

12.05

## Исследование феррит-граната $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$ ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0$ ) для различных применений

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, J. Xu<sup>2</sup>, H. Shen<sup>2,3</sup>, В.Г. Семенов<sup>4</sup>, Л.С. Камзина<sup>1</sup>, А.В. Копылов<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт Петербург, Россия

<sup>2</sup> Institute of Crystal Growth, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology,  
Shanghai, China

<sup>3</sup> State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University,  
Ji'nan, China

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт Петербург, Россия

<sup>5</sup> АО „Ритверц“,  
Санкт Петербург, Россия

E-mail: Askam@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 22 октября 2025 г.

В окончательной редакции 22 октября 2025 г.

Принята к публикации 29 октября 2025 г.

Исследована серия монокристаллов твердого раствора  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0$ ) синтезированных методом Бриджмена. Для изучения свойств синтезированных кристаллов использовался рентгеновский дифрактометр. Магнитные свойства кристаллов измерялись с помощью вибрационного магнитометра. Мёссбауэровские исследования проведены с использованием частиц, полученных размолом синтезированных монокристаллов. Фазовое состояние, влияние Dy на свойства кристаллов и распределение ионов железа по подрешеткам изучалось с помощью измерений эффекта Мёссбауэра. Полученные результаты важны для управления свойствами редкоземельных феррит-гранатов для применения в оптических переключателях, невязимосвязанных устройствах, а также для биомедицинских применений.

**Ключевые слова:** магнитные частицы, свойства поверхности, мёссбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62146.289-25

### 1. Введение

Редкоземельные феррит-гранаты  $R_3Fe_5O_{12}$  (RIG), где  $R$  — редкоземельный элемент, обладают широким кругом магнитных, электрических, оптических, электромагнитных и магнитооптических свойств. Все это делает их перспективными для использования в магнитооптических устройствах, оптоволоконной связи, высокоомощных лазеров, спинтронике, микроволновой технике, циркуляторах, фазовращателях, в беспроводной связи 5G [1–5]. Частицы RIG перспективны для биомедицинских применений, в частности, магниторезонансной визуализации, магнитной гипертермии [6,7]. Такие разнообразные применения требуют разработки технологий получения заданных характеристик и исследований свойств — как полученных частиц RIG, так и с замещением различными металлами [1,2,6–21]. Было показано, что частицы  $Y_3Fe_5O_{12}$  обладают высокой способностью к генерации тепла во внешнем переменном магнитном поле [16], что требуется при магнитной гипертермической терапии. Частицы иттриевого феррит-граната, допированные ионами Sc, прекращают нагреваться внешним переменным магнитным полем при достижении  $\sim 45^\circ\text{C}$ , что важно для магнитной гипертермии, потому что при

более высоких температурах погибают здоровые клетки организма [19].

Магнитные свойства RIG формируются за счет суперобменных взаимодействий катионов неэквивалентных тетраэдрических и октаэдрических позиций через ионы кислорода. Поэтому магнитными характеристиками RIG можно управлять изменением распределения катионов по неэквивалентным позициям, используя различные технологии синтеза [7,20], а также допированием RIG различными ионами [1,7,9,10,20,21].

Для исследований феррит-гранатов используются разнообразные методики. Среди них информативными являются мёссбауэровская и рамановская спектроскопии, как высокочувствительные к локальному окружению атомов и позволяющие извлекать детальную информацию о сложных структурах и обменных взаимодействиях, какими обладают железосодержащие материалы [6–16]. Высокая чувствительность эффекта Мёссбауэра к ядерным сверхтонким взаимодействиям позволяет устанавливать параметры ионов железа в неэквивалентных позициях ионов железа в кристаллической решетке, что недоступно другим известным методикам [22–25].

Ферромагнитные гранаты имеют кубическую структуру (пространственная группа  $Ia\bar{3}d$ ); каждая ячейка содержит восемь молекул  $R_3^{+3}Fe_5^{3+}O_{12}$ , а распределение

ионов можно представить, записав формулу граната как  $\{R_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$ ; в которой скобки {}, [] и () относятся к ионам в 24с (додекаэдрической), 16а (октаэдрической) и 24d (тетраэдрической) подрешеткам соответственно [26]. Феррит-гранаты с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , замещенными редкоземельным элементом  $R$ , являются ферримагнетиками, в кристаллической решетке которых ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают два неэквивалентных положения 16а и 24d, связанные антиферромагнитно.

Мёссбауэровским исследованиям RIG посвящено множество работ [6–18, 27–33]. На мёссбауэровских спектрах (МС) RIG обычно присутствуют два зеемановских секстиплета (ЗС) с широкими линиями, принадлежащими ионам Fe, занимающим в кристаллической решетке феррит-граната положения в двух неэквивалентных подрешетках. В ранних публикациях при анализе МС  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  использовалась модель двух ЗС с широкими линиями, принадлежащими окта- и тетраподрешеткам [28–30]; позже — тремя ЗС, один из которых принадлежит ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в d-позициях, а два других — ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в позициях a1 и a2 [27, 31]. В [9, 10] МС  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  были описаны тремя ЗС, для окта- $\text{Fe}^{3+}$ , и четырьмя ЗС для тетра-ионов. Количество и параметры этих ЗС определяются заселенностью позиций, углами между главной осью тензора градиента электрического поля и осью легкого намагничивания [7, 9, 10].

Настоящее исследование посвящено изучению зависимости размеров, катионного распределения, кристаллической и магнитной структур поверхностного слоя и объема частиц и совершенства кристаллов иттриевого феррит-граната при замещении ионами  $\text{Dy}$ :  $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0$ ).

