

О ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ МАЛЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Д.В.Берков, Э.А.Манькин, Н.З.Сакипов

Продемонстрирована возможность исследования малых ферромагнитных частиц методом корреляционной спектроскопии (МКС). Изучалась дисперсия малых суперпарамагнитных частиц Fe_3O_4 . Измеряя корреляционную функцию интенсивности света, рассеянного такой системой, удалось определить время спонтанного перемагничивания и константу анизотропии исследуемых частиц. Обсуждаются преимущества МКС перед традиционным методом исследования суперпарамагнетизма – спектроскопией Мессбауэра.

Теоретическое и экспериментальное исследование малых ферромагнитных частиц в настоящее время весьма актуально. Практическая ценность этих работ определяется широким использованием дисперсий таких частиц в носителях магнитной записи ¹. Самостоятельный теоретический интерес представляет изучение размерных зависимостей физических характеристик ферромагнетиков (констант анизотропии и др.) ².

При уменьшении размера такие частицы переходят в так называемое суперпарамагнитное состояние: хотя моменты отдельных атомов по-прежнему коллинеарны (ферромагнетик), суммарный момент частицы спонтанно изменяет свое направление относительно кристаллографических осей, так как тепловые флуктуации становятся порядка энергии магнитной анизотропии ². Среднее время перемагничивания частицы в отсутствие внешних полей называется временем спонтанного перемагничивания τ_c .

Практически единственным методом изучения суперпарамагнетизма является спектроскопия Мессбауэра ³, где вклад в спектр от суперпарамагнитной релаксации приводит к уширению и слиянию мессбауэровских линий с ростом температуры. В данной работе показана возможность изучения этого явления так называемым методом корреляционной спектроскопии (МКС) и обсуждаются некоторые его преимущества.

Сущность МКС состоит в следующем ⁴. В обычной спектроскопии на пути рассеянного излучения ставится спектроанализатор (призма и т. п.), а затем — фотодетектор (фотопластинка), который выписывает спектр рассеянного света. В отличие от этого в МКС рассеянный свет вначале попадает на фотодетектор (ФЭУ), а на выходе фотодетектора ставится спектроанализатор или коррелятор, которые регистрируют спектр флуктуаций фототока детектора или строят его временную корреляционную функцию (КФ) $G(t) = \langle I(t)I(t+t) \rangle$ ($I(t)$ — ток на выходе ФЭУ в момент времени t). При определенных условиях они совпадают соответственно со спектром флуктуаций или с КФ интенсивности рассеянного света (характерное время спада КФ τ_K есть характерное время релаксации влияющих на рассеяние флуктуаций в системе). Вследствие квадратичного характера детектирования (ФЭУ убирает несущую частоту) спектр исследуемого сигнала сдвигается к началу частотной шкалы (в область частот $0 - 10^8$ Гц). Это позволяет анализировать его радиотехническими методами и изучать очень малые спектральные сдвиги рассеянного света ($1 - 10^7$ Гц), т. е. очень медленные движения (с характерным временем $10^{-7} - 1$ с), недоступные для обычной спектроскопии.

Взаимодействие падающего излучения с магнитным моментом частицы приводит к флуктуациям рассеянного поля при спонтанном перемагничивании частиц. В результате КФ интенсивности рассеянного света несет информацию о времени перемагничивания τ_c .

В отсутствие других флуктуаций (броуновского движения и т. п.) время спада этой КФ просто равно τ_c , так как спонтанное перемагничивание — единственный процесс, дающий вклад в КФ. Для доказательства того, что именно этот процесс наблюдается в эксперименте, проще всего изучить зависимость τ_K от величины приложенного к образцу магнитного поля, так как влияние этого поля на процессы, не связанные с релаксацией магнитного момента, мало.

