Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 5, с. 319 – 324

Спектр возбуждений и магнитная динамика антиферромагнитных наночастиц в мессбауэровской спектроскопии

М. А. Чуев[1)]

Физико-технологический институт РАН, 117218 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 января 2014 г.

Для описания магнитной динамики ансамбля антиферромагнитных наночастиц предложена и реализована континуальная модель релаксации в двухподрешеточном приближении, основанная на решении уравнений движения для намагниченностей подрешеток в условиях непрерывного релаксационного процесса. Нетривиальная форма спектра возбуждения таких частиц позволяет качественно описать характерные формы гамма-резонансных спектров в зависимости от температуры, а также их различие в режимах медленной и быстрой магнитной релаксации, многократно наблюдавшиеся в экспериментах. Эта модель может быть эффективно использована для количественного анализа экспериментальных спектров такого рода.

DOI: 10.7868/S0370274X14050087

В течение последнего полувека модели магнитной динамики антиферромагнитных (АФМ) наночастиц базируются главным образом на представлении Нееля о суперантиферромагнетизме нескомпенсированного спина в двух магнитных подрешетках [1]. Вместе с тем предложенная недавно квантовомеханическая модель ансамбля идеальных (скомпенсированных) АФМ-наночастиц с медленно релаксирующими макроспинами подрешеток [2] позволила объяснить макроскопические квантовые эффекты, неоднократно наблюдавшиеся в мессбауэровских спектрах поглощения [3]. При этом учет нескомпенсированного спина не меняет качественную картину таких эффектов, а сводится лишь к численным поправкам на форму спектра поглощения [4]. Суть данных эффектов заключается в том, что во всем интервале температур спектр поглощения АФМ-частиц представляет собой суперпозицию хорошо разрешенных (узкие линии) магнитной сверхтонкой структуры (СТС, секстет линий для ядер ^{57}Fe) и одиночной линии (или квадрупольного дублета). С изменением температуры меняется лишь соотношение интенсивностей этих компонент [2–4]. Квантовая же природа этих эффектов обусловлена изменением с температурой заселенностей основного энергетического состояния (или нескольких состояний) с большой величиной сверхтонкого поля на ядре H_{hf} и возбужденных состояний с малым значением H_{hf} при условии достаточно медленных релаксационных переходов между ними [2, 4].

Вместе с тем остались нерешенными по крайней мере две принципиальные проблемы. Одна из них – в большей степени техническая: для количественного описания всей совокупности экспериментальных спектров АФМ-частиц (см. [3], ссылки в [5] и рис. 1) необходимо учитывать релаксационные процессы, т.е. надо разработать соответствующую модель магнитной динамики. С другой стороны, макроскопические квантовые эффекты в [2, 4] описаны исключительно на языке волновых функций и средних значений макроспинов подрешеток для энергетических уровней АФМ-частиц без какого-либо феноменологического объяснения. Более того, с увеличением размера частиц (спина S) и/или константы анизотропии K энергетический спектр асимптотически стремится к квазинепрерывному [2, 4]. При этом в спектрах поглощения наблюдается суперпозиция магнитного секстета с резко асимметричной формой линий, характерного для спектров ферромагнитных (ФМ) частиц в пределе медленной релаксации [6, 7], и одиночной линии (левая колонка на рис. 1). Очевидно, что объяснение этих эффектов надо искать в макроскопическом пределе. Решению указанных задач и посвящена настоящая работа.

