

Электронный магнитный резонанс синтетического гётита в области магнитного перехода

© Ю.А. Кокшаров^{1,2}, В.Д. Долженко¹, С.А. Агазаде¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: YuA_Koksharov@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 19 января 2010 г.)

Исследованы спектры электронного магнитного резонанса в X -диапазоне для синтетического гётита в области магнитного фазового перехода. Помимо относительно узких слабых резонансных линий, обусловленных дефектами структуры, обнаружена очень широкая интенсивная линия, резонансные параметры которой резко изменяются в области температур 325–375 К. Аномально большое уширение сигнала электронного магнитного резонанса ионов трехвалентного железа выше температуры Нееля может быть объяснено анизотропией магнитных обменных взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-01041).

1. Введение

Гётит (α -FeOОН) — одно из широко распространенных в природе соединений железа, присутствующее в почвах и осадочных породах, в продуктах выветривания горных пород и ржавления стали [1]. Гётит используется в качестве желтого пигмента для создания красителей и тонеров для принтеров [2], а также как прекурсор для получения магнитных частиц для материалов магнитной записи [3]. Устойчивая к внешним воздействиям остаточная намагниченность гётита делает его изучение важным для понимания процессов гео- и палеомагнетизма [4].

Хотя гётит считается коллинеарным антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N \approx 400$ К, в нем также обнаруживается слабый ферромагнетизм, неколлинеарный с направлением антиферромагнитного упорядочения [5]. В ромбоэдрической кристаллической структуре гётита ионы трехвалентного железа в центре кислородных октаэдров образуют цепочки вдоль короткой оси b . Вдоль этой же оси направлены магнитные моменты в антиферромагнитной структуре, слегка скошенные так, что перпендикулярно оси b возникает слабый ферромагнитный момент величиной, достигающей 2% от намагниченности подрешетки [5]. Вследствие скашивания моментов в магнитной структуре вместо двух можно выделить четыре подрешетки. Коэрцитивная сила гётита может достигать значений более 1 Т, что позволяет отнести его к жестким магнетикам.

Магнитное упорядочение в гётите обнаружено более полувека назад [6], однако полное понимание его магнитных свойств отсутствует. В частности, отмечается сильная зависимость температуры Нееля от количества структурных дефектов (вакансий) [7]. Кроме того, магнитные свойства гётита зависят от размера частиц, а в случае нестехиометрии — и от количества воды в структуре [8]. По данным мессбауэровской спектроскопии магнитные (дипольные и квадрупольные) взаимодей-

ствия между отдельными микро- или наночастицами гётита также сильно влияют на его магнитные свойства [9].

Следует отметить, что гётит практически не исследовался методом электронного магнитного резонанса (ЭМР). В случаях, когда метод ЭМР применялся, измерения проводились при температурах не выше комнатной [10,11]. Между тем исследования фазовых переходов методом ЭМР успешно проводились для многих магнитных соединений, как ферромагнитных [12], так и ферри- [13] и антиферромагнитных [14]. При приближении к T_N из высокотемпературной (парамагнитной) области ширина сигнала ЭМР очень сильно возрастает (в теории — расходится из-за критических спиновых флуктуаций [15]). Ниже температуры Нееля сигнал ЭМР, называемый в этом случае антиферромагнитным резонансом (АФМР), может наблюдаться обычно в области больших частот (или магнитных полей). Поэтому при исследовании антиферромагнетиков ниже T_N на спектрометрах X -диапазона (≈ 9.1 – 9.5 GHz) в области магнитных полей до 10 кОе сигнал АФМР обычно не наблюдается. В этом случае сигнал ЭМР, наблюдаемый при $T > T_N$, при охлаждении образца ниже температуры Нееля сильно уширяется и исчезает. Иногда ниже T_N может регистрироваться слабый сигнал ЭМР от дефектных магнитных центров, не связанных обменными взаимодействиями с основной магнитной подсистемой. Эти центры находятся во внутреннем магнитном поле, создаваемом магнитными подрешетками, и могут служить естественными „спиновыми метками“, реагирующими на изменение ближнего магнитного порядка в кристалле.

