

МАТЕРИАЛЫ XV МЕЖДУНАРОДНОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ “МЕССБАУЭРОВСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ”

УДК 539.166.3

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ:
ИСТОРИЧЕСКИЙ РАКУРС И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2020 г. М. А. Чуев^{1,*}

¹Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: chuev@ftian.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Мессбауэровская спектроскопия является одним из основных методов, успешно используемых для исследования свойств магнитных наночастиц (МНЧ), поскольку малый размер МНЧ часто оказывается решающим фактором в реализации весьма разнообразных форм спектров поглощения таких материалов. Кратко обсудим результаты экспериментальных и теоретических исследований МНЧ методом мессбауэровской спектроскопии, выполненных в течение последнего полувека. Обсуждение будет сфокусировано на механизмах формирования магнитной сверхтонкой структуры спектров в рамках моделей магнитной динамики наночастиц разной магнитной природы.

DOI: 10.31857/S0023476120030091

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к материалам, содержащим магнитные частицы (МНЧ), или кластеры нанометрового размера, обусловлен главным образом широкой областью их применения в современной нанотехнологии (устройства для магнитной записи информации, химический катализ, феррожидкости, ЯМР-томография, биотехнологии, магнитная доставка лекарств и т.д.). Данные технологии основаны на специфических фундаментальных свойствах МНЧ, обнаруженных в ходе многолетних систематических исследований. Одним из наиболее информативных методов изучения наночастиц (НЧ) является гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия, которая в течение полувека успешно используется для исследования структурных, магнитных и термодинамических свойств этих материалов [1]. Цель настоящей работы – кратко представить основные этапы экспериментальных и теоретических исследований в этом направлении.

СУПЕРПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Основной методических достижений в решении прикладных задач является специфический характер эволюции спектров НЧ от хорошо разрешенной магнитной сверхтонкой (СТ) структуры (СТС, секстет линий для ядер ⁵⁷Fe) при низких температурах к одиночной линии (или квадр-

альному дублету линий) при высоких (рис. 1). Похожее поведение наблюдалось 50 лет назад [2] и было интерпретировано в рамках теории ферромагнитных (ФМ) однодоменных частиц, основы которой были заложены Неелем в конце 40-х годов прошлого века [3]. Практически сразу была предложена простейшая двухуровневая модель релаксации (ДУР) однодоменной частицы с энергией аксиальной магнитной анизотропии [4]:

$$E = -KV \cos^2 \theta, \quad (1)$$

где K – константа магнитной анизотропии, V – объем частицы, θ – угол между вектором однородной намагниченности частицы и осью анизотропии. Эта модель дает качественное объяснение эффекта коллапса СТС в одиночную линию (рис. 1а, 1в) на языке увеличения (с температурой T) вероятности перехода магнитных моментов частиц в единицу времени из одного локального минимума энергии в другое [3]:

$$p = p_0 \exp(-KV/k_B T), \quad (2)$$

где p_0 – некая константа.

Спустя 10 лет была сделана попытка учесть тепловые возбуждения магнитных моментов НЧ, флуктуирующих в локальных минимумах энергии вокруг оси анизотропии с частотой, превышающей ларморовские частоты прецессии ядер, так что модель оставалась двухуровневой, а наблюдаемое значение магнитного СТ-расщепления пропорционально статистически среднему

