Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 9, с. 614 – 619 © 2019 г. 10 ноября

Мессбауэровские исследования магнитного перехода в наночастицах ϵ-Fe_2O_3 на синхротронном и радионуклидном источниках

Ю. В. Князев[+1)], *А. И. Чумаков*[*], *А. А. Дубровский*[+], *С. В. Семенов*[+], *С. С. Якушкин*[×], *В. Л. Кириллов*[×], *О. Н. Мартьянов*[×], *Д. А. Балаев*[+]

[+]*Институт физики им. Л. В. Киренского Федерального исследовательского центра "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

[*]*European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) The European Synchrotron, F-38043 Grenoble Cedex 9, France*

[×]*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 26 сентября 2019 г.
После переработки 4 октября 2019 г.
Принята к публикации 4 октября 2019 г.

Проведены эксперименты по ядерному γ-резонансу в энергетическом и временном разрешении на наночастицах ϵ-Fe_2O_3. Мы использовали лабораторный мессбауэровский источник γ-излучения $^{57}Co(Rh)$, а также источник синхротронного излучения на линии ID18 (ESRF) с энергией 14.4125 кэВ в диапазоне температур 4–300 К. Оба метода показали огромное увеличение значения сверхтонкого поля в тетраэдрически координированных позициях железа во время магнитного перехода в диапазоне 150–80 К. В результате наблюдалось расщепление пиков квантовых биений на спектрах ядерного рассеяния во временном интервале 20–170 нс с периодичностью ~ 30 нс. Кроме того, наблюдается небольшое смещение первого квантового биения к меньшим временам. Мы обнаружили корреляцию между величиной квадрупольного сдвига и орбитальным моментом железа в наночастицах ϵ-Fe_2O_3. Магнитный переход приводит к повороту магнитного момента в тетраэдрических позициях железа вокруг оси градиента электрического поля на угол 44°.

DOI: 10.1134/S0370274X19210082

I. Введение. Метод ядерного рассеяния вперед (*Nuclear Forward Scattering*, NFS) с применением источников синхротронного излучения (СИ) [1, 2] позволяет существенно расширить границы исследований наноразмерных структур методами ядерного гамма-резонанса, к которым относится традиционная мессбауэровская спектроскопия (*Mössbauer Spectroscopy*, MS) с радионуклидным источником. Так, с помощью источника СИ были определены магнитные структуры многослойных пленочных структур [3], исследованы спиновые и структурные переходы в нанокристаллах при приложении давления огромных величин (более 100 ГПа) [4–6]. Кроме того, СИ позволяет исследовать материалы, содержащие редкие для традиционной мессбауэровской спектроскопии изотопы, например, ^{61}Ni [7].

На сегодняшний день немного работ посвящено изучению ядерного рассеяния вперед на ансамблях наночастиц. Это связано прежде всего с тем, что такие образцы представляют собой трехмерные магнетики, и изучение их магнитной структуры имеет ряд трудностей, особенно если объект является многоподрешеточным магнетиком. Однако в одной из недавних работ [8] методом NFS был выполнен анализ магнитной структуры наночастиц γ-Fe_2O_3. При этом соблюдались условия: 1) наложение внешнего магнитного поля и 2) процедура охлаждения в поле для "заморозки" магнитного момента частиц. Это позволило авторам продемонстрировать скос магнитных подрешеток в γ-Fe_2O_3. Вообще, Fe_2O_3 может кристаллизоваться в разных модификациях, одной из которых является ϵ-Fe_2O_3. Эта полиморфная модификация может существовать только в наноразмерном масштабе [9].

Таким образом, NFS может стать незаменимым при исследовании сложной магнитной структуры ϵ-Fe_2O_3 [10]. Ранее в ϵ-Fe_2O_3 был обнаружен интересный переход в интервале 150–80 К [10, 11]. Этот переход был изучен различными методами (в том числе и дифракцией нейтронов) на относительно больших частицах со средним размером ~ 20–25 нм. В результате было показано, что магнитный переход является следствием структурных искажений кристаллической решетки [11]. Уменьшение размеров наноча-

1)e-mail: yuk@iph.krasn.ru

стиц усиливает влияние поверхности [12, 13], а наиболее сильно этот эффект может проявляться именно при магнитном переходе. Поскольку методы ядерного γ-резонанса являются наиболее чувствительными, то их применение выглядит особенно предпочтительным для исследования возможных эффектов при магнитном переходе.

