

05,09

## Магнитооптические свойства дисперсий наночастиц на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученных методом импульсной лазерной абляции в жидкости

© О.В. Солодова<sup>1</sup>, А.Э. Соколов<sup>1,2</sup>, О.С. Иванова<sup>1,2,¶</sup>, М.Н. Волочаев<sup>1,3</sup>, И.Н. Лапин<sup>4</sup>,  
Д.А. Гончарова<sup>4</sup>, В.А. Светличный<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет,  
Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Балтийский федеральный университет им. И. Канта,  
Калининград, Россия

<sup>4</sup> Томский государственный университет,  
Томск, Россия

¶ E-mail: osi@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 16 июня 2021 г.

В окончательной редакции 24 июня 2020 г.

Принята к публикации 25 июня 2021 г.

Изучены структура, оптические и магнитооптические свойства коллоидных растворов наночастиц оксида железа, полученных методом импульсной абляции в дистиллированной воде, как без добавок, так и с различными функциональными добавками: золото-хлористоводородной кислотой, оксидом кремния и поливинилпирролидоном. Показано, что основной магнитной фазой является магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Распределение наночастиц по размерам и степень их агломерации зависят от добавок. В отсутствие последних наблюдается очень широкий разброс размеров и сильная агломерация частиц. Наиболее узкая кривая распределения с максимумом, соответствующим  $\sim 7$  нм, и практически полное отсутствие агломерации наблюдаются для частиц, синтезированных в присутствии поливинилпирролидона. Форма спектральной зависимости магнитного кругового дихроизма, в общем соответствующая спектру магнетита, претерпевает некоторые модификации для различных добавок, что связывается с дефектами распределения ионов железа между различными позициями в кристалле.

**Ключевые слова:** импульсная лазерная абляция, наночастицы, коллоидные растворы, магнетит, магнитный круговой дихроизм.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51666.147

### 1. Введение

Магнитные жидкости на основе коллоидных растворов наночастиц (НЧ) вызывают большой интерес с точки зрения применения в современных промышленных и медицинских технологиях. Способность изменять физико-химические свойства, вплоть до агрегатного состояния (жидкое/твердое) под воздействием магнитного поля, позволяет использовать магнитные жидкости в самых разнообразных приложениях [1,2]. Представляет интерес способность ориентированных и структурированных магнитных жидкостей изменять поглощение в широкой области спектра, что, применяется для управления параметрами электромагнитного излучения в ТГц области спектра [3–6]. Другая, весьма широкая и перспективная область применения магнитных жидкостей — это медицина, где такие материалы используются для магнитной сепарации, магнитной гипертермии, магнитной адресной доставки лекарств [7], магнитной резонансной томографии и ряда других приложений [8–10]. Перспективность использования магнитных жидкостей с НЧ обусловлена малыми размерами

частиц, высокой проникающей способностью, а также возможностью дистанционного манипулирования ими с помощью магнитного поля.

Одним из перспективных способов получения магнитных НЧ сразу в виде коллоидного раствора является импульсная лазерная абляция (ИЛА) в жидкости [11,12]. Ранее, авторами исследованы свойства НЧ магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  средним размером  $\sim 10$  нм, полученных методом ИЛА объемной металлической мишени в дистиллированной воде, без введения дополнительных химических прекурсоров [12–14]. Коллоидные растворы таких НЧ нестабильны из-за агрегативной неустойчивости НЧ, что связано с небольшим значением дзета-потенциала ( $\sim 24$  мВ) и положением точки нулевого заряда 7.5 вблизи рН раствора — 5.8 [12]. Наличие магнитного момента так же уменьшают стабильность, инициируя агрегацию и выпадение частиц в осадок. Поэтому подобные НЧ, как правило, требуют стабилизации поверхности, препятствующей их слипанию и приданию поверхности определенных функциональных свойств [15–17]. Функционализация поверхности НЧ может потребоваться, например, для дальнейшей

пришивки к ним активных биологических молекул (ДНК аптамеров и пр.), для придания био-инертности, снижения токсичности или других важных в каждой конкретной задаче свойств, как например, покрытие из альбумина поддерживает функцию эндотелия при внутривенном введении наночастиц оксида железа крысам [18].

Существенная зависимость физико-химических свойств коллоидных растворов НЧ от способа их получения, состояния поверхности и природы раствора диктует необходимость проводить исследования на применимость различных коллоидных растворов для решения конкретной биомедицинской задачи. Поскольку магнитные свойства среды с магнитными НЧ определяются, как свойствами отдельных частиц, так и эффектами взаимодействия между ними, важно знать магнитные свойства частиц в том состоянии, в каком их предполагается использовать.

Одним из эффективных инструментов исследований фазового состава и магнитного состояния НЧ, являются магнитооптические эффекты. Из всех магнитооптических эффектов магнитный круговой дихроизм (МКД) является наиболее информативным и удобным для измерения методом, поскольку он наблюдается только в области поглощения и при этом, как правило, в нем отсутствует вклад немагнитной компоненты среды [19]. МКД-спектроскопия обладает более высоким спектральным разрешением по сравнению с оптической спектроскопией, она применялась рядом авторов для исследования НЧ оксидов железа [20,21], не только для определения величины магнитооптического отклика, но и в качестве инструмента, иногда ключевого, для идентификации фазового состава НЧ, поскольку спектральная зависимость этого эффекта для разных фаз оксида железа — магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) уникальна и служит неоспоримым паспортом этих фаз [22]. Отметим, что получение чистой фазы какого-либо из оксидов железа является весьма сложной технологической задачей, поскольку незначительные термические воздействия могут приводить к структурным преобразованиям в цепочке фаз — магнетит, маггемит, эpsilon фаза и гематит:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [23,24]. С химической точки зрения, магнетит представляет собой метастабильное состояние со структурой обратной шпинели ( $\text{Fe}^{3+}$ )[ $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}$ ] $\text{O}_4$  (круглые скобки обозначают тетраэдрические, а квадратные октаэдрические позиции ионов железа) и возможное окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  за счет образования вакансий в решетке, может преобразовать его в маггемит ( $\text{Fe}^{3+}$ )[ $\text{Fe}^{3+}\square_{1/3}$ ] $\text{O}_4$ , где  $\square$  — вакансия в решетке. Маггемит, а также последующие оксиды железа содержат только трехвалентные ионы железа. Так, в работе [25] авторы изучали превращение метастабильной магнетитовой фазы в маггемит, используя спектральные зависимости МКД. Поскольку различные полиморфы оксида железа обладают различными магнитными свойствами и температурными изменениями магнитных

свойств, для конкретных приложений необходимо точное определение фазового состава НЧ. В ряде работ сделан прекрасный обзор структурных и магнитных свойств всех известных форм оксидов трехвалентного железа, а также методов их получения с обсуждением механизмов, приводящих к их образованию, например [26,27].