Для простоты рассмотрим ансамбль частиц с анизотропией типа "легкая ось", причем оси легкого намагничивания (ОЛН) частиц ориентированы вдоль внешнего поля. Пусть энергия анизотропии $U_{ан}$ сравнима с энергией тепловых флуктуаций ($U_{ан} = KV_0 \sin^2 \alpha$, где K — константа анизотропии, V_0 — объем частицы; α — угол между ОЛН и моментом: в равновесии $\alpha = 0$). Тогда в отсутствие внешнего поля момент частицы имеет два равноправных положения равновесия (оба направления ОЛН), разделенные потенциальным барьером. Среднее время переброса из одного положения в другое есть τ_c . Наложение внешнего поля приводит к тому, что ориентация вдоль поля становится более выгодной. При этом появляются два типа переходов — из состояния вдоль поля в состояние против поля ($\uparrow\uparrow \rightarrow \uparrow\downarrow$) и обратно. Если внешнее поле H слабо искажает потенциальный барьер ($\mu H \ll U_{ан}$, μ — момент частицы), времена этих переходов связаны с τ_c соотношением (детальное рассмотрение см. в ⁵):

$$\tau_{\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow} = \tau_c e^{-\mu H/kT} \quad \tau_{\uparrow\uparrow \rightarrow \uparrow\downarrow} = \tau_c e^{\mu H/kT}$$

причем $\tau_c = \tau_0 \exp(KV_0/kT)$ ², т. е. переход $\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow$ — процесс экспоненциально более быстрый. Поэтому при малых временах он дает основной вклад в КФ и ее время спада экспоненциально зависит от H :

$$\ln \tau_K = \ln \tau_c - \frac{\mu}{kT} H = \ln \tau_0 + \frac{KV_0}{kT} - \frac{\mu}{kT} H. \quad (1)$$

Качественно предлагаемая теория верна и для случая одноосной анизотропии или при некотором разбросе ОЛН по направлениям.

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Источник излучения — He — Ne-лазер (мощность 35 мВт). Для уменьшения фона регистрировалась деполаризованная компонента рассеянного

света (P – поляризатор, A – анализатор). КФ ее интенсивности вычислялась коррелятором K типа Х6-4. Образец в термостатированной ячейке ($T = 27,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$) представлял собой суспензию частиц Fe_3O_4 (кубическая анизотропия), "замороженную" в эпоксидной матрице (для исключения влияния диффузии). Отверждение эпоксидной смолы проводилось одновременно с диспергированием в ультразвуковой ванне для достижения равномерного распределения частиц по объему и уменьшения агрегирования. Объемная доля частиц составляла $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$, так что взаимодействием частиц можно было пренебречь. Для наложения внешнего поля на кювету с образцом наматывалась катушка, ток в которой задавался стабилизированным источником питания серии Б5. Диапазон значений тока составлял $0 - 2,5$ А, что соответствовало изменению H в пределах $0 - 12$ Э.