Оксид ϵ-Fe_2O_3 имеет сложную структуру, состоящую из двух типов катионных слоев. В первом из них железо занимает две октаэдрические искаженные позиции (далее Fe2 и Fe3), а во втором – одну октаэдрическую с меньшими искажениями и одну тетраэдрическую (далее Fe1 и Fe4) [10, 14]. Это сильно усложняет исследование его магнитной структуры. В нашей работе мы использовали метод ядерного рассеяния вперед и мессбауэровскую спектроскопию для изучения магнитного перехода на наночастицах со структурой ϵ-Fe_2O_3, заключенных в матрице ксерогеля.

II. Образцы и методы. В данной работе были исследованы наночастицы ϵ-Fe_2O_3, иммобилизованные в матрице ксерогеля с концентрацией ϵ-Fe_2O_3 20 мас. %. Синтез был выполнен путем введения в гидрогель SiO_2 соли железа (II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ методом диффузионного обмена в водном растворе H_2SO_4 (pH = 2) и подробно описан в [15]. Полученные наночастицы ϵ-Fe_2O_3 имели средний диаметр 8 нм при стандартном отклонении 3.4 нм.

Порошок для выполнения экспериментов по ядерному γ-резонансу методами MS и NFS получен перетиранием синтезированного ксерогеля с внедренными в него наночастицами. Мессбауэровские спектры исследуемых образцов ϵ-Fe_2O_3 получены на спектрометре МС-1104Ем (НИИ Физики, ЮФУ) в геометрии пропускания с радиоактивным источником ^{57}Co(Rh) в диапазоне температур 4–300 K с использованием криостата замкнутого цикла *CFSG*-311-*MESS* с образцом в обменном газе (ООО “Криотрейд”). Расшифровка спектров выполнялась при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении. Спектры ядерного рассеяния вперед получены на синхротроне Европейского научного центра синхротронного излучения (ESRF) на станции ядерного резонансного рассеяния [2] ID18 (Франция, Гренобль). Измерения проводились в диапазоне температур от 4 до 300 K, при этом охлаждение выполнялось без наложения внешнего магнитного поля. Синхротронное излучение имело линейную σ-поляризацию.

Для измерения временных спектров ядерного рассеяния на мессбауэровском изотопе ^{57}Fe с естественным временем жизни 141 нс и энергией первого ядерного уровня возбуждения 14.4125 кэВ накопительное кольцо ESRF работало в 4-х банчевом режиме, излучая короткие (~ 0.1 нс) импульсы с периодом 704 нс. Возбуждение ядер железа в образцах производилось пучком линейно поляризованных мессбауэровских гамма-квантов с энергетической шириной ~ 0.7 мэВ, много большей характерного сверхтонкого расщепления ядерных уровней (~ 1 мкэВ). Временнóе распределение задержанных во времени переизлученных γ-квантов измерялось относительно момента детектирования мгновенного электронного рассеяния. Полученные в результате эксперимента спектры обусловлены квантовыми биениями переходов в сверхтонкой структуре, имеющими близкие резонансные частоты [16]. Измерения проводились с использованием быстрых детекторов на лавинных фотодиодах [17] с временным разрешением $\sim$1 нс. Обработка спектров выполнялась в программе MOTIF [18] с учетом геометрии эксперимента и типа поляризации синхротронного излучения. Путем преобразования Фурье временны́х спектров определялись сверхтонкие параметры ядер железа, соответствующие традиционной мессбаэуровской спектроскопии.

III. Результаты. Изучаемые образцы содержали всего 20 мас. % наночастиц ϵ-Fe_2O_3 в матрице немагнитного ксерогеля, таким образом технология получения образцов [15] обеспечила редуцирование взаимодействий между наночастицами, т.е. наблюдаемый магнитный переход в интервале 150–80 K является характеристикой самого материала, а процедура охлаждения образца в нулевом магнитном поле при измерении NFS- и MS-спектров не приводила к заморозке магнитных моментов наночастиц в образце в каком-либо выделенном направлении несмотря на сильную магнитную анизотропию материала [12, 19].

