

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ФЕРРИТА МАРГАНЦА В МАТРИЦЕ БОРАТНОГО СТЕКЛА. II. ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ЧАСТИЦ, КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ РАЗМЕРАМИ ЧАСТИЦ И СВОЙСТВАМИ СТЕКЛА¹

Р.Д.Иванцов, И.С.Эдельман, А.Д.Васильев, О.А.Баюков, А.Д.Балаев, О.С.Иванова, В.Г.Мягков, А.Э.Соколов, И.Г.Васильева, С.А.Степанов, Т.В.Зарубина, Э.Е.Корнилова*

Приведены результаты исследования боратных стекол, допированных оксидами железа и марганца. Уникальной особенностью этих стекол является возникновение в них физических свойств, характерных для магнитоупорядоченных соединений, при низких концентрациях допирующих элементов, что объяснялось формированием в матрице стекла магнитных наночастиц. Такое представление опиралось на результаты комплекса косвенных экспериментов, и только в ряде случаев было получено доказательство наличия частиц с помощью рентгеновской дифракции. В настоящей работе впервые наночастицы в стекольной матрице наблюдались с помощью электронной микроскопии. Показано, что частицы формируются и в образцах, для которых рентген не выявляет рефлексов, характерных для кристаллической фазы. Получена зависимость формы и размеров частиц от технологических условий. Выявлено неоднородное распределение частиц в объеме матрицы. Установлены корреляции между характеристиками наночастиц и их магнитными свойствами, а также свойствами стекла как целого.

Исследование физических свойств материалов, содержащих магнитные наночастицы, является одним из наиболее быстро развивающихся направлений современной физики магнитных явлений. Стекольные матрицы чрезвычайно удобны для исследования свойств наночастиц, так как позволяют сочетать самые различные материалы. В нашей предыдущей работе [1] были исследованы магнитные и магнитооптические свойства системы калиево-алюмо-боратных стекол основного состава ($22,5K_2O - 22,5Al_2O_3 - 55B_2O_3$), содержащих примеси оксидов железа и марганца в невысоких концентрациях (не выше 1,5 % массовых каждый), в зависимости от режима дополнительной термической обработки. Было показано, что полевые зависимости намагниченности (M) и магнитооптического эффекта Фарадея (Θ_F) для всех образцов были характерны для магнитоупорядоченных материалов. Величина M и Θ_F изменялась весьма существенно при изменении условий термообработки для одной и той же концентрации оксидов парамагнитных металлов. Однако, она во всех случаях превышала при комнатной температуре значения подобных величин для невзаимодействующих парамагнитных ионов в немагнитной матрице, а полевые зависимости M и Θ_F были нелинейными. Такое поведение стекол было объяснено формированием в процессе дополнительных термообработок наночастиц феррита, близкого по составу к марганцевому ферриту. В ряде случаев данные рентгеновской дифракции свидетельствовали о присутствии в стекле кристаллических частиц марганцевого феррита. В тех случаях, когда спектры рентгеновской дифракции не содержали рефлексов кристаллической фазы, делалось предположение, что частицы существуют, но они либо аморфны, либо слишком малы. Ключевым экспериментом может быть непосредственное наблюдение частиц, позволяющее судить об их форме, размерах и распределении в объеме матрицы. Настоящая работа посвящена электронно-микроскопическому (Θ_M) наблюдению частиц в стеклах ($22,5K_2O - 22,5Al_2O_3 - 55B_2O_3$), содержащих в качестве примесей оксиды железа и марганца в концентрациях 1,5; 3,0 и от 1,0 до 2,5 масс. % сверх 100 масс. % основы, соответственно, сопоставлению результатов Θ_M наблюдения с данными косвенных экспериментов и установлению корреляций между магнитными свойствами стекол и параметрами наночастиц.

Образцы и методика измерений

Стекла изготавливались по технологии, подробно описанной в [1]. В качестве исходных материалов использовались KNO_3 , Al_2O_3 и H_3BO_3 в соотношении концентраций, обеспечивающем формулу

¹ При поддержке программ СО РАН "Интеграция" № 88, Президиума РАН, раздел № 9, Красноярского Краевого Фонда Науки, грант № 13G099.