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез монокристаллов, приготовление частиц $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0$ )

Синтез кристаллов феррит-гранатов возможен различными методами [14]: соосаждение, гидротермальный, золь-гель, импульсное лазерное осаждение и т.д. Синтез высококачественных макрокристаллов редкоземельных феррит-гранатов методом Бриджмена был впервые предложен в [34]. Для синтеза кристаллов использовалось сырье  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.99\%$ ),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.99\%$ ) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\geq 9.99\%$ ), взвешенное в соответствии со стехиометрическим соотношением для получения  $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0$ ). Сырье было тщательно перемешано и спечено при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 12 h. Полученные поликристаллические порошки  $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  смешивались с флюсом  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  в мольном соотношении  $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ : Флюс = 30–40 : 70–60. Смешанные порошки были загружены и запечатаны в платиновом тигле и перемещены в вертикальную печь Бриджмена. Печь нагревали до  $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$  и выдерживали

в течение 24 h, чтобы порошок  $\text{Dy}:\text{YIG}$  мог полностью расплавиться с образованием однородного раствора. Из-за большого градиента температур высокотемпературный раствор быстро затвердевал, и кристаллы  $\text{Dy}:\text{YIG}$  выращивались со скоростью понижения  $0.2\text{--}0.5\text{ mm/h}$  и скоростью охлаждения  $0.3\text{--}0.5^\circ\text{C/h}$ . После того, как большая часть раствора кристаллизовалась, печь охлаждали до комнатной температуры со скоростью  $50\text{--}80^\circ\text{C/h}$ . Монокристаллы  $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  извлекали из выращенного слитка путем механического удаления флюса. Образцы для мёссбауэровских измерений были приготовлены размолотом синтезированных монокристаллов. Полученные частицы помещались в специальный пластиковый контейнер для устранения взаимодействия с окружающей средой.

### 2.2. Методики исследований

Структурный анализ и фазовая идентификация полученных макрокристаллов проводилась с использованием рентгеновского дифрактометра (Rigaku MiniFlex 600) с излучением Cu-K и длиной волны  $\lambda = 0.15406\text{ nm}$  в режиме пошагового сканирования ( $0.02\text{ deg/s}$ ) в диапазоне от  $20$  до  $80^\circ$ . Фазовый состав синтезированных кристаллов определяли по профилю дифракции рентгеновских лучей с использованием рентгеновского дифрактометра (XRD Shimadzu-6100) с излучением  $\text{Cu-K}\alpha$  и длиной волны  $0.15420\text{ nm}$ .

Высокая чувствительность эффекта Мёссбауэра к ядерным сверхтонким взаимодействиям позволяет однозначно идентифицировать оксиды железа, имеющие очень близкие значения постоянных кристаллических решеток, что недоступно другим методикам [23–26]. Кроме того, по этой методике легко идентифицируются ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Для мёссбауэровских исследований магнитной структуры и фазового состояния степени совершенства структуры образцов, распределения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллической решетке по неэквивалентным окта- (а) и тетра-позициям (d) в синтезированных ферритах гранатах применялся мёссбауэровский спектрометр с регистрацией  $\gamma$ -квантов от источника  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$  в геометрии пропускания через образец. Движение источника  $\gamma$ -квантов  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$  активностью  $50\text{ mCi}$  в доплеровском модуляторе спектрометра управлялось опорным сигналом треугольной формы для задания скорости с постоянным ускорением. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги  $\alpha\text{-Fe}$  толщиной  $6\text{ }\mu\text{m}$  при комнатной температуре. Измерения эффекта Мёссбауэра проводились на частицах, полученных помолотом синтезированных монокристаллов  $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Частицы  $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  помещались в пластиковые контейнеры для предотвращения взаимодействия с окружающей атмосферой. Математическая обработка экспериментальных МС проводилась с помощью специализированной программы [35], описывающей спектральные линии пиками Лоренцевой формы по методу наименьших квадратов. Расхождение

теоретических значений параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ) определяются по статистическим отклонениям. В процедуре минимизации функционала  $\chi^2$  в программе проводится поиск оптимальных значений таких параметров спектральных линий, как ширины, интенсивности и положения. Используя положения спектральных линий, рассчитываются параметры СТВ: IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление,  $H_{\text{eff}}$  — эффективное магнитное поле.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Рентгеноструктурный анализ кристаллов $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$

Экспериментальные рентгеновские дифрактограммы (РД) гранатов  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$  показаны на рис. 1. Следует отметить, что РД аналогичны опубликованным для  $Dy_3Fe_5O_{12}$  [33,36],  $Y_3Fe_5O_{12}$  [7,9,10–12,28,33] и  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$  [9,10,17,36]. Дифракционные пики, обозначенные на рис. 1, соответствуют плоскостям (220), (311), (400), (511) и (440), указывают, что структура исследуемых частиц  $Y_3Fe_5O_{12}$  соответствует кубической структуре (JCPDS No. 73-1377), а для допированных ионами Dy ( $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$ ) — параметрам карточек JCPDS № 73-1964, JCPDS № 10-0319 и № 74-2403.

Положение наиболее интенсивного дифракционного пика (420) с увеличением содержания ионов  $Dy^{3+}$  смещается в сторону меньших углов, что указывает на увеличение размера кристаллической решетки. Уточненные параметры элементарной ячейки представлены в таблице 1.

