения пиков в спектрах ЭКЭ или МКД в пленках или наночастицах феррита кобальта при более высоких энергиях световой волны и их идентификация различаются у разных авторов. Звягин и соавторы [42] исследовали эффект Керра в полярной геометрии и определяли спектральные зависимости недиагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости. Они связали максимум в спектре ε'' при 2.64 eV с межподрешоточным переходом (ISCT) между ионами Fe^{3+}, занимающими тетра- и октаэдрические позиции $(Fe^{3+})t_2 \rightarrow [Fe^{3+}]t_{2g}$ и особенность при 3.41 eV с интервалентным переходом (IVCT) между двух- и трехвалентными ионами в одинаковых позициях $[Co^{2+}]t_{2g} \rightarrow [Fe^{3+}]e_g$. Фонтейн и соавторы [11] также соотнесли интенсивный положительный пик в спектре ε''_{xy} в CoF_2O_4, наблюдаемый ими при 2.6 eV, с ISCT-переходом $(Fe^{3+})t_2 \rightarrow [Fe^{3+}]t_{2g}$. Особенность около 3.55 eV была связана ими также с ISCT-переходом $[Fe^{3+}]e_g \rightarrow (Fe^{3+})t_2$. Такая интерпретация представляется реальной, но возникают некоторые вопросы. Действительно, особенность вблизи 2.6 eV видна в спектрах МКД всех представленных образцов (отличие знака МКД в случае магниевого феррита обсуждалось выше), т. е. она может быть обусловлена переносом заряда между Fe^{3+} ионами в различных позициях. Соотношение между концентрацией ионов Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях при введении кобальта изменяется крайне мало, особенно в случае Mg-феррита (около 2%), а интенсивность пика при 2.6 eV возрастает значительно. В то же время, интенсивность отрицательного пика около 3.5 eV уменьшается при возрастании концентрации Co, что противоречит обеим моделям [11,42]. Вероятно, в рассматриваемой области спектра реализуются и электронные переходы другой природы, и наблюдаемый спектр МКД обусловлен рядом перекрывающихся пиков, в том числе имеющих разные знаки. В [14,15] исследован ЭКЭ в поликристаллических образцах CoF_2O_4, представленный двумя широкими пиками положительного знака, центрированных при ~ 2.35 и 4.5 eV. Первый из этих пиков авторы [14] привязали к разрешенным по спину CF-переходам в ионах Co^{2+} в октаэдрах $^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}$, $|^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Учет этих переходов приведет к возрастанию сигнала МКД при увеличении концентрации кобальта, что и наблюдается в нашем случае (сравнить рис. 3, *b* и *c*, а также рис. 4, *b* и *c*). Однако переход $^4T_{1g}(^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}$ однозначно привязан к отрицательному пику при 1.75 eV. Второй максимум в спектре ЭКЭ, появляющийся при введении кобальта, может привести к уменьшению сигнала МКД при энергиях, больших 3.5 eV, показанному на рис. 3, *c* и 4, *c*. Учет этого перехода не дает возможности сделать выбор между механизмами МКД, предложенными в [11,42]. Таким образом, интерпретация МКД спектров ферритов весьма сложна. Более детальное исследование МКД в разбавленных ферритах кобальта в настоящее время продолжается.

4. Заключение

Наночастицы $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ и $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ с $x = 0, 0.2$ и 0.4 синтезированы автотермическим методом с использованием цитратного прекурсора. Согласно данным рентгеновской дифракции, наночастицы представляют собой кубические нанокристаллы со структурой шпинели пространственной группы *Fd-3m*. Несмотря на использование одинаковых технологических условий, распределение ионов Co^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+} и Mg^{2+} по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям в кристалле резко различно, что играет ключевую роль в формировании магнитных и магнитооптических свойств синтезированных наночастиц. В случае Zn-феррита ионы Zn^{2+} занимают в основном тетраэдрические позиции (при введении кобальта — только тетраэдрические), Fe^{3+} — преимущественно октаэдрические, а Co^{2+} распределен примерно поровну между обоими типами позиций. Совершенно другая картина наблюдается для $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$. Ионы Mg^{2+} в основном локализованы в октаэдрах, Co^{2+} — только в октаэдрах, а ионы Fe^{3+} распределены приблизительно поровну между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями. Таким образом, распределение магнитных ионов Co^{2+} и Fe^{3+} по кристаллографическим позициям в случае феррита магния соответствует их распределению в идеальной инвертированной феррошпинели.

Магнитные свойства образцов также резко различны. При $x = 0$ наночастицы $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ демонстрируют чисто парамагнитное поведение при комнатной температуре; при введении кобальта наблюдаются полевые зависимости намагниченности, характерные для магнитоупорядоченного состояния, при этом величины намагниченности значительны, а коэрцитивные силы малы. Все образцы $Mg_{1-x}Co_xFe_2O_4$ являются ферримагнитными с высокими значениями намагниченности насыщения и коэрцитивной силы.