* ©Р.Д.Иванцов, И.С.Эдельман, А.Д.Васильев, О.А.Баюков, А.Д.Балаев, О.С.Иванова, В.Г.Мягков, А.Э.Соколов, Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН; И.Г.Васильева, Институт неорганической химии СО РАН; С.А.Степанов, Т.В.Зарубина, Э.Е.Корнилова, Государственный научный центр ГОИ им. С.И. Вавилова, 2004.

основного стекла ($22,5K_2O - 22,5Al_2O_3 - 55B_2O_3$). В шихту также вводились Fe_2O_3 в концентрациях 1,5 и 3,0 масс.% и MnO в концентрациях от 1,5 до 2,5 масс.% сверх 100 масс.% основы. Стекла варились в окислительных условиях при температуре 1100 – 1300⁰C и выработывались на стальные листы в пластины толщиной 1,0 см. Естественное охлаждение в атмосфере производилось до 380⁰C, дальнейшее охлаждение происходило в режиме отжига. После отжига производились дополнительные термообработки при различных температурах от 520⁰C до 600⁰C в течение 3-10 ч, как в одностадийном, так и в двухстадийном режимах. Температуры и суммарная продолжительность термообработки приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Температуры термообработки образцов, массовая концентрация оксида марганца в исходной шихте при синтезе (массовая концентрация оксида железа во всех образцах 1,5 %), отношение мольных концентраций железа n_{Fe} и марганца n_{Mn} в исходной шихте, по данным ДР и ТЕМ (там, где измерено), диаметр частиц, D определенный из рентгеновских спектров. Прочерк в последнем столбце означает отсутствие кристаллических рефлексов в спектре

№ образца	$t_{обработки}$ ⁰ C	Концентрация MnO, масс. %	n_{Fe}/n_{Mn} по шихте	n_{Fe}/n_{Mn} по данным ДР	n_{Fe}/n_{Mn} по данным ТЕМ	D, Å
193-9	600	1,0	1,33	-	-	-
193-11	520			-	-	-
193-13	560			-	-	-
193-15	500+560			-	-	-
193-17	460+600			1,85	1,85	-
193-19	500+600			-	-	-
193-21	560 (6 ч)			-	-	-
194-10	600	1,5	0,88	1,16	1,66	250
194-12	520			-	-	-
194-14	560			-	1,85	250
194-16	500+560			-	-	115
194-18	460+600			-	-	110
194-20	500+600			-	-	100
194-22	520 (6 ч)			-	-	90

Спектры рентгеновской дифракции записаны на дифрактометре D8ADVANCE (Bruker) в области углов $2\Theta = 5 - 60^0$ для излучения $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Химический фазовый состав исследовался с помощью метода дифференциального растворения (ДР), описанного, например, в [2] и успешно использованного рядом авторов для точного фазового анализа различных веществ [3]. Прибор ДР специально калибровали, чтобы отличать появляющуюся неоднородность стекол от погрешности аналитического определения. При растворении снимаемый слой по толщине образца составлял приблизительно 100 Å. Электронно-микроскопические снимки (ТЕМ) получали на приборе JEM-2010 с разрешением 0,14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Для идентификации фаз использовали электронную микродифракцию с локальностью до 100 нм. Анализ элементного состава образцов проводили с использованием спектрометра EDAX с дисперсией характеристического рентгеновского излучения по энергиям (используемая локальность 10-25 нм). Для исследования ТЕМ суспензии образцов в этаноле наносились на перфорированные углеродные подложки, закрепленные на стандартных медных сетках, и помещались в камеру электронного микроскопа. Спектры эффекта Мессбауэра были получены при комнатной температуре с источником гамма-радиации ^{57}Co в Cr в режиме постоянных ускорений. Спектрометр был отградуирован по стандарту $\alpha - Fe_2O_3$. Вращение Фарадея измерялось с использованием модуляции светового луча по плоскости поляризации, что обеспечивало точность измерения угла поворота $\pm 0,2$ мин. Спектральный интервал - от края поглощения каждого образца до 1200 нм. Внешнее магнитное поле было направлено вдоль светового луча, нормально поверхности образца, оно изменялось от +5 до -5 кЭ. Точность измерения поля составляла ± 20 Э. Температурный интервал — от 300 до 80 К. Намагниченность образцов измерялась на вибрационном и крутильном магнетометрах во внешнем поле до 16 кЭ с точностью ± 20 Э.

