

УДК 54-165+549.621.1+530.411+535.846

**РАМАН-СПЕКТРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОЛИВИНА $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$
И СПИН-КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ**© 2007 С.В. Гайслер¹, Б.А. Колесов^{2*}¹Новосибирский государственный университет²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 2 марта 2006 г.

Раман-спектры синтетических порошков твердых растворов оливина $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ получены при комнатной температуре. Зависимости частот колебательных мод от состава демонстрируют особенность при $x = 0,3$. Ступенькообразное поведение частот колебаний при данном составе, совпадающем с порогом перколяции для решетки оливина, отнесено к появлению магнитных возбуждений в разупорядоченной магнитной среде благодаря спин-колебательному взаимодействию.

Ключевые слова: Раман-спектроскопия, твердые растворы, спин-колебательное взаимодействие, порог перколяции.

ВВЕДЕНИЕ

Железо-магниевого оливины $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ являются основным породообразующим минералом верхней мантии Земли. Термодинамические параметры оливинов — теплоемкость, теплопроводность, температурное изменение удельного объема и др. — определяют соответствующие свойства этой среды. В свою очередь теплоемкость кристаллов определяется их колебательным спектром, что объясняет интерес к колебательному спектру оливинов.

Как правило, оливины представлены в виде бинарных твердых растворов изоструктурных форстерита Mg_2SiO_4 и фаялита Fe_2SiO_4 . Катионы Mg^{2+} и Fe^{2+} распределены в решетке относительно простой ортосиликатной структуры по двум независимым октаэдрическим позициям M1 и M2.

Колебательные ИК и КР спектры форстерита и фаялита подробно обсуждали в литературе [1—5]. Спектры твердых растворов оливинов рассматривали значительно реже. Так, авторы [6] наблюдали линейное понижение частот валентных колебаний тетраэдров SiO_4 от форстерита к фаялиту, однако интерпретация этого явления в работе не приводится. Авторы [5], измеряя поляризованные спектры рамановского рассеяния природных кристаллов оливинов Fe—Mg, нашли, что зависимость частот большинства колебательных мод от состава не является линейной, обнаруживает резкое (ступенчатое) изменение в области составов с $x = 0,3—0,4$ и $x \sim 0,7$, и предположили, что эта особенность отражает перераспределение катионов Mg и Fe по позициям M1 и M2 в решетке.

Статические магнитные свойства фаялита Fe_2SiO_4 также неоднократно обсуждали в литературе (краткий обзор работ по магнитным свойствам фаялита за последние 40 лет можно найти в [7]). Здесь мы лишь отметим, что фаялит обнаруживает антиферромагнитный фазовый переход при температуре Нееля $T_N = 64,9$ К [8]. При этом спины ионов Fe^{2+} , занимающих позиции M2, упорядочиваются в направлении оси b кристалла, в то время как спины Fe^{2+} в узлах M1 выстраиваются в противоположном направлении. При дальнейшем понижении температу-

* E-mail: kolesov@che.nsk.su

ры спины ионов Fe^{2+} в узлах М1 поворачиваются (т.е. образуют наклон) по отношению ко всем трем осям кристалла [9, 10]. Это происходит благодаря тому, что ионы железа обладают ненулевым орбитальным моментом, чей магнитный момент имеет большее значение, чем только значение спина. Изменяющееся с температурой кристаллическое поле действует на орбитальные моменты, которые, в свою очередь, влияют на направление спинов через спин-орбитальное взаимодействие.

Как известно, переход в антиферромагнитное состояние происходит благодаря суперобменному взаимодействию между соседними спинами через промежуточный ион, в данном случае ион кислорода. По этой причине спин-спиновое взаимодействие сильно зависит от геометрии связи Fe—O—Fe [11], и относительное смещение атомов кислорода и железа при колебании решетки вызывает его модуляцию. Последнее обстоятельство должно приводить к спин-колебательному взаимодействию, что и наблюдается во многих случаях [12—15]. Авторы [7] обнаружили спин-колебательное взаимодействие в фаялите, выражающееся в сильном уширении линий валентных колебаний SiO_4 в рамановских спектрах. Было показано, что близкое к действительному спин-колебательное взаимодействие в фаялите может существовать при температурах вплоть до ~ 700 К, т.е. гораздо выше температуры Нееля.