Сигнал МКД в наночастицах ZnF_2O_4 при комнатной температуре находится на уровне шума, но при 100 K появляется зашумленный сигнал, что свидетельствует об образовании магнитоупорядоченной фазы в соответствии с магнитными данными и низкотемпературным мёссбауэровским спектром. Спектры МКД наночастиц сильно изменяются при введении кобальта и росте его концентрации. В случае феррита магния четкие спектры МКД и ЭФ наблюдаются при $x = 0$ при комнатной температуре, они отличаются от спектра МКД цинкового феррита. По мере увеличения концентрации кобальта

формы спектров МКД обеих систем становятся все более близкими друг к другу.

Особое внимание уделено пику МКД с центром при 1.75 eV. Длина волны, соответствующая центру тяжести этого пика, точно совпадает с длиной волны излучения (710 nm) некоторых лазеров, например, ALP-710 nm производства NKT Photonics (Дания), и светодиодов, производимых многими мировыми компаниями, например, BMI SURPLUS Inc. (США). Это обусловило интерес исследуемых наночастиц к использованию в фотонных устройствах. Проведенный анализ показал, что этот пик обусловлен разрешенным по спину электронным переходом в кристаллическом поле в октаэдрически координированных ионах Co^{2+}.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A.D. Buckingham, P.J. Stephens. Annu. Rev. Phys. Chem. **17**, 399 (1966).
[2] Н.В. Старостин, П.П. Феофилов. УФН **97**, 621 (1969).
[3] P.N. Schatz, A.J. McCaffery. Q. Rev. Chem. Soc. **23**, *4*, 552 (1969).
[4] Г.С. Кринчик, М.В. Четкин. УФН **98**, *1*, 3 (1969). [G.S. Krinchik, M.V. Chetkin. Sov. Phys. Uspekhi **12**, *3*, 307 (1969).]
[5] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov. Modern Magnetooptics and Magnetooptical Materials. Taylor & Francis Group, New York (1997). 404 p.
[6] T. Haider. Int. J. Electromag. Appl. **7**, *1*, 17 (2017).
[7] C. Rizal, H. Shimizu, J.R. Mejía-Salazar. Magnetochemistry **8**, *9*, 94 (2022).
[8] A.E. Rogachev, P.M. Vetoshko, N.A. Gusev, M.A. Kozhaev, A.R. Prokopov, V.V. Popov, D.V. Dodonov, A.G. Shumilov, A.N. Shaposhnikov, V.N. Berzhansky, A.K. Zvezdin, V.I. Belotelov. Appl. Phys. Lett. **109**, *16*, 162403 (2016).
[9] D. Vojna, O. Slezák, A. Lucianetti, T. Mocek. Appl. Sci. **9**, *15*, 3160 (2019).
[10] A. Abramovici, W.E. Althouse, R.W.P. Drever, Y. Gursel, S. Kawamura, F.J. Raab, D. Shoemaker, L. Sievers, R.E. Spero, K.S. Thorne, R.E. Vogt, R. Weiss, S.E. Whitcomb, M.E. Zucker. Sci. **256**, *5055*, 325 (1992).
[11] W.F.J. Fontijn, P.J. van der Zaag, R. Metselaar. J. Appl. Phys. **83**, *11*, 6765 (1998).
[12] W.F.J. Fontijn, P.J. van der Zaag, M.A.C. Devillers, V.A.M. Brabers, R. Metselaar. Phys. Rev. B **56**, *9*, 5432 (1997).
[13] W.F.J. Fontijn, P.J. van der Zaag, L.F. Feiner, R. Metselaar, M.A.C. Devillers. J. Appl. Phys. **85**, *8*, 5100 (1999).
[14] Г.С. Кринчик, К.М. Мукимов, Ш.М. Шарипов, А.П. Хребтов, Е.М. Сперанская. ЖЭТФ **76**, *6*, 2126 (1979). [G.S. Krinchik, K.M. Mukimov, Sh.M. Sharipov, A.P. Khrebtov, E.M. Speranskaya. JETP **49**, *6*, 1074 (1979).]
[15] Г.С. Кринчик, А.П. Хребтов, Е.М. Сперанская, А.А. Аскоченский, С.А. Беляев. ЖЭТФ **72**, *2*, 699 (1977). [G.S. Krinchik, A.P. Khrebtov, A.A. Askochenskii, E.M. Speranskaya, S.A. Belyaev. JETP **45**, *2*, 366 (1977).]