Результаты

Спектры рентгеновской дифракции для образцов стекол, представленных в табл. 1, подробно обсуждены в [1]. Обнаруженные при этом закономерности проявились и при исследовании образцов, представленных в табл. 2. Агрегатное состояние парамагнитных ионов - изолированных ионов или наночастиц, обнаруживаемых на спектре рентгеновской дифракции, определяется режимом

Таблица 2. Температуры термообработки образцов, массовая концентрация оксида марганца в исходной шихте при синтезе (концентрация оксида железа -3,0 масс.%), средний размер частиц по данным рентгеновской дифракции D, отношение мольных концентраций железа n_{Fe} и марганца n_{Mn} по исходной шихте и по данным ДР (там, где измерено) и величина ЭФ в поле для длины волны 925 нм. Прочерк в столбце среднего размера частиц означает отсутствие кристаллических рефлексов в спектре

№ образца	MnO, масс. %	Температура отжига, °C	D, Å	n_{Fe}/n_{Mn} по шихте	n_{Fe}/n_{Mn} по данным ДР	α_{max} , град/см
277-2	2,5	560	160	1,06		15,63
278-2	2,0	560	165	1,33	1,59	17,64
279-2	1,5	560	217	1,77		6,99
280-2	1,0	560	-	2,65		1,31
281-2	0,5	560	-	5,3		1,12
282-2	0	560	-	-		7,65
277-3	2,5	600	-	1,06	1,22	3,39
278-3	2,0	600	-	1,33		6,44
279-3	1,5	600	-	1,77		0,78
280-3	1,0	600	-	2,65		10,06
277-6	2,5	560+600	219	1,06	1,25	18,55
278-6	2,0	560+600	308	1,33	1,61	19,30
279-6	1,5	560+600	315	1,77		7,82

дополнительной термообработки и абсолютными и относительными концентрациями парамагнитных оксидов. Этими же факторами определяются средние размеры кристаллитов (табл. 1 и 2), получаемые с помощью ширины максимумов на рентгеновских спектрах, как это описано в [1]. По данным таблиц видно, что регистрируемые рентгеном частицы наблюдаются при концентрации оксида марганца, не меньшей, чем 1,5 масс.% для обеих использованных концентраций оксида железа. Частицы максимального размера для концентрации оксида железа 3,0 масс. % соответствуют отношению молярных концентраций железа и марганца, близкому к соотношению этих элементов в стехиометрическом кристалле $MnFe_2O_4$ (образец 279-6 в табл. 2). Оптимальной термообработкой с точки зрения размеров частиц оказалась двухступенчатая при температурах $560^{\circ}C+600^{\circ}C$.

Отсутствие рефлексов в спектрах рентгеновской дифракции не означает отсутствие частиц вообще. Нельзя исключить формирование аморфных частиц, а также кристаллитов со столь малыми размерами, которые не детектируются с помощью рентгеновской дифракции.

Электронно-микроскопические исследования подтвердили справедливость этого предположения: наночастицы наблюдаются и в тех образцах, в которых рентгеном они не обнаруживаются. Размеры и форма частиц, а также их распределение в объеме матрицы различны для разных технологических условий. На рис.1 приведены некоторые примеры. Для образца № 278-6 (рис. 1а) на электронно-микроскопическом изображении отчетливо видны хорошо ограненные кристаллические включения, которые имеют бимодальное распределение. Наиболее дисперсные частицы имеют размеры около 50 Å, крупные кристаллиты имеют характерные размеры 300 Å. В некоторых случаях их размеры достигают 700 Å. В то же время наблюдается большое количество слабоконтрастных микрочастиц, склонных к сегрегации с образованием неупорядоченных агрегатов. Электронная дифракция, сделанная непосредственно от частицы, которая отмечена стрелкой "А" (рис. 1б), дает рефлексы, характерные для монокристалла $MnFe_2O_4$ [4]. Другая картина наблюдается для образца № 193-17 (рис. 1г), в спектре рентгеновской дифракции которого отсутствовали рефлексы кристаллической фазы. В этом случае наблюдается образование частиц с характерными размерами 50 Å. Частицы в основном не имеют четкой огранки, хотя налицо незначительное количество мелких довольно хорошо ограненных включений. Распределение частиц в матрице крайне неоднородно. Возникающие при этом неупорядоченные агрегаты достигают размеров 500 Å. На рис. 1в приведено электронно-микроскопическое изображение образца № 194-14, для которого характерно практически однородное распределение частиц в объеме матрицы. Кристаллиты, размещенные в объеме стекла, монодисперсны и имеют размеры 40-50 нм, форма кристаллитов близка к кубической, однако на их гранях часто имеются шероховатости и ступени, над поверхностью кристаллитов всегда имеется слой стекла.