В "разбавленных" системах, т.е. твердых растворах, дальнедействующее магнитное взаимодействие ослабевает, а T_N уменьшается по мере уменьшения концентрации магнитных ионов в решетке кристалла. Порог дальнедействующего магнитного взаимодействия описывается теорией перколяции. Для трехмерных решеток с координационным числом 6 магнитного иона в решетке и перколяции по узлам порог перколяции $p_c = 0,31$ [16]. В $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ твердых растворах T_N становится равным нулю при $x \sim 0,3$ [17], т.е. при составе, совпадающем с порогом перколяции.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Порошки твердых растворов оливинов $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$, использованные в настоящей работе, были синтезированы Секендорфом и О'Нейлом (Seckendorff and O'Neill) [18]. Детали синтеза описаны в цитируемой статье. Раман-спектры 11 оливинов, т.е. форстерита, фаялита и девяти твердых растворов с составом, изменяющимся с шагом $x = 0,1$, были получены при комнатной температуре.

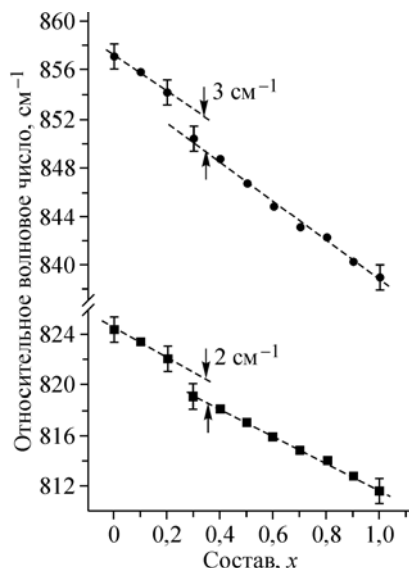
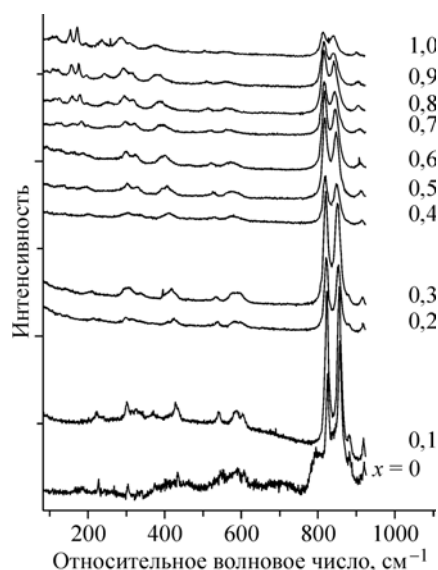
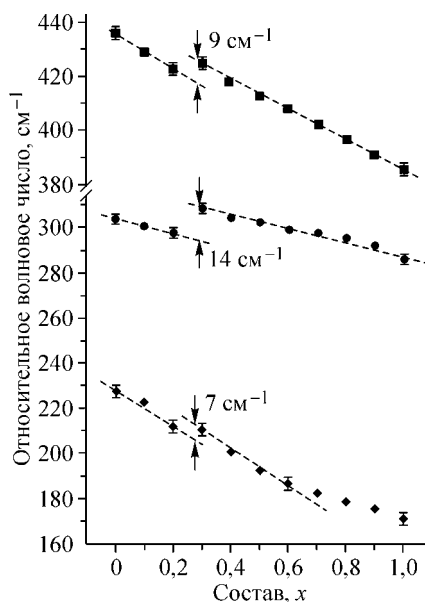
Спектры регистрировали на спектрометре Triplemate SPEX, снабженном микроскопом на входе и многоканальным CCD-детектором на выходе. Для предотвращения разложения образцов спектры возбуждались линией 632,8 нм He—Ne лазера с выходной мощностью 50 мВ (около 2 мВ на поверхности образца). Диаметр пятна лазерного света на поверхности образца 2 $\mu\text{м}$. Геометрия рассеяния — 180° . Спектры регистрировали с разрешением 3 см^{-1} . Поскольку наблюдаемый эффект изменения частот колебаний в ряду твердых растворов достаточно мал, то для доказательства его существования регистрация спектров всех составов была повторена четырежды, и каждый раз положение максимумов линий определяли разложением спектра на лоренцевы компоненты.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены спектры форстерита, фаялита и различных твердых растворов $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ в области 100—950 см^{-1} . На рис. 2 показаны зависимости частот валентных колебаний SiO_4 при 820 и 850 см^{-1} от состава. Эти зависимости демонстрируют две важные особенности: 1) частота колебаний уменьшается с увеличением содержания фаялитовой компоненты, подтверждая результаты, полученные ранее в [6], и 2) сдвиг частоты обнаруживает скачок, приходящийся на состав $x = 0,3$. Аналогичное, но более выраженное поведение частот колебаний наблюдали в [5]. На рис. 3 представлены кривые зависимости от состава частот трех наиболее интенсивных в спектре решеточных колебаний мод 227, 304 и 434 см^{-1} (частоты указаны для $x = 0$, т.е. форстерита). Эти моды являются представителями трех основных типов решеточных колебаний. Мода 227 см^{-1} относится к трансляциям $T(\text{SiO}_4)$ в