Временны́е биения при ядерном рассеянии вперед возникают из-за интерференции компонентов излучения, соответствующими шести магнитно-расщепленным подуровням ^{57}Fe (шесть мессбауэровских разрешенных переходов $\Delta m = 0, \pm 1$). При этом вид спектров определяется магнитным состоянием ядер железа в образце. Кроме того, временные спектры чувствительны к направлению намагниченности образца. В случае трехмерного магнетика, который соответствует равновероятному распределению магнитных моментов от всех наночастиц в пространстве, все шесть ядерных подуровней возбуждаются, временной спектр определяется интерференцией всех частот разрешенных переходов.

Результат измерений NFS-спектров показан на рис. 1.

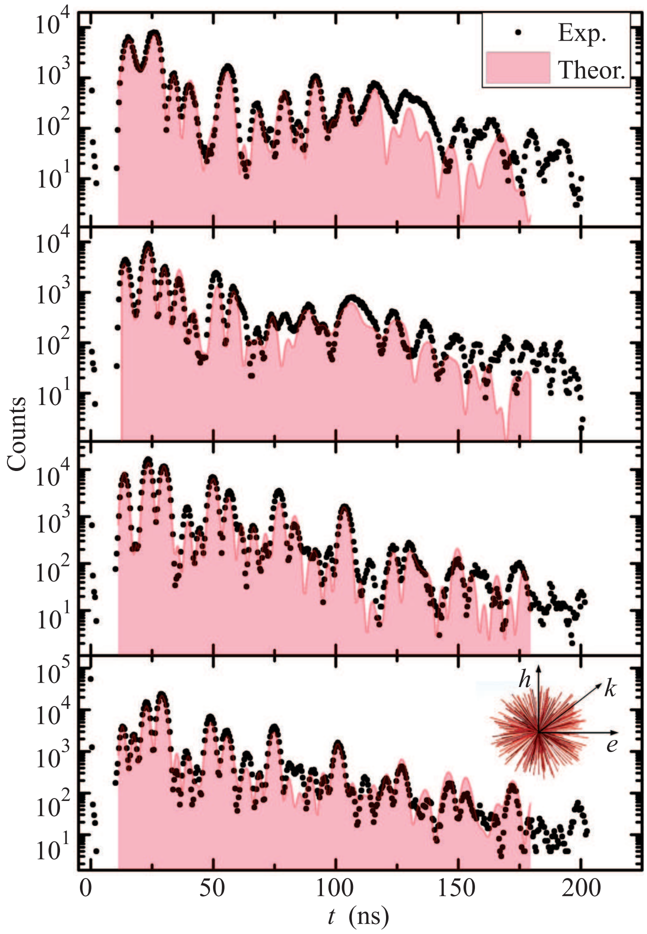

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры ядерного гамма-резонанса на наночастицах ϵ-Fe_2O_3 в температурном интервале 4–300 K. Обработка спектров осуществлялась в приближении $3D$ распределения магнитных моментов наночастиц и показана закрашенными областями

При 4 K магнитный момент всех наночастиц заблокирован и спектр хорошо моделируется четырех-подрешеточным магнетиком с равновероятным распределением катионов Fe^{3+} [10, 12, 19, 20]. Однако при увеличении температуры происходит разблокировка магнитного момента наночастиц ввиду того, что энергии анизотропии частицы определенного объема недостаточно для удержания момента под действием тепловой энергии флуктуаций и выполняется соотношение Неля–Брауна [21]: $T_B = K_{\rm eff}V/ln(\tau_0/\tau)k_B$. Превышение тепловой энергии над магнитной происходит при T_B и приводит к переходу частиц в суперпарамагнитное состояние, которое проявляется на спектрах NFS как модулирующая частота сигнала квантовых биений. Наличие такой огибающей наглядно можно наблюдать на спектре при 280 K во временном интервале 70–170 нс. На мессбауэровских спектрах (рис. 2) суперпарамагнитное поведение частиц проявляется,