В литературе отмечается значительный разброс данных по магнитным характеристикам гётита, в частности по значению температуры Нееля [16]. Поскольку реальные микро- или нанокристаллы гётита всегда содержат вакансии, дислокации, нарушения стехиометрии и дру-

где дефекты, интересно исследовать температурные зависимости спектров ЭМР дефектных магнитных центров при $T < T_N$, используя их как естественные спиновые метки, а также сигнал ЭМР основной магнитной фазы в парамагнитном состоянии при $T > T_N$. Насколько нам известно, подобные исследования до сих пор не проводились.

Настоящая работа посвящена исследованию спектров ЭМР синтетического гётита в интервале температур 295–490 К, включающем точку магнитного перехода.

2. Методика

Измерения проводились на спектрометре электронного магнитного резонанса X-диапазона ($\nu \approx 9.1$ GHz) Varian E-4. Измерения температуры осуществлялись с помощью платинового датчика сопротивления (50Ω при 0°C) с точностью ± 0.5 К. Поликристаллический (порошкообразный) образец гётита в кварцевой ампуле, размещенной внутри резонатора спектрометра, нагревался со средней скоростью 0.5 K/min. Через каждые 5 – 10 К нагрев прекращался и при фиксированной температуре регистрировался спектр ЭМР.

Для получения гётита к раствору нитрата железа (III) добавляли при перемешивании щелочь до $\text{pH} = 1.8$. После установления pH полученную суспензию нагревали при температуре 70°C в течение 60 h. При этом цвет осадка изменился с почти черного на рыжий. Далее осадок отделили методом декантации и поместили в $2M$ раствор KOH; полученную суспензию выдерживали в закрытом тefлоновом сосуде при температуре 65°C еще 60 h. Осадок желтого цвета отделили центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой, после чего сушили в вакууме [17].

На рис. 1 представлена рентгенограмма полученного образца. По данным рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX-2500, излучение $\text{Co } K_\alpha$) рассчитаны параметры элементарной ячейки: $a = 4.619(4)$, $b = 9.961(8)$, $c = 3.023(2)$. Рассчитанные параметры согласуются с данными литературы [18,19].

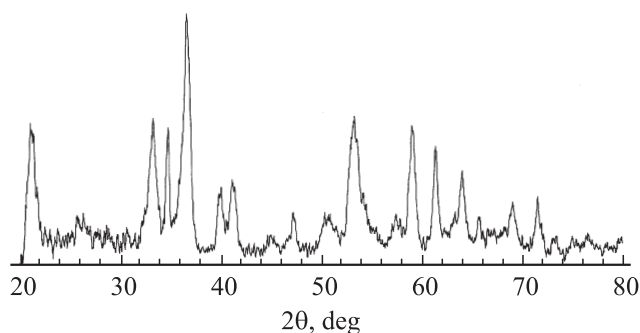


Рис. 1. Рентгенограмма образца гётита, полученная на Rigaku D/MAX-2500 ($\text{Co } K_\alpha$).