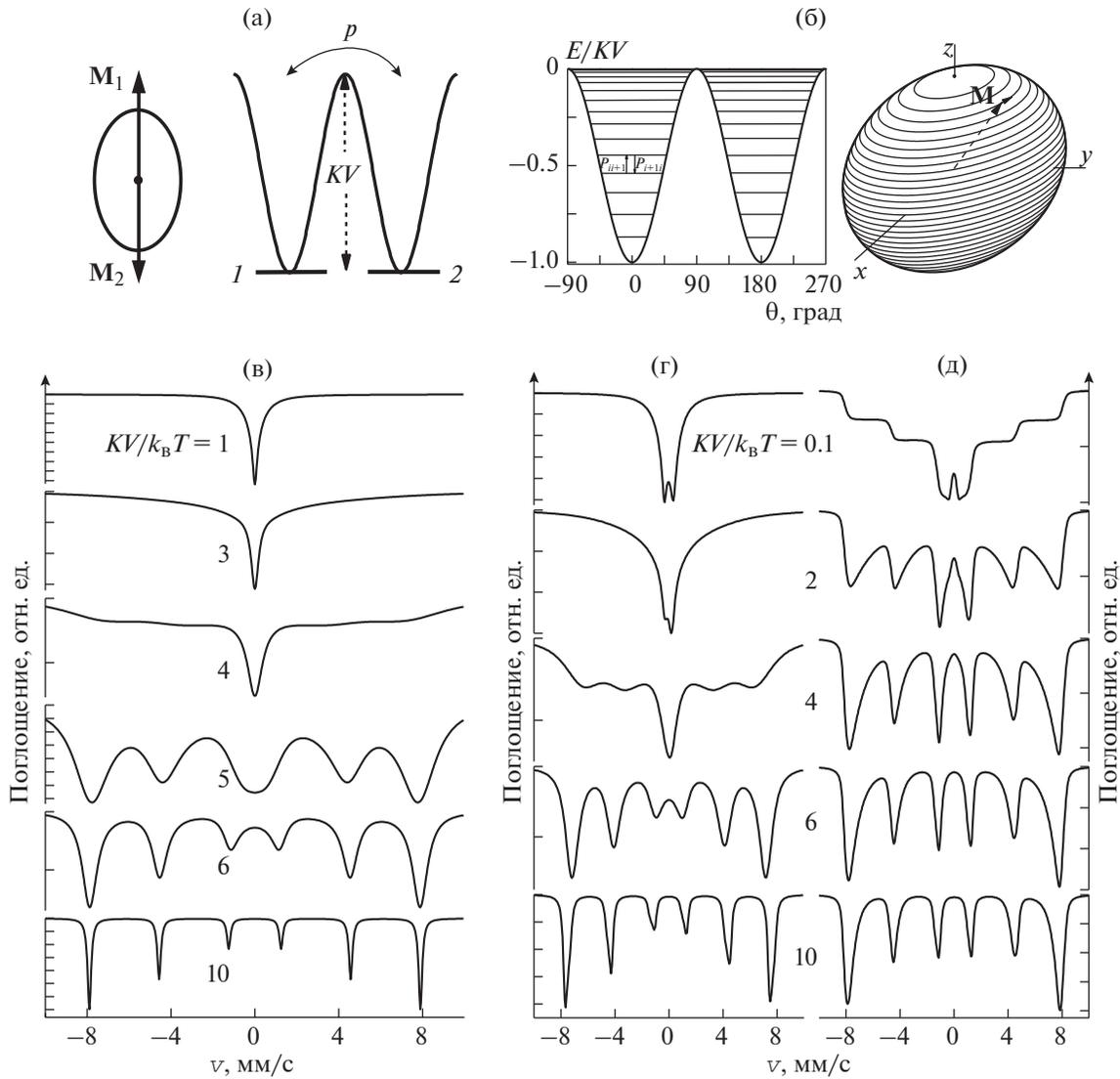


Рис. 1. Схемы энергетических уровней и переходов между ними для однодомной ФМ-частицы в ДУР (а) и МУР (б) моделях релаксации. Соответствующие мессбауэровские спектры поглощения ядер ^{57}Fe в ансамбле хаотически ориентированных частиц, рассчитанные в ДУР-модели ($q = 0$) для $p_0 = 10 \text{ нс}^{-1}$ (в), в МУР-модели ($q = 0.3 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$) для $D = 2.2 \text{ нс}^{-1}$ (г) и в пределе медленной релаксации, $D \ll \Gamma_0$ (д) при разных значениях $KV/k_B T$. Здесь и далее $H_{hf} = 500 \text{ кЭ}$.