Сначала запишем простейшее выражение для плотности энергии идеальной АФМ-частицы с константой обменного взаимодействия $J > 0$ и константой аксиальной магнитной анизотропии K в приближении двух подрешеток с намагниченностями $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ ($M_1 = M_2 = M_0$):

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

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

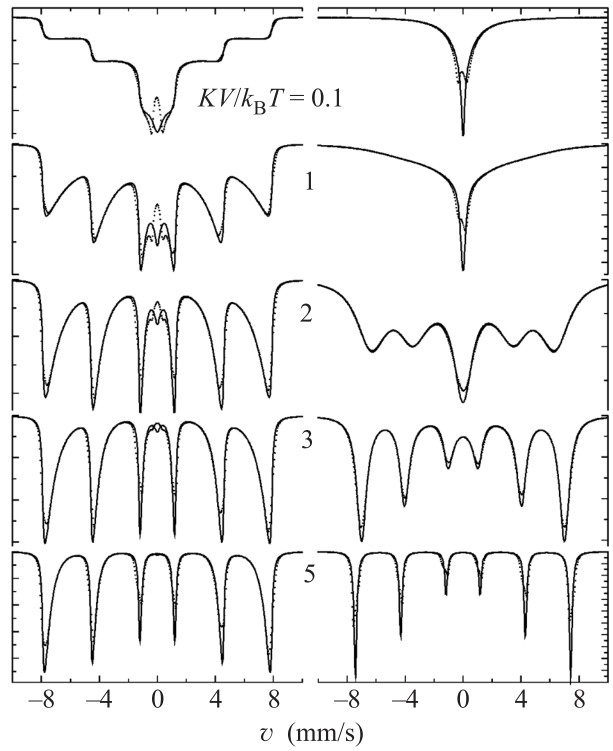

Рис. 1. Спектры поглощения ядер ^{57}Fe в ансамбле АФМ-частиц, рассчитанные в рамках модели магнитной динамики (см. текст) в пределе медленной релаксации ($D \ll \Gamma_0$; слева) и при $D = 100$ МГц (справа) для $k = 0.01$ и разных значений эффективного энергетического барьера $KV/k_\mathrm{B}T$ при наличии квадрупольного взаимодействия с константой $q = 0.35$ мм/с (точки) и в его отсутствие ($q = 0$, сплошные линии); $H_\mathrm{hf} = 500$ кЭ

где θ_1 и θ_2 – углы между векторами $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ и легкой осью. Тогда по аналогии с теорией АФМ-резонанса [8] уравнения движения для намагниченностей подрешеток можно представить в следующем виде:

$$\mathbf{M}_{1,2} = \gamma[\mathbf{H}_{1,2}^{(\mathrm{eff})}, \mathbf{M}_{1,2}], \qquad (2)$$

где γ – гиромагнитное отношение. Здесь введены эффективные молекулярные поля, действующие на каждую из подрешеток:

$$\mathbf{H}_{1,2}^{(\mathrm{eff})} = J\mathbf{M}_{2,1} - H_A m_{z1,2}\mathbf{n}_z, \qquad (3)$$

где $H_A = K/M_0$ – эффективное поле анизотропии, $m_{zi} = M_{zi}/M_0$ – нормированная проекция намагниченности i-й подрешетки на легкую ось с единичным вектором $\mathbf{n}_z$. В силу аксиальной симметрии решения уравнений движения (2) для нормированных поперечных компонент намагниченностей удобно искать в виде

$$m_{xi}(t) = m_{i\perp}\cos\omega t, m_{yi}(t) = m_{i\perp}\sin\omega t. \qquad (4)$$

Подставляя (4) в уравнения (2), получаем систему уравнений для компонент намагниченностей подрешеток:

$$m_{1\perp}(\tilde{\omega} - m_{z2} + km_{z1}) = -m_{z1}m_{2\perp}, \qquad (5a)$$

$$m_{2\perp}(\tilde{\omega} - m_{z1} + km_{z2}) = -m_{z2}m_{1\perp}. \qquad (5b)$$

Здесь введены нормированные значения частоты прецессии намагниченностей $\tilde{\omega} = \omega/(\gamma J M_0)$ и константы анизотропии

$$k = K/A, \qquad (6)$$

где $A = JM_0^2$ – плотность энергии обменного взаимодействия.