Цель настоящей работы — изучение структуры, фазового состава, оптических и магнитооптических свойств коллоидных растворов наночастиц на основе оксидов железа, полученных методом ИЛА в водной среде с функциональными добавками, в сравнении со свойствами НЧ, полученных в дистиллированной воде.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Получение коллоидных растворов наночастиц

Коллоидные растворы НЧ были получены методом ИЛА в жидкости при облучении мишени излучением основной гармоники Nd:YAG лазера LS2131M-20 (1064 nm, 180 mJ, 7 ns, 20 Hz). В качестве материала мишени использовалась пластинка из нелегированной низкоуглеродистой стали Ст.1кп (зарубежный аналог S185) с чистотой 99.5% и размерами  $10 \times 40 \times 4$  mm. Экспериментальная установка и условия получения нанокolloидов описаны в наших предыдущих исследованиях [12,13].

ИЛА проводилась в дистиллированной воде без добавок (образец далее называется Fe-W) и с функциональными добавками различного типа. Концентрация НЧ, получаемых при ИЛА, оценивалась путем определения потери массы мишени и составляла для всех образцов 200 mg/l (по массе металлического железа). Для функционализации были использованы: золото-хлористоводородная кислота ( $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), образец Fe-W-Au; диоксид кремния, образец Fe-W-Si; поливинилпирролидон (ПВП) с молекулярной массой 35000, образец Fe-W-PVP.

При абляции в золото-хлористоводородной кислоте происходило термическое восстановление золота на поверхности НЧ и на поверхности мишени в области абляции. В результате была получена дисперсия с композитными частицами в соотношении Fe : Au равном 10 : 1. Для получения дисперсии частиц, функционализированных оксидом кремния, предварительно проводилась абляция монокристаллического кремния в воде (методика ИЛА кремния в воде, характеристики получаемых частиц приведены в [28]). В результате получался коллоидный раствор преимущественно рентгеноаморфного диоксида кремния, после чего в данной дисперсии проводилась абляция железной мишени. В конечной дисперсии соотношение Fe : Si составляло 2 : 1. Для получения дисперсии, стабилизированной полимерным ПАВ, ИЛА Fe проводилась в предварительно приготовленном растворе ПВП с концентрацией 0.5 wt.%. Концентрация НЧ в растворах во всех случаях была близка и составляла около 200 mg/l.

## 2.2. Характеризация наночастиц и дисперсий

Морфология полученных НЧ была изучена с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при помощи микроскопа Philips CM12, с ускоряющим напряжением 120 kV. Для проведения микроскопических исследований свежеприготовленная дисперсия НЧ наносилась на медную сетку, покрытую углеродной пленкой, и высушивалась при комнатной температуре.

Кристаллическая структура полученного материала была изучена методом рентгеновской дифракции НЧ порошка, полученного высушиванием дисперсии, на дифрактометре XRD 6000, Shimadzu ( $CuK_{\alpha}$ -излучение с длиной волны 1.54056 Å, диапазон углов сканирования составлял 10–70°, шаг сканирования — 0.02°). Идентификация состава фаз производилась при помощи базы PDF4. Распределение процентного содержания кристаллических фаз в образцах оценивалось при помощи программного комплекса Powder Cell 2.4. Для минимизации влияния сушки на структуру НЧ, свежеприготовленные дисперсии высушивались в вакуумной камере при комнатной температуре.

Спектры поглощения нанокolloидов исследовались в кварцевой кювете при помощи спектрофотометра Cary 100, Varian в интервале длин волн 200–900 nm.

Магнитооптические измерения проводились в области 1.6–3.9 eV (320–780 nm) на лабораторной установке для спектрополяриметрических исследований на базе монохроматора МДР-2. Для измерений была использована акустооптическая модуляция состояния поляризации световой волны от правой до левой круговой поляризации. Модулятор представляет собой призму из плавленого кварца с приклеенным к ней пьезокерамическим элементом. На пьезокерамический элемент подается переменный электрический сигнал частоты  $\omega$ , соответствующей частоте собственных колебаний системы, что приводит к формированию в кварцевой призме стоячей волны. В отсутствие акустического возбуждения призма является оптически изотропной. При прохождении через нее полуволны сжатия направление распространения акустического возбуждения (вдоль горизонтальной оси призмы) становится „медленной“ осью призмы. При прохождении второй полуволны (полуолны растяжения) картина изменяется на противоположную: ось растяжения становится „быстрой“ осью призмы. Если на призму падает линейно поляризованный свет с плоскостью поляризации, повернутой на угол 45° по отношению к горизонтальной оси призмы, то при возбуждении в ней стоячей акустической волны на выходе свет будет поляризован по кругу, причем попеременно то по правому, то по левому с частотой акустических колебаний призмы. При наличии в исследуемом образце эффекта МКД коэффициенты поглощения световых волн, поляризованных по правому и левому кругу относительно направления магнитного момента образца, различаются. Благодаря этому световой поток, прошедший