значению $\langle \cos \theta \rangle_T$ в пределах каждого минимума энергии при заданной температуре [5]. Простота конечного выражения при низких температурах $\langle \cos \theta \rangle_T \approx 1 - k_B T / KV$ сделала эту модель чрезвычайно популярной для грубых оценок физических параметров вплоть до настоящего времени. Однако при внимательном рассмотрении она не выдерживает никакой критики:

– лежащее в основе модели предположение, что характерная частота

$$p_0 \approx 10^{11} - 10^{15} \text{ с}^{-1}, \quad (3)$$

соответствует частотам электронной релаксации, неверно, поскольку речь идет о макроспине (по-

рядка сотен и тысяч магнетонов Бора), для которого механизм релаксации тоже должен быть макроскопический (например, случайные магнитные поля от окружения [6]);

– для реализации статистически среднего $\langle \cos \theta \rangle_T$ неявно предполагается, что скорость релаксации стремится к бесконечности, т.е. нельзя автоматически пренебрегать переходами между состояниями в разных потенциальных ямах;

– за прошедшие 40 лет нельзя найти ни одного примера количественного описания экспериментальных спектров в рамках этой модели.

Для количественного анализа наблюдаемой температурной эволюции формы эксперимен-

тальных мессбауэровских спектров НЧ была предложена многоуровневая релаксационная (МУР) модель [7], основанная на общей теории релаксации однородной намагниченности статистического ансамбля однодоменных частиц в магнитном поле [6] и квантово-механическом описании НЧ с результирующим спином S в рамках гамильтониана

$$\hat{H} = -KV\hat{S}_z^2/S^2. \quad (4)$$

Переходы между соседними $(2S + 1)$ стохастическими состояниями проекции спина на ось анизотропии z обусловлены поперечными компонентами случайного магнитного поля, а вероятность этих переходов в единицу времени для ансамбля частиц определяется коэффициентом диффузии D , энергией анизотропии KV и температурой [7]. Типичные спектры ансамбля НЧ, рассчитанные в модели МУР, показаны на рис. 1г. Модель МУР довольно легко реализуется на персональном компьютере в силу своего одномерного характера, однако первый анализ экспериментальных спектров в рамках этой модели был проведен лишь спустя 14 лет [8]. При этом сам эффект коллапса СТС в дублет экспериментально наблюдаемых линий при высоких температурах так и не был описан, так как в стандартной МУР-модели не учитывается наличие квадрупольного сверхтонкого взаимодействия. И поскольку в большинстве экспериментальных спектров НЧ наблюдаются как раз высокотемпературные дублиеты линий, именно это обстоятельство сильно сдерживало использование модели МУР для их анализа.

Более того, из-за неверного предположения (3) из круга внимания исследователей выпало довольно очевидное обстоятельство, что модель МУР (помимо более аккуратного по сравнению с ДУР-моделью [4] описания стандартной эволюции формы спектров на рис. 1в) позволяет описать качественно другие формы спектров, в частности часто наблюдаемые в эксперименте сильно асимметричные линии с резкими внешними фронтами и сильно размытыми к центру спектра внутренними фронтами (рис. 1д). Только спустя еще 10 лет было показано [9], что такая форма спектров реализуется в режиме медленной релаксации, когда скорость диффузии существенно меньше ширины уровня возбужденного состояния ядра Γ_0 в частотных единицах, т.е. когда

$$D \ll \Gamma_0/\hbar. \quad (5)$$

Этому условию фактически удовлетворяют достаточно хорошо изолированные НЧ, слабо взаимодействующие с окружением. В этом предельном случае релаксация не оказывает существенного влияния на формирование спектров СТС, а в пределе высоких температур реализуется довольно экзотическая форма спектра поглощения

в виде пятиступенчатого пьедестала, перевернутого в стандартной геометрии на пропускание (рис. 1д). На следующий год была решена задача обобщения МУР-модели на случай наличия градиента электрического поля на ядрах с хаотической ориентацией его главных осей и учета комбинированного магнитного и квадрупольного СТ-взаимодействия для расчета мессбауэровских спектров [10]. Эти теоретические достижения позволили не только проводить количественный анализ экспериментальных спектров, но и перейти от диагностики самих магнитных частиц к изучению их функционального поведения в различных приложениях, например биотрансформации НЧ в живом организме [11, 12].

