Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 8, с. 523 – 528 © 2013 г. 25 октября

О форме гамма-резонансных спектров ферримагнитных наночастиц в условиях метамагнетизма

М. А. Чуев[1)]

Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 августа 2013 г.
После переработки 14 августа 2013 г.

Для описания мессбауэровских спектров ферримагнитных наночастиц в условиях метамагнетизма предложена и реализована четырехуровневая релаксационная модель в двухподрешеточном приближении. Эта модель является базой для дальнейшего развития теории магнитной динамики ферримагнитных наночастиц. Сама она позволяет качественно описать размерные эффекты, которые в течение почти полувека неоднократно наблюдались в экспериментальных спектрах поглощения ядер ^{57}Fe в ферримагнитных наночастицах.

DOI: 10.7868/S0370274X1320006X

Уже в течение полувека гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия успешно используется для исследования структурных, магнитных и термодинамических свойств магнитных материалов, содержащих частицы или кластеры нанометрового размера [1, 2]. При этом в подавляющем большинстве случаев для наночастиц разной магнитной природы наблюдается один и тот же качественный характер эволюции формы экспериментальных спектров от хорошо разрешенной и "симметричной" магнитной сверхтонкой структуры (секстет линий для ядер ^{57}Fe) при низких температурах к одиночной линии или квадрупольному дублету линий при высоких (рис. 1, справа). Такое универсальное поведение обычно трактуется в рамках двухуровневой модели релаксации однодоменной ферромагнитной (ФМ) частицы с аксиальной магнитной анизотропией [4]. Для количественного описания спектров наночастиц разной магнитной природы используются одни и те же многоуровневые релаксационные модели ФМ-частиц [5, 6], в том числе в магнитном поле [7].

Недавно при описании принципиально иного характера температурной эволюции формы экспериментальных спектров антиферромагнитных (АФМ) частиц (часто наблюдаемых макроскопических квантовых эффектов в спектрах [1, 8]) был осуществлен выход за рамки приближения однодоменных ФМ-частиц. Предложена квантовомеханическая модель для описания термодинамики ансамбля АФМ-наночастиц с медленно релаксирующими макроспинами магнитных подрешеток [9]. В дальнейшем эта модель, демонстрирующая принципиальные различия магнитной динамики ФМ- и АФМ-частиц, была обобщена на случай наличия нескомпенсированного спина в АФМ-частицах и случай ферримагнитных (ФИМ) частиц [10].

Не менее четкие отличия от "универсальной" релаксационной ФМ-трансформации спектров наночастиц демонстрируют эксперименты на ФИМ-частицах. Форма спектра последних существенным образом зависит от их размера [11, 12]. Основные качественные особенности этого размерного эффекта показывает рис. 1. На нем изображены мессбауэровские спектры наночастиц магнетита разного размера в полимерной матрице (детали приготовления образцов даны в [12]). Видно, что для частиц относительно большого размера (левая колонка) в целом наблюдаются формы спектров, характерные для массивных образцов магнетита [13]. Во-первых, эти спектры представляют собой суперпозицию двух парциальных спектров (двух секстетов), соответствующих тетраэдрическим (Fe^{3+}) и октаэдрическим (Fe^{3+} и Fe^{2+}) позициям атомов железа в решетке. Во-вторых, соотношение спектральных площадей двух компонент меняется при переходе по температуре через точку Вервея ($T_{\mathrm{V}} \approx 120$ K). Выше этой точки существует быстрый электронный обмен между Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрических позициях. Ниже этой точки он отсутствует. В-третьих, наложение внешнего магнитного поля не меняет качественно сверхтонкую структуру спектров, а приводит лишь к проявлению поляризационных эффектов (изменению соотношения спектральных площадей линий *1* и *2* или *6* и *5* в секстетах) [7]. Отличие же спектров этих частиц (с