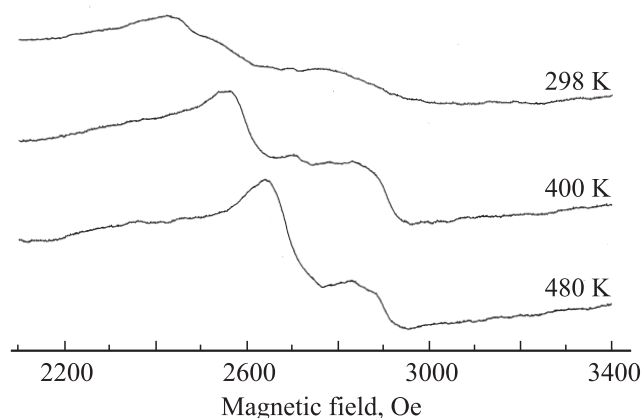


Рис. 2. Спектры ЭМР гётита при различных температурах.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены спектры ЭМР образца гётита при различных температурах. Спектр имеет сложную структуру и состоит более чем из трех линий. С ростом температуры спектр ЭМР, сохраняя в целом свою форму, сужается прежде всего за счет изменения положения низкополевого (левого) крайнего пика спектра, который смещается в сторону более высоких полей. Одновременно высокополевой (правый) крайний пик смещается в слабые поля, однако выше ≈ 400 К его положение практически не изменяется. Как следствие, ширина (peak-to-peak) спектра уменьшается при нагреве образца, причем выше ≈ 400 К этот процесс становится менее выраженным.

Для более точного анализа полученных данных мы выполнили разложение экспериментальных спектров на отдельные составляющие с помощью компьютерной программы [20], в которой при расчете формы линии компонент учтено, что ширина отдельных компонент спектра (ΔH) сравнима с эффективным резонансным полем (H_0). Таким образом, для линий лоренцевской формы мы использовали формулу вида [21]

$$\frac{dP}{dH} \propto \frac{d}{dH} \left(\frac{\Delta H}{(H - H_0)^2 + \Delta H^2} + \frac{\Delta H}{(H + H_0)^2 + \Delta H^2} \right). \quad (1)$$

На рис. 3 показан результат разложения экспериментального спектра ЭМР на сумму четырех линий лоренцевской формы. Два лоренциана (линии 2 и 3 на рис. 3) малоинтенсивные и относительно узкие, особенно по сравнению с очень широкой линией ЭМР (линия 4 на рис. 3), выступающей в качестве фона для суммарного спектра.

Удобно рассмотреть отдельно температурные зависимости параметров относительно узких компонент спектров (линии 1–3 на рис. 3) и очень широкой компоненты (линия 4 на рис. 3).

Изменения амплитуды и ширины линии для трех лоренцианов при нагреве образца показаны на рис. 4

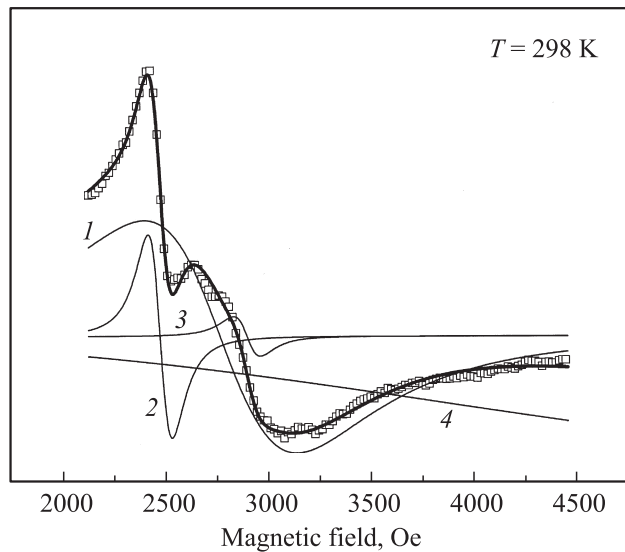


Рис. 3. Результат представления экспериментального спектра ЭМР (точки) в виде суммы (жирная линия) четырех лоренцианов (тонкие линии).

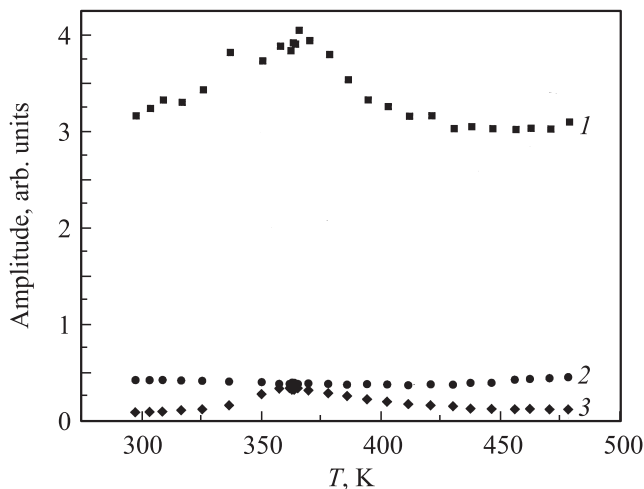


Рис. 4. Амплитуды лоренцианов 1–3 в зависимости от температуры при нагреве образца. Нумерация лоренцианов та же, что на рис. 3.