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ НАНОЧАСТИЦ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В отличие от стандартных магнитных методик, которые обеспечивают получение богатой информации о неравновесной магнитной динамике благодаря измерениям как температурной, так и магнитопольевой зависимостей намагниченности ансамбля НЧ, измерения мессбауэровских спектров НЧ проводятся, как правило, лишь в зависимости от одного внешнего параметра — температуры [1]. Вместе с тем существенное влияние даже слабых магнитных полей (порядка или меньше 1 кЭ) на форму мессбауэровских спектров НЧ наблюдалось еще в конце 60-х годов [13, 14]. Более того, в начале 70-х была экспериментально продемонстрирована разнообразная трансформация формы спектров наноструктурированных магнитных сплавов в радиочастотном (РЧ) магнитном поле с амплитудой ~ 10 Э [15]. Однако в течение последующих 30 лет эта чрезвычайно информативная методика крайне редко использовалась прежде всего из-за отсутствия теоретического базиса для анализа мессбауэровских спектров НЧ в магнитном поле. В качестве примера можно отметить крайне ожесточенную дискуссию двух научных групп по поводу влияния взаимодействия между магнитными частицами на время релаксации их однородной намагниченности [16–20]. Обсуждая экспериментальные спектры НЧ из одного и того же материала (маггемита) на одном и том же физическом языке изменения локальных энергетических минимумов энергии ΔE^\pm в “молекулярном” магнитном поле, которое приводит к изменению характерных времен релаксации для этих состояний

$$\tau^\pm = \tau^\pm \exp(\Delta E^\pm/k_B T), \quad (6)$$

но также рассматривая одну и ту же нефизическую “среднюю” величину

$$\tau^{-1} = \tau_+^{-1} + \tau_-^{-1}, \quad (7)$$

авторы из двух разных групп приходили к совершенно противоположным выводам: у одних релаксация ускорялась при наличии взаимодействия, а у других замедлялась.

Разрешение этого противоречия, а также решение более общей задачи создания теории для описания кардинальной трансформации релаксационных мессбауэровских спектров в РЧ-магнитном поле [21] были сделаны в конце 90-х годов на основе обобщения классической модели Стонера–Вольфарта для однородно намагниченных частиц с намагниченностью \mathbf{M} и плотностью энергии во внешнем магнитном поле \mathbf{H} [22]:

$$E = -KV \cos^2 \theta - \mathbf{H}\mathbf{M}. \quad (8)$$

Помимо конкретного результата (создание математического аппарата для анализа спектров в РЧ-поле) следует отметить существенный методический аспект этой теории: на первом этапе решения задачи рассчитывалась магнитная динамика (петли гистерезиса) ансамбля НЧ, на основе которой далее рассчитывались мессбауэровские спектры. К сожалению, эта методика не получила широкого распространения в силу более сложной экспериментальной реализации возбуждения образца РЧ-полем. Что касается более простой и популярной методики измерения спектров в постоянном внешнем магнитном поле, то соответствующая теория для их писания была развита спустя еще 12 лет [23, 24] путем обобщения исходной модели МУР на языке квантово-механического представления стохастических состояний каждой частицы в рамках гамильтониана [24]:

$$\hat{H} = -KV(\hat{S}_z^2/S^2 + 2h \cos \Theta \hat{S}_z/S + 2h \sin \Theta \hat{S}_x/S), \quad (9)$$

где $h = \mathbf{H}\mathbf{M}_0/2K$, M_0 – намагниченность частицы, Θ – угол между направлением \mathbf{H} и “легкой” осью частицы. Результирующая модель легко реализуется на персональном компьютере, включает в рассмотрение физические механизмы формирования СТС спектров НЧ и самосогласованно описывает качественные особенности нетривиальной трансформации спектров в зависимости от температуры, направления и напряженности внешнего поля (рис. 2), которая в течение полувекна наблюдается в экспериментах [1, 9, 13, 14, 25].