Решениями системы уравнений (5) являются четыре нормальные моды самосогласованной и однородной прецессии векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ вокруг легкой оси (см. рис. 2) с частотами

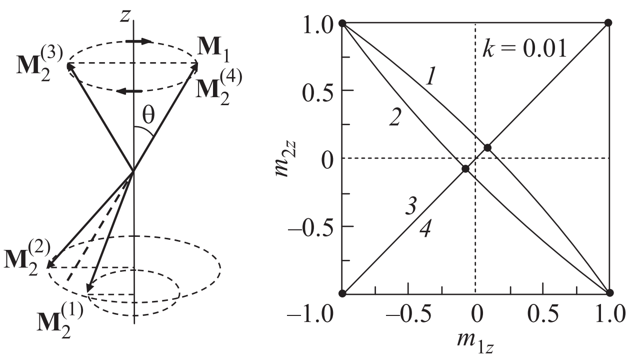

Рис. 2. Нормальные моды самосогласованной прецессии векторов намагниченностей подрешеток АФМ-частицы (слева) и взаимозависимость проекций этих векторов на легкую ось для каждой моды при $k = 0.01$ (справа). Также показаны точки ветвления (18)

$$\tilde{\omega} = \frac{(1-k)m}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(1+k)^2m^2 - 4k(2+k)m_{z1}m_{z2}}, \qquad (7)$$

где $m = m_{z1} + m_{z2}$. Две АФМ-моды характеризуются следующими соотношениями для компонент намагниченностей подрешеток:

$$m_{z2}^{(1,2)} = \frac{-m_{z1} \pm (1-m_{z1}^2)(1+k)\sqrt{k(2+k)}}{1 + (1-m_{z1}^2)k(2+k)}, \qquad (8a)$$

$$m_{2\perp}^{(i)}/|m_{2\perp}^{(i)}| = -m_{1\perp}/|m_{1\perp}|. \qquad (8b)$$

Если оставаться в рамках общепринятого предположения о малости энергии анизотропии по сравнению с обменной ($k \ll 1$), то для частот прецессии (7) векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ в этих модах имеем

$$\tilde{\omega}_{1,2} \approx \pm\sqrt{k(2+k)}. \qquad (9a)$$

Сами же моды соответствуют классической теории АФМ-резонанса в нулевом внешнем магнитном поле на частоте [8]

$$\omega/\gamma = \pm\sqrt{H_A(2H_E + H_A)}, \tag{9b}$$

где $H_E = JM_0$ – обменное поле Вайсса. Эти АФМ-моды определяют две низколежащие ветви возбуждений в энергетическом спектре АФМ-частиц (рис. 3):

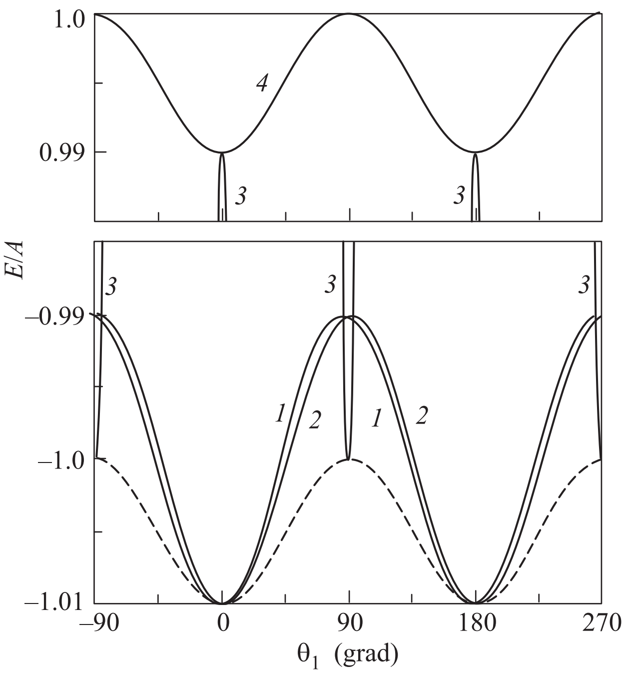

Рис. 3. Четыре ветви возбуждений (10) и (13) (сплошные линии) в энергетическом спектре АФМ-частицы с $k = 0.01$. Штриховая линия показывает энергетический рельеф для ФМ-частицы

$$E_{1,2}/A = -\frac{1 - km_{z1}m_{z2}}{1+k} - \frac{k}{2}(m_{z1}^2 + m_{z2}^2), \tag{10}$$

которые симметричны относительно перестановки $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$.