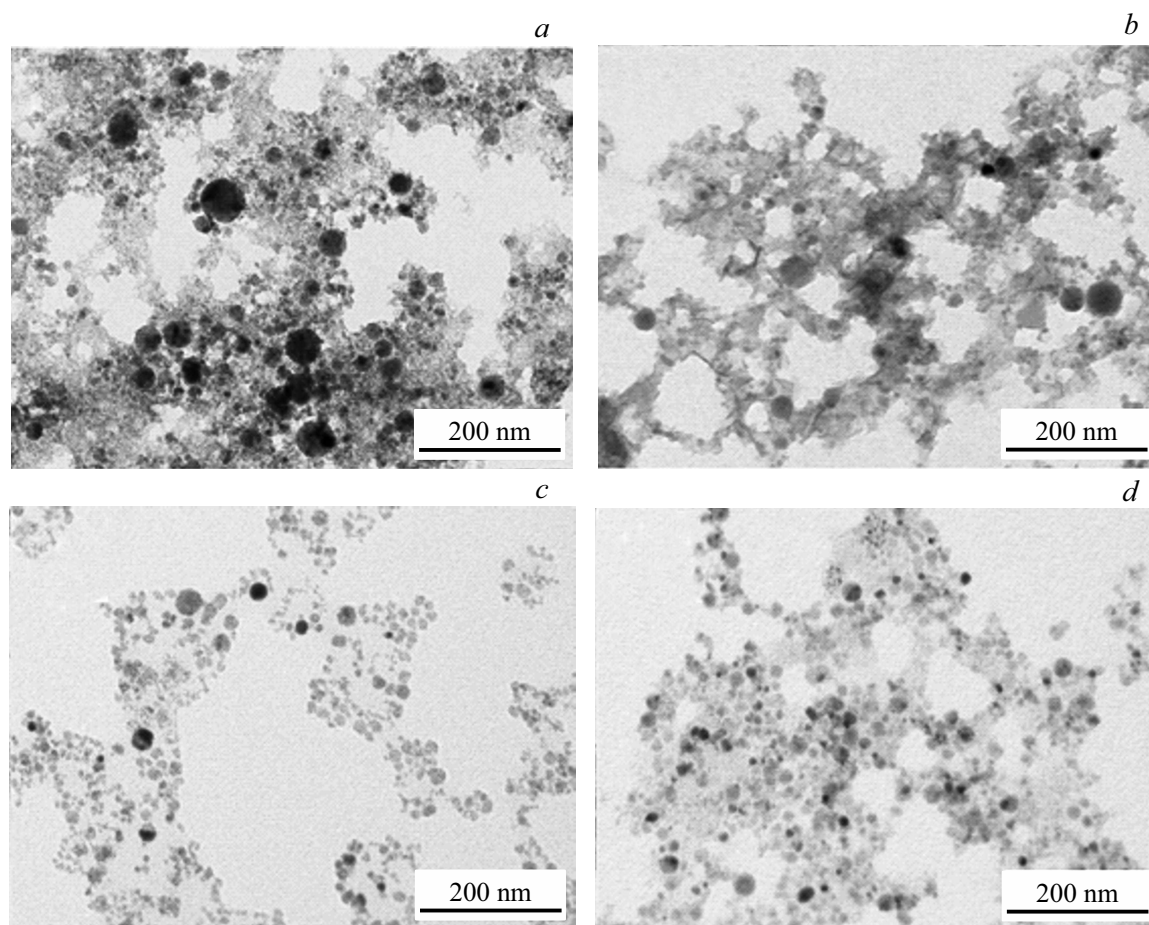
через образец и падающий затем на фотоумножитель (ФЭУ), оказывается модулированным по интенсивности и, соответственно, переменный сигнал на выходе ФЭУ будет пропорционален величине МКД. Величина МКД определяется как  $\Delta D/D = (D_+ - D_-)/2(D_+ + D_-)$ , где  $D_+$  и  $D_-$  — оптическая плотность среды для световых волн при двух противоположных направлениях внешнего магнитного поля, соответственно. Подробно принцип действия установки рассмотрен в [29,30]. Спектральная зависимость МКД измерялась дискретно на фиксированных длинах волн в выбранной спектральной области. Для определения полевой зависимости МКД образец помещался в магнитное поле с изменяемой напряженностью и знаком. Измерения проводились на длине волны 495 nm ( $\sim 2.5$  eV), предварительно определенной из спектральной зависимости МКД, — на ней для всех образцов наблюдалось поглощение, вызванное МКД. Полевые зависимости МКД пропорциональны полевой зависимости остаточной намагниченности, что позволило качественно оценить зависимость намагниченности образца от внешнего магнитного поля. Для измерений коллоидные растворы образцов помещались в прозрачные стеклянные кюветы, с оптической длиной пути 1 mm.

## 3. Результаты и их обсуждение

### 3.1. Состав и структура наночастиц

На рис. 1 приведены ПЭМ-изображения синтезированных НЧ. Морфология и размерные характеристики частиц, полученных ИЛА в дистиллированной воде, были подробно изучены нами в [12,14]. Основная фракция частиц находится в диапазоне размеров до 10 nm, но при этом имеется некоторое количество больших сферических частиц размером до 80 nm и большое количество мелких частиц размерами приблизительно 2 nm. Гистограммы распределения частиц по размерам, полученные обработкой снимком ПЭМ (рис. 2) подтверждают это. Следует отметить, что малые частицы (до 2 nm) в силу трудности их четкой обрисовки не вошли в статистическую обработку, но в образце Fe-W их присутствует достаточное количество. Особенностью этого образца является то, что, из-за отсутствия стабилизирующих агентов, НЧ собраны в достаточно плотные агломераты (рис. 1, a), размер которых достигает нескольких  $\mu m$ .

Использование при ИЛА в качестве стабилизатора высокомолекулярного ПВП — полимерного ПАВ — препятствует агрегации НЧ (рис. 1, b), в этом случае наблюдается самое узкое распределение частиц по размерам, основная фракция частиц так же находится в интервале размеров до 10 nm, с максимумом распределения около 7 nm (рис. 2, b). К такому же эффекту приводит и абляция в воде с добавкой золото-хлористоводородной кислоты — дисперсия становится устойчивой, НЧ не агломерируются, а их размер практически не изменяется (рис. 1, d) и находится в интервале от 7 до 15 nm. ПЭМ