С увеличением содержания ионов  $Dy^{3+}$  параметр решетки увеличивается от 1.2379 до 1.2420 nm, что согласуется с данными работ [32,36,37]. Намагниченности

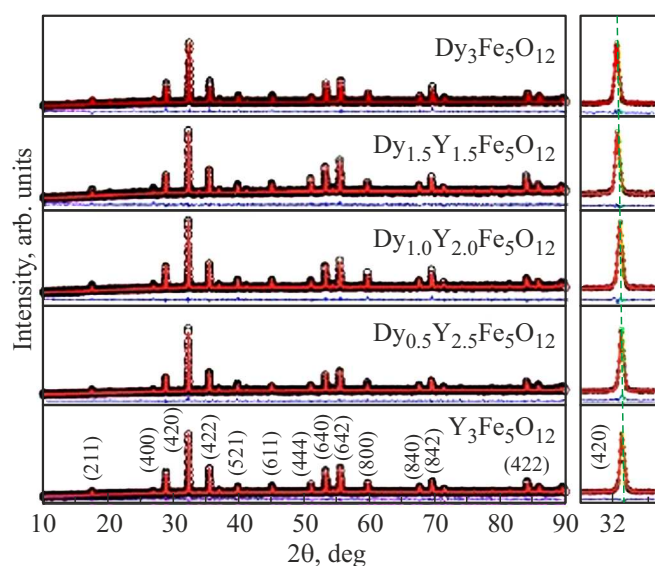


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы кристаллов  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 3$ ) и смещение линии (420).

Таблица 1. Уточненные структурные параметры кристаллов  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$

$x$	Параметр решетки, nm	Угол связи, deg Fe1—O—Fe2	Длина связи, nm	
			Fe1—O	Fe2—O
0.0	1.2379	128.48	0.1983	0.1858
0.5	1.2391	128.50	0.1985	0.1860
1.0	1.2395	128.56	0.1986	0.1861
1.5	1.2401	128.91	0.1987	0.1862
3.0	1.2420	129.67	0.2027	0.1861

насыщения  $M_s$ , для  $Y_3Fe_5O_{12}$  составляющая 23.62 emu/g, при введении Dy понижается до 5.33 emu/g. Поле коэрцитивности при этом не меняется.

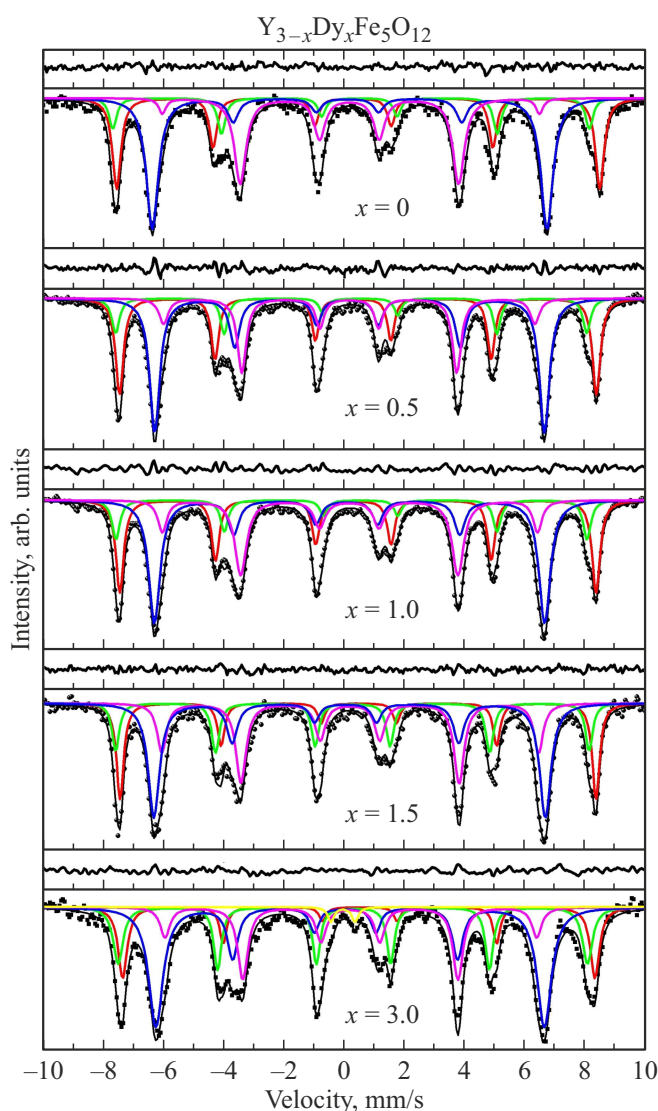
#### 3.2. Экспериментальные мёссбауэровские спектры комнатной температуры частиц $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$

Причина использования для мёссбауэровских измерений порошков размолотых монокристаллов заключается в том, что синтез однофазных частиц RIG существенно зависит от ряда химических факторов и температуры синтеза [7], и свойства макроскопических кристаллов могут значительно отличаться от свойств синтезированных частиц аналогичного состава.

#### 3.3. Анализ мёссбауэровских спектров $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$

Мёссбауэровские спектры частиц  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$ , где  $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0$ , полученные при 295 K, показаны на рис. 2. На MC (рис. 2) наблюдаются два ЗС с достаточно хорошим разрешением линий, что аналогично MC RIG. Математическая обработка экспериментальных MC (рис. 2) была проведена с помощью программы „MOSFIT“ [35] с использованием модели, состоящей из четырех ЗС. При такой обработке MC (рис. 2) были получены вполне удовлетворительные результаты по величине  $\chi^2$ , находящейся в пределах от 0.25 до 1.1. Величина  $\chi^2$  является критерием соответствия используемых моделей экспериментальным спектрам. Критерием такого соответствия является также разность модельных представлений и экспериментальных спектров, показанная на рис. 2 над каждым спектром. Эти разности минимальны, что свидетельствует о хорошем совпадении используемых моделей с экспериментальными данными и, так же как величина  $\chi^2$ , указывает на надежность такой обработки. Экспериментальные значения MC показаны (рис. 2) точками, тогда как модельные компоненты, полученные в результате математического анализа MC с помощью программы [35], показаны цветными линиями.