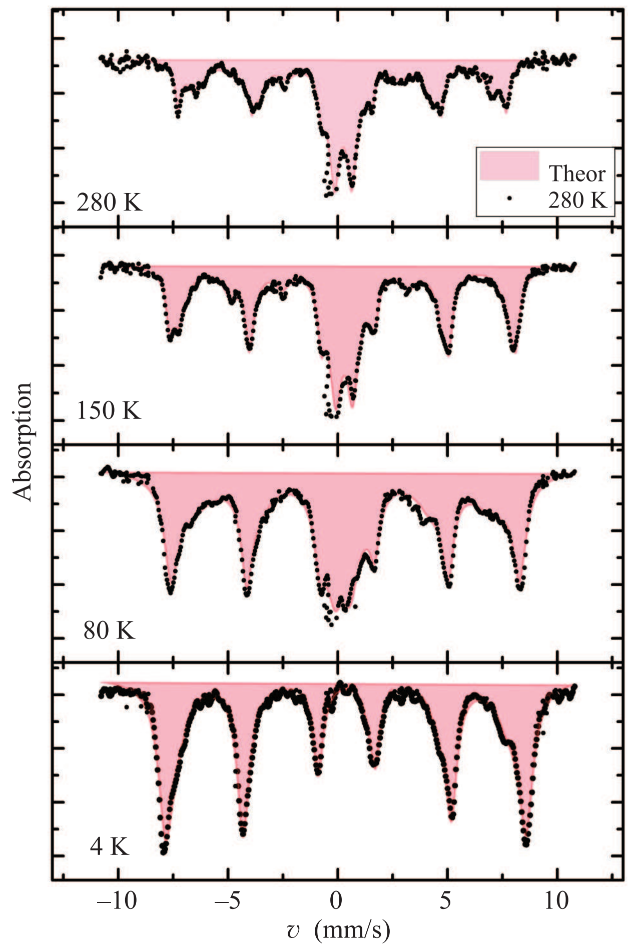

Рис. 2. (Цветной онлайн) Мессбауэровские спектры наночастиц ϵ-Fe_2O_3 в диапазоне 4–300 K. Результат обработки спектров показан закрашенными областями

как квадрупольный дублет, интенсивность линий которого значительно увеличивается при нагревании образца. Подробно суперпарамагнизм наночастиц ϵ-Fe_2O_3 методом мессбауэровской спектроскопии мы рассмотрели в работе [13].

Исключая особенности NFS-спектров, связанные с суперпарамагнетизмом частиц, в целом диаграмма квантовых биений при различных температурах имеет схожую картину. Но можно выделить некоторые характерные изменения в деталях спектров. В первую очередь, это касается изменения интенсивности ядерного распада в результате магнитного перехода в интервале 150–80 K. Наиболее характерные изменения интенсивности при магнитном переходе происходят при характерных временах ~ 20, ~ 40, ~ 70 и ~ 120 нс. Кроме этого, время максимума первого биения при разных температурах изменяется и ниже температуры завершения магнитного перехода 80 K имеет наименьшее значение.

Обработка NFS-спектров наночастиц ϵ-Fe_2O_3 сопряжена с рядом трудностей, вызванных большим количеством параметров ядерного рассеяния. Для упрощения процедуры подгонки были использованы результаты обработки мессбауэровских спектров (рис. 2). Из данных традиционной мессбауэровской спектроскопии были использованы значения химических сдвигов подрешеток ϵ-Fe_2O_3 и параметры квадрупольного дублета, отвечающего частицам с разблокированным магнитным моментом. На остальные сверхтонкие параметры были наложены ограничения для сохранения физичности принятой модели. Также было учтено равновероятное трехмерное распределение магнитных моментов всех частиц в пространстве.