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ И ФЕРРИМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Все упомянутые ранее теории, модели и соображения относятся к ФМ-частицам, но подавляющее число экспериментов было выполнено на НЧ оксидов железа, которые являются либо антиферромагнитными (АФМ), либо ферримагнитными (ФиМ), тем не менее трактовка экспериментальных спектров НЧ разной магнитной при-

роды проводилась исключительно в рамках их “универсальной” ФМ-релаксационной трансформации. Однако уже в первой упомянутой работе наблюдался принципиально другой характер эволюции формы спектров АФМ-наночастиц гематита с температурой [2]. В процессе перехода хорошо разрешенной СТС спектров АФМ-частиц при низких температурах к высокотемпературному дублету (или одиночной линии) полностью отсутствует “стандартная” релаксационная компонента в виде сильно размытой СТС при промежуточных температурах, линии остаются узкими во всем интервале температур, а с изменением температуры меняется лишь соотношение интенсивностей линий магнитной СТС и дублета (одиночной линии) (рис. 3а). Этот эффект был неоднократно подтвержден, причем исключительно для АФМ-частиц независимо от их размера (ссылки в [26, 27]). Единственное объяснение этого эффекта было дано для частиц очень малого размера (порядка 1 нм) на языке магнитных фазовых переходов первого рода [28], однако, как показано в [26], такая трактовка является искусственной. В некоторых работах говорились правильные слова про антиферромагнетизм вообще без какой-либо связи этих фактов с дальнейшей интерпретацией мессбауэровских спектров АФМ-частиц [29]. Такая трансформация спектров свидетельствует прежде всего об изменении с температурой заселенности хорошо определенных состояний – основного с большой величиной СТ-поля на ядре H_{hf} и возбужденного с малым (нулевым) значением H_{hf} . Иными словами, такое поведение можно качественно трактовать как проявление макроскопических квантовых эффектов.

Эти эффекты, а также общее различие термодинамических свойств НЧ разной магнитной природы были недавно объяснены в рамках квантово-механической модели термодинамики ансамбля идеальных АФМ-наночастиц в приближении медленно релаксирующих макроспинов магнитных подрешеток на основе гамильтониана [26, 27]:

$$\hat{H} = \frac{A}{S(S+s+1)} \left[\hat{S}_1 \hat{S}_2 - \frac{k}{2} (\hat{S}_{z1}^2 + \hat{S}_{z2}^2) \right], \quad (10)$$

где A – константа обменного взаимодействия ($A > 0$ для АФМ-частиц), s – нескомпенсированный спин, \hat{S}_i – операторы макроспинов магнитных подрешеток, \hat{S}_{zi} – операторы их проекций на ось анизотропии, $k = KV/A$, $S_1 = S$, $S_2 = S + s$. Типичные спектры ансамбля идеальных АФМ-наночастиц с $S = 30$, показанные на рис. 3, фактически описывают макроскопические квантовые эффекты, впервые наблюдавшиеся в мессбауэровских спектрах АФМ-наночастиц почти полвека назад [2].