[1)]e-mail: chuev@ftian.ru

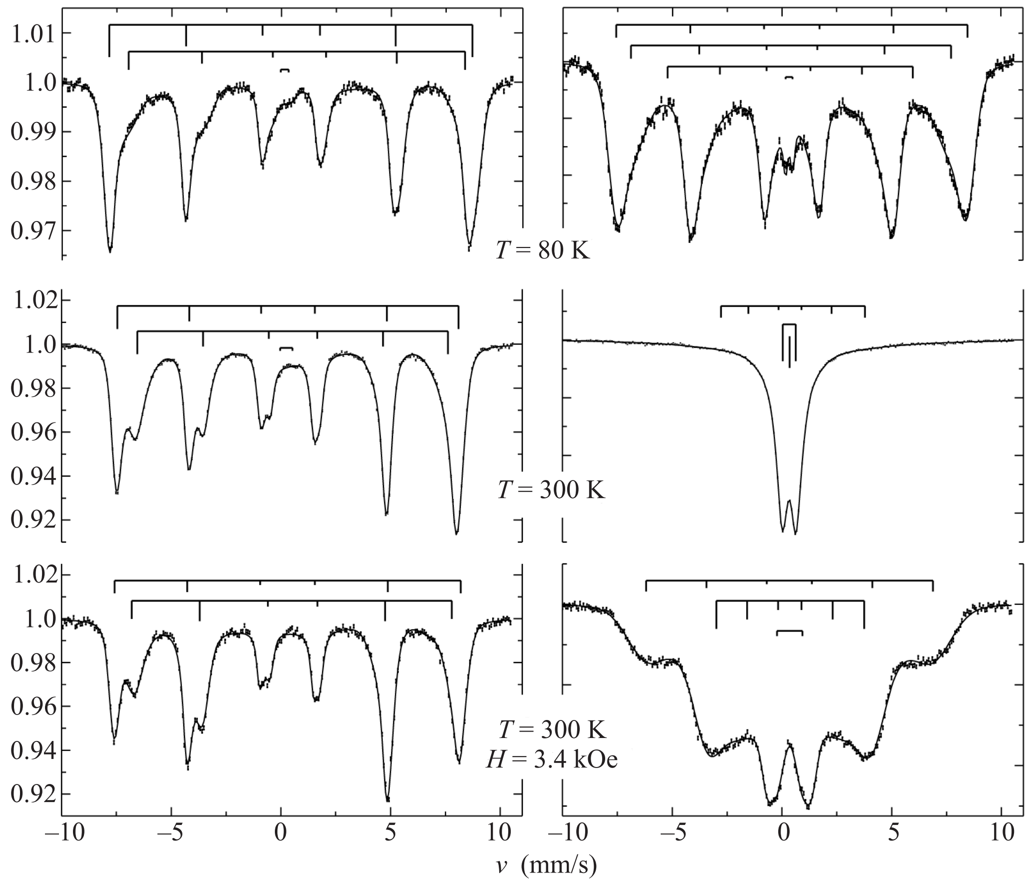

Рис. 1. Мессбауэровские спектры (вертикальные штрихи) ядер ^{57}Fe в наночастицах магнетита в поливиниловой матрице со средним диаметром наночастиц $d = 30$ нм (слева) и 4 нм (справа) при разных температурах в магнитном поле $H = 3.4$ кОм, ориентированном перпендикулярно пучку гамма-квантов. Сплошные линии и гистограммы показывают результирующие и парциальные спектры, рассчитанные в рамках гауссовского распределения сверхтонких магнитных полей [3]

размером порядка 30 нм) от спектров массивных образцов состоит лишь в небольших изменениях соотношения спектральных площадей двух парциальных компонент и большей степени проявления поляризационных эффектов в спектрах в магнитном поле.