Подбор моделей, описывающих MC (рис. 2), был проведен на основании того факта, что ферримagnetизм гра-



**Рис. 2.** Мессбауэровские спектры частиц  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0$ ).

ната формируется двумя неэквивалентными магнитными подрешетками, а именно, из атомов железа в (16) окта- и в (24) тетраэдрических позициях, связанных антиферромагнитно. Следовательно, МС монокристаллического феррит-граната состоит из компонентов, соответствующих нескольким окта- и тетраэдрическим структурным позициям  $Fe^{3+}$  в кислородном окружении [37], количество и параметры которых определяются заселенностью позиций, углами  $\theta$  между главной осью тензора градиента электрического поля и осью легкого намагничивания. Синтез привел к образованию фазы граната с некоторыми искажениями кристаллической и магнитной структур. Ориентация главной оси тензора градиента электрического поля относительно направления [111] меняется из-за искажений [7,28]. Таким образом, для описания октаэдрических ионов  $Fe^{3+}$  были использованы два ЗС с характеристиками, приведенными в таблице 2. Что

касается ЗС ионов железа в тетра-положениях, то большая ширина линий этого ЗС позволяет моделирование двумя, тремя (или больше) ЗС. Нами были предприняты попытки описания тетра-ионов Fe на МС (рис. 2) тремя или четырьмя ЗС, аналогично используемым в [7,9,10], но результат был отрицательный. В результате, ЗС ионов  $Fe^{3+}$  в тетра-положениях были описаны двумя ЗС (рис. 2); модель для МС  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$  состоит из четырех ЗС, принадлежащих ионам  $Fe^{3+}$ , а в случае частиц  $Dy_3Fe_5O_{12}$  был добавлен дублет.

С использованием положения спектральных линий в МС частиц  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$  были рассчитаны параметры СТБ: изомерные сдвиги (IS), квадрупольные расщепления (QS), эффективные поля ( $H_{eff}$ ), представленные в таблице 2.

Следует отметить, что в работах [7,12] при обработке МС были наложены ограничения на соотношения площадей секстиплетов, их изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления. Свободными были только величины  $H_{eff}$  и углы ориентации градиента электрического и эффективного поля ( $H_{eff}$ ) [9,10], тогда как при обработке экспериментальных МС, представленных на рис. 2, с использованием программы MOSFIT [35] все варьируемые параметры были свободными.

Мёссбауэровская спектроскопия позволяет однозначно идентифицировать ионы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  по их химическим сдвигам, составляющим  $\sim 0.2\text{--}0.5$  и  $\sim 0.9\text{--}1.1$  mm/s соответственно [24]. Таблица 2 демонстрирует, что величины IS находятся в пределах  $0.1\text{--}0.48$  mm/s, указывая на то, что в исследуемых частицах присутствуют только ионы железа в высокоспиновом состоянии  $Fe^{3+}$ .

Примесные фазы оксидов железа проявляются на МС в виде дополнительных ЗС или дублетов с параметрами СТБ, существенно отличающимися от параметров исследуемых соединений. Предел обнаружения вторичной фазы составляет около 3 at.% железа, и любую примесную фазу даже с таким количеством железа легко определить из МС. Анализ экспериментальных МС исследуемых частиц  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$  (рис. 2) не показал присутствия дополнительных линий; следовательно, примесные фазы отсутствуют, что подтверждает результаты рамановских и рентгеновских исследований.

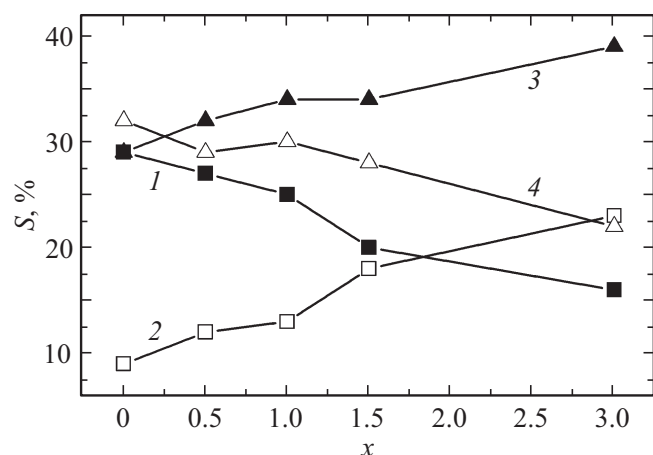
На рис. 3 представлены зависимости интенсивностей линий ЗС ионов железа в исследуемых феррит-гранатах  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$ . На рис. 3 видно, что в исследуемых феррит-гранатах с увеличением количества ионов Dy интенсивности линий как окта-, так и тетра-подрешеток изменяются в противоположных направлениях. Следовательно, с увеличением количества ионов  $Dy^{2+}$  меняется распределение ионов железа внутри подрешеток, что может влиять на химическое окружение  $Fe^{3+}$  в неэквивалентных позициях. Однако соотношение количества ионов железа окта- и тетра-подрешеток при введении ионов Dy не меняется.

Величины ширин линий (таблица 2) показывают, что признаки большего разупорядочения в В-подрешетке на-

**Таблица 2.** Значения ширин пар первых и шестых (G1) линий зеемановских секстиплетов, изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), эффективных магнитных полей ( $H_{\text{эф}}$ ) и площадей компонентов (S) для ионов Fe в тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) позициях в частицах  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$ , при  $T = 300$  K