Спектры EDAX, снятые с различных участков фрагмента стекла № 194-14, позволили получить соотношения элементов на этих участках, представленные в табл. 3. Элементное соотношение Mn/Fe, определенное для одиночного кристаллического включения в стекле, достаточно хорошо соответствует составу $MnFe_2O_4$. Спектр, полученный от участка стекла, свободного (по данным ТЕМ) от частиц кристаллических включений, тем не менее, указывает на следовое присутствие здесь Fe и Mn, что может свидетельствовать о том, что эти металлы могут содержаться в атомарно-

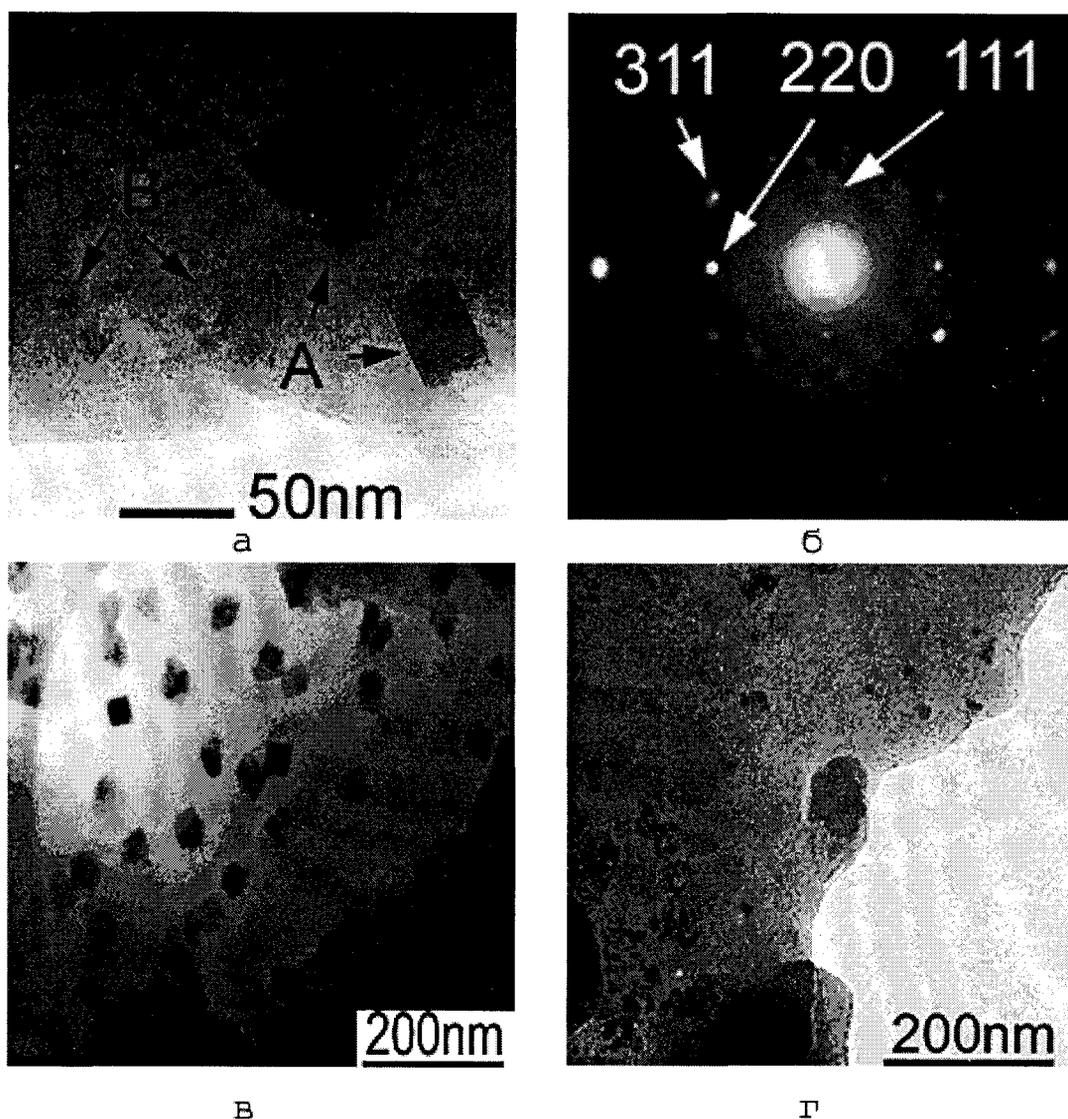


Рис. 1. а,в,г - электронные микрофотографии образцов 278-6, 194-14, 193-17, соответственно; б - электронная микро-дифракция от крупного кристаллита (обозначен стрелкой А на рис. 1а)

дисперсном (ионном) виде в объеме стекла. Спектр EDAX от наиболее крупной частицы, наблюдаемой для образца № 278-6 (электронно-микроскопическое изображение на рис. 1а), показывает наличие в ней элементов Fe и Mn в концентрациях, намного превышающих содержание этих элементов в шихте (табл. 4), а их отношение $n_{Fe}/n_{Mn} = 1,85$ близко к n_{Fe}/n_{Mn} в стехиометрическом соединении $MnFe_2O_4$. На спектре EDAX для участка этого же стекла, не содержащего крупных кристаллитов, присутствуют лишь максимумы от Fe, а следов Mn практически нет. Это указывает на то, что состав высокодисперсных частиц отличается от состава крупных кристаллитов в сторону обогащения железом. Спектр EDAX, сделанный от агрегата мелких частиц, показывает, что в них $n_{Fe}/n_{Mn} = 1,66$ (табл. 4), а это несколько меньше по сравнению с предыдущим случаем, но все же превышает это отношение в шихте. Таким образом, объединяя данные рентгеновской дифракции, ДР и просвечивающей электронной микроскопии, можно констатировать, что даже в случаях, когда образцы стекол являются аморфными по результатам рентгеновской дифракции, в них образуются наночастицы.