и 5 соответственно. Амплитуда лоренциана 1 почти на порядок больше амплитуды лоренцианов 2 и 3. Температурные зависимости амплитуд лоренцианов 1 и 3 имеют выраженный максимум при $T \approx 360\text{--}375\text{ K}$, амплитуда лоренциана 2 практически от температуры не зависит (рис. 4).

Резонансное поле для лоренцианов 1 и 2 монотонно растет с повышением температуры (приблизительно на 200 Oe при нагреве от 300 до 480 K). Резонансное поле лоренциана 3 (наименее интенсивного из всех) почти не зависит от температуры.

Ширина лоренцианов 1–3 монотонно уменьшается при нагреве образца (рис. 5), причем наиболее заметное

уменьшение (примерно на 250 Oe) наблюдается для лоренциана 1 (самого широкого и интенсивного из трех рассматриваемых). Выше 400 K скорость сужения лоренциала 1 становится меньше.

Ширина лоренциана 4 при нагреве образца изменяется драматически (рис. 6) в области 325–360 K. Значения $\Delta H \approx 50\text{ kOe}$, приведенные для этой области на рис. 6, следует понимать как „условные“, поскольку амплитуда лоренциана в этой области уменьшается на порядок (рис. 7). Другими словами, ширина лоренциана 4 становится в области температур 325–360 K настолько большой (как минимум, на порядок больше по сравнению с областями $T < 325\text{ K}$ и $T > 360\text{ K}$), что экспериментальный спектр (в рассматриваемом на

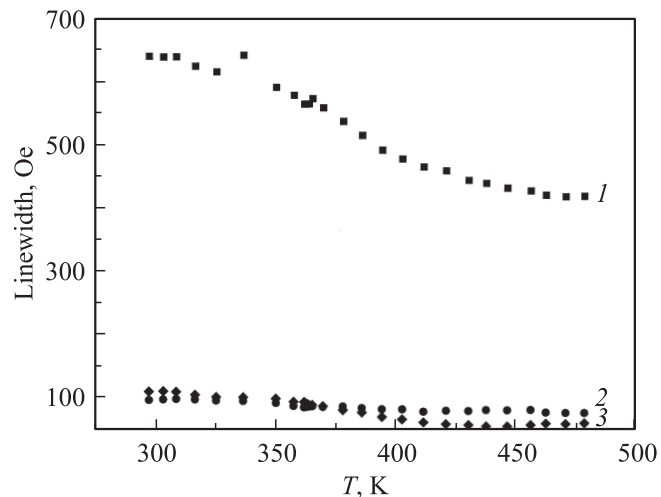


Рис. 5. Ширина (параметр ΔH в формуле (1)) для лоренцианов 1–3 в зависимости от температуры при нагреве образца. Нумерация лоренцианов та же, что на рис. 3.

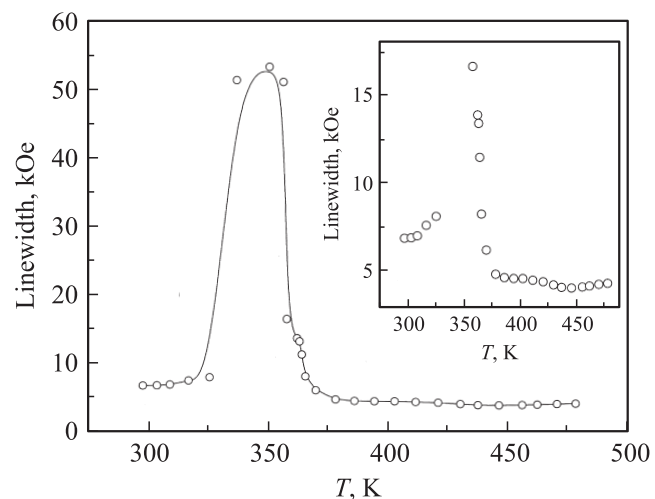


Рис. 6. Ширина (параметр ΔH в формуле (1)) лоренциана 4 (см. рис. 3) в зависимости от температуры при нагреве образца. На вставке — данные в областях $T < 325$ и $T > 360\text{ K}$ в более крупном масштабе.