Рис. 1. Раман-спектры порошков $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ при $T = 295$ К

форстерите, которая становится колебанием $\text{Fe}^{2+} + T(\text{SiO}_4)$ в фаялите; мода 304 см^{-1} относится к либрациям $R(\text{SiO}_4)$ и трансляциям Mg^{2+} в форстерите, становящейся простой либрацией SiO_4 в фаялите; и мода 434 см^{-1} является деформационным колебанием SiO_4 для всех составов [19]. Как и в предыдущем случае, все частоты демонстрируют небольшой скачок при $x = 0,3$. Разница заключается лишь в направлении внезапного изменения частот: для высокочастотных мод оно отрицательное, т.е. частота резко уменьшается при увеличении концентрации атомов железа, а для низкочастотных мод наблюдается увеличение на 7— 14 см^{-1} частот колебаний при $x = 0,3$ с последующим общим уменьшением.

Рис. 2. Зависимость частот валентных колебаний тетраэдров SiO_4 от состава твердых растворовРис. 3. Зависимость частот деформационных колебаний тетраэдров SiO_4 и решеточных мод от состава твердых растворов

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При замещении Mg^{2+} на Fe^{2+} частоты решеточных колебаний уменьшаются благодаря эффекту массы. Однако этот эффект пренебрежимо мал для высокочастотных валентных SiO_4 мод, поскольку мало их взаимодействие с низкочастотными колебаниями. (Взаимодействие колебаний пропорционально $\Delta\omega^{-2}$, где $\Delta\omega$ — разница между частотами взаимодействующих колебаний. В рассматриваемом случае $\Delta\omega \sim 600 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, в [19] было установлено, что при замещении ^{24}Mg на ^{26}Mg мода 820 см^{-1} уменьшается по частоте на $0,1 \text{ см}^{-1}$, т.е. $\Delta\nu \approx 0,05\Delta m$, что делает ожидаемый эффект снижения частоты валентных колебаний Si—O из-за изменения массы катиона при переходе от форстерита к фаялиту не большим, чем 2 см^{-1} . Полученные в [19] экспериментальные результаты подтверждены в недавней работе [20], где авторы, проделав квантовохимический расчет колебательного спектра кристалла форстерита, показали, что при замещении ^{24}Mg на ^{26}Mg сдвиг полносимметричных мод 820 и 850 см^{-1} со-

ставляет 0,0 и 0,1 см^{-1} соответственно, т.е. взаимодействием низкочастотных решеточных и SiO_4 валентных мод можно пренебречь с большой точностью. Как видно из рис. 2, наблюдаемое общее понижение частоты значительно и составляет 13—14 см^{-1} .