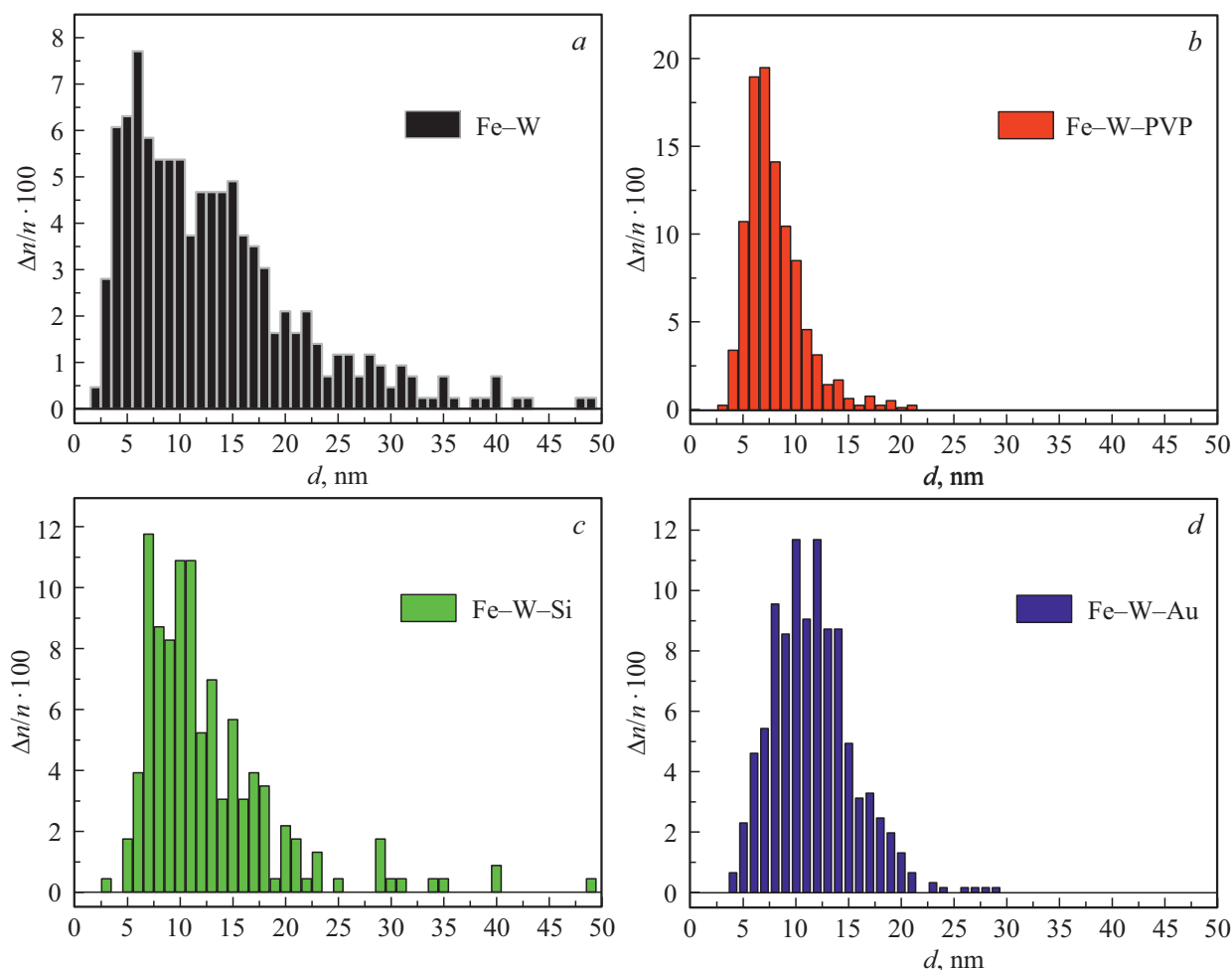


**Рис. 1.** ПЭМ-изображения НЧ из коллоидных растворов: Fe-W (*a*), Fe-W-PVP (*b*), Fe-W-Si (*c*) и Fe-W-Au (*d*).

изображение образца, полученного при ИЛА железа в дисперсии НЧ диоксида кремния приведено на рис. 1, *c*. Из-за близких размерных характеристик и контраста различить наночастицы оксида железа на фоне оксида кремния достаточно сложно. Можно отметить, что железосодержащие частицы также, в основном, представлены фракцией до 10 nm, разделенные аморфным диоксидом кремния, который образует различные пространственные конфигурации, в том числе и перьевые структуры, и встречаются крупные различных размеров частицы (рис. 2, *c*).

Исследования кристаллической структуры НЧ, полученных ИЛА в воде с прекурсорами и без, показали, что в результате абляции во всех образцах железо находится в оксидном состоянии, отсутствие рефлекса на  $45^\circ$ , являющегося наиболее интенсивным рефлексом металлического железа (Pdf Card № 01-071-4684), подтверждает этот факт (рис. 3). Сигнал в этой области на уровне шумов, позволяет утверждать, что объемная концентрация данной фазы не превышает в образцах 1%. Приведенные на рис. 3 вертикальные штриховые линии при  $\sim 18, 30, 37, 42, 53, 57$  и  $63^\circ$  показывают положение характерных пиков магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Pdf Card

№ 04-002-3668), совпадение рефлексов в образцах с их положениями позволяет утверждать, что железо в образцах представлено кубическим  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , точечная группа симметрии Fd-3m. Стоит отметить, что, как упоминалось во введении, две полиморфные фазы оксида железа — магнетит и маггемит обладают, практически, одинаковой структурой, и кривые рентгеновской дифракции не дают однозначного ответа, особенно в случае слабых недостаточно узких рефлексов. Поэтому для точной идентификации желательнее прибегнуть к дополнительной проверке, например, с помощью изучения спектральной зависимости МКД как это было сделано в [22,25], и будет сделано ниже для изучаемых НЧ. Наиболее четкие рефлексы наблюдаются для образцов Fe-W-PVP и Fe-W-Au, что свидетельствует о хорошей кристалличности НЧ и узком распределении размеров в этих образцах, это согласуется с данными ПЭМ (рис. 1, *b, d*). Для образца Fe-W-Si рефлексы оксида железа выражены наименее явно. Это может быть связано, с частичным рассеянием сигнала на аморфной пленке диоксида кремния, покрывающей частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 1, *c*). Уширенные рефлексы также свидетельствуют о большом разбросе размеров. В области углов  $15\text{--}30^\circ$  находится широкая



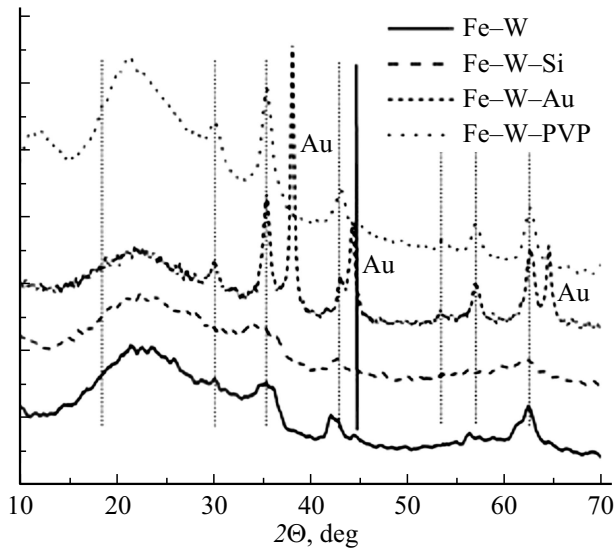
**Рис. 2.** Гистограммы распределения НЧ по размерам, полученные обработкой ПЭМ-изображений образцов: Fe-W (a), Fe-W-PVP (b), Fe-W-Si (c) и Fe-W-Au (d). Анализ выполнен с помощью программы Image J.