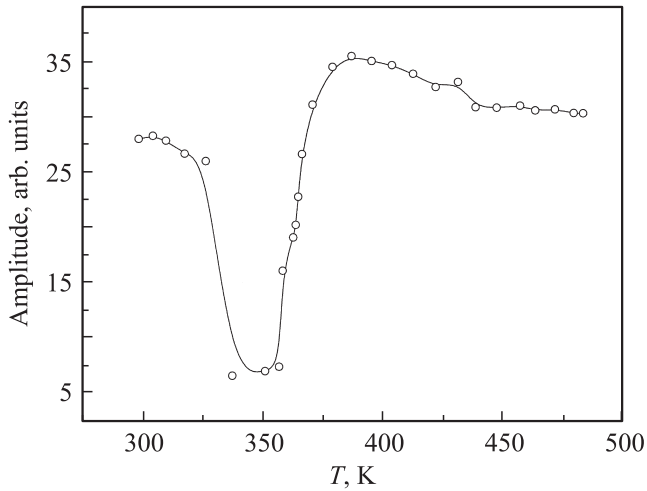


Рис. 7. Амплитуда лоренциана 4 (см. рис. 3) в зависимости от температуры при нагреве образца.

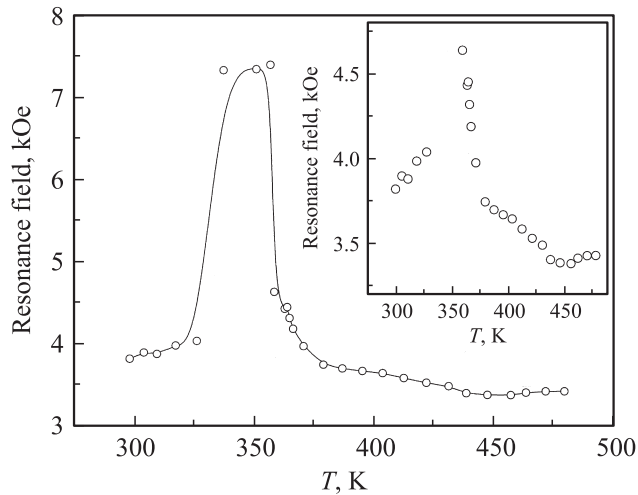


Рис. 8. Резонансное поле для лоренциана 4 (см. рис. 3) в зависимости от температуры при нагреве образца. На вставке — данные в областях $T < 325$ и $T > 360$ К в более крупном масштабе.

рис. 2, 3 интервале полей) можно аппроксимировать без его участия.

Интересно, что при $T < 325$ К амплитуда линии 4 вновь возрастает (рис. 7) и становится сравнимой со значениями при $T > 360$ К. При этом ширина линии 4 в области $T < 325$ К в 1.5 раза больше, чем при высоких температурах (вставка на рис. 6).

Резонансное поле для лоренциана 4 также испытывает сильные изменения вблизи температурного интервала 325–360 К (рис. 8). И опять, как и в случае ширины линии, полученное абсолютное значение в области 325–360 К не может быть определено точно из-за огромной ширины (рис. 6) и малой амплитуды (рис. 7) линии в этой области. Можно утверждать лишь, что при $325 < T < 360$ К резонансное поле становится много

больше высокотемпературных значений, характерных для парамагнетиков ($g = 2$ соответствует $H_0 \approx 3$ кОе).