Другая интерпретация экспериментально наблюдаемого сдвига (понижения) частот колебаний является "химической" и имеет отношение к взаимодействию $3d$ -оболочки ионов Fe^{2+} с p -орбиталями атомов кислорода. Это взаимодействие является реальным в железосодержащих оливинах, поскольку они относятся к антиферромагнетикам, а само явление антиферромагнетизма основано на p — d -взаимодействии в кристаллах магнитных катионов с атомами-посредниками при суперобменном взаимодействии. И хотя антиферромагнетизм исчезает при $T > T_N$, p — d -взаимодействие остается при всех температурах. Это дополнительное к ионной связи взаимодействие с атомами кислорода, пропорциональное содержанию Fe^{2+} , приводит к ослаблению связи Si—O и соответствующему понижению частоты валентных колебаний SiO_4 .

Состав $x = 0,3$, при котором наблюдается внезапное изменение частот колебаний, совпадает с порогом перколяции. Наиболее вероятной причиной этого является спин-колебательное взаимодействие. Поскольку спины ионов железа разориентированы при комнатной температуре, наблюдаемый эффект относится к динамическим.

Известно [21], что кристаллическое поле может вызвать частичную ориентацию спинов в решетке. Очевидно, что колебание решетки деформирует кристаллическое поле магнитных ионов. Эта деформация, одинаковая для большого числа соседних ячеек в случае фонона с $k = 0$, приведет к возникновению преимущественной и коррелированной ориентации спинов в соседних узлах (см., например, [22, 23]). Экспериментальным обоснованием данного утверждения служит наблюдаемое явление кантинга в фаялите при $T < 65$ К. Анизотропная составляющая статического смещения атомов в решетке при охлаждении кристалла ниже 65 К, вызывающая явление кантинга, может оказаться порядка или даже меньшей амплитуды колебаний атомов в оптическом фононе (где смещения атомов анизотропны по определению и составляют величину $\sim 10^{-2}$ Å; сведения о структурных параметрах оливинов при низкой температуре отсутствуют), а воздействие фонона на ориентацию спинов при комнатной температуре — сильнее, чем кристаллического поля при $T < T_N$. Другими словами, оптический фонон "создает для себя" магнитное возбуждение той же длины волны. Очевидно, что дальнедействующее взаимодействие спинов возможно только для составов с $x > 0,3$, т.е. выше порога перколяции. Следовательно, рассеиваемый фотон генерирует в твердых растворах $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ с $x > 0,3$ фонон-магнитное возбуждение, в котором энергия магнитной составляющей не может быть большей, чем $kT_N = 45$ см^{-1} . Наблюдаемое на рис. 3 изменение частоты рассеяния при $x = 0,3$ находится в пределах 7—14 см^{-1} . Следует отметить, что в данном случае речь идет не об изменении частоты оптического фонона, а о появлении в рассеянии, кроме фононной компоненты, еще одной, магнитной. Частота же самого рассеиваемого фонона также меняется, но лишь на величину фонон-магнитного взаимодействия, энергия которого порядка 1 см^{-1} [22, 23].

Интерпретация наблюдаемого изменения частот валентных колебаний тетраэдров SiO_4 (см. рис. 2) несколько сложнее. Как было отмечено выше, p — d -взаимодействие ионов кислорода и Fe^{2+} заметно сказывается на силовой константе связей Si—O в твердых растворах. Возникающая при оптическом колебании атомов кислорода преимущественная ориентация спинов и орбитальных моментов должна привести к изменению (увеличению) p — d -взаимодействия и, соответственно, к ослаблению силовой константы связи Si—O вдоль направления фонона. Последнее объясняет отрицательное смещение высокочастотных мод при $x = 0,3$, величина которого в данном случае есть сумма двух эффектов: увеличения частоты при генерации магнитного возбуждения и ее уменьшение при ослаблении силовой константы Si—O.