Форма и размеры частиц, а также их распределение в объеме матрицы зависят от абсолютного и относительного содержания парамагнитных компонент и от температуры термообработки стекол. Ферритовая фаза может соседствовать с фазами свободных оксидов марганца и (или) железа. Наиболее однородное распределение частиц по размерам и в объеме матрицы наблюдается при концентрации оксидов марганца и железа в шихте по 1,5 масс. %. Наибольшие размеры частиц

Таблица 3. Элементный состав (в атомных процентах) различных участков стекла (образец 194-14)

Широкая область ~ 1 мкм, с Fe – Mn кристаллитами		Одиночный Fe – Mn кристаллит, размещенный в объеме стекла		Участок стекла, не содержащий Fe – Mn частиц	
Элемент	Атомные %	Элемент	Атомные %	Элемент	Атомные %
Al	50,5	Al	53,9	Al	56,5
Si	0,8	Si	2,9	Si	1,2
P	0,1	P	0,8	P	0,0
K	44,2	K	30,5	K	40,5
Mn	1,6	Mn	4,2	Mn	0,9
Fe	2,7	Fe	7,8	Fe	0,9

наблюдаются в образцах, подвергнутых термообработке при 560°C в одностадийном процессе или $560^{\circ}\text{C} + 600^{\circ}\text{C}$ в двухстадийном процессе.

Таблица 4. Концентрации марганца и железа в областях наночастиц образцов 193-17 и 278-6

Образец 278-6		Образец 193-17	
Элемент	Атомные %	Элемент	Атомные %
Mn	8,0	Mn	1,5
Fe	14,9	Fe	2,5

Стекла, как матрица, по своему составу пространственно неоднородны. Разумно предположить, что в стекле в процессе дополнительной термообработки фазовое расслоение усиливается. При этом образуются фазы с более однородным пространственным распределением ионов бора, алюминия и калия и типов ориентации кластеров $Me - O (Me = Al^{3+}, B^{3+}, K^{+})$ относительно друг друга. Вследствие этого процесса на фазовых границах появляется свободный объем, и примесные ионы Fe и Mn смещаются в области свободного объема. Таким образом, в стекле возникают области со значительно более высокой концентрацией магнитных ионов по сравнению со средней их концентрацией в шихте, как это видно из сравнения данных EDAX и состава исходной шихты. Увеличение температуры или продолжительности термообработки способствует процессу фазового расслоения стекла и формирования наночастиц. При температуре термообработки, превышающей 600°C , стекло начинает кристаллизоваться по основным компонентам. Необходимо отметить, что некоторые стекла разделяются на такие области при температурах более низких, чем 600°C .