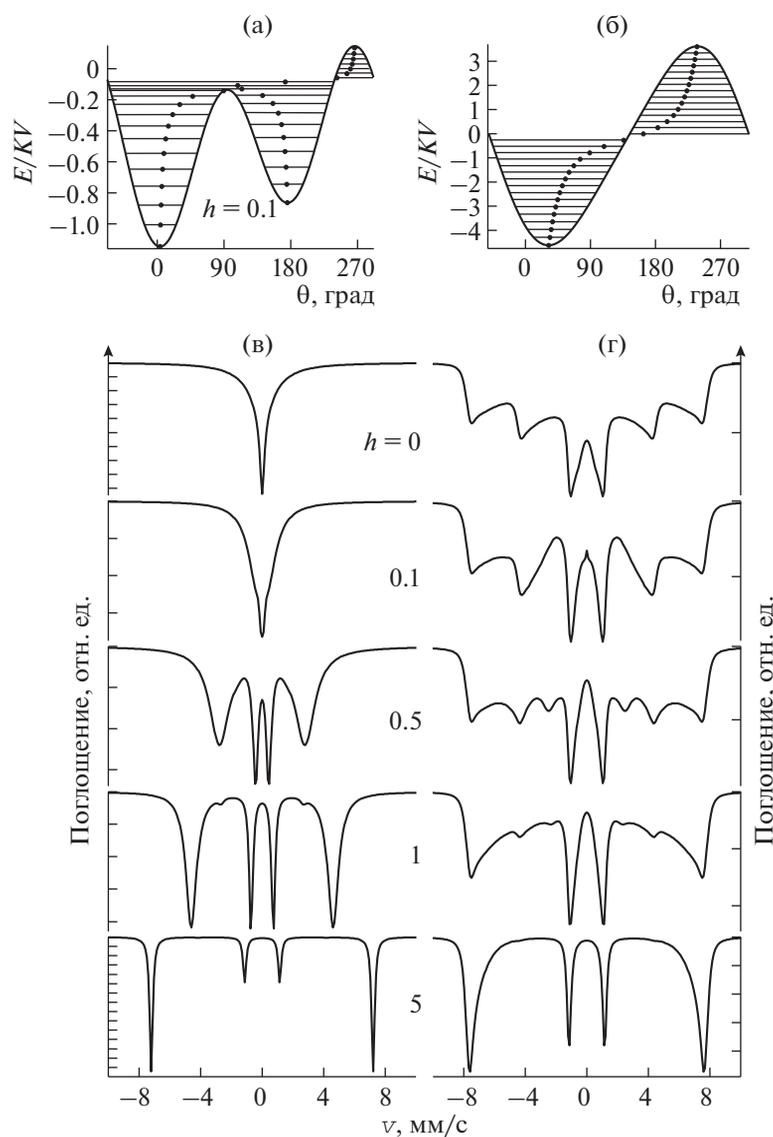


Рис. 2. Схемы энергетических уровней однодоменной ФМ-частицы в слабом ($h = 0.1$) (а) и сильном ($h = 2$) (б) магнитном поле ($\Theta = 45^\circ$). Точки показывают направление среднего спина для каждой энергии. Спектры поглощения ансамбля частиц в продольном ($\theta_\gamma = 0^\circ$) магнитном поле разной напряженности h , рассчитанные для $D = 1 \text{ нс}^{-1}$ (в) и $D \ll \Gamma_0$ (г) при $KV/k_B T = 1$.

И наконец, недавно была разработана континуальная модель магнитной динамики ансамбля АФМ-наночастиц в двухподрешеточном приближении, основанная на решении уравнений движения для намагниченностей подрешеток [30]. В рамках этой модели предложен и реализован формализм для описания специфической трансформации мессбауэровских спектров поглощения таких систем в зависимости от температуры, которая многократно наблюдалась в экспериментах (рис. 3). В частности, нетривиальная форма энергетического спектра возбуждений в виде четырех нормальных мод однородной прецессии,

одетых “шубой” нутаций однородных намагниченностей подрешеток [30], позволяет дать феноменологическое объяснение макроскопических квантовых эффектов [26–29]. Подтверждается также принципиальный вывод «квантовой» модели, что наличие нескомпенсированного магнитного момента не меняет качественно эволюцию формы спектров “идеальных” АФМ-частиц с температурой, а приводит лишь к небольшим количественным поправкам. В свою очередь, эта модель была обобщена на случай описания магнитной динамики и мессбауэровских спектров ансамбля ФМ-частиц [31].