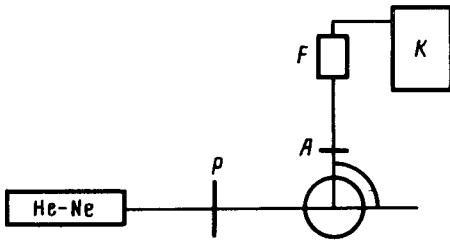


Рис. 1. Схема эксперимента

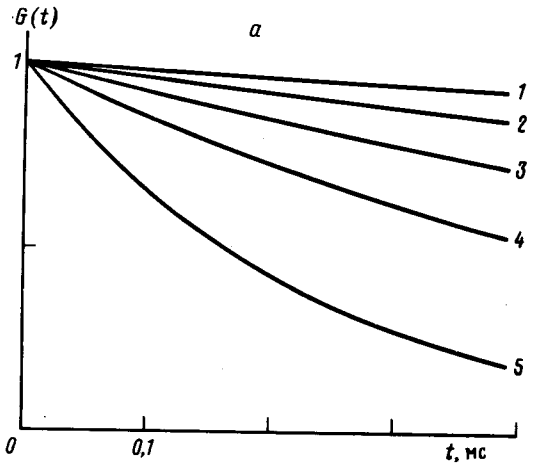
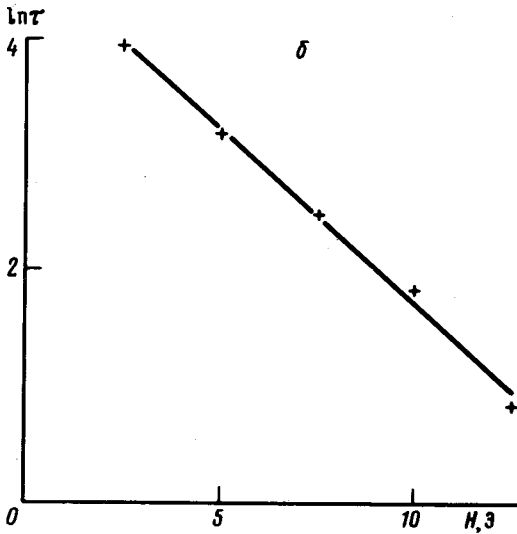


Рис. 2. а – Изменение КФ с ростом H : 1 – $H = 2,5$ Э, 2 – $H = 5$ Э, 3 – $H = 7,5$ Э, 4 – $H = 10$ Э, 5 – $H = 12,5$ Э; б – зависимость логарифма времени спада КФ от H



Результаты эксперимента представлены на рис. 2. Видно, что зависимость логарифма времени спада КФ τ_c от H (рис. 2, б) хорошо аппроксимируется прямой; это свидетельствует о выполнении соотношения (1). По наклону прямой определялась величина $a = \mu/kT \approx 0,31 \text{ Гс}^{-1}$ откуда средний момент частицы $\mu \sim 1,4 \cdot 10^{-14}$ эрг/Гс. Экстраполяция прямой до пересечения с осью ординат дает $\tau_c \approx 1,1 \cdot 10^{-2}$ с (такое определение более точно, чем из КФ в отсутствие поля из-за влияния случайных магнитных полей во втором случае).

Полученные данные позволяют оценить первую константу анизотропии и средний диаметр частиц. Известно ⁶, что

$$\tau_c = \frac{I_s \sqrt{\pi}}{K \gamma_0} \left(\frac{KV_0}{kT} \right)^{-1} e^{KV_0/kT} \quad (2)$$

Обозначив $x = KV_0/kT$ и подставив в (2) τ_c и a , из трансцендентного уравнения для x (γ_0 — гиромагнитное отношение)

$$x^{-3/2} e^x = \tau_c \gamma_0 / a \sqrt{\pi}$$

получим $x \approx 17$. Воспользовавшись известным значением намагниченности для Fe_3O_4 $I_s = 471 \text{ Гс}$ и равенством $\mu = I_s V_0$, можно оценить диаметр частиц $D \sim 40 \text{ нм}$ и константу $K \sim 3 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии и литературными данными для K .

МКС обладает существенными преимуществами перед спектроскопией Мессбауэра: простотой, наглядностью получаемых результатов (измеряется непосредственно τ_c) и возможностью изучать суперпарамагнетизм веществ, не имеющих мессбауэровских изотопов.

Авторы благодарят С.В.Мешкова, В.И.Петина и участников семинара А.В.Серебрякова за полезные обсуждения, Е.Н.Васенкову — за помощь при постановке эксперимента.

Литература

1. Wohlfarth E.P. Recording Materials, N.Y., 1980, v.2.
2. Вонсовский С.В. Магнетизм, М., 1971.
3. Dormann S. Phys. Rev. Appl., 1981, 16, 275.
4. Bern B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering, N.Y., 1976.
5. Brown W.F. Phys. Rev., 1963, 130, 1677.
6. Winkler W. Phys. Stat. Sol. (a), 1984, 84, 193.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
3 июля 1986 г.