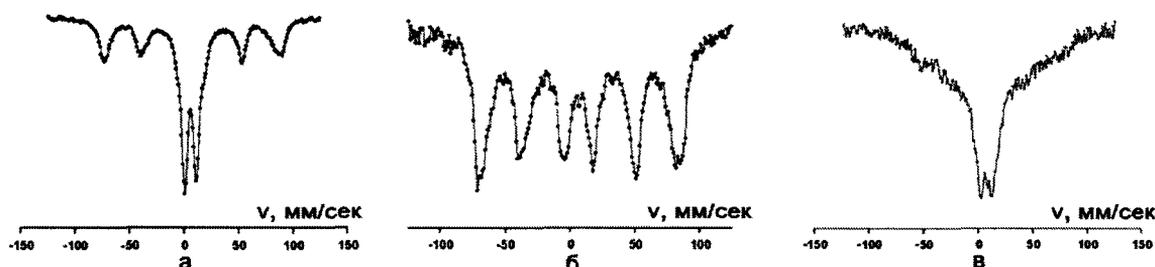


Рис. 2. Эффект Мессбауэра при комнатной температуре для образцов: а - № 278-6, б - № 194-14, в - № 193-17

Магнитные свойства исследованных стекол коррелируют с размерами и формой частиц, как это будет видно из сравнения некоторых характеристик образцов, электронно-микроскопические фотографии которых представлены на рис. 1. На рис. 2 приведены спектры эффекта Мессбауэра. Для образца 194-14 (рис. 2б) наблюдается хорошо разрешенный секстет, характерный для трехвалентных ионов железа, занимающих октаэдрические и тетраэдрические позиции. Анализ спектра показал, что величина отношения сверхтонких полей на ядре в этих двух позициях несколько отличается от соответствующего соотношения для марганцевого феррита. Для образца 193-17 (рис. 2в) наблюдается дублет, соответствующий суперпарамагнитному состоянию.

Неожиданным оказался спектр образца 278-6 (рис. 2а). На первый взгляд, он противоречит электронно-микроскопическому изображению этого образца: большой парциальный вклад суперпарамагнитной фазы и наличие двухвалентного железа, который обычно присутствует в магнетите Fe_3O_4 , не согласуются с крупными кристаллитами феррита марганца, представленными на рис. 1а.

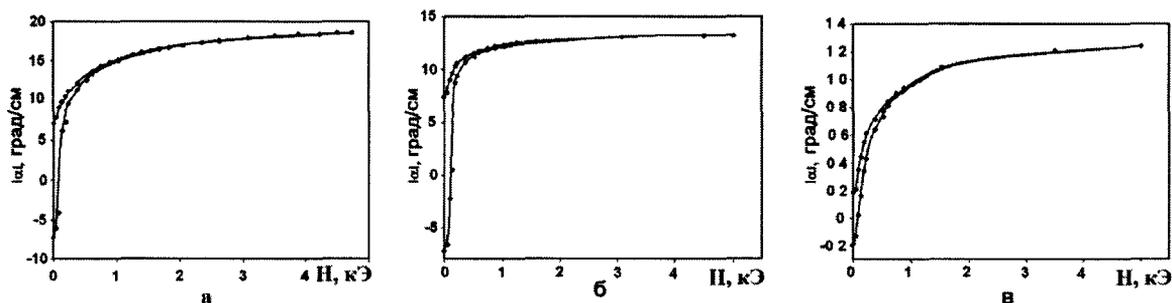


Рис 3 Полевые зависимости ЭФ для $\lambda=925$ нм для образцов а - № 278-6, б - № 194-14, в - № 193-17