Полученные результаты с помощью программы MOTIF показали, что параметры сверхтонкой структуры исследуемых наночастиц ϵ-Fe_2O_3 хорошо согласуются с данными мессбауэровской спектроскопии. Магнитный переход в интервале 150–80 K характеризуется резким ростом величины сверхтонкого поля (H_{hf}) железа в тетраэдрических позициях (Fe4) и показан на рис. 3. Полученная температурная зависимость H_{hf}(T) хорошо согласуется с ранее известными результатами [10, 19, 22]. Рост сверхтонкого поля

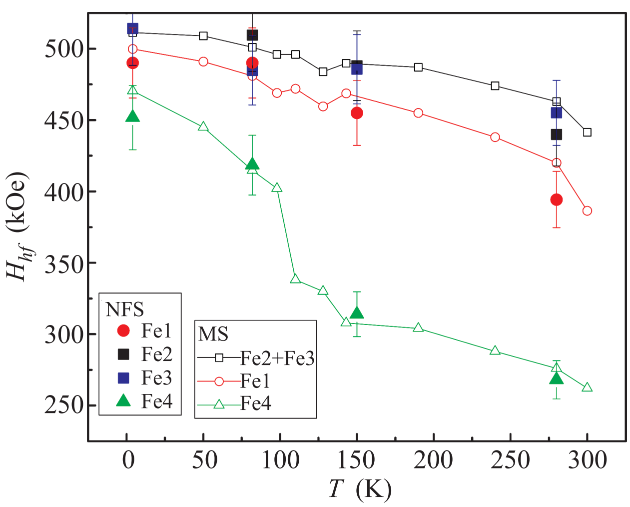

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость сверхтонкого поля H_{hf} ультрамалых наночастиц ϵ-Fe_2O_3. Мессбауэровские данные показаны пустыми символами, данные NFS – закрашенными символами

на ядрах железа Fe4 сопровождается падением коэрцитивной силы на порядок, которая возрастает снова при 4 K практически до исходных значений [12, 23]. Такое поведение коррелирует с изменением ненулевого орбитального момента железа в этой позиции, обнаруженного по результатам XMCD-измерений [11]. Природа этого орбитального момента обусловлена кристаллографическими искажениями решетки, которые могут считаться причиной магнитного перехода.

Само наличие у катиона Fe^{3+} ненулевого орбитального момента в структуре ϵ-Fe_2O_3 является интересным фактом. Логично предположить, что природа орбитального момента трехвалентного железа объясняется эффектом примешивания $2p$-электронов кислорода к e_g-орбиталям железа, которые в тетраэдрическом окружении имеют меньшую энергию. Резкий рост локальных искажений в тетраэдрических позициях приводит к расхождению энергии e_g-орбиталей. Тем самым, вероятность перескока электрона на эти орбитали уменьшается, и наведенный орбитальный момент железа в тетраэдрических позициях будет уменьшаться, что было показано в экспериментах [11]. Напротив, эффективный магнитный момент за счет этого процесса будет расти, что объясняет рост H_{hf} (рис. 3) в результате усиления поляризации электронов внутренних S-оболочек железа.

Изменение орбитального момента в процессе магнитного перехода должно приводить и к изменению спин-орбитальной связи, в результате чего будет происходить отклонение направления магнитного момента от оси квантования. В сверхтонкой структуре это будет проявляться как изменение величины квадрупольного сдвига (QS), поскольку результирующий градиент электрического поля (ГЭП) на ядре создается кристаллическим полем и электронной оболочкой самого атома. Причем вкладом последней в случае сферически симметричного катиона Fe^{3+} можно пренебречь. Электрическое сверхтонкое взаимодействие квадрупольного момента ядра с ядерным спином $I = 3/2$ и действующим на ГЭП в случае аксиальной симметрии описывается выражением:

$$\Delta E_Q = \frac{e^2}{4} Q \cdot V_{zz} \frac{1}{2}\left(3\cos^2\Theta - 1\right). \qquad (1)$$

Здесь Q – квадрупольный момент ядра, V_{zz} – главная компонента тензора ГЭП, Θ – угол между направлением ГЭП и сверхтонким полем (рис. 4). Ввиду того, что в результате магнитного перехода квадрупольный момент ядра не изменяется, можно оценить изменение величины угла при магнитном пе-