Две другие моды, для которых

$$m_{z,2}^{(3,4)} = m_{z1} \equiv m_z, \quad m_{2\perp}^{(3,4)} = \mp m_{1\perp}, \tag{11}$$

имеют ФМ-характер (рис. 2), причем одна из них характеризуется "обменной" частотой прецессии

$$\omega_3 = \gamma H_E(2-k)m_z, \tag{12a}$$

а другая – более низкой ФМ-частотой

$$\omega_4 = - - \gamma H_A m_z. \tag{12b}$$

Начиная с середины прошлого века вплоть до настоящего времени эти моды выпали из круга интересов исследователей прежде всего из-за используемого в теории АФМ-резонанса [8] приближения малых отклонений векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ от легкой оси, а также потому, что по сравнению с АФМ-модами (8) ФМ-моды (11) лежат существенно выше по энергии (рис. 3):

$$E_3 = A[-1 + (2-k)m_{z1}^2], \tag{13a}$$

$$E_4 = A(1 - km_{z1}^2). \tag{13b}$$

Однако даже беглый взгляд на нижнюю панель рис. 3 позволяет понять, что ветвь возбуждения, соответствующую моде 3, необходимо учитывать при описании спектроскопических данных в зависимости от температуры, например мессбауэровских спектров, показанных на рис. 1. Более того, даже не проводя никаких численных расчетов, можно понять, что учет этой ветви возбуждения с локальным минимумом энергии для векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$, прецессирующих в экваториальной плоскости, должен приводить к появлению в спектре поглощения выше некоторой температуры одиночной линии (или квадрупольного дублета) с малым значением H_{hf} на фоне магнитной СТС (моды 1 и 2) с большой величиной H_{hf} (см. рис. 1). Это утверждение фактически является и феноменологическим объяснением макроскопических квантовых эффектов, наблюдавшихся в спектрах поглощения [2–4]. Что касается моды 4, то в соответствии с (13) она будет иметь решающее значение в случае метамагнетизма при $k > 2$ (см. [9]). Его рассмотрение выходит за рамки настоящей статьи.

Теперь перейдем к расчету в рамках изложенной выше модели мессбауэровских спектров ансамбля АФМ-частиц. В наиболее простом, но физически оправданном предельном случае медленной (по сравнению с частотами прецессии (9), (12) и обратным временем жизни ядра) релаксации намагниченностей подрешеток можно воспользоваться результатами работ [2, 4, 6] для ФМ-частиц, обобщая их на случай наличия четырех ветвей возбуждения для АФМ-частиц. В силу симметрии относительно перестановки векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ сечение поглощения гамма-кванта с энергией $E_\gamma = \hbar\omega$ в этом случае определяется довольно простым выражением:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_a}{2}\int_{-1}^{1} dm_z \sum_{i=1,4} W_i(m_z)L(\omega, m_z). \tag{14}$$

Здесь равновесное состояние ансамбля АФМ-частиц при заданной температуре T описывается распределением Гиббса эффективного сверхтонкого поля для стационарных состояний (прецессионных орбит $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$) с заданным значением проекции m_z и соответствующего парциального спектра поглощения [2, 4]

$$L(\omega, x) = \frac{\Gamma_0^2}{4} \sum_{\alpha} \frac{|C_\alpha|^2}{(\tilde{\omega} - x\omega_\alpha)^2 + \Gamma_0^2/4} \qquad (15)$$

по равновесной заселенности этих состояний для каждой i-й ветви возбуждений на рис. 3

$$W_i(m_z) = Ce^{-E_i(m_z)V/k_\mathrm{B}T}, \qquad (16a)$$

где V – объем частицы, C – константа, заданная условием нормировки

$$\frac{1}{2}\int\limits_{-1}^{1} dm_z \sum_{i=1,4} W_i(m_z) = 1. \qquad (16b)$$

Остальные параметры в (14) и (15) определены в [2]. При наличии градиента электрического поля на ядрах наряду с магнитным сверхтонким взаимодействием необходимо учитывать электрическое квадрупольное сверхтонкое взаимодействие с константой q. В этом случае расчет спектра поглощения можно провести по формулам из [7], обобщенным на случай наличия четырех ветвей возбуждения для АФМ-частиц по аналогии с (14)–(16).