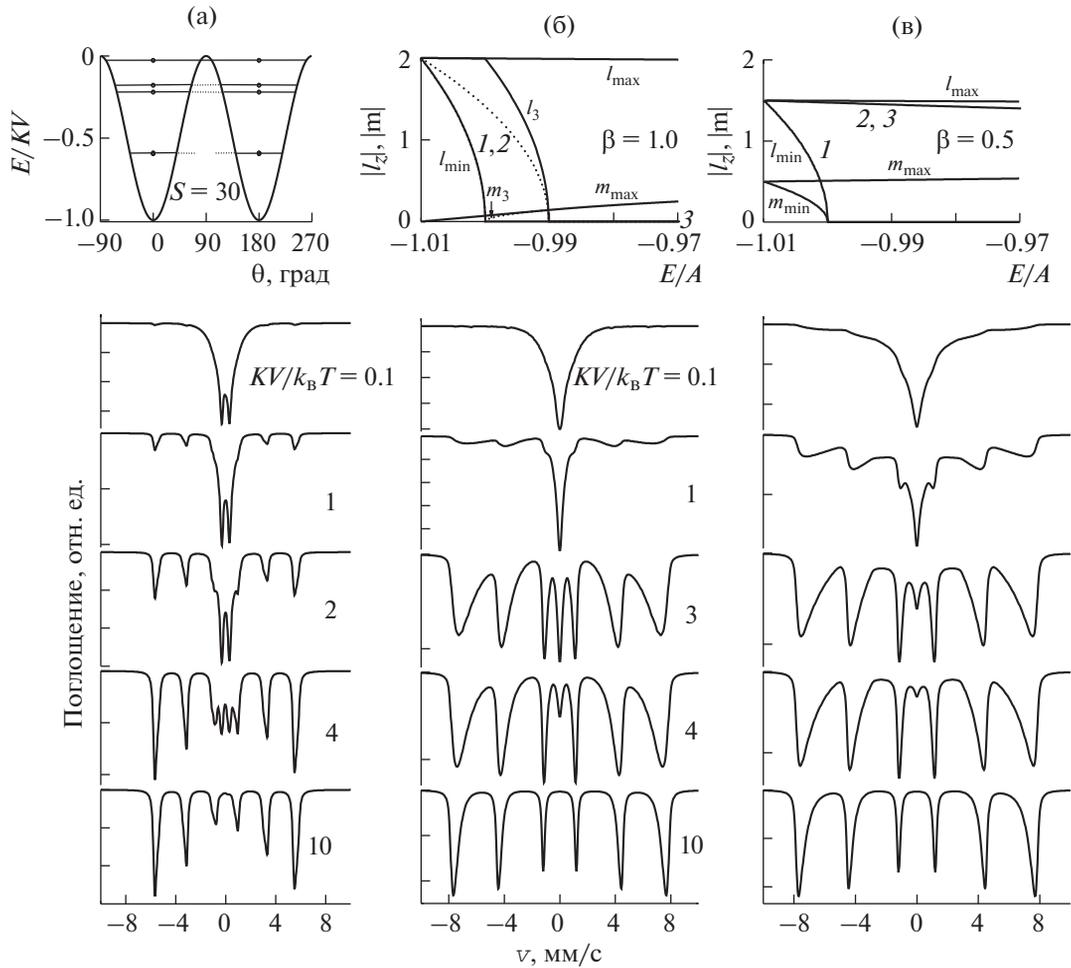


Рис. 3. Схема энергетических уровней АФМ-частицы с $S = 30$ (а) для $k = KV/A = 0.01$. Области допустимых значений проекций m и I_z для АФМ ($\beta = S_1/S_2 = 1$) (б) и ферримагнитной НЧ ($\beta = 0.5$) (в). Ниже показаны соответствующие спектры поглощения ансамблей наночастиц в пределе медленной релаксации, $D \ll \Gamma_0$, при разных значениях $KV/k_B T$.