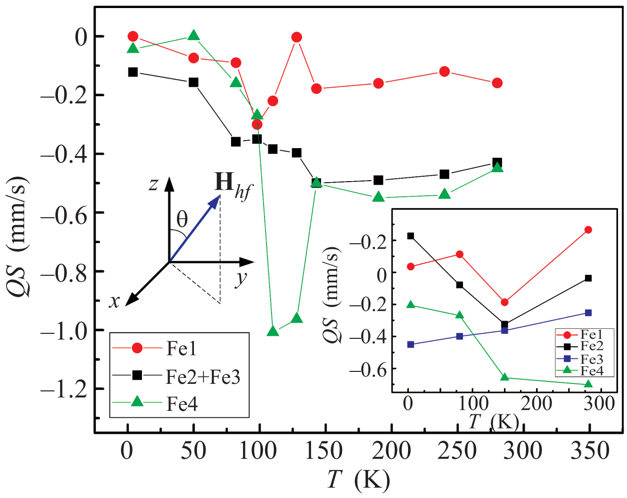

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость квадрупольного сдвига QS(T) ϵ-Fe_2O_3 по данным мессбауэровской спектроскопии. На вставке показаны данные NFS

реходе по известным из данных NFS и мессбауэровской спектроскопии величинам при 80 и 150 К. После исключения из выражения квадрупольного момента ядра, полученная по нашим оценкам величина изменения угла магнитного момента относительно направления ГЭП при магнитном переходе в интервале 150–80 К составляет 44°.

Рассмотрим более подробно температурное поведение квадрупольного сдвига частиц, находящихся в заблокированном состоянии, по данным мессбауэровской спектроскопии и ядерного рассеяния вперед (вставка на рис. 4). Качественно поведение этих зависимостей QS(T) совпадает. Оба набора зависимостей имеют ряд особенностей. Первое, что необходимо отметить, это резкое изменение значения QS в позициях железа с тетраэдрическим окружением при магнитном переходе в интервале 150–80 К, которое мы связали с изменением направления магнитного момента относительно ГЭП. Скачок QS для позиции Fe1 (кружки на рис. 4) указывает на сильную связь между катионами железа внутри слоя, сформированного катионами с тетраэдрическим и октаэдрическим неискаженным кислородным окружением. Уточнение данных NFS-спектров дополнительными температурными точками, по результатам измерений мессбауэровских спектров, позволило впервые показать, что в частицах характер изменения квадрупольного сдвига совпадает с характером изменения орбитального момента в ϵ-Fe_2O_3, полученном по данным XMCD [11]. При этом ранее на более крупных частицах (~25 нм) такой корреляции не наблюдалось [10, 22].

IV. Выводы. В этой работе мы применили методы ядерного γ-резонанса с использованием радиоактивного источника ^{57}Co(Rh) и источника синхротронного излучения на линии ID18 ESRF в диапазоне температур 4–300 К для исследования магнитного перехода в наночастицах ϵ-Fe_2O_3. Измерения выполнены в энергетическом и временном разрешении. Высокочувствительные методы ядерного γ-резонанса позволили получить важную информацию об эволюции магнитной структуры во время магнитного перехода в интервале температур 150–80 К. Оба использованных метода показали резкое увеличение сверхтонкого поля в тетраэдрически координированных участках железа. Это приводит к изменению интенсивности биений на спектрах ядерного рассеяния вперед с периодичностью ~30 нс и смещению первого биения в меньшие времена. Магнитный переход наблюдается как разделение спектральных пиков ядерного рассеяния вперед в диапазоне 20–170 нс. Впервые показана корреляция величины квадрупольного сдвига и орбитального момента железа в наночастицах ϵ-Fe_2O_3. Согласно мессбауэровской спектроскопии, магнитный переход сопровождается поворотом магнитного момента в тетраэдрических позициях железа вокруг оси градиента электрического поля на угол 44°. Такая корреляция в более крупных наночастицах ϵ-Fe_2O_3 не наблюдалась. Таким образом, повышение поверхностных эффектов, по-видимому, смещает магнитные моменты относительно оси градиента электрического поля в наночастицах ϵ-Fe_2O_3. Более детальное исследование магнитной структуры может быть реализовано в экспериментах по ядерному рассеянию вперед с наложенным внешним магнитным полем.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ 17-12-01111).

Спектры по ядерному рассеянию вперед получены в рамках эксперимента *SC*-4708 Европейского центра синхротронного излучения.