4. Обсуждение результатов

Как указано во Введении, метод ЭМР часто применяется для исследования спиновой динамики в области магнитных фазовых переходов. При приближении к точке магнитного перехода со стороны высоких температур линия ЭМР обычно уширяется по закону [22]

$$\Delta H = A/(T - T_0)^\alpha + \Delta H_\infty, \quad (2)$$

где ΔH_∞ — ширина линии вдали от перехода, T_0 — температура перехода, A — постоянная величина, α — критическая экспонента.

Для антиферромагнетика теоретическое значение $\alpha = 5/3$ [23]; экспериментальные значения для трехмерных антиферромагнетиков лежат в интервале от 0.375 до 1.17 [24].

Поведение широкого лоренциана 4 характерно для сигнала ЭМР вблизи перехода между антиферромагнитным и парамагнитным состоянием [25]. Анализ зависимости ширины линии по формуле (2) дает значение критической экспоненты $\alpha = 1.2 \pm 0.1$ (рис. 9), что укладывается в интервал ранее известных (для других антиферромагнетиков) значений.

Резонансное поле для лоренциана 4 также испытывает характерные температурные изменения (рис. 8). Если предположить, что в интервале температур 325–375 К происходит антиферромагнитный переход, то резкое возрастание резонансного поля в этой области согласуется с теорией АФМР ([26]).

Особенностью полученных нами данных является существование широкой линии (лоренциан 4) не только в

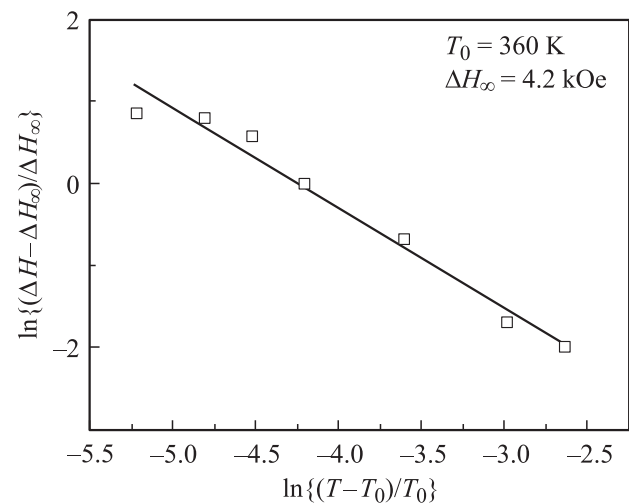


Рис. 9. Зависимость относительного изменения ширины линии от относительного изменения температуры в интервале 360–385 К. Тангенс наклона сплошной линии равен -1.2 ± 0.1 .

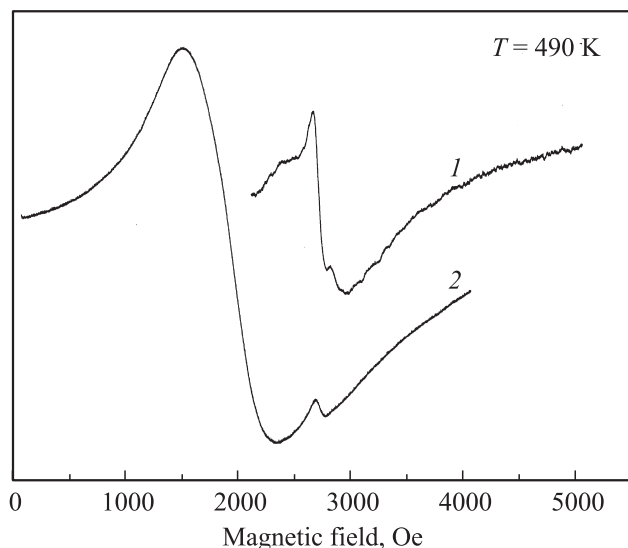


Рис. 10. Необратимое изменение спектра ЭМР образца гётита при высоких температурах. Спектры измерялись в течение 60 min при постоянной температуре 490 K в конце процесса нагрева. 1 — начальный спектр, 2 — конечный спектр.