Типичные спектры ансамбля медленно релаксирующих АФМ-наночастиц, рассчитанные по формулам (8), (10), (11), (13)–(16), показаны в левой колонке рис. 1. Эти спектры отражают перечисленные ранее особенности энергетического спектра АФМ-частиц: переход от хорошо разрешенной магнитной СТС при низких температурах к высокотемпературной одиночной линии (или квадрупольному дублету линий) на фоне магнитной СТС с резко асимметричными линиями при промежуточных температурах в полном соответствии с квантовомеханическими расчетами в макроскопическом пределе [2, 4]. Отметим, что для АФМ-частиц предельный случай медленной релаксации физически более оправдан, чем для ФМ-частиц [5, 7]. Действительно, суммарный магнитный момент m для низколежащих состояний (см. рис. 2 и 3) и/или нескомпенсированный магнитный момент АФМ-частиц, определяющий амплитуду случайных полей, намного меньше однородной намагниченности ФМ-частиц, а характерная частота прецессии спинов в антиферромагнетике оказывается на порядки больше.

Для количественного описания всей совокупности экспериментальных спектров АФМ-частиц необходимо разработать модель магнитной динамики, которая должна отражать нетривиальный характер спектра возбуждений таких частиц (рис. 3). В этом случае общую теорию релаксации однородной намагниченности $\mathbf{M}$ статистического ансамбля однодоменных (ФМ) частиц [10–12], описанную на языке релаксационных переходов между стохастическими состояниями каждой частицы в виде прецессионных орбит вектора $\mathbf{M}$, можно переформулировать на языке стохастических переходов между стационарными состояниями (8)–(13) макроспинов двух подрешеток АФМ-частиц. Будем оставаться в рамках предположения о том, что релаксация векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ носит диффузионный характер (т.е. происходит путем бесконечно малых вращений) и обусловлена компонентами хаотического поля, перпендикулярными легкой оси. Тогда, переходя к дискретному представлению спектра возбуждений с шагом Δm_z, вероятность перехода в единицу времени между соседними стационарными состояниями с заданными значениями проекции m_z для каждой из четырех ветвей возбуждения можно определить следующим образом [11, 12]:

$$p_{jj\pm1}^{(i)} = \frac{D}{2(\Delta m_z)^2}\big(2 - m_{z1j}^{(i)} m_{z1j\pm1}^{(i)} - m_{z2j}^{(i)} m_{z2j\pm1}^{(i)}\big) f_{jj\pm1}^{(i)}, \qquad (17a)$$

где D – константа диффузии,

$$f_{jj\pm1}^{(i)} = \begin{cases} \exp\big[-(E_{j\pm1}^{(i)} - E_j^{(i)})V/k_\mathrm{B}T\big], & E_{j\pm1}^{(i)} > E_j^{(i)}, \\ 1, & E_{j\pm1}^{(i)} < E_j^{(i)}. \end{cases} \qquad (17b)$$

Неформальной особенностью магнитной динамики ансамбля АФМ-частиц является наличие переходов между разными ветвями возбуждений в шести точках ветвления со следующими значениями проекций векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ (рис. 2):

$$m_{zb}^{(1,2)} = \pm 1, \qquad (18a)$$

$$m_{zb}^{(1,3)} = -m_{zb}^{(2,3)} = \sqrt{k/(2+k)}, \qquad (18b)$$

$$m_{zb}^{(3,4)} = \pm 1. \qquad (18c)$$

Поскольку направления векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ в точках ветвления одинаковы, для вероятности перехода в единицу времени между ветвями возбуждений в этих точках имеем

$$p_b^{(i,j)} = p_b^{(j,i)} = \frac{D}{(\Delta m_z)^2}(1 - m_{zb}^{(i,j)2}). \qquad (19)$$