Таким образом, Раман-спектры твердых растворов форстерит—фаялит обнаруживают две особенности. Первая относится к уменьшению частоты валентных колебаний Si—O с увеличением содержания Fe^{2+} в оливине. Это статический эффект, являющийся результатом p — d -взаимодействия между ионами кислорода и железа. Вторая особенность является динамической по природе и вызывает внезапное (ступенчатое) изменение частоты рассеяния при $x = 0,3$. При-

чина динамического эффекта лежит в спин-колебательном взаимодействии, создающем фонон-магнонное возбуждение в разупорядоченной магнитной среде.

Авторы благодарят проф. Х.Ст.К. О'Нила (Research School of Earth Sciences, Australian National University, Canberra, Australia) и проф. Ч. Гайгера (Kiel University, Germany), любезно предоставивших и разрешивших использовать образцы твердых растворов оливина в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hohler V., Funk E. // Z. Naturforsch. – 1973. – **28b**. – P. 125 – 139.
2. Servoin J.L., Piriou B. // Phys. Stat. Sol. – 1973. – **55b**. – P. 677 – 686.
3. Paques-Ledent M.Th., Tarte P. // Spectrochim. Acta. – 1973. – **29a**. – P. 1007 – 1016.
4. Chopelas A. // Amer. Miner. – 1991. – **76**. – P. 1101 – 1109.
5. Kolesov B.A., Tanskaya J.V. // Mater. Res. Bulletin. – 1996. – **31**. – P. 1035 – 1044.
6. Guyot F., Boyer H., Madon M. et al. // Phys. Chem. Minerals. – 1986. – **13**. – P. 91 – 95.
7. Kolesov B.A., Geiger C.A. // Ibid. – 2004. – **31**. – P. 155 – 161.
8. Santoro R.P., Newnham R.E., Nomura S. // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – **27**. – P. 655 – 666.
9. Lottermoser W., Müller R., Fuess H. // J. Magn. Matter. – 1986. – **54–57**. – P. 1005 – 1006.
10. Fuess H., Ballet O., Lottermoser W. Magnetic phase transition in olivines M_2SiO_4 (M = Mn, Fe, Co, $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$). // Structural and magnetic phase transitions in minerals. / Eds. S. Ghose, J.M.D. Coey, E. Salje. – Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer, 1988.
11. Cococcioni M., Dal Corso A., de Gironcoli S. // Phys. Rev. – 2003. – **B67**. – P. 094106-1 – 094106-7.
12. Binek C., Kleemann W. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – **4**. – P. 65 – 74.
13. Nori F., Merlin R., Haas S. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1995. – **75**. – P. 553 – 556.
14. Iliev M.N., Litvinchuk A.P., Lee H.-G. et al. // Phys. Rev. B. – 1999. – **60**. – P. 33 – 36.
15. Gößling A., Kuhlmann U., Thomsen C. et al. // Phys. Rev. – 2003. – **B67**. – P. 052403-1 – 052403-3.
16. Galam S., Mauger A. // Ibid. – 1996. – **E53**. – P. 2177 – 2181.
17. Hoye G.S., O'Reilly W. // Phys. Chem. Solids. – 1972. – **33**. – P. 1827 – 1834.
18. von Seckendorff V., O'Neill H.St.C. // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1993. – **113**. – P. 196 – 207.
19. Kolesov B.A., Geiger C.A. // Phys. Chem. Minerals. – 2004. – **31**. – P. 142 – 154.
20. Noel Y., Catti M., D'Arco R., Dovesi R. // Ibid. – 2006. – **33**. – P. 383 – 393.
21. Dunlop D.J., Özdemir Ö. Rock Magnetism: Fundamentals and frontiers. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997.
22. Halley J.W. // Phys. Rev. – 1966. – **149**. – P. 423 – 433.
23. Torrance J.B., Slonczewski J.C. // Phys. Rev. – 1972. – **B5**. – P. 4648 – 4651.