В то же время спектры частиц малого размера (порядка 4 нм) демонстрируют принципиально иные формы (правая колонка на рис. 1). Во-первых, они являются симметричными относительно их центра. Поэтому их нельзя представить в виде суперпозиции парциальных спектров, соответствующих тетраэдрическим и октаэдрическим позициям атомов железа. Эти спектры можно трактовать лишь в рамках распределения эффективного сверхтонкого поля на ядре H_{hf} [3]. Во-вторых, с увеличением температуры наблюдается характерный для ФМ-частиц релаксационный коллапс магнитной сверхтонкой структуры к одиночной линии или квадрупольному дублету линий. В-третьих, прослеживается кардинальная трансформация спектров в слабом магнитном поле в полном соответствии со сценарием, характерным для ФМ-частиц [7]. Такое поведение мессбауэровских спектров ФИМ частиц малого размера неоднократно наблюдалось ранее [11, 12]. Однако не было дано даже качественной трактовки обнаруженных размерных эффектов (рис. 1).

Справедливости ради отмечу, что сама симметричная форма мессбауэровских спектров малых частиц магнетита (правая колонка на рис. 1) в литературе обычно трактуется как окисление железа в таких частицах до трехвалентного состояния. В результате окисления этот материал переходит в фазу АФМ маггемита γ-Fe_2O_3, в котором нет компоненты от двухвалентного железа, а присутствуют только компоненты от Fe^{3+}. Однако поскольку магнетит и маггемит имеют аналогичную кристаллическую структуру шпинели, соответствующие кривые рентгеновской дифракции данных материалов отличаются лишь наличием слабых сателлитных пиков сверхструктуры, которые сильно уширены для наночастиц и не позволяют надежно идентифицировать фазовый состав. С другой стороны, сама мессбауэровская спектроскопия в принципе надежно фиксирует наличие спектральных компонент, соответствующих ионам Fe^{2+} и Fe^{3+}, по различию их химических сдвигов δ (левая колонка на рис. 1). Вместе с тем для малых частиц магнетита, как правило, наблюдаются химические сдвиги в промежуточном диапазоне. Например, для спектра крупных частиц, измеренного при $T = 80$ K (рис. 1, слева), $\delta_{\mathrm{Fe}^{3+}} = 0.491 \pm 0.005$ мм/с и $\delta_{\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}} = 0.76 \pm 0.01$ мм/с. Для всех же парциальных компонент спектра мелких частиц, измеренных при той же температуре (рис. 1, справа), $\delta = 0.41 \pm 0.02$ мм/с. Эти оценки противоречат упомянутой выше стандартной трактовке перехода мелких частиц магнетита в фазу маггемита с присутствием только ионов Fe^{3+}.

Одним из наиболее разумных объяснений описанных эффектов является превалирующий вклад магнитной анизотропии формы частиц малого размера по сравнению с обменной энергией, т.е. явление "метамагнетизма" [14]. Основной целью настоящей работы как раз и является разработка простейшей качественной модели для описания размерных эффектов, наблюдаемых в мессбауэровских спектрах ФИМ-частиц малого размера в условиях метамагнетизма.

Рассмотрим простейшее выражение для плотности энергии ФИМ-частицы с аксиальной магнитной анизотропией в двухподрешеточном представлении:

$$E = J\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2 - K_1\cos^2\theta_1 - K_2\cos^2\theta_2, \qquad (1)$$

где J – константа обменного взаимодействия (для ФИМ-частицы $J > 0$), $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ – намагниченности подрешеток, K_1 и K_2 – константы магнитной анизотропии, θ_1 и θ_2 – углы между векторами $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ и легкой осью. Если оставаться в рамках стандартного предположения о малости энергии анизотропии по сравнению с обменной:

$$k = \frac{K_1 + K_2}{JM_1M_2} \ll 1, \qquad (2)$$

то для ФИМ-частицы с объемом V реализуется всего два эквивалентных локальных минимума энергии с

$$E_{1,2} = -JM_1M_2(1 + k) \qquad (3)$$

при $\theta_1 = \pi - \theta_2 = 0$ и π (рис. 2, слева). Указанные минимумы разделены энергетическим барьером величиной

$$U_0 = (K_1 + K_2)V \qquad (4)$$

на линии $\theta_1 + \theta_2 = \pi$ в фазовой плоскости $(\theta_1\theta_2)$. При этом рельеф энергетического профиля вдоль данной линии в точности соответствует рельефу ФМ-частицы:

$$E_{\mathrm{FM}} = -K\cos^2\theta, \qquad (5)$$

где $K = K_1 + K_2$. Отметим, что каждая точка на этой линии соответствует самосогласованной однородной прецессии антипараллельных намагниченностей подрешеток $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ вокруг легкой оси под углом θ. Для всех других направлений в плоскости $(\theta_1\theta_2)$ энергия резко возрастает в соответствии с выражениями (1) и (2). В результате эффективный потенциал для ФИМ-частицы с макроскопической точки зрения является практически одномерным, как в случае ФМ-частицы с плотностью энергии (5).