Для расчета физически наблюдаемых величин в рамках модели магнитной динамики, заданной выражениями (17)–(19), необходимо сконструировать общую матрицу всех возможных переходов в нашем случае размерностью $4n$ ($n = 2/\Delta m_z$). Как видно из выражений (17)–(19), релаксационную матрицу для ансамбля АФМ-частиц можно представить в виде трехдиагональной всего лишь с восемью дополнительными (не трехдиагональными) элементами (19). Это существенно упрощает расчеты любых физических величин в рамках данной модели. В таком случае расчет мессбауэровских спектров ансамбля АФМ-наночастиц проводится в рамках стандартного стохастического подхода. В соответствии с последним сечение поглощения гамма-кванта описывается более общим по сравнению с (14) выражением [5, 7, 11, 12]

$$\sigma(\omega) = -\frac{\sigma_a \Gamma_0}{2} \mathrm{Im} \sum_{\alpha} |C_\alpha|^2 \langle W | \hat{A}_\alpha^{-1}(\omega) | 1 \rangle, \qquad (20)$$

где $\langle W|$ – вектор заселенности стохастических состояний, заданный выражениями (16), $|1\rangle$ – единичный столбец этих состояний, оператор

$$\hat{A}_\alpha(\omega) = \tilde{\omega} + i\Gamma_0/2 - \hat{\omega}_\alpha - i\hat{P} \qquad (21)$$

определяется диагональной матрицей соответствующего сверхтонкого перехода:

$$(\hat{\omega}_\alpha)_{n(i-1)+j,j'} = \delta_{n(i-1)+j,n(i-1)+j'} \omega_\alpha m_{zj}, \qquad (22)$$

а индекс $i = 1$, 2, 3 и 4 нумерует ветви возбуждения, и релаксационной матрицей $\hat{P}$, недиагональные элементы которой заданы выражениями (17)–(19), а диагональные – выражением

$$P_{jj} = -\sum_{j \neq j'} P_{jj'}. \qquad (23)$$

В пределе медленной релаксации ($D \ll \Gamma_0$) выражение (20) сводится к (14).

В силу своего одномерного характера рассматриваемая модель довольно легко реализуется на персональном компьютере, поскольку расчет спектра поглощения по аналогии со спектрами ФМ-частиц фактически сводится к решению системы линейных уравнений в пространстве стохастических переменных [5, 7, 11, 12]:

$$\hat{A}_\alpha(\omega)|X\rangle = |1\rangle. \qquad (24)$$

Это позволяет существенно оптимизировать вычислительную процедуру, поскольку даже наличие в матрицах $\hat{A}_\alpha(\omega)$ точек ветвления (18) и соответствующих четырех пар не трехдиагональных элементов лишь немного усложняет процедуру решения системы (24) с помощью стандартного LU-преобразования. В данном случае матрицу $\hat{A}_\alpha(\omega)$ можно представить в виде произведения нижней и верхней двухдиагональных матриц с четырьмя дополнительными строками и столбцами соответственно. В итоге для расчета спектра поглощения все равно требуется порядка $4n$ операций. При наличии градиента электрического поля на ядрах и квадрупольного сверхтонкого взаимодействия расчет спектра поглощения можно также провести по формулам из [7], обобщенным на случай наличия четырех ветвей возбуждения для АФМ-частиц и релаксационной матрицы $\hat{P}$, заданной выражениями (17)–(19) и (23).