Образец	Позиция	G1, mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	$H_{\text{эф}}$ , T	S, %
$Y_3Fe_5O_{12}$	12k	$0.301 \pm 0.020$	$0.385 \pm 0.005$	$0.148 \pm 0.010$	$49.34 \pm 0.03$	29
	4f <sub>1</sub>	$0.339 \pm 0.060$	$0.388 \pm 0.016$	$0.380 \pm 0.033$	$48.68 \pm 0.09$	9
	4f <sub>2</sub>	$0.399 \pm 0.018$	$0.107 \pm 0.055$	$0.120 \pm 0.108$	$40.21 \pm 0.06$	30
	2a	$0.232 \pm 0.170$	$0.180 \pm 0.019$	$0.038 \pm 0.037$	$39.03 \pm 0.19$	32
$Y_{2.5}Dy_{0.5}Fe_5O_{12}$	12k	$0.319 \pm 0.007$	$0.374 \pm 0.002$	$0.158 \pm 0.004$	$49.15 \pm 0.01$	27
	4f <sub>1</sub>	$0.302 \pm 0.000$	$0.384 \pm 0.004$	$0.308 \pm 0.008$	$48.55 \pm 0.03$	12
	4f <sub>2</sub>	$0.404 \pm 0.000$	$0.143 \pm 0.002$	$0.066 \pm 0.004$	$40.17 \pm 0.01$	32
	2a	$0.369 \pm 0.000$	$0.165 \pm 0.004$	$0.003 \pm 0.007$	$38.26 \pm 0.03$	29
$Y_{2.0}Dy_{1.0}Fe_5O_{12}$	12k	$0.315 \pm 0.011$	$0.377 \pm 0.003$	$0.149 \pm 0.006$	$49.08 \pm 0.02$	25
	4f <sub>1</sub>	$0.305 \pm 0.026$	$0.392 \pm 0.006$	$0.305 \pm 0.012$	$48.54 \pm 0.04$	13
	4f <sub>2</sub>	$0.456 \pm 0.012$	$0.128 \pm 0.006$	$0.091 \pm 0.012$	$40.22 \pm 0.04$	34
	2a	$0.358 \pm 0.040$	$0.177 \pm 0.005$	$0.021 \pm 0.009$	$38.67 \pm 0.08$	28
$Y_{1.5}Dy_{1.5}Fe_5O_{12}$	12k	$0.290 \pm 0.022$	$0.470 \pm 0.008$	$0.028 \pm 0.016$	$49.05 \pm 0.03$	20
	4f <sub>1</sub>	$0.286 \pm 0.045$	$0.273 \pm 0.010$	$0.008 \pm 0.021$	$48.80 \pm 0.05$	18
	4f <sub>2</sub>	$0.453 \pm 0.024$	$0.108 \pm 0.011$	$0.136 \pm 0.020$	$40.34 \pm 0.07$	34
	2a	$0.369 \pm 0.046$	$0.194 \pm 0.006$	$0.004 \pm 0.012$	$38.83 \pm 0.09$	28
$Dy_3Fe_5O_{12}$	12k	$0.359 \pm 0.061$	$0.504 \pm 0.019$	$0.045 \pm 0.038$	$48.65 \pm 0.08$	16
	4f <sub>1</sub>	$0.386 \pm 0.083$	$0.296 \pm 0.021$	$0.030 \pm 0.041$	$48.36 \pm 0.09$	22
	4f <sub>2</sub>	$0.575 \pm 0.045$	$0.106 \pm 0.014$	$0.173 \pm 0.026$	$40.01 \pm 0.12$	42
	2a	$0.384 \pm 0.136$	$0.215 \pm 0.017$	$0.011 \pm 0.032$	$38.33 \pm 0.16$	18
	D	$0.247 \pm 0.121$	$0.033 \pm 0.043$	$0.794 \pm 0.085$	—	2

Параметры СТВ, приведенные в таблице 2, согласуются с величинами для Y- [8] и Dy-гранатов [9].



**Рис. 3.** Зависимости интенсивностей линий 3С в МС в исследуемых ферритах гранатах  $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$  для  $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0$ . Кривая 1 относится к подрешетке 12k; 2 — к 4f<sub>1</sub>; 3 — к 4f<sub>2</sub>; 4 — к 2a.

блюдаются для всех образцов, на что указывает большая ширина спектральных линий этой подрешетки. Допирование ионами Ду практически не приводит к понижению эффективного поля для обоих положений ионов железа. При изменении количества введенных ионов Ду изомерные сдвиги существенно не меняются. Это является дополнительным свидетельством стабильности валентности ионов Fe при введении ионов Ду.

Уменьшение размеров кристаллов до нановеличин приводит к изменению свойств поверхности частиц и появлению размерных эффектов, существенно влияющих на магнитные свойства МНЧ. Впервые предположение существования в МНЧ поверхностного слоя с отличающейся структурой было сделано в результате исследований намагниченности наночастиц [37]. Связано это с тем, что при увеличении соотношения поверхность/объем, как это имеет место в МНЧ, в формировании свойств частиц значительно возрастает роль



поверхности. Формирование анизотропного поверхностного слоя, впервые теоретически предсказанного Неелем [38], происходит вследствие потери части суперобменных взаимодействий ионов Fe из-за такого дефекта, как поверхность. На основании данных мёссбауэровских исследований в сильных внешних магнитных полях (ВМП) было сделано предположение существования такого слоя в частицах иттриевого феррит-граната [39] и иттрий-гадолиниевого феррит-граната [40]. Однако следует отметить, что доказательства существования анизотропного слоя (поверхностного слоя со скошенной спиновой структурой — CCC) мёссбауэровскими измерениями в сильных ВМП подвергаются дискуссиям.

Моделирование МС частиц иттриевого феррит-граната показало наличие ЗС с большими ширинами линий и значительно меньшими эффективными полями [7,12], и было сделано предположение, что эти ЗС относятся к ионам железа, расположенным в поверхностном слое частиц иттриевого граната. Однако, аргументаций предположения формирования такого ЗС [7,12] не было дано.