Это обстоятельство и позволяет трактовать в первом приближении температурную эволюцию формы мессбауэровских спектров ФИМ-частиц в рамках релаксационных моделей для однодоменных ФМ-частиц [4–6]. Например, в двухуровневой модели релаксации, когда отклонением векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ от легкой оси можно пренебречь, расчет спектров поглощения ансамбля хаотически ориентированных частиц проводится в рамках стандартного стохастического подхода [4, 15]. В соответствии с последним сечение поглощения гамма-кванта с энергией $E_\gamma = \hbar\omega$ описывается суперпозицией парциальных спектров двух магнитных подрешеток:

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_\alpha\Gamma_0}{2}\sum_{j=1,2} x_j \mathrm{Im}\sum_\alpha |C_\alpha|^2 \langle W|\hat{A}^{-1}_{j\alpha}(\omega)|1\rangle. \qquad (6)$$

Здесь σ_α – эффективная толщина поглотителя, $\Gamma_0 \equiv \Gamma_0/\hbar$ – ширина уровня энергии возбужденного состояния ядра, x_j – относительное число резонансных атомов в j-й подрешетке, $\alpha = (M, m)$ нумерует сверхтонкие переходы с проекциями спина ядра на направление сверхтонкого поля m и M для основного и возбужденного состояний соответственно, коэффициенты C_α определяют интенсивности соответствующих переходов на резонансных частотах для j-й магнитной подрешетки

$$\omega_{j\alpha} = (g_eM - g_gm)\mu_N H^{(j)}_{hf}/\hbar \qquad (7)$$

(где μ_N – ядерный магнетон, g_g и g_e – ядерные g-факторы для основного и возбужденного состояний ядра), $\langle W| = (1/2, 1/2)$ – вектор заселенности, $|1\rangle$ – единичный столбец стохастических состояний. Оператор

$$\hat{A}_{j\alpha}(\omega) = \omega - E_0/\hbar + i\Gamma_0/2 - \hat{\omega}_{j\alpha} - i\hat{P} \qquad (8)$$