Типичные спектры, рассчитанные в данной модели магнитной динамики АФМ-частиц, показаны на рис. 1. Если скорость релаксационных переходов (коэффициент диффузии D) сравнима с обратным временем жизни ядра в возбужденном состоянии (шириной Γ_0) или превышает его, то в целом наблюдается температурная эволюция формы спектров (правая колонка на рис. 1), характерная для спектров ФМ-частиц [5, 7, 11, 12]. Хорошо разрешенная магнитная СТС при низких температурах с повышением температуры трансформируется через размытую СТС при промежуточных температурах к одиночной линии (или квадрупольному дублету) при высоких температурах. Единственным, но очень существенным преимуществом настоящей модели является более реалистичное описание экспериментальных спектров АФМ-частиц в режимах промежуточной и быстрой релаксации. В реальной ситуации константа диффузии D, естественно, зависит от температуры. В мессбауэровских спектрах с повышением температуры всегда наблюдается переход от режима медленной релаксации (левая колонка на рис. 1) к режиму промежуточной релаксации (правая колонка на рис. 1) при некоторой температуре, зависящей от характеристик исследуемого образца. Предложенная нами модель позволяет самосогласованно описывать температурную эволюцию формы экспериментальных спектров материалов, содержащих АФМ-частицы, тем самым обеспечивая проведение диагностики этих наноматериалов на основе мессбауэровской спектроскопии.

В заключение отметим, что представленные выше модель магнитной динамики и формализм для расчета мессбауэровских спектров АФМ-частиц несложно обобщить на случаи наличия нескомпенсированного спина в АФМ-частицах, ферримагнитных частиц и даже неферромагнитных наночастиц во внешнем магнитном поле. В последнем случае решение этой задачи в позволит более аккуратно описывать не только мессбауэровские спектры в магнитном поле [12], но и кривые намагничивания ансамбля неферромагнитных частиц [13]. С другой стороны, для количественного описания макроскопических квантовых эффектов, наблюдаемых в мессбауэровских спектрах [3], необходимо разработать формализм магнитной динамики в квантовомеханическом подходе [2, 4]. Настоящая континуальная модель является отличной базой и макроскопическим пределом для решения подобной задачи.

Автор выражает благодарность РФФИ за финансовую поддержку представленной работы.

1. L. Néel and C. R. Acad, Sciences (Paris) **252**, 4075 (1961); **253**, 9 (1961); **253**, 203 (1961); **253**, 1286 (1961).
2. M. A. Чуев, Письма в ЖЭТФ **95**, 323 (2012); M. A. Chuev, Proc. SPIE **8700**, 0F (2012).
3. W. Kündig, H. Bömmel, G. Constabaris, and R. H. Lindquist, Phys. Rev. **142**, 327 (1966); И. П. Суздалев, Ю. В. Максимов, В. К. Имшенник, С. В. Новичихин, В. В. Матвеев, Е. Н. Гудилин, О. В. Петрова, Ю. Д. Третьяков, М. А. Чуев., Российские нанотехнологии **4**, 102 (2009).
4. M. A. Чуев, Доклады АН **447**, 22 (2012).
5. M. A. Chuev and J. Hesse, in *Magnetic Properties of Solids*, ed. by K. B. Tamayo, Nova Science Publishers, N.Y. (2009).
6. M. A. Чуев, В. М. Черепанов, М. А. Поликарпов, Письма в ЖЭТФ **92**, 21 (2010).
7. M. A. Чуев, Письма в ЖЭТФ **94**, 312 (2011); M. A. Chuev, J. Phys.: Condens. Matter. **23**, 426003 (2011).
8. C. Kittel, Phys. Rev. **82**, 565 (1951); F. Kiffer and C. Kittel, Phys. Rev. **85**, 329 (1952).
9. M. A. Чуев, Письма в ЖЭТФ **98**, 523 (2013).
10. W. F. Brown, Jr., Phys. Rev. **130**, 1677 (1963).
11. D. H. Jones and K. K. P. Srivastava, Phys. Rev. B **34**, 7542 (1986).
12. M. A. Chuev, J. Phys.: Condens. Matter. **20**, 505201 (2008); M. A. Чуев, ЖЭТФ **141**, 698 (2012).
13. M. A. Chuev and J. Hesse, J. Phys.: Condens. Matter. **19**, 506201 (2007); M. A. Чуев, ЖЭТФ **135**, 280 (2009).