парамагнитной области, но и ниже температуры Нееля (рис. 5–7). Аномалии подобного рода отмечались в литературе [27,28]. Широкий сигнал при $T < T_N$ может быть обусловлен слабым ферромагнетизмом гётита, так как сигнал ферромагнитного резонанса наблюдается в той же области частот (или соответствующих магнитных полей), что и парамагнитный резонансный сигнал.

Более узкие линии ЭМР, описываемые лоренцианами 1–3, достаточно слабы по интенсивности. Они также, скорее всего, относятся к дефектам структуры, а не к основной магнитной фазе гётита. В нашем случае такими дефектами могут быть спины на поверхности микроструктур гётита, ионы железа вблизи вакансий или структурно неупорядоченных областей и т. п. Магнитные центры такого рода не участвуют в антиферромагнитном упорядочении, но испытывают влияние обусловленных им внутренних магнитных полей. Этим влиянием объясняется немонотонная температурная зависимость параметров соответствующих сигналов ЭМР (рис. 3–5).

При максимальных температурах ≈ 490 K, использованных в эксперименте, образец испытывает необратимый переход, связанный, возможно, с дегидрогенизацией гётита [29]. Переход происходит достаточно медленно, при этом амплитуда спектра ЭМР заметно растёт, а резонансное поле, соответствующее самой сильной линии, уменьшается (рис. 8). Появившаяся новая линия ЭМР заметно шире лоренцианов 1–3, однако во много раз уже лоренциана 4 (рис. 10). Кроме нее в спектре ЭМР продолжает присутствовать очень широкая компонента ($\Delta H \approx 5\text{--}10$ kOe). При охлаждении образца до комнатной температуры параметры (ширина, g -фактор, интенсивность) указанных компонент спектра ЭМР обнаруживают особенности в области температур 350–400 K.

Более подробно результаты влияния длительного нагрева гётита на его магниторезонансные свойства мы планируем представить в следующей публикации.

Итак, даже значительно выше температуры Нееля ширина обнаруженного нами широкого сигнала составляет ≈ 4 kOe при резонансном поле ≈ 3 kOe. Аналогичная ситуация имеет место для монооксида меди, где также трудно обнаружить сигнал ЭМР основной магнитной фазы в наиболее часто используемом X-диапазоне (≈ 9 GHz) [30], однако удается наблюдать широкую ($\Delta H \approx 16$ kOe) линию на частоте ≈ 46 GHz [31]. Возможно, как и в случае CuO, уширение линии ЭМР гётита обусловлено анизотропией обменного взаимодействия между магнитными моментами ионов железа (т. е. пониженной магнитной размерностью) [31]. Так как эффективное обменное поле гётита составляет около 290 T [32], даже небольшая величина относительной анизотропии обменных констант может привести к аномально большому уширению резонансной линии [33].

5. Заключение

В настоящей работе впервые обнаружено изменение спектров ЭМР гётита, характерное для фазового перехода антиферромагнетик–парамагнетик. Ограниченность сведений о магниторезонансных свойствах гётита, полученных к настоящему времени, может быть объяснена трудностью регистрации аномально широкого сигнала ЭМР основной магнитной фазы в этом соединении. Дальнейшему прогрессу исследований гётита методом ЭМР способствовало бы использование импульсных или высокочастотных (высокополевых) спектрометров.

Список литературы

- [1] Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism / Eds D. Gubbins, E. Herrero-Bervera. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2007). 1054 p.
- [2] G. Podolsky, D.P. Keller. Industrial minerals and rocks / Ed. D.D. Carr. 6th ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado (1994). P. 765.
- [3] L.C. Varanda, M. Jafellici, Jr., G.F. Goya. J. Mang. Magn. Mater. **226–230**, 1933 (2001).
- [4] M.E. Evans, F. Heller. Environmental magnetism. Principles and applications of enviromagnetics. Academic Press, San Diego (2003). 299 p.
- [5] J.M.D. Coey, A. Barryt, F.M. Brotto, H. Rakoto, S. Brennan, W.N. Musselt, A. Collomb, D. Fruchar. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 759 (1995).
- [6] A.Z. Hryniewicz, D.S. Kulgawczuk. Acta Phys. Pol. **24**, 689 (1963).
- [7] S. Bocquet, A.J. Hill. Phys. Chem. Minerals **22**, 524 (1995).
- [8] C.A. Barrero, J.D. Betancur, J.M. Greneche, G.F. Goya, T.S. Berquó. Geophys. J. Int. **164**, 331 (2006).
- [9] D.E. Madsen, M.F. Hansen, C.B. Koch, S. Mørup. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 135 215 (2008).