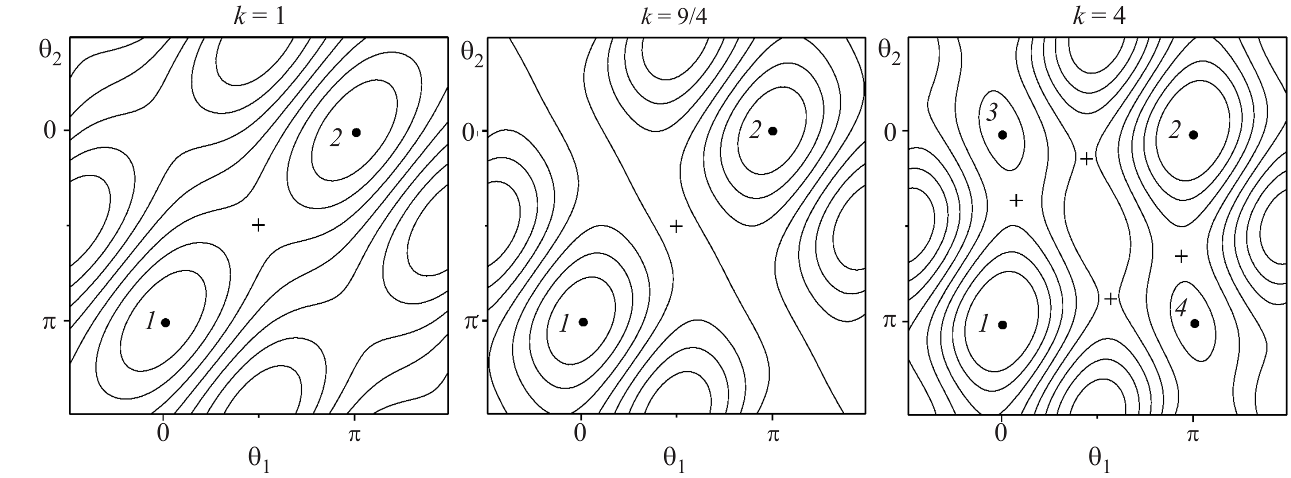

Рис. 2. Энергетический рельеф ферримагнитной частицы ($\beta = 0.5$) для разных значений нормированной константы магнитной анизотропии k при переходе через критическую точку метамагнетизма $k_0(0.5) = 9/4$. Точки показывают расположение локальных минимумов энергии, а крестики – седловые точки (энергетические барьеры) между ними

определяется диагональной матрицей соответствующего сверхтонкого перехода

$$\hat{\omega}_{\alpha j} = \begin{pmatrix} \delta_j + \omega_{j\alpha} & 0 \\ 0 & \delta_j - \omega_{\alpha j} \end{pmatrix} \tag{9}$$

и релаксационной матрицей

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} -p & p \\ p & -p \end{pmatrix}, \tag{10}$$

заданной вероятностью перехода в единицу времени из одного стохастического состояния в другое:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{KV}{k_{\rm B}T}\right). \tag{11}$$

Здесь p_0 – некоторая константа, слабо зависящая от температуры, E_0 – энергия резонансного перехода, δ_j – изомерный сдвиг для атомов железа в j-й магнитной подрешетке.

Формулы (6)–(11) позволяют рассчитать спектры поглощения ФИМ-частиц в зависимости от температуры для заданных значений p_0, K, V, а также сверхтонких параметров двух подрешеток δ_j и $H_{\rm hf}^{(j)}$ для массивных образцов и качественно описать экспериментальные мессбауэровские спектры относительно крупных частиц (левая колонка на рис. 1; см. также [11]). Однако эти формулы в принципе не позволяют самосогласованно описать симметричную (относительно центра) форму спектров мелких частиц (правая колонка на рис. 1).

Для очень малых частиц условие (2) может не выполняться, поскольку магнитная анизотропия формы частиц может превышать энергию обменного взаимодействия. Как следует из выражения (1), для ФИМ-частиц, удовлетворяющих условию

$$k \geq k_0(\beta) = \frac{(1+\beta)^2}{2\beta}, \tag{12}$$

где $\beta = K_2/K_1 < 1$, реализуется уже не два эквивалентных локальных минимума энергии, а две пары (см. рис. 2). При этом наряду с абсолютными минимумами энергии (3) при тех же значениях $\theta_1 = \pi - \theta_2 = 0$ и π, соответствующих антипараллельной ориентации векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ вдоль легкой оси, появляются локальные минимумы энергии с

$$E_{3,4} = -JM_1M_2(k-1), \tag{13}$$

соответствующие параллельной (ФМ) ориентации векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ вдоль легкой оси при $\theta_1 = \theta_2 = 0$ и π. Абсолютные и локальные минимумы разделены двумя парами энергетических барьеров (рис. 2), величины которых определяются энергиями седловых точек на плоскости $(\theta_1\theta_2)$:

$$E_{sp}^{(1,2)} = -\frac{JM_1M_2}{2}\left(k \pm \frac{1-\beta}{1+\beta}\sqrt{k^2 - 1/\beta}\right). \tag{14}$$

Как видно из выражения (14) и рис. 2, ключевой особенностью энергетического рельефа в этом случае является разница величин энергетических барьеров для переворота намагниченностей $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ при переходах из состояния с абсолютным минимумом энергии в состояние с локальным минимумом энергии:

$$U_{13} = U_{24} = (E_{sp}^{(1)} - E_1)V, \quad U_{14} = U_{23} = (E_{sp}^{(2)} - E_1)V, \tag{15a}$$