[16] L. Stichauer, G. Gavoille, Z. Simsa. J. Appl. Phys. **79**, *7*, 3645 (1996).
[17] K.J. Kim, H.S. Lee, M.H. Lee, S.H. Lee. J. Appl. Phys. **91**, *12*, 9974 (2002).
[18] F.J. Kahn, P.S. Pershan, J.P. Remeika. Phys. Rev. **186**, *3*, 891 (1969).
[19] G.B. Scott, D.E. Lacklison, H.I. Ralph, J.L. Page. Phys. Rev. B **12**, *7*, 2562 (1975).
[20] P.E. Petrov, P.O. Kapralov, G.A. Knyazev, A.N. Kuzmichev, P.M. Vetoshko, Yu.M. Bunkov, V.I. Belotelov. Opt. Express **30**, *2*, 1737 (2022).
[21] M. Levy, O.V. Borovkova, C. Sheidler, B. Blasiola, D. Karki, F. Jomard, M.A. Kozhaev, E. Popova, N. Keller, V.I. Belotelov. Optica **6**, *5*, 642 (2019).
[22] A. Thakur, I. Edelman, D. Petrov, S. Ovchinnikov, P. Thakur, S. Zharkov, Y. Knyazev, A. Sukhachev. J. Mater. Res. **39**, *21*, 3029 (2024).
[23] G. Márquez, V. Sagredo, R. Guillén-Guillén, G. Attolini, F. Bolzoni. Revista Mexicana de Física **66**, *3*, 251 (2020).
[24] T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonça, M.R. Nunes, F.M. Costa. Solid State Sci. **5**, *2*, 383 (2003).
[25] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
[26] R. Ivantsov, N. Evsevskaya, S. Saikova, E. Linok, G. Yurkin, I. Edelman. Mater. Sci. Eng. B **226**, 171 (2017).
[27] D. Chahar, S. Taneja, P. Thakur, A. Thakur. J. Alloys Compd **843**, 155681 (2020).
[28] О.С. Иванова, И.С. Эдельман, С.Г. Овчинников, А. Тхакур, П. Тхакур, А.Л. Сухачёв, Ю.В. Князев, Р.Д. Иванцов, М.С. Молокеев. Письма в ЖЭТФ **119**, *2*, 111 (2024). [O.S. Ivanova, I.S. Edelman, S.G. Ovchinnikov, A. Thakur, P. Thakur, A.L. Sukhachev, Y.V. Knyazev, R.D. Ivantsov, M.S. Molokeev. JETP Lett. **119**, *2*, 104 (2024).]
[29] S. Sarmah, K.P. Patra, P.K. Maji, S. Ravi, T. Bora. Ceram. Int. **49**, |it 1, 1444 (2023).
[30] M. Al-Maashani, A.M. Gismelseed, K.A.M. Khalaf, A.A. Yousif, A.D. Al-Rawas, H.M. Widatallah, M.E. Elzain. Hyperfine Interactions **239**, *1*, 15 (2018).
[31] H.B. Desai, A. Kumar, A.R. Tanna. Eur. Chem. Bull. **10**, *3*, 186 (2021).
[32] W.S. Mohamed, M. Alzaid, M.S.M. Abdelbaky, Z. Amghouz, S. García-Granda, A.M. Abu-Dief. Nanomater. **9**, *11*, 1602 (2019).
[33] S.S. Jadhav, S.E. Shirsath, B.G. Toksha, S.M. Patange, S.J. Shukla, K.M. Jadhav. Int. J. Modern Phys. B **23**, *30*, 5629 (2009).
[34] L.M. Corliss, J M. Hastings, F.G. Brockman. Phys. Rev. **90**, *6*, 1013 (1953).

[35] V. Šepelák, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F.J. Litterst, I. Bergmann, K.D. Becker. Chem. Mater. **18**, *13*, 3057 (2006).
[36] A.V. Malakhovsky, I.S. Edelman. Physica Status Solidi B **74**, *2*, K145 (1976).
[37] W.D. Martens, W.L. Peeters, H.M. Noort, M. Erman. J. Phys. Chem. Solids **46**, *4*, 411 (1985).
[38] B.S. Holinsworth, N.C. Harms, S. Fan, D. Mazumdar, A. Gupta, S.A. McGill, J.L. Musfeldt. APL Mater. **6**, *6*, 066110 (2018).
[39] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. Наука, М. (1976). 266 с.
[40] K. Ravindranadh, K.D.V. Prasad, M.C. Rao. AIMS Mater. Sci. **3**, *3*, 796 (2016).
[41] M.N. Taran, G.R. Rossman. Am. Mineral. **86**, *7*, 889 (2001).
[42] V. Zviagin, P. Richter, T. B"ontgen, M. Lorenz, M. Ziese, D.R.T. Zahn, G. Salvan, M. Grundmann, R. Schmidt-Grund. Physica Status Solidi B **253**, *3*, 429 (2016).

Редактор Е.В. Толстякова