- [10] C. Carbone, F. Di Benedetto, P. Marescotti, C. Sangregorio, L. Sorace, N. Lima, M. Romanelli, G. Lucchetti, C. Cipriani. *Mineralogy and petrology* **85**, 19 (2005).
- [11] N. Guskos, G.J. Papadopoulos, V. Likodimos, S. Patapis, D. Yarmis, A. Przepiera, K. Przepiera, J. Majszczyk, J. Typek, M. Wabia, K. Aidinis, Z. Drazek. *Mater. Res. Bull.* **37**, 1051 (2002).
- [12] Yu.A. Koksharov, V.N. Nikiforov, V.D. Kuznetsov, G.B. Khomutov. *Microelectron. Eng.* **81**, 371 (2005).
- [13] M.S. Seehra, S. Srinivasan. *J. Appl. Phys.* **53**, 8345 (1982).
- [14] O. Goede, D. Backs, W. Heimbrod, M. Kanis. *Phys. Status Solidi B* **161**, 311 (1989).
- [15] M.S. Seehra, T.G. Castner. *Solid State Commun.* **8**, 787 (1970).
- [16] Ö. Özdemir, D.J. Dunlop. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 921 (1996).
- [17] U. Schwertmann, R.M. Cornell. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. Wiley-VCH, N.Y. (2000). 188 p.
- [18] J.L. Hazemann, J.F. Berar, A. Manceau. *Mater. Sci. Forum* **79**, 821 (1991).
- [19] R.K. Harrison, N. Aitkenhead, B.R. Young, P.F. Dagger. *Bull. Geol. Surv. Great Britain* **52**, 51 (1975).
- [20] Yu.A. Koksharov, A.I. Sherle, A.N. Tikhonov. *Synth. Met.* **149**, 19 (2005).
- [21] J.P. Joshi, R. Gupta, A.K. Sood, S.V. Bhat, A.R. Raju, C.N.R. Rao. *Phys. Rev. B* **65**, 024410 (2001).
- [22] M.S. Seehra, D.L. Huber. *AIP Conf. Proc.* **24**, 261 (1975).
- [23] K. Kawasaki. *Progr. Theor. Phys.* **39**, 285 (1968).
- [24] *Magnetic resonance of phase transitions* / Eds F.J. Owens, C.P. Poole, H.A. Farach. Academic Press, N.Y. (1979). P. 323.
- [25] N.J. Zimmerman, F.P. Van Der Mark, J. Van Den Handel. *Physica* **46**, 204 (1970).
- [26] N.J. Nagamiya, K. Yosida, R. Kubo. *Adv. Phys.* **4**, 1 (1955).
- [27] A. Kiel. *Phys. Rev. B* **12**, 1868 (1975).
- [28] I.V. Golosovsky, D. Arčon, Z. Jagličič, P. Cevc, V.P. Sakhnenko, D.A. Kurdyukov, Y.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **72**, 144410 (2005).
- [29] Ö. Özdemir, D.J. Dunlop. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **177**, 59 (2000).
- [30] F. Mehran, P.W. Anderson. *Solid State Commun.* **71**, 29 (1989).
- [31] K. Kindo, M. Honda, T. Kōnashi, M. Date. *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2332 (1990).
- [32] R.J. Pollard, Q.A. Pankhurst, P. Zientek. *Phys. Chem. Minerals* **18**, 259 (1991).
- [33] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, М. (1972). С. 579.