и наоборот:

$$U_{31} = U_{42} = (E_{sp}^{(1)} - E_3)V, \quad U_{41} = U_{32} = (E_{sp}^{(2)} - E_3)V. \tag{15b}$$

Данное различие, очевидно, обусловлено разницей констант анизотропии для двух магнитных подрешеток. В результате изменение направления вектора $\mathbf{M}_2$ на обратное должно происходить быстрее, чем переворот вектора $\mathbf{M}_1$. Последнее неминуемо должно сказаться на форме мессбауэровского спектра поглощения.

Магнитную динамику ансамбля ФИМ-частиц в этом случае можно описать в рамках четырехуровневой модели релаксации со стохастическими состояниями, соответствующими локальным уровням энергии. Для определения вероятностей переходов p_{ij} в единицу времени из одного стохастического состояния в другое предположим, что релаксация векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ носит диффузионный характер, т.е. происходит путем бесконечно малых вращений. Тогда переходы между состояниями в локальных минимумах энергии происходят только через седловые точки на плоскости $(\theta_1\theta_2)$ (рис. 2), т.е. $p_{12} = p_{21} = 0$. Остальные же релаксационные константы определяются энергетическими барьерами:

$$p_{ij} = p_0 \exp\left(-\frac{U_{ij}}{k_B T}\right). \tag{16}$$

Равновесные заселенности стохастических состояний находятся из принципа детального равновесия:

$$w_1 = w_3 \exp\left(\frac{2JM_1M_2V}{k_B T}\right), \tag{17a}$$

$$w_1 = w_2, \quad w_3 = w_4, \quad \sum_{i=1}^{4} w_i = 1. \tag{17b}$$

Расчет мессбауэровских спектров в рамках этой четырехуровневой релаксационной модели можно провести на основе тех же общих формул (6)–(8) с матрицами 4-го ранга. При этом недиагональные элементы релаксационной матрицы определяются выражениями (16), а диагональные выражением

$$p_{ii} = -\sum_{j \neq i} p_{ij}. \tag{18}$$

В диагональной матрице сверхтонкого перехода (9) для каждой магнитной подрешетки появляются еще два члена, $\delta_{FM} \pm \omega_\alpha^{(FM)}$, соответствующие стохастическим ФМ-состояниям с параллельной ориентацией векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$.

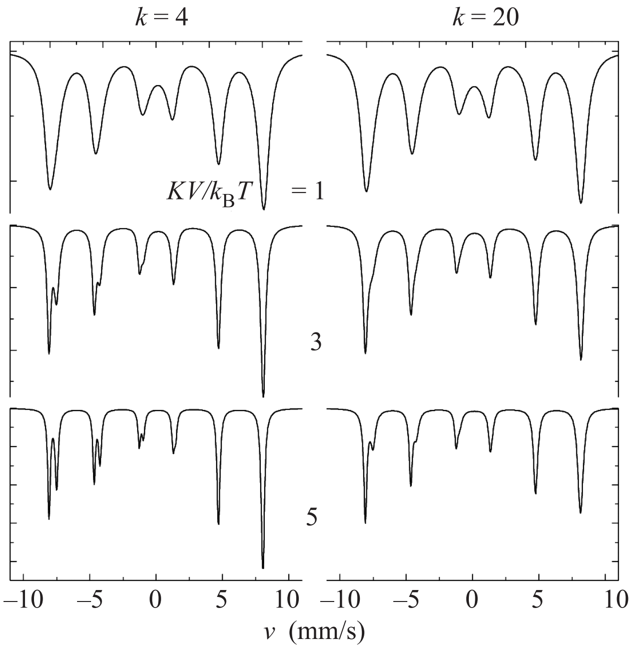

Рис. 3. Спектры поглощения ядер ^{57}Fe в ансамбле ферримагнитных частиц в условиях метамагнетизма для $k = 4$ (слева) и 20 (справа) при $\beta = 0.5$ и разных значениях эффективного энергетического барьера KV/k_BT, рассчитанные в рамках 4-уровневой модели релаксации ($p_0 = 0.5$ ГГц)