Первые прямые доказательства существования слоя CCC на поверхности макрокристаллов  $\text{Fe}_3\text{VO}_6$ ,  $\text{BaM}(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})$ , а также  $\text{MAFe}_{12}\text{O}_{19}$ , (где  $M = \text{Ba}$  или  $\text{Sr}$ ,  $A = \text{Sc}$  или  $\text{Al}$ ) были представлены в [41–47]. Эти результаты без использования высоких ВМП были получены с помощью нового уникального метода „Одновременной гамма, рентгеновской и электронной мёссбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС)“, предложенного в [48–50]. Уникальность метода ОГРЭМС в том, что он позволяет одновременно извлекать информацию о свойствах тонкого поверхностного слоя и объема макроскопических кристаллов, причем с использованием только мёссбауэровской спектроскопии с одновременной регистрацией разных излучений, что позволяет напрямую сравнивать данные о поверхностном слое и объеме кристаллов. Позже в зарубежной литературе метод ОГРЭМС был назван „Simultaneous Triple Radiation Mössbauer Spectroscopy (STRMS)“ [51–52].

Впервые, из анализа МС МНЧ типа ядро/оболочка, снятых в геометрии пропускания гамма-излучения через образец без использования высоких ВМП, были получены данные, позволяющие предположить, что на поверхности исследуемых частиц присутствует слой со CCC [23]. Анализ МС ферритов-шпинелей [24–26] также показал, что на поверхности МНЧ присутствует слой со CCC, и были даны обоснования такого вывода. Ферриты-гранаты относятся к соединениям с кубической структурой, которая характеризуется высокой симметрией. Поэтому величины QS, как видно в таблице 2, близки к нулю или же невелики. Тогда как, в случае  $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , как видно на рис. 2 и в таблице 2, присутствует дублет, величина квадрупольного расщепления QS которого значительно больше. Причиной такого увеличения QS может быть то, что поверхность в частицах является „дефектом“, существенно нарушающим кубическую структуру поверхностного слоя. В результате формируется

поверхностный слой, параметры которого отличаются от наблюдаемых в „объеме“ частицы. Однако в случае частиц  $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  присутствие дублета с большой величиной QS указывает на существование тонкого поверхностного слоя со свойствами, отличающимися от объема частиц, вследствие нарушения поверхностью кубической кристаллической структуры частиц феррита-граната. Наблюдаемое квадрупольное расщепление без ЗС в этой компоненте в МС  $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  указывает на отсутствие магнитного упорядочения, что позволяет назвать этот поверхностный слой „магнитомертвым“ [53]. Следует отметить, что наблюдаемый на поверхности макрокристаллов слой со CCC, как это было доказано в [41–47], может сохраняться и при измельчении,

В [18] наблюдаемое уменьшение намагниченности насыщения при уменьшении размера частиц было объяснено разрушением обменных взаимодействий поверхностью и образованием немагнитной поверхностного слоя, окружающего МНЧ. Магнитный диаметр определяли путем подгонки данных намагниченности функцией Ланжевена и показано, что отношение толщины „магнитомертвого“ поверхностного слоя к размеру частиц уменьшается логарифмически с увеличением размера МНЧ [18].

Математическая обработка МС, как видно на рис. 2, не показала линий ЗС, принадлежащих слою со CCC на поверхности исследуемых частиц ферритов гранатов, аналогичных наблюдаемым в [7,12]. Такое отличие от результатов, полученных в [7,12], объясняется это тем, что в [7,12] исследованы частицы феррит-гранатов меньших размеров, тогда как МС, представленные на рис. 2, были получены с использованием крупных частиц. В случае крупных частиц соотношение поверхность/объем намного уменьшается, что приводит к повышению сигнала от объема частицы, на фоне которого сигнал от поверхностного слоя не наблюдается вследствие его малости.

## 4. Заключение

Проведены мёссбауэровские исследования частиц, подготовленных размолом макрокристаллов  $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0$ ), синтезированных методом Бриджмена, что позволило получить информацию о свойствах как монокристаллов, так и частиц. Это недоступно при использовании частиц, синтезированных аналогичным методике синтеза макрокристаллов такого же состава. Особенности и эволюция кристаллической и магнитной структуры исследованы методами рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии и магнитометрии. Мёссбауэровские исследования показали, что полученные макрокристаллы являются ферритами гранатами  $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0$ ), и присутствия каких-либо примесей не обнаружено, что подтверждает результаты рамановских и рентгеновских исследований. Моделирование экспериментальных

мёссбауэровских спектров проведено с использованием четырех зеемановских секстиплетов. Анализ параметров СТВ, рассчитанных по результатам обработки МС, показал, что два из четырех ЗС принадлежат ионам Fe, занимающим тетраэдрические  $FeO_4$ , и два других — октаэдрические позиции  $FeO_6$  в кристаллической структуре феррит-граната. Ионы железа в кристаллах находятся в высокоспиновом состоянии  $Fe^{3+}$ , ионы железа в низкоспиновом состоянии  $Fe^{2+}$  отсутствуют.

При увеличении количества замещающих ионов Dy интенсивности линий как окта-, так и тетра-подрешеток меняются в противоположных направлениях. Следовательно, с увеличением количества ионов  $Dy^{2+}$  распределение ионов железа внутри подрешеток меняется, что может влиять на химическое окружение  $Fe^{3+}$  в неэквивалентных позициях. Соотношение интенсивностей линий, принадлежащих окта- и тетра-подрешеткам, остается постоянным и не зависит от количества введенных ионов Dy. Это означает, что при увеличении содержания Dy в кристаллах общая заселенность окта- и тетра-позиций не меняется, но меняется распределение ионов в самих подрешетках. Допирование ионами Dy не приводит к понижению эффективного поля для обоих положений ионов железа. Однако при изменении количества введенных ионов Dy изомерные сдвиги существенно не меняются. Это является дополнительным свидетельством стабильности валентности ионов Fe при введении Dy.