полоса, предположительно обусловленная вкладом рентгеноаморфной составляющей мелких кластеров железа, которая наиболее интенсивна для образца без модификаторов Fe-W. Для образца Fe-W-PVP на рентгенограмме в области углов  $15\text{--}30^\circ$  дополнительно проявляется вклад полимерной составляющей. В образце Fe-W-Au присутствуют интенсивные рефлексы металлического золота кубической сингонии точечной группы симметрии  $Fm\text{-}3m$ , образовавшегося при восстановлении золотохлористоводородной кислоты в процессе ИЛА. Наличие таких интенсивных рефлексов может свидетельствовать об образовании отдельных кристаллических частиц золота. В то же время полученные результаты не позволяют однозначно отвергать образование равномерного слоя золота, покрывающего НЧ оксида железа.

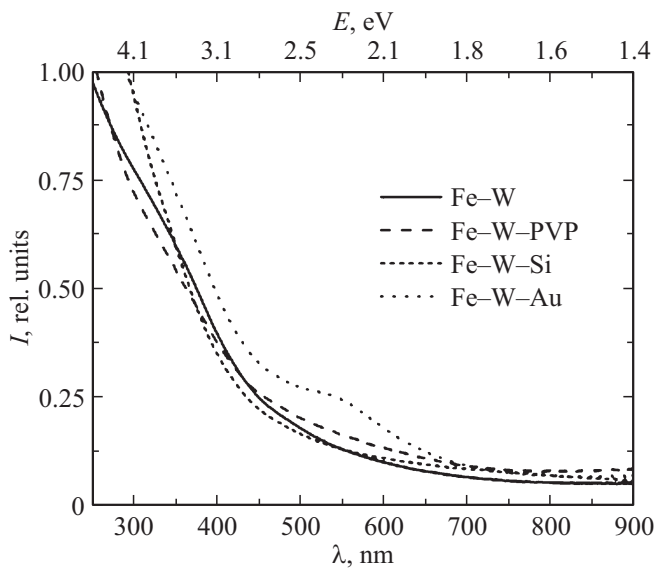
### 3.2. Спектры поглощения коллоидных растворов

Спектры поглощения исследуемых НЧ приведены на рис. 4. Спектры всех образцов подобны друг другу, они

не содержат выраженных пиков поглощения в исследованной области и характеризуется монотонным увеличением оптической плотности в УФ-области. Исключение составляет образец Fe-W-Au, для которого наблюдается дополнительная полоса в области  $500\text{--}600\text{ nm}$ , относящаяся к поверхностному плазмонному резонансу наноструктур золота, сформировавшихся при восстановлении золота из золото-хлористоводородной кислоты в процессе ИЛА, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Многими авторами, например [21], также наблюдался пик резонансного поглощения в этой области в изолированных частицах золота, и было доказано, что он обусловлен поверхностным плазмонным резонансом. Для образца Fe-W-Si наблюдается более интенсивное поглощение в области короче  $350\text{ nm}$ , вероятно обусловленное вкладом частиц диоксида кремния. Поглощение ПВП в образце Fe-W-PVP в спектре не проявляется, поскольку оно лежит в более коротковолновой области. В спектрах всех образцов наблюдается слабо выраженное „плечо“ в области  $\sim 300\text{--}340\text{ nm}$ . Его природа обсуждается в литературе и может быть связана



**Рис. 3.** Дифрактограммы порошков из дисперсий, полученных ИЛА железа в воде с функциональными добавками и без. Сплошная вертикальная линия на  $45^\circ$  — положение наиболее интенсивного рефлекса металлического железа (Pdf Card № 01-071-4684), штриховые полосы на  $\sim 18, 30, 37, 42, 53, 57$  и  $63^\circ$  — положение характерных пиков магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Pdf Card № 04-002-3668), пики металлического золота на  $38, 44$  и  $64.5^\circ$  отмечены, как Au (Pdf Card № 01-089-3697).



**Рис. 4.** Спектры поглощения коллоидных растворов, полученных ИЛА железа в воде с функциональными добавками и без.

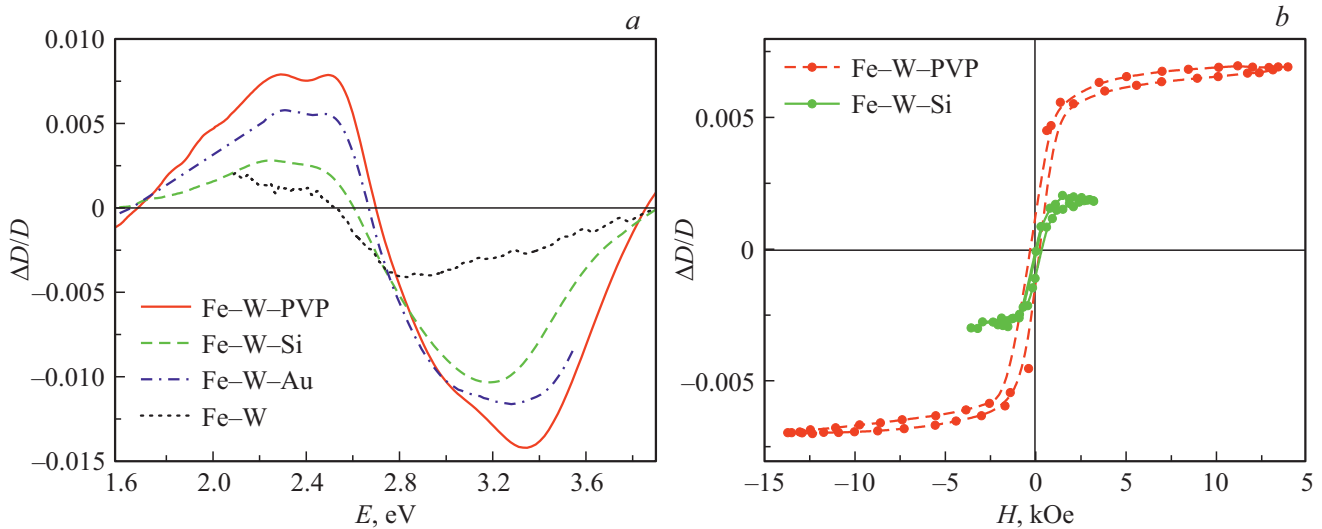
как с металлическим железом  $\text{Fe}(0)$  ( $\alpha\text{-Fe}$ ) [31], так и с углеродом — образованием карбидов  $\text{Fe}_3\text{C}$  из аморфного углерода на поверхности частиц [32].