Типичные спектры, рассчитанные по формулам (3), (6)–(8) и (13)–(18) для ансамбля ФИМ-наночастиц, удовлетворяющих условию (12), показаны на рис. 3. Как видно из рисунка, в пределе низких температур всегда наблюдается суперпозиция парциальных спектров, соответствующих двум магнитным подрешеткам. Однако с повышением температуры различие между парциальными спектрами размывается и спектры становятся все более симметричными относительно их центра, как это наблюдается в экспериментах для малых ФИМ-частиц (правая колонка рис. 1 и спектры в [11]). Эта трансформация происходит тем быстрее, чем больше отношение энергии магнитной анизотропии к обменной энергии, т.е. чем меньше частицы. С дальнейшим повышением температуры или при одновременном увеличении релаксационной константы коллапс симметричной магнитной сверхтонкой структуры в одиночную линию или квадрупольный дублет линий происходит по обычному сценарию релаксационных моделей для однодоменных ФМ-частиц [4–7].

В заключение отметим, что представленную выше четырехуровневую модель релаксации несложно обобщить на случай качественного описания мессбауэровских спектров ФИМ-наночастиц, измеренных во внешнем магнитном поле. Для количественного анализа всей совокупности экспериментальных спектров ФИМ-частиц необходимо учитывать тепловые возбуждения в потенциальных ямах, т.е. описывать спектры в рамках соответствующей многоуровневой релаксационной модели по аналогии с моделями, реализованными для ФМ-частиц [5–7].

Выражаю благодарность РФФИ за финансовую поддержку настоящей работы, а также В.М. Черепанову за предоставленные экспериментальные спектры и полезные обсуждения.

---

1. W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris, and R. H. Lindquist, Phys. Rev. **142**, 327 (1966).
2. M. A. Chuev and J. Hesse, in *Magnetic properties of solids* (ed. by K. B. Tamayo), Nova Science Publishers, N.Y., 2009.
3. М. А. Чуев, Доклады АН **438**, 747 (2011).
4. H. H. Wickman, in *Mossbauer effect methodology* (ed. by I. J. Gruverman), v. 2, Plenum Press, N.Y., 1966.
5. D. H. Jones and K. K. P. Srivastava, Phys. Rev. B **34**, 7542 (1986).
6. М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **94**, 312 (2011); M. A. Chuev, J. Phys.: Condens. Matter. **23**, 426003 (2011).
7. M. A. Chuev, J. Phys.: Condens. Matter. **20**, 505201 (2008); М. А. Чуев, ЖЭТФ **141**, 698 (2012).
8. И. П. Суздалев, Ю. В. Максимов, В. К. Имшенник и др., Российские нанотехнологии **4**, 102 (2009).
9. М. А. Чуев, Письма в ЖЭТФ **95**, 323 (2012); M. A. Chuev, Proc. SPIE **8700**, 0F (2012).
10. М. А. Чуев, Доклады АН **447**, 22 (2012); Известия РАН. Сер. физ. **77**, 725 (2013).
11. Ю. Ф. Крупянский, И. П. Суздалев, ЖЭТФ **67**, 736 (1974); S. Mørup, H. Topsøe, and J. Lipka, J. de Phys. **37**, C6-287 (1976); J. van Lierop and D. H. Ryan, Phys. Rev. Lett. **85**, 3021 (2000); Phys. Rev. B **63**, 064406 (2001); М. А. Чуев, В. М. Черепанов, М. А. Поликарпов, Доклады АН **430**, 40 (2010); H. Huang, R. Christmann, V. Schunemann, and R. Ulber, Hyperfine Interact. **205**, 121 (2012).
12. D. Yu. Godovsky, A. V. Varfolomeev, G. D. Efremova et al., Adv. Mater. Opt. Electron. **9**, 87 (1999).
13. E. R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov et al., Phys. Rev. **122**, 1447 (1961).
14. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, М.: Наука, 1971.
15. P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 316 (1954).