Модельная расшифровка мёссбауэровских спектров (рис. 2) не выявила наличия поверхностной и объемной составляющих, обусловленных влиянием поверхности, как это наблюдается в случае наноразмерных частиц. Это объясняется тем, что для исследований были использованы частицы феррит-гранатов размерами более 150 nm. Однако в случае частиц  $Dy_3Fe_5O_{12}$  присутствие дублета с большой величиной QS указывает на существование тонкого поверхностного слоя со свойствами, отличающимися от объема частиц. Отсутствие магнитного упорядочения в этом слое указывает, что это „магнитномертвый“ слой.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] H. Shen, Y. Zhao, L. Li, Q. Li, H. Geng, Y. Li, X. Shen, J. Xu, D. Zhou, T. Tian, Y. Ma, J. Shang, A. Wu. *J. Cryst. Growth* **631**, 127626 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2024.127626>
- [2] L. Zhang, D. Hu, I.L. Snetkov, S. Balabanov, O. Palashov, J. Li. *J. Adv. Ceram.* **12**, 5, 873 (2023). <https://doi.org/10.26599/JAC.2023.9220742>
- [3] K.J. Carothers, R.A. Norwood, J. Pyun. *Chem. Mater.* **34**, 6, 2531 (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00158>
- [4] J. Qin, S. Xia, W. Yang, H. Wang, W. Yan, Y. Yang, Z. Wei, W. Liu, Y. Luo, L. Deng, L. Bi. *Nanophotonics* **11**, 11, 2639 (2022). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2021-0719>
- [5] K. Srinivasan, B.J.H. Stadler. *Opt. Mater. Express.* **12**, 2, 697 (2022). <https://doi.org/10.1364/OME.447398>
- [6] R. Fopase, V. Saxena, P. Seal, J.P. Borah, L. M. Pandey. *Mater. Sci. Eng. C* **116**, 111163 (2020).
- [7] T. Kiseleva, R. Abbas, K. Martinson, A. Komlev, E. Lazareva, P. Tyapkin, E. Solodov, V. Rusakov, A. Pyatakov, A. Tishin, N. Perov, E. Uyanga, D. Sangaa, V. Popkov. *Nanomater.* **12**, 16, 2733 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12162733>
- [8] В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, А.Г. Налогин, С.В. Щербakov, И.М. Исаев, А.А. Алексеев, А.Ю. Миронович, Д.В. Салогуб. *ФТТ* **62**, 7, 1028 (2020). <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.07.49467.646> [V.G. Kostishin, V.V. Korovushkin, A.G. Nalogin, S.V. Shcherbakov, I.M. Isaev, A.A. Alekseev, A.Yu. Mironovich, D.V. Salogub. *Phys. Solid State* **62**, 7, 1156 (2020).]
- [9] D. Vandormael, F. Grandjean, D. Hautot, G.J. Long. *J. Phys. Condens. Matter.* **13**, 8, 1759 (2001).
- [10] G.J. Long, F. Grandjean, X. Guo, A. avrotsky, R.K. Kukkadapu. *Inorg. Chem.* **55**, 7, 3413 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02769>
- [11] R. Abbas, K.D. Martinson, T.Y. Kiseleva, G.P. Markov, P.Y. Tyapkin, V.I. Popkov. *Mater. Today Commun.* **32**, 103866 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103866>
- [12] Т.Ю. Киселева, В.С. Русаков, Р. Аббас, Е.В. Лазарева, П.Ю. Тяпкин, К.Д. Мартинсон, А.С. Комлев, Н.С. Перов, В.И. Попков. *Кристаллография* **68**, 3, 465 (2023). <https://doi.org/10.31857/S0023476123700182> [T.Yu. Kiseleva, V.S. Rusakov, R. Abbas, E.V. Lazareva, P.Yu. Tyapkin, K.D. Martinson, A.S. Komlev, N.S. Perov, V.I. Popkov. *Crystallogr. Rep.* **68**, 3, 478 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1063774523700190>]
- [13] D. Neupane, N. Kramer, R. Bhattarai, C. Hanley, A.K. Pathak, X. Shen, S. Karna, S.R. Mishra. *Ceram.* **6**, 4, 1937 (2023). <https://doi.org/10.3390/ceramics6040120>
- [14] H. Aono, H. Ebara, R. Senba, T. Naohara, T. Machara, H. Hirazawa, Y. Watanabe. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 12, 4116 (2011). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04879.x>
- [15] W. Zhou, J. Ye, S. Zhuo, D. Yu, P. Fang, R. Peng, Y. Liu, W. Chen. *J. Alloys Compd.* **896**, 162883 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162883>
- [16] H. Hirazawa, R. Matsumoto, M. Sakamoto, U. Enkhneran, D. Sangaa, T.Yu. Kiseleva, J. Yano, H. Fukuoka, H. Aono. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **129**, 9, 579 (2021). <http://doi.org/10.2109/jcersj.2.21058>
- [17] M. Lataifeh, Q.I. Mohaidat, S.H. Mahmood, I. Bsoul, M. Awawdeh, I. Abu-Aljarayesh, M. Altheeba. *Chin. Phys. B* **27**, 10, 107501 (2018). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/10/107501>
- [18] M. Niyafar, H. Mohammadpour, M. Dorafshani, A. Hasanpour. *J. Magn. Magn. Mater.* **409**, 104 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.097>
- [19] A.T. Apostolov, I.N. Apostolova, J.M. Wesselinowa. *Physica Status Solidi B* **259**, 3, 2100545 (2022). <https://doi.org/10.1002/pssb.202100545>
- [20] M.N. Akhtar, M.A. Khan, M. Ahmad, G. Murtaza, R. Raza, S.F. Shaikat, M.H. Asif, N. Nasir, G. Abbas, M.S. Nazir, M.R. Raza. *J. Magn. Magn. Mater.* **368**, 393 (2014). <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.004>