1. Yu. V. Shvyd´ko, S. L. Popov, and G. V. Smirnov, JETP Lett. **53**(4), 217 (1991).
2. R. Rüffer and A. I. Chumakov, Hyperfme Interactions **97**(1), 589 (1996).
3. R. Röhlsberger, J. Bansmann, V. Senz, K. L. Jonas, A. Bettac, K. H. Meiwes-Broer, and O. Leupold, Phys. Rev. B **67**(24), 245412 (2003).
4. E. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, M. Bykov, C. McCammon, S. V. Ovsyannikov, H. P. Liermann, I. Kupenko, A. I. Chumakov, R. Rüffer, M. Hanfland, and V. Prakapenka, Nat. Commun. **7**, 10661 (2016).

5. M. Mikolasek, K. Ridier, D. Bessas, V. Cerantola, G. Félix, G. Chaboussant, M. Piedrahita-Bello, E. Angulo-Cervera, L. Godard, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, and A. Bousseksou, J. Phys. Chem. Lett. **10**(7), 1511 (2019)
6. J. L. García-Muñoz, A. Romaguera, F. Fauth, J. Nogués, Josep, and M. Gich, Chem. Mater. **29**, 9705 (2017).
7. I. Sergueev, A. I. Chumakov, T. D. Beaume-Dang, R. Rüffer, C. Strohm, and U. van Bürck, Phys. Rev. Lett. **99**(9), 097601 (2007).
8. M. Herlitschke, S. Disch, I. Sergueev, K. Schlage, E. Wetterskog, L. Bergström, and R. P. Hermann, J. Phys.: Conf. Ser. **711**, 012002 (2016).
9. J. Tuček, P. Tuček, J. Čuda, J. Filip, J. Pechoušek, L. Machala, and R. Zbořil, AIP Conference Proceedings **1489**(1), 56 (2012).
10. M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H. R. Rechenberg, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, C. Ritter, and V. Hardy, Chem. Mater. **18**(16), 3889 (2006).
11. Y.-C. Tseng, N. M. Souza-Neto, D. Haskel, M. Gich, C. Frontera, A. Roig, M. van Veenendaal, and J. Nogués, Phys. Rev. B **79**(9), 094404 (2009).
12. D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, K. A. Shaykhutdinov, O. A. Bayukov, S. S. Yakushkin, G. A. Bukhtiyarova, and O. N. Martyanov, J. Appl. Phys. **114**(16), 163911 (2013).
13. Yu. V. Knyazev, D. A. Balaev, V. L. Kirillov, O. A. Bayukov, and O. N. Martýanov, JETP Lett. **108**(8), 527 (2018).
14. E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, and J. M. Greneche, J. Solid State Chem. **139**(1), 93 (1998).
15. S. S. Yakushkin, D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, S. V. Semenov, Yu. V. Knyazev, O. A. Bayukov, V. L. Kirillov, R. D. Ivantsov, I. S. Edelman, and O. N. Martýanov, Ceramics International **44**(15), 17852 (2018).
16. G. V. Smirnov, Hyperfine Interactions **125**(1–4), 91 (2000).
17. A. Q. R. Baron, Hyperfine Interactions **125**(1–4), 29 (2000).
18. Yu. V. Shvyd´ko, Hyperfine Interactions **123**(1–4), 275 (1999).
19. A. A. Dubrovskiy, D. A. Balaev, K. A. Shaykhutdinov, O. A. Bayukov, O. N. Pletnev, S. S. Yakushkin, G. A. Bukhtiyarova, and O. N. Martyanov, J. Appl. Phys. **118**(21), 213901 (2015).
20. J.-L. Rehspringer, S. Vilminot, D. Niznansky, K. Zaveta, C. Estournes, and M. Kurmoo, Hyperfine Interactions **166**, 475 (2005).
21. S. Mørup and H. Topsoe, Appl. Phys. **11**, 63 (1976).
22. J. Kohout, P. Brázda, K. Závěta, D. Kubániová, T. Kmječ, L. Kubíčková, M. Klementová, E. Šantavá, and A. Lančok, J. Appl. Phys. **171**, 17D505 (2015).
23. M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D. Martín y Marero, and J. Nogues, J. Appl. Phys. **98**(4), 044307 (2005).