Большой суперпарамагнитный вклад связан с большим количеством мелких частиц. Это утверждение согласуется с формой кривой намагничивания образца 278-6 (рис. 3а), которая существенно отличается от прямоугольной петли гистерезиса, наблюдаемой для образца 194-14 (рис. 3б). На рис.3в показана полевая зависимость ЭФ для образца 193-17. Несмотря на форму кривой, близкую к форме кривой Ланжевена, на ней наблюдается гистерезис, свидетельствующий о том, что и в этом образце часть наночастиц находится в заблокированном состоянии уже при комнатной температуре. В спектре эффекта Мессбауэра вклад заблокированных частиц не проявляется, видимо, потому, что в таких частицах ионы железа занимают целый ряд позиций, что приводит к размыванию линий в спектре. В табл.5 представлены некоторые характеристики обсуждаемых образцов. Прежде всего бросается в глаза отсутствие пропорциональности между величиной ЭФ и концентрацией железа и марганца не только в исходной шихте, но и в областях наночастиц (см. табл. 3 и 4). Другим необычным свойством стекольных образцов является возрастание ЭФ при их охлаждении, существенно превышающее возрастание намагниченности марганцевого феррита при его охлаждении в соответствующем интервале температур. В обозначениях, использованных в табл. 5, возрастание намагниченности марганцевого феррита составляет 36 %. Отметим корреляцию между величинами температурного коэффициента и магнитной восприимчивости в высоких внешних полях. Таким образом, очевидно значительное влияние размеров и структуры наночастиц на их магнитные свойства.

Таблица 5 Некоторые характеристики образцов температура дополнительной термообработки, состав парамагнитных оксидов по синтезу, размер частиц, остаточный ЭФ (α_0) при 273 и 105 К, ЭФ в максимальном использованном поле 3,5 кЭ (α_{max}) при 273 и 105 К, температурный коэффициент возрастания (C_t) при уменьшении температуры от 273 до 105 К, определенный как $\{(\alpha_{105} - \alpha_{273})/\alpha_{273}\} \cdot 100\%$, и намагниченность образца (всего стекла) в поле 3,5 кЭ

№ образца	$t_{отж}, ^\circ C$	Состав стекло	D, Å	$\alpha_0,$ град/см 273	$\alpha_0,$ град/см 105	$\alpha_{max},$ град/см 273	$\alpha_{max},$ град/см 105	$C_t,$ %	M, Гс см ³
193-17	460+ 600	1,0MnO + 1,5Fe ₂ O ₃	-	0,5	2,0	3,6	7,1	98,3	0,16
194-14	560	1,5MnO + 1,5Fe ₂ O ₃	250	10,3	15,3	21,8	35,3	62,3	0,83
278-15	560+ 600	2,0MnO + 3,0Fe ₂ O ₃	310	6,9	11,3*	21,7	35,6*	64,0	1,06

*Измерения при 85 К

Одной из возможных причин, объясняющих влияние размеров частиц на их магнитные свойства, является отклонение распределения спинов в поверхностном слое частиц от однородного. Такой механизм рассматривался в ряде работ (например, [5]). При уменьшении размеров частиц все большую роль начинают играть поверхностные спины, а ядро частицы остается однородно намагниченным. В поверхностном слое уменьшается координационное число парамагнитных ионов и исчезают обменные связи с некоторыми соседями. С другой стороны, на поверхности изменяется также анизотропия. В поверхностном слое имеет место одноосная анизотропия, в отличие от кубической анизотропии в ядре частицы [5]. Конкуренция энергии обмена и анизотропии приводит к тому, что состояние спинов на поверхности частицы аналогично состоянию спинового стекла. В поверхностном слое возникает множество спиновых конфигураций, каждая со своим энергетическим барьером. Поэтому при наложении внешнего поля магнитное насыщение не достигается вплоть до очень высоких значений поля. Аналогичная ситуация наблюдается и при охлаждении образцов. Если это действительно так, то между восприимчивостью в высоких полях и температурным коэффициентом должна существовать корреляция, что и наблюдается в нашем случае.

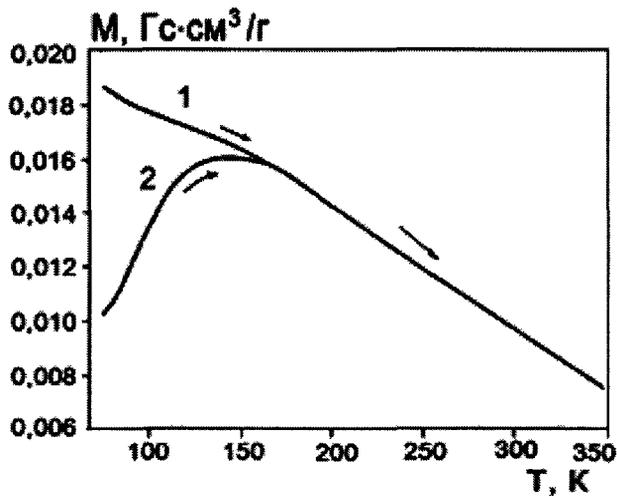


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности для образца, содержащего 0,5 масс. % MnO (рентгеноаморфного, аналогично образцу № 193-17), в поле 0,5 кЭ. Кривая 1 - охлаждение в поле, 2 - охлаждение без поля