- [21] K. Sadhana, S.R. Murthy, K. Praveena. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **34**, 305 (2015).  
<http://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.056>
- [22] V. Kuncser, O. Crisan, G. Schinteie, F. Tolea, P. Palade, M. Valeanu, G. Filoti. *Modern Trends in Nanoscience*, v. 197. Editura Academiei Romane, Bucharest (2013).
- [23] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 10, 1715 (2020).  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.10.49928.056> [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valliulin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. *Phys. Solid State* **62**, 10, 1933 (2020).  
<https://doi.org/10.1134/S1063783420100157>].
- [24] А.С. Камзин, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, В.Г. Семенов, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **64**, 10, 1570 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53107.391 [A.S. Kamzin, G. Caliskan, N. Dogan, A. Bingolbali, V.G. Semenov, I.V. Buryanenko. *Phys. Solid State* **64**, 10, 1550 (2022).  
<https://doi.org/10.21883/PSS.2022.10.54249.391>]
- [25] А.С. Камзин, I.M. Obaidat, В.Г. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **65**, 3, 482 (2023). <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.03.54749.544> [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, V.G. Semenov, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, I.V. Buryanenko. *Phys. Solid State* **65**, 3, 470 (2023).  
<https://doi.org/10.21883/PSS.2023.03.55591.544>]
- [26] А.С. Камзин, В.Г. Семенов, Л.С. Камзина. *ФТТ* **66**, 4, 623 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57801.44 [A.S. Kamzin, V.G. Semenov, L.S. Kamzina. *Phys. Solid State* **66**, 4, 603 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.04.58207.44]
- [27] S. Geller. *Z. Kristallogr.* **125**, 1(1967). *Z. Kristallogr.* **125**, 1–6, 1 (1967).
- [28] G.A. Sawatzky, F. Van der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **183**, 2, 383 (1969). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.183.383>
- [29] V.K. Sankaranarayanan, N.S. Gajbhiye. *J. Mater. Sci.* **29**, 3, 762 (1994).
- [30] M.S. Lataifeh, A.-F.D. Lehlooh. *Solid State Commun.* **97**, 9, 805 (1996).
- [31] J.M. Greneche, H. Pascard, J.R. Regnard. *Solid State Commun.* **65**, 7, 713 (1988).
- [32] H. Winkler, R. Eisberg, E. Alp, R. Rüffer, E. Gerdau, S. Lauer, A.X. Trautwein, M. Grodzicki, A. Vera. *Z. Physik B Condens. Matter* **49**, 4, 331 (1983).
- [33] M. Guillot, C.N. Chinnasamy, J.M. Greneche, V.G. Harris. *J. Appl. Phys.* **111**, 7, 07A517 (2012).  
<https://doi.org/10.1063/1.3679020>
- [34] Y. Jiang, H. Shen, J. Xu, J. Ma, H. Wang, B. Lu. *J. Rare Earths* **39**, 12, 1547 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.03.020>
- [35] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мёссбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение
- [36] A.B. Bhosale, S.B. Somvanshi, V.D. Murumkar, K.M. Jadhav. *Ceram. Int.* **46**, 10 Part A, 15372 (2020).  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.081>
- [37] A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, P.J. Flanders. *J. Appl. Phys.* **39**, 2, 1261 (1968).
- [38] L. Neel. *J. Physique. Radium* **15**, 4, 225 (1954).
- [39] K. Haneda, A.H. Morrish. *J. Magn. Soc. Jpn.* **22**, S\_1\_ISFA\_97, 255 (1998).  
[https://doi.org/10.3379/jmsjmag.22.S1\\_255](https://doi.org/10.3379/jmsjmag.22.S1_255)
- [40] M. Kuila, M.K. Mardegan, A. Tayal, C. Meneghini, S. Francoal, V.R. Reddy. *J. Phys.: Cond. Matter* **35**, 44, 445801 (2023). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/acea11>
- [41] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖЭТФ **57**, 9, 543 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *JETP Lett.* **57**, 9, 557 (1993).]
- [42] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. ЖЭТФ **104**, 4, 3489 (1993). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *JETP* **77**, 4, 658 (1993).]
- [43] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. Письма в ЖЭТФ **61**, 11, 916 (1995). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, V.L. Rozenbaum. *JETP Lett.* **61**, 11, 936 (1995).]
- [44] А.С. Камзин. ЖЭТФ **116**, 5, 1648 (1999). [A.S. Kamzin. *JETP* **89**, 5, 891 (1999)].
- [45] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. ФТТ **41**, 3, 483 (1999). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, V.L. Rozenbaum. *Phys. Solid State* **41**, 3, 433 (1999)].
- [46] А.С. Камзин, В.Л. Розенбаум, Л.П. Ольховик. Письма в ЖЭТФ **67**, 10, 798 (1998). [A.S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik. *JETP Lett.* **67**, 10, 843 (1998).]
- [47] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик. ФТТ **41**, 10, 1806 (1999). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik. *Phys. Solid State* **41**, 10, 1658 (1999)].
- [48] A.S. Kamzin, V.P. Rusakov, L.A. Grigoriev. *Physics of Transition Metals. Int. Conf. USSR* (1988). *Proc. Pt. II*. P. 271.
- [49] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. Письма в ЖТФ **16**, 16, 38 (1990).
- [50] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. ЖТФ **60**, 7, 151 (1990).
- [51] F. Schaaf, U. Gonser. *Hyperfine Interact.* **57**, 1, 2101 (1990).
- [52] U. Gonser, P. Schaaf, F. Aubertin. *Hyperfine Interact.* **66**, 1, 95 (1991).
- [53] E. Umut, M. Coşkun, H. Güngüneş, V. Dupuis, A.S. Kamzin. *J. Supercond. Novel Magn.* **34**, 3, 913 (2021).  
<https://doi.org/10.1007/s10948-020-05800-y>

Редактор Е.В. Толстякова