ВЫВОДЫ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Развитый формализм представляет собой качественную базу для существенного расширения возможностей мессбауэровской спектроскопии с целью диагностики этих материалов и уже эффективно используется для анализа экспериментальных данных [32, 33]. Представленные модели магнитной динамики и формализм для расчета мессбауэровских спектров несложно обобщить на случай ансамблей АФМ- и ФМ-частиц во внешнем магнитном поле. Решение данной задачи позволит более аккуратно описывать не только мессбауэровские спектры в магнитном поле [24], но и кривые намагничивания ансамблей АФМ- и ФМ-частиц [34].

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004 при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-00-00443).

1. Chuev M.A., Hesse J. // Magnetic properties of solids / Ed. Tamayo K.B. New York: Nova Science Publishers, 2009. P. 1.
2. Kündig W., Bömmel H., Constabaris G., Lindquist R.H. // Phys. Rev. 1966. V. 142. P. 327.
3. Néel L. // Ann. Geophys. 1949. V. 5. P. 99.
4. Wickman H.H. // Mössbauer effect methodology / Ed. Gruverman I.J. V. 2. New York: Plenum Press, 1966.
5. Mørup S., Topsøe H. // Appl. Phys. 1976. V. 11. P. 63.
6. Brown Jr. W.F. // Phys. Rev. 1963. V. 130. P. 1677.
7. Jones D.H., Srivastava K.K.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 7542.
8. van Lierop J., Ryan D.H. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3021.
9. Чуев М.А., Черепанов В.М., Поликарпов М.А. // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. С. 21.
10. Chuev M.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 426003.

11. *Chuev M.A., Cherepanov V.M., Deyev S.M. et al.* // AIP Conf. Proc. 2010. V. 1311. P. 322.
12. *Gabbasov R.R., Polikarpov D.M., Cherepanov V.M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 427. P. 41.
13. *Eibschüts M., Shtrikman S.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 997.
14. *Lindquist R.H., Constabaris G., Kündig W., Portis A.M.* // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 1001.
15. *Pfeiffer L.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 1725.
16. *Mørup S., Tronc E.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 3278.
17. *Mørup S., Bødker F., Hendriksen P.V., Linderoth S.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 287.
18. *Dormann J.L., D’Orazio F., Lucari F. et al.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 14291.
19. *Hansen M.F., Mørup S.* // J. Magn. Magn. Mater. 1998. V. 184. P. 262.
20. *Dormann J.L., Fiorani D., Tronc E.* // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 202. P. 251.
21. *Hesse J., Graf T., Kopcewicz M. et al.* // Hyperfine Interact. 1998. V. 113. P. 499.
22. *Афанасьев А.М., Чуев М.А., Гесце Ю.* // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. № 9. С. 1001.
23. *Chuev M.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 426003.
24. *Чуев М.А.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. № 4. С. 698.
25. *Chuev M.A., Cherepanov V.M., Nikitin M.P., Polikarpov M.A.* // Solid State Phenomena. 2012. V. 190. P. 725.
26. *Чуев М.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. № 6. С. 323.
27. *Чуев М.А.* // Докл. РАН. 2012. Т. 447. № 1. С. 22.
28. *Suzdalev I.P., Buravtsev V.K., Imshennik V.K. et al.* // Z. Phys. D. 1996. B. 37. P. 55.
29. *Bødker F., Hansen M.F., Koch C.B. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 52. S. 6826.
30. *Чуев М.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. № 3. С. 194.
31. *Chuev M.A.* // Adv. Condens. Matter Phys. 2017. V. 2017. P. 6209206.
32. *Mishchenko I., Chuev M., Kubrin S. et al.* // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. P. 141.
33. *Чуев М.А., Черепанов В.М., Поликарпов М.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 108. № 1. С. 57.
34. *Чуев М.А.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. № 2. С. 280.