При понижении температуры должно наступить замораживание спинового стекла. При этом должен измениться и вид температурных и полевых зависимостей намагниченности: на полевых зависимостях должен появиться гистерезис и может измениться величина восприимчивости в высоких полях, а на температурных зависимостях должно появиться различие между кривыми, полученными при охлаждении в поле и без поля. Температурные зависимости намагниченности при охлаждении в магнитном поле и без поля показаны на рис. 4 для стекла, содержащего 1,5 масс. % Fe_2O_4 и 0,5 масс. % MnO . Они подобны аналогичным зависимостям намагниченности от температуры, представленным в [6]. С помощью кривых, приведенных на этом рисунке, можно оценить температуру замораживания спинового стекла. Она приблизительно равна 160 К. Поскольку глубина поверхностного слоя, в котором распределение спинов отличается от их однородного распределения в ядре частицы, приблизительно одинакова для всех образцов, влияние этого слоя должно быть обратно пропорционально размерам частиц. Такая закономерность имеет место в рассматриваемых образцах.

Список литературы

- [1] ЭДЕЛЬМАН И.С. *Магнитные и магнитооптические свойства наноразмерных частиц феррита марганца в матрице боратного стекла* / И.С.Эдельман, Р.Д.Иванцов, А.Д.Васильев // Вестник КГУ. Серия физ.-мат. науки. – 2003. – № 3. – С. 61-69.
- [2] МАЛАКHOV V.V. *Stoichiography as applied to studying composition and real structure of catalysts* / V.V.Malakhov // J. Molecular Catalysis A-Chemical. – 2000. – V. 158. – P. 143-148.
- [3] VASILYEVA I.G. *Phase composition of mixed ZnS-EuS thin films grown by metal organic chemical vapor deposition* / I.G.Vasilyeva, E.N.Ivanova, A.A.Vlasov // Materials Research Bulletin. – 2003. V. 38. – P. 409-420.
- [4] *База данных PDF-2, JCPDS*. – 1997. – №. 10-0319.
- [5] KODAMA R.H. *Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles* / R.H.Kodama, A.E.Berkovitz // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59 – P. 6321-6336.
- [6] ZHANG X.X. *Magnetic properties, relaxation, and quantum tunneling in $CoFe_2O_4$ nanoparticles embedded in potassium silicate* / X.X.Zhang, J.M.Hernandez, J.Tejada // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. 4101-4106.

**MAGNETIC AND MAGNETO-OPTICAL PROPERTIES OF NANOSCALE
MANGANESE FERRITE PARTICLES IN BORATE GLASS MATRIX. II. DIRECT
OBSERVATION OF THE PARTICLES, CORRELATION BETWEEN THE PARTICLE
SIZE AND THE GLASS PROPERTIES**

**R.D.Ivantsov, I.S.Edelman, A.D. Vasilyev, O.A.Bayukov, A.D.Balaev,
O.S.Ivanova, V.G.Mjagkov, A.E.Sokolov, I.G.Vasilyeva, S.A.Stepanov,
T.V.Zarubina, E.E.Kornilova**

Results of the investigation of borate glasses doped with the iron and manganese oxides are presented. The unique peculiarity of these glasses is the occurrence of the magnetic properties being characteristic for the magnetically ordered media in spite of low concentration of the doping elements. Such a behavior was explained by the formation of magnetic nano-particles in the glass matrix. This idea was supported by the results of the indirect experiments. The particle existence was proved with X-ray diffraction only in several cases. Here the particles are observed directly with the help of the transmitted electron microscopy for the first time. The particles are shown to exist even in the cases when there are no reflexes in the X-ray diffraction spectra. The dependence of particle size and shape on the technological conditions is obtained. The correlation is established between particles characteristics and the glass magnetic properties.