### 3.3. Спектральные и зависимости МКД

В отличие от спектров поглощения, МКД-спектры (рис. 5, *a*) демонстрируют довольно сложную структуру,

превалирующими компонентами которой являются два широких максимума противоположных знаков. Подобный характер спектра МКД, а также спектра мнимой части недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости, наблюдался в [20] для наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , диспергированных в пленке  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а также в [33] для наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в силиконовой матрице, и в [20,22,34,35] для тонких пленок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Сходство наблюдаемых спектров с результатами цитируемых работ позволяет утверждать, что основной вклад в МКД во всех исследованных образцах связан с магнетитом. Нигде не обнаружено особенностей в спектрах МКД, характерных изоморфному магнетиту, оксида железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [22], т.е. идентификация природы магнитных НЧ, полученная на основании анализа рентгеновской дифракции, является однозначной. Однако положения особенностей в спектрах заметно различаются для разных образцов и, соответственно, в большинстве случаев отличаются от таковых в спектрах МКД, представленных в литературе. Практически полностью совпадает с литературными данными спектр для коллоидного раствора наночастиц с кремнием. В случае образца Fe-W весь спектр сдвинут к низким энергиям и высокоэнергетический пик сильно уширен, а для образцов Fe-W-Au и Fe-W-PVP оба пика, очевидно, представляют собой наложение, по крайней мере, двух пиков. Чтобы понять, как эти особенности связаны со структурой и составом наночастиц, рассмотрим, с какими электронными возбуждениями могут быть связаны особенности в спектре МКД. Отметим, что сравнение спектров образцов по интенсивности сигнала было бы некорректным, так как концентрация НЧ в растворах могла значительно измениться во времени по ряду объективных причин: выпадения крупных частиц в осадок, агломерация и т.д. Спектр образца Fe-W подтверждает это предположение, для этого образца наблюдается слабый сигнал со значительным шумом, наличие большого разброса частиц по размерам и значительного количества мелких агломераций наблюдалось в этом образце на ПЭМ-изображениях (рис. 1, *a*). В связи с этим анализ будет проведен для формы и положения особенностей в спектрах МКД. Кроме того, следует отметить весьма незначительное количество исследований МКД в магнетите, проведенных исключительно для случая НЧ. Поэтому для сравнения характеристик полученных МКД-спектров с литературными данными будут использованы результаты различных авторов по исследованию эффекта Керра, спектральная зависимость которого аналогична спектральной зависимости МКД.

Как упоминалось во введении, магнетит имеет структуру обращенной шпинели  $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_B(\text{O}^{2-})_4$ . Тетраэдрические А-позиции заняты ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , а октаэдрические В-позиции заполнены поровну ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  содержат один „лишний“ электрон по сравнению с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Поскольку все В-позиции эквивалентны, при достаточно высоких температурах происходят постоянные перескоки электронов между ионами, и в настоящее время принято считать



**Рис. 5.** Спектральные зависимости МКД для всех образцов (а) и полевые зависимости МКД для двух образцов (б). Измерение спектральных зависимостей произведено в магнитном поле 13 кОе, полевых зависимостей на длине волны 495 нм ( $\sim 2.5$  eV) при комнатной температуре.

валентность ионов железа в В-позициях, равной 2.5, а проводимость магнетита при этих температурах — металлической. Световое облучение так же вызывает перенос электронов, при этом не только между ионами, занимающими эквивалентные В-позиции, но и между ионами в различных позициях. В первом случае такие переходы называются интервалентными (в английском варианте IVCT — intervalence charge transfer), во втором — межподрешоточными (в английском варианте ISCT — intersublattice charge transfer). Интенсивность поглощения света при таких переходах различна для волн, поляризованных по правому и левому кругу относительно направления магнитного момента образца, что, собственно, и определяется, как магнитный круговой дихроизм. Наряду с такими возбуждениями, световое облучение вызывает переходы между расщепленными в кристаллическом поле основным и возбужденными состояниями отдельных ионов, так называемые переходы в кристаллическом поле. Интенсивность поглощения при таких переходах также зависит от знака круговой поляризации световой волны. Таким образом, номенклатура переходов, дающих вклад в МКД магнетита достаточно обширна, и вследствие этого интерпретация спектров МКД является не простой задачей, привлекающей внимание многих исследователей, использующих различные подходы для ее решения. Так в [36,37] низкоэнергетический максимум в спектрах полярного эффекта Керра, а также полученной на основе его измерений мнимой части недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости  $\epsilon''_{xy}$ , связывается с двумя перекрывающимися переходами с переносом заряда — вблизи 2 eV с IVCT переходом в октаэдрической подрешетке  $[Fe^{2+}]_{t2g} \rightarrow [Fe^{3+}]_{eg}$ , а в районе 2.6 eV с ISCT переходом между октаэдрической и тетраэдрической

подрешетками  $(Fe^{3+})_{t2} \rightarrow [Fe^{3+}]_{t2g}$ . Аналогично, высокоэнергетический максимум определяется IVCT переходом при 3.11 eV  $[Fe^{2+}]_{t2g} \rightarrow (Fe^{3+})_e$  и ISCT переходом при 3.93 eV  $(Fe^{3+})_{t2} \rightarrow [Fe^{3+}]_{eg}$ .

В ряде работ [34,20,38,39] выполнены первопринципные расчеты энергетической зонной структуры магнетита и проанализированы спектры МКД или эффекта Керра в терминах переноса заряда между обменно-расщепленными зонами с различной ориентацией спинов. Но и при таком подходе основные вклады в магнитооптические спектры в рассматриваемом спектральном диапазоне сопоставляются, в основном, с переходами, аналогичными вышеописанным. В [38], например, максимум эффекта Керра при 2 eV связывается с переходом  $Fe_B^{2+}(a_{1g\uparrow}) \rightarrow Fe_B^{3+}(e_{g\uparrow})$ , а пик между 3 и 4 eV обусловлен переходом  $Fe_B^{3+}(e_{g\downarrow}) \rightarrow Fe_A^{3+}(e_{\downarrow}, t_{2\downarrow})$ . В [38] рассчитано и показано экспериментально, как значительно перестраивается спектр эффекта Керра при частичной замене ионов  $Fe^{3+}$  и/или  $Fe^{2+}$  немагнитными ионами  $Mg^{2+}$  или  $Al^{3+}$ . В частности, при подстановке  $Mg^{2+}$ , который в соответствии с валентностью замещает ионы  $Fe^{2+}$  в октаэдрических позициях, интенсивность низкоэнергетического максимума уменьшается, а высокоэнергетического, наоборот, возрастает и он сдвигается к более высоким энергиям.  $Al^{3+}$  может замещать  $Fe^{3+}$  в обоих типах позиций, и это приводит к уширению и некоторому сдвигу обоих максимумов к большим энергиям. Сопоставление этих данных с модификацией спектров МКД в образцах Fe-W-PVP и Fe-W-Au позволяет предположить, что синтез НЧ с использованием золотохлористоводородной кислоты и поливинилпирролидона приводит к отклонениям в заполнении позиций ионами железа. При этом, больший дефицит приходится на  $Fe^{2+}$  в октаэдрах, что приводит к расщеплению максимумов,

обусловленных IVCT и ISCT переходами, и сдвигом максимумов, связанных с IVCT к большим энергиям.

Полевые зависимости МКД были измерены для энергии 2.5 eV. Поскольку МКД линейен по намагниченности, полевые зависимости эффекта пропорциональны полевым зависимостям намагниченности, и позволяют судить о типе магнитного упорядочения в образцах. На рис. 5, *b* приведены полевые зависимости МКД образцов Fe-W-Si и Fe-W-PVP. Малый и шумный сигнал спектральной зависимости МКД для образца Fe-W возможно объясняется значительной агломерацией частиц в жидкости и выпадением их в осадок, данный факт не позволил измерить полевую зависимость в этом образце, поэтому она отсутствует на рисунке.

Наличие определенных значений остаточного эффекта и гистерезиса при комнатной температуре свидетельствуют о значительной доле частиц размера большего, чем суперпарамагнитный предел для частиц при комнатной температуре.

#### 4. Заключение

Изучены структурные, оптические и магнитооптические свойства коллоидных растворов наночастиц оксида железа, полученных методом лазерной абляции с использованием различных прекурсоров. Данные ПЭМ выявили сильное влияние прекурсоров на характер размерной дисперсии наночастиц и степень их агломерации. Если при абляции просто в дистиллированной воде имеет место чрезвычайно широкий разброс размеров и сильная агломерация частиц, то для ряда прекурсоров Fe-W-Si, Fe-W-Au, Fe-W-PVP кривая распределения становится все более узкой, и в случае использования ПВП частицы самые мелкие, с максимумом распределения соответствующим диаметру частиц  $\sim 7$  nm, а агломерация не наблюдается. При этом эффекты, связанные с намагниченностью наночастиц (МКД), у образцов, покрытых ПВП больше чем у других образцов. Спектральные зависимости МКД при общем соответствии спектрам МКД магнетита претерпевают некоторые изменения под влиянием различных стабилизаторов поверхности на магнитооптический отклик растворов наночастиц. Эти изменения предположительно объяснены отклонениями в распределении ионов железа различной валентности по магнитным подрешеткам.

#### Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность д.ф.-м.н., профессору И.С. Эдельман за участие в обсуждении результатов исследования и значимые замечания при написании статьи. Работы выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-52-52002.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] P.J. Camp. *Modern Problems of Molecular Physics*. Springer, Cham. (2018). P. 185.
- [2] G. Barrera, P. Allia, P. Tiberto. *J. Phys. D* **54**, 31, 315003 (2021).
- [3] S. Chen, F. Fan, S. Chang, Y. Miao, M. Chen, J. Li, X. Wang, L. Lin. *Opt. Express* **22**, 6, 6313 (2014).
- [4] D.O. Zyatkov, V.B. Balashov, V.I. Yurchenko, E. Fakhrudinova, V. Svetlichnyi, Z. Kochnev, A. Knyazkova, Yu. Kistenev, A.V. Borisov. *Prog. Electromagn. Res. M* **80**, 103 (2019).
- [5] K.G. Gareev, V.V. Luchinin, E.N. Sevost'yanov, I.O. Testov, O.A. Testov. *Tech. Phys.* **64**, 6, 893 (2019).
- [6] K.G. Gareev. *Magnetochemistry* **6**, 2, 24 (2020).
- [7] D.V. Korolev, N.V. Evreinova, E.V. Zakharova, K.G. Gareev, E.B. Naumysheva, D.V. Postnov, V.N. Postnov, M.M. Galagudza. *Russ. Chem. Bull.* **68**, 5, 1096 (2019).
- [8] V. Nikiforov, E.Yu. Filinova. *Magnetic Nanoparticles / Ed. S.P. Gubin*. Weinheim, Wiley, (2009).
- [9] А.Г. Аюпджанов, Н.Л. Шимановский, В.Ю. Науменко, И.П. Суздалев, В.К. Имшенник, Ю.В. Максимов, С.В. Новичихин. *Хим. физика* **33**, 7, 94 (2014).
- [10] O.S. Kolovskaya, T.N. Zamay, G.S. Zamay, V. Babkin, E. Medvedeva, N. Neverova, A. Kirichenko, S.S. Zamay, I. Lapin, E. Morozov, A. Sokolov, A. Narodov, D.G. Fedorov, F.N. Tomilin, V. Zabluda, Yu. Alekhina, K.A. Lukyanenko, Yu. Glazyrin, V. Svetlichnyi, M.V. Berezovski, A.S. Kichkailo. *Cancers* **12**, 1, 216 (2020).
- [11] R. Lahoza, A. Naghilou, W. Kautek, O. Bomati-Miguel. *Appl. Surf. Sci.* **511**, 145438 (2020).
- [12] V.A. Svetlichnyi, A.V. Shabalina, I.N. Lapin, D.A. Goncharova, D.A. Velikanov, A.E. Sokolov. *Appl. Phys. A* **123**, 12, 763 (2017).
- [13] В.А. Светличный, А.В. Шабалина, И.Н. Лапин. *Изв. вузов. Физика* **59**, 12, 30 (2016).
- [14] V.A. Svetlichnyi, A.V. Shabalina, I.N. Lapin, D.A. Goncharova, T.S. Kharlamova, A.I. Stadnichenko. *Appl. Surface Sci.* **467**, 402 (2019).
- [15] W. Wu, Q. He, Ch. Jiang. *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 397 (2008).
- [16] C. Vasilescu, M. Latikka, K.D. Knudsen, V.M. Garamus, V. Socoliuc, Rodica Turcu, Etelka Tombácz, Daniela Susan-Resiga, R.H.A. Ras, L. Vékás. *Soft Matter* **14**, 32, 6648 (2018).
- [17] E.N. Velichko, E.K. Nepomnyashchaya, K.G. Gareev, J. Martinez, M.C. Maicas. *Appl. Sci.-basel* **11**, 1, 183 (2021).
- [18] Y.G. Toropova, I.A. Zelinskaya, M.N. Gorshkova, D.S. Motorina, D.V. Korolev, F.S. Velikonitvsev, K.G. Gareev. *J. Biomed. Mater. Res. A* **1** (2021).
- [19] Ю.Э. Гребенькова, А.Э. Соколов, Е.В. Еремин, И.С. Эдельман, Д.А. Марущенко, В.И. Зайковский, В.И. Чичков, Н.В. Андреев, Я.М. Муковский. *ФТТ* **55**, 4, 771 (2013).
- [20] M.S. Alshammari, M.S. Alqahtani, H.B. Albargi, S.A. Alfihed, Y.A. Alshetwi, A.A. Alghihab, A.M. Alsamrah, N.M. Alshammari, M.A. Aldosari, A. Alyamani. *Phys. Rev. B* **90**, 144433 (2014).
- [21] D. Ito, H. Ya. *J. Magn. Magn. Mater.* **500**, 166385 (2020).



- [22] I. Edelman, O. Ivanova, R. Ivantsov, D. Velikanov, V. Zabluda, Y. Zubavichus, A. Veligzhanin, V. Zaikovskiy, S. Stepanov, A. Artemenko, J. Curély, J. Kliava. *J. Appl. Phys.* **112**, 084331 (2012).
- [23] E. Tronc, C.Chanéac, J.P. Jolivet. *J. Solid State Chem.* **139**, 93 (1998).
- [24] Y.El. Mendili, J.-F. Bardeau, N. Randrianantoandro, J.-M. Grenèche, F. Grasset. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **17**, 1, 597 (2016).
- [25] G. Campo, F. Pineider, V. Bonanni, M. Albino, A. Caneschi, César de Julián Fernández, C. Innocenti, C. Sangregorio. *Chem. Mater.* **27**, 2, 466 (2015).
- [26] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis. *Chem. Mater.* **14**, 969 (2002).
- [27] R.M. Cornell, U. Schwertmann. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.* John Wiley & Sons. (2003).
- [28] V.A. Svetlichnyi, T.I. Izaak, I.N. Lapin, D.O. Martynova, O.A. Stonkus, A.I. Stadnichenko, A.I. Boronin. *Adv. Powder Technol.* **26**, 2, 478 (2015).
- [29] А.Э. Соколов, С.Г. Овчинников, В.Н. Заблуда, А.М. Кальсин, Я.В. Зубавичус. *Письма в ЖЭТФ* **2**, 104 (2013).
- [30] A.V. Malakhovskii, U.V. Valiev, I.S. Edelman, A.E. Sokolov, I.Yu. Chesnokov, I.A. Gudim. *Opt. Mater.* **32**, 1017 (2010).
- [31] Y. Vitta, V. Piscitelli, A. Fernandez, F. Gonzalez-Jimenez, J. Castillo. *Chem. Phys. Lett.* **512**, 96 (2011).
- [32] Y. Liang, P. Liu, J. Xiao, H. Li, C. Wang, G. Yang. *Sci. Rep.* **3**, 3051, 1 (2013).
- [33] D.A. Petrov, C-R. Lin, R.D. Ivantsov, S.G. Ovchinnikov, S.M. Zharkov, G.Yu. Yurkin, D.A. Velikanov, Yu.V. Knyazev, M.S. Molokeev, Y.T. Tseng, E.S. Lin, I.S. Edelman, A.O. Baskakov, S.S. Starchikov, I.S. Lyubutin. *Nanotechnology* **31**, 395703 (2020).
- [34] G.A. Gehring, M.S. Alshammari, D.S. Score, J.R. Neal, A. Mokhtari, A.M. Fox. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3422 (2012).
- [35] J.R. Neal, A.J. Behan, A. Mokhtari, M.R. Ahmed, H.J. Blythe, A.M. Fox, G.A. Gehring. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 246 (2007).
- [36] W.F.J. Fontijn, P.J. van der Zaag, L.F. Feiner, R. Metselaar, M.A.C. Devillers. *J. Appl. Phys.* **85**, 5100 (1999).
- [37] K.J. Kim, H.S. Lee, M.H. Lee, S. Ho Lee. *J. Appl. Phys.* **91**, 9974 (2002).
- [38] V.N. Antonov, B.N. Harmon, V.P. Antropov, A.Ya. Perlov, A.N. Yaresko. *Phys. Rev. B.* **64**, 134410 (2001).
- [39] J. Chen, Hua-Shu Hsu, Ya-Huei Huang, Di-Jing Huang. *Phys. Rev. B* **98**, 085141 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская