

УДК 537.621+539.166.3

## “СТАТИЧЕСКИЕ” МЁССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ МАГНИТНОЙ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СУПЕРПАРАМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ

© 2003 г. Член-корреспондент РАН А. М. Афанасьев, М. А. Чуев

Поступило 14.02.2003 г.

Мёссбауэровские спектры поглощения магнитных материалов обычно анализируются на основе групп линий (субспектров), формирующихся за счет сверхтонкого взаимодействия в статическом сверхтонком магнитном поле на ядре, и линий, обусловленных квадрупольным взаимодействием при наличии градиента электрического поля на ядре. Так, для наиболее широко используемого в мёссбауэровской спектроскопии изотопа  $^{57}\text{Fe}$  сверхтонкое магнитное поле расщепляет уровни основного состояния ядра со спином  $I_g = \frac{1}{2}$  на два подуровня с разными проекциями спина  $m_g$  на направление сверхтонкого поля, а возбужденное состояние с энергией  $E_0 = 14.4$  кэВ и спином  $I_e = \frac{3}{2}$  – на четыре подуровня с разными проекциями спина  $m_e$  в полном соответствии с энергиями зеемановского взаимодействия магнитных моментов ядра со сверхтонким магнитным полем  $\mathbf{H}_{hf}$ :

$$\hat{H}^{(g,e)} = -g_{g,e} \mu_N \mathbf{H}_{hf} \hat{\mathbf{I}}^{(g,e)}, \quad (1)$$

где  $\mu_N$  – ядерный магнетон,  $g_{g,e}$  – ядерные  $g$ -факторы и  $\hat{\mathbf{I}}^{(g,e)}$  – ядерные спины для основного и возбужденного состояний ядра соответственно. Схема расщепления энергетических уровней ядра показана на рис. 1.

Между расщепленными подуровнями ядра в возбужденном и основном состояниях могут происходить переходы, которые и наблюдаются в экспериментальных спектрах поглощения как некая совокупность линий, положения и интенсивности которых полностью определяются гамильтонианами (1) и мультипольностью соответствующего перехода из основного состояния ядра в возбужденное. В случае ядер  $^{57}\text{Fe}$  реализуется магнитное дипольное излучение типа M1, для ко-

торого запрещены переходы с изменением проекции спина ядра более чем на 1 ( $m_g = \pm \frac{1}{2} \rightarrow m_e = \mp \frac{3}{2}$ ), и поэтому спектр поглощения состоит не из 8 линий, которые соответствуют схеме расщепления на рис. 1, а из 6 линий – так называемый магнитный секстет [1]. Кроме того, в случае поликристаллических образцов или магнитных сплавов, когда направление сверхтонкого поля на ядре не выделено специальным образом и имеет произвольную ориентацию, интенсивности соответствующих линий спектра связаны отношением 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 (рис. 1).

Подавляющее большинство мёссбауэровских спектров магнитных материалов анализируется именно на основе этого магнитного секстета. Экспериментальные спектры представляются в

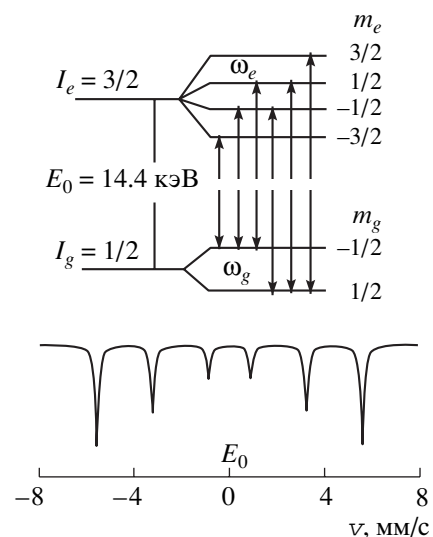


Рис. 1. Схема расщепления энергетических уровней ядра  $^{57}\text{Fe}$  в возбужденном ( $e$ ) и основном ( $g$ ) состояниях в статическом сверхтонком поле и соответствующий мёссбауэровский спектр поглощения – магнитный секстет.

виде комбинации секстетов, соответствующих различным значениям сверхтонкого поля, появление которых обуславливается наличием разных магнитных фаз, магнитных подрешеток в ферри- и антиферромагнитных веществах, а также наличием дефектов в кристаллической структуре. Если экспериментальные спектры не укладываются в данную схему анализа, то привлекаются более сложные модели для описания так называемых релаксационных эффектов (например, в случаях парамагнетиков [2], феррожидкостей [3], суперпарамагнитных частиц [4] и т.д.), когда величина и направление сверхтонкого поля на ядре меняются во времени случайным образом за счет спин-решеточных, спин-спиновых или других релаксационных процессов.

Отметим, что для изотопа  $^{57}\text{Fe}$  отличаются не только спины основного и возбужденного состояний, но и ядерные  $g$ -факторы, при этом  $g$ -факторы для основного и возбужденного состояний различаются не только по величине, но и по знаку ( $g_g = 0.18$ ,  $g_e = -0.10$ ). Это обстоятельство будет играть существенную роль в рассматриваемых ниже явлениях.

В суперпарамагнитных частицах происходит вращение магнитного момента частицы, а следовательно, и сверхтонкого поля на ядре вокруг оси легчайшего намагничивания частицы. Это явление известно в мёссбауэровской спектроскопии, однако при учете этого явления предполагалось, что характерная частота прецессии магнитного момента частицы  $\Omega$  много больше частоты прецессии ядерного спина в сверхтонком поле, и в этом случае снова формируется типичный для статических спектров магнитный секстет [5]. Для реальных образцов могут реализоваться самые разные соотношения между частотой  $\Omega$  и частотами прецессии ядерных спинов в сверхтонком поле. В этих случаях могут формироваться спектры, качественно отличающиеся от известных статических спектров сверхтонкой структуры. В частности, для изотопа  $^{57}\text{Fe}$ , кроме статических магнитных секстетов, как будет показано ниже, возникают спектры, состоящие из 3, 4 и 5 линий. Иными словами, в спектрах сверхтонкой структуры ядер  $^{57}\text{Fe}$ , кроме магнитного секстета, могут формироваться магнитные триплеты, квартеты и квинтеты. Неучет этого обстоятельства может привести к непреодолимым трудностям при анализе спектров сверхтонкой структуры даже в тех случаях, когда эти аномалии не проявляются в четкой форме, а размазаны за счет наложения парциальных спектров и релаксационных эффектов.

Рассмотрим магнитную частицу достаточно малых размеров, так что можно считать ее однородно намагниченной. Обычно такие частицы обладают магнитной анизотропией, и в случае ак-

сиальной магнитной анизотропии ее энергия определяется известным выражением

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

где  $K$  – константа магнитной анизотропии,  $V$  – объем частицы и  $\theta$  – угол между направлением магнитного момента частицы и осью симметрии. Для  $K > 0$ , т.е. при наличии оси легчайшего намагничивания, минимум энергии анизотропии реализуется при  $\theta = 0$  и  $\pi$ , когда магнитный момент частицы направлен строго по оси симметрии. Современная технология позволяет выращивать системы с магнитными частицами и очень малого размера, порядка нескольких нанометров (см., например, [6–10]). При этом величина  $\frac{KV}{k_B}$  ( $k_B$  – константа Больцмана) за счет малости объема составляет величину порядка нескольких сотен градусов, так что даже при комнатной температуре оказываются заселенными все состояния с произвольными направлениями магнитного момента по отношению к оси анизотропии.

Хорошо известно, что магнитный момент, отклоненный на некоторый угол  $\theta$  относительно оси легчайшего намагничивания, совершает прецессию относительно этой оси с частотой [11]

$$\Omega = -\gamma H_{an}, \quad (3)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $H_{an}$  – поле магнитной анизотропии, которое определяется из уравнения

$$H_{an} = -\frac{\partial E}{\partial M_z} = \frac{2KV \cos \theta}{M_0}, \quad (4)$$

$M_z$  – проекция магнитного момента частицы на ось легчайшего намагничивания,  $M_0$  – магнитный момент насыщения частицы. Тогда для частоты прецессии имеем

$$\Omega = \Omega_0 \cos \theta, \quad (5)$$

где

$$\Omega_0 = -\frac{2\gamma KV}{M_0}. \quad (6)$$

Как видно из этих формул, частота прецессии  $\Omega$  не зависит от объема частицы, поскольку магнитный момент частицы пропорционален ее объему, и определяется углом отклонения  $\theta$ . Существенно, что при углах  $\theta$ , близких к нулю, частота прецессии  $\Omega$  максимальна, а при  $\theta = \frac{\pi}{2}$  она обращается в нуль. Следовательно, всегда существует область углов  $\theta$ , в которой частота  $\Omega$  сравнима с

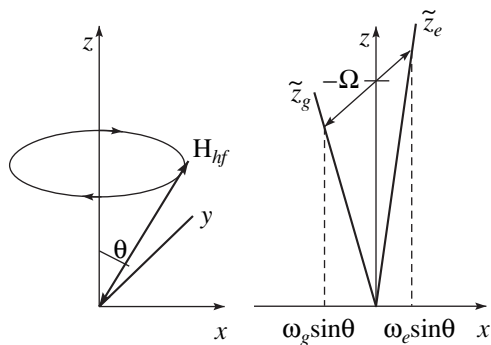


Рис. 2. Вращающееся сверхтонкое поле в лабораторной системе координат, оси квантования операторов (10) для основного и возбужденного состояний ядра  $^{57}\text{Fe}$  и  $K > 0$  (частота  $\Omega$  отрицательна) во вращающейся системе координат.

частотами прецессии ядерных спинов в сверхтонком поле.

Направление сверхтонкого поля на ядре отслеживает направление магнитного момента, т.е. также вращается относительно оси магнитной анизотропии:

$$\mathbf{H}_{hf}(t) = H_{hf}[\mathbf{n}_z \cos \theta + (\mathbf{n}_x \cos(\Omega t) + \mathbf{n}_y \sin(\Omega t)) \sin \theta], \quad (7)$$

где  $\mathbf{n}_x$ ,  $\mathbf{n}_y$  и  $\mathbf{n}_z$  – единичные орты вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. Это явление хорошо известно в мессбауэровской спектроскопии суперпарамагнитных частиц, однако при учете этого обстоятельства предполагалось, что характерная частота  $\Omega$  много больше частоты прецессии ядерных спинов. В этих условиях зависящая от времени часть сверхтонкого поля полностью усредняется к нулю и усредненное по вращению сверхтонкое поле определяется выражением

$$\bar{\mathbf{H}}_{hf} = H_{hf} \cos \theta \mathbf{n}_z. \quad (8)$$

Как показывают конкретные оценки, для частиц большого размера заселяются только нижние энергетические состояния с  $\theta \ll 1$ , тогда как для суперпарамагнитных частиц размером порядка нескольких нанометров частота  $\Omega_0$  не сильно (всего в несколько раз) превосходит частоты прецессии ядерного спина в сверхтонком магнитном поле. По мере увеличения  $\theta$  частота  $\Omega$  может сравняться или стать меньше частот ядерной прецессии. Как будет показано ниже, учет конечности  $\Omega$  приводит к кардинальной перестройке магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров.

Гамильтонианы сверхтонкого взаимодействия магнитных моментов ядра в основном и возбуж-

денном состояниях со сверхтонким магнитным полем  $\mathbf{H}_{hf}$ , вращающимся вокруг оси  $z$  с частотой  $\Omega$ , уже зависят от времени:

$$\hat{H}^{(g,e)}(t) = -g_{g,e} \mu_N \mathbf{H}_{hf}(t) \hat{\mathbf{I}}^{(g,e)}. \quad (9)$$

(Отметим, что в принципе существует еще квадрупольное взаимодействие ядерного спина с градиентом электрического поля на ядре, но оно, как правило, существенно меньше сверхтонкого взаимодействия, и ниже мы будем этим членом пренебрегать.) В системе координат, вращающейся вокруг оси  $z$  с частотой  $\Omega$ , гамильтонианы (9) приобретают вид не зависящих от времени операторов:

$$\hat{H}^{(g,e)} = (-\Omega + \omega_{g,e} \cos \theta) \hat{I}_z^{(g,e)} + \omega_{g,e} \sin \theta \hat{I}_x^{(g,e)}, \quad (10)$$

где  $\omega_{g,e} = -g_{g,e} \mu_N H_{hf}$  – константы сверхтонкого расщепления для основного и возбужденного состояний ядра. Собственные значения операторов (10) очевидно определяются выражением

$$\tilde{E}_{g,e} = \tilde{\lambda}_{g,e} \tilde{m}_{g,e}, \quad (11)$$

где

$$\tilde{\lambda}_{g,e} = \sqrt{(-\Omega + \omega_{g,e} \cos \theta)^2 + \omega_{g,e}^2 \sin^2 \theta}, \quad (12)$$

$\tilde{m}_{g,e}$  – проекции спина ядра на оси квантования,

для которых операторы  $\hat{H}^{(g,e)}$  являются диагональными. Отметим, что направления осей квантования для основного и возбужденного состояний ядра разные, как это видно на рис. 2.

В работе [12] получено аналитическое выражение для сечения поглощения гамма-кванта ядром для случая, когда сверхтонкое поле на ядре вращается в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Этот результат нетрудно обобщить на случай сверхтонкого поля (7), вращающегося под произвольным углом  $\theta$ , и для сечения поглощения с учетом усреднения по поляризации  $\eta$  падающего излучения получаем следующее выражение:

$$\sigma(\omega) = -\frac{\Gamma_0}{2} \text{Im} \sum_{\eta} \sum_{m_g m_e} V_{\tilde{m}_g \tilde{m}_e}^{(\eta)+} \times \frac{\langle \tilde{m}_g | m_g \rangle \langle m_e | \tilde{m}_e \rangle}{\omega - (\tilde{\lambda}_e \tilde{m}_e - \tilde{\lambda}_g \tilde{m}_g) - \Omega(m_g - m_e) + i\Gamma_0/2} V_{m_g m_e}^{(\eta)}, \quad (13)$$

где  $\omega$  – спектральная частота,  $\Gamma_0$  – ширина уровня возбужденного состояния ядра,  $V_{m_g m_e}^{(\eta)}$  – матричные элементы оператора взаимодействия гамма-кванта с ядром,  $m_{g,e}$  – проекции спина ядра на ось  $z$ .

Как видно из выражения (13), в случае вращающегося сверхтонкого поля в спектре поглоще-

ния должны наблюдаться четкие линии с естественной шириной, число которых в общем случае равно  $N = (2I_g + 1)(2I_e + 1)^2$ . Для изотопа  $^{57}\text{Fe}$   $N = 64$ , но с учетом правил отбора для магнитных дипольных переходов М1 число разрешенных линий сокращается до 24, каждая из которых оказывается двукратно вырожденной, поскольку линии с индексами  $(m_g, m_e)$  и  $(m_g \pm 1, m_e \pm 1)$  имеют одинаковые энергии переходов.

На рис. 3 представлены мёссбауэровские спектры поглощения ядер  $^{57}\text{Fe}$  в случае сверхтонкого поля, вращающегося вокруг оси легчайшего намагничивания под углом  $\theta = 80^\circ$ , для различных значений константы  $\Omega_0$ , которые соответствуют различным значениям константы магнитной анизотропии  $K$ . Отчетливо видно, что вместо классической шестерки линий статической (в том смысле, что не учитывается влияние релаксационных процессов) сверхтонкой структуры могут формироваться спектры из 3, 4 и 5 линий. Иными словами, вращение магнитного момента может кардинальным образом перестроить спектры сверхтонкой структуры.

Проследить физическую природу такой кардинальной трансформации спектров можно на анализе случая высоких частот вращения, когда

$$|\Omega| \gg |\omega_{g,e}|. \quad (14)$$

В этом случае спектр разбивается на центральную группу из 6 двукратно вырожденных линий и боковые группы линий (сателлиты). Мы не будем здесь анализировать форму сателлитов, так как при выполнении условия (14) они уходят далеко за рамки скоростей стандартных мёссбауэровских спектрометров.

Основной вклад в интенсивность поглощения дают центральные линии с  $\tilde{m}_g = m_g$  и  $\tilde{m}_e = m_e$ , и для сечения поглощения нетрудно получить следующее приближенное выражение:

$$\sigma(\omega) = -\frac{\Gamma_0}{2} \text{Im} \sum_{\eta} \sum_{m_g m_e} |V_{m_e m_g}^{(\eta)}|^2 \times \frac{1}{\omega - (\tilde{\omega}_e m_e - \tilde{\omega}_g m_g) + i\Gamma_0/2}, \quad (15)$$

где  $\tilde{\omega}_g$  и  $\tilde{\omega}_e$  – эффективные константы сверхтонкого расщепления для основного и возбужденного состояний ядра, которые находятся из выражения (12) с учетом условия (14),

$$\tilde{\omega}_{g,e} = -\tilde{g}_{g,e} \mu_N H_{hf} \cos \theta, \quad (16)$$

и определяются перенормированными ядерными  $g$ -факторами

$$\tilde{g}_{g,e} = g_{g,e} \left( 1 - \frac{\omega_{g,e}}{2\Omega} \sin \theta \text{tg} \theta \right). \quad (17)$$

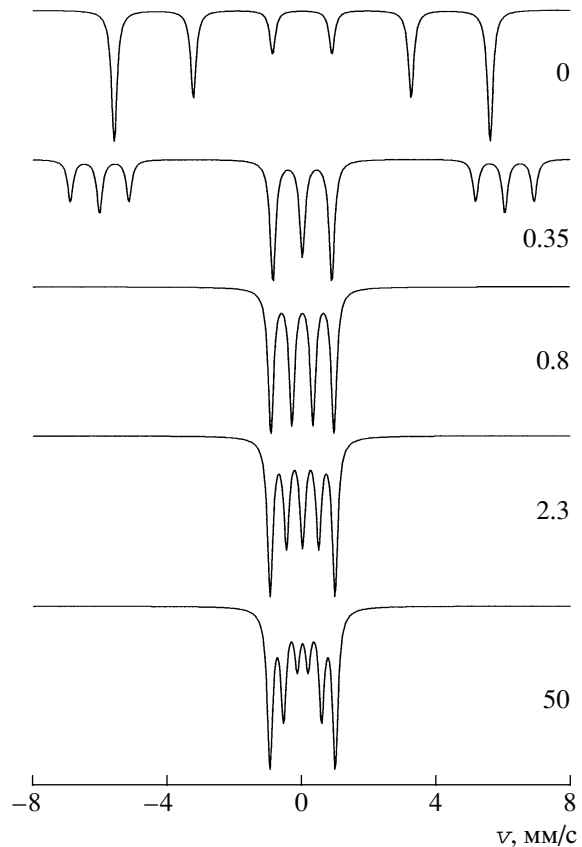
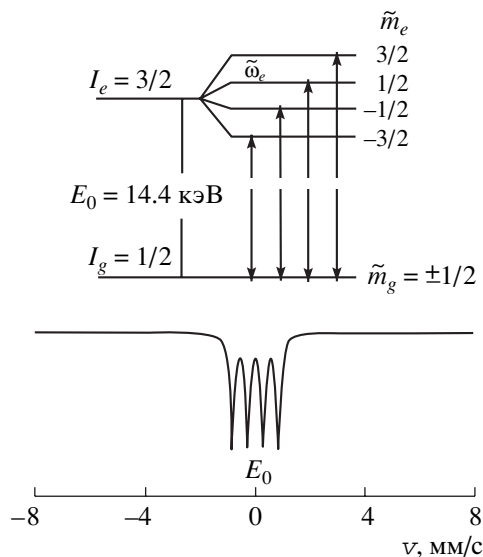


Рис. 3. Мессбауэровские спектры поглощения ядер  $^{57}\text{Fe}$  во вращающемся сверхтонком поле ( $H_{hf} = 330$  кЭ,  $\theta = 80^\circ$ ) для разных значений параметра  $\frac{\Omega_0}{2\pi}$  [Гц].

Как видно из формул (16) и (17), помимо эффективного уменьшения величины сверхтонкого поля, пропорционального  $\cos \theta$ , влияние вращения качественным образом трансформирует спектры сверхтонкой структуры через перенормировку ядерных  $g$ -факторов (17). При этом изменения эффективных  $\tilde{g}$ -факторов для основного и возбужденного состояний ядра оказываются разными в силу того, что исходные  $g$ -факторы для ядра разные. В результате при вращении в направлении левого винта, которое соответствует константе  $K > 0$ ,  $\tilde{g}$ -фактор для основного состояния по абсолютной величине будет уменьшаться, а для возбужденного состояния, наоборот, увеличиваться. При углах  $\theta$ , близких к  $\frac{\pi}{2}$ ,  $\tilde{g}$ -фактор для основного состояния ядра может даже поменять знак. Именно это обстоятельство и является причиной той кардинальной перестройки спектров,



**Рис. 4.** Схема расщепления энергетических уровней ядра  $^{57}\text{Fe}$  в возбужденном и основном состояниях и мессбауэровский спектр поглощения – магнитный квартет во вращающемся сверхтонком поле ( $H_{hf} = 330$  кЭ,  $\Omega_0/2\pi = 1$  ГГц,  $\theta = 81^\circ$ ,  $\tilde{\omega}_g = 0$ ).

которые представлены на рис. 3. Так, при угле  $\theta$ , который определяется условием

$$\cos\theta = \frac{\tilde{\omega}_g}{2\Omega}, \quad (18)$$

эффективный  $\tilde{g}$ -фактор для основного состояния ядра обращается в нуль, и в спектре сверхтонкой магнитной структуры наблюдается квартет линий. Схема расщепления энергетических уровней ядра и спектр поглощения для этого случая показаны на рис. 4.

С уменьшением угла  $\theta$  влияние быстрого вращения на форму спектра сверхтонкой структуры ослабевает. Однако следует иметь в виду, что заметное влияние вращения фиксируется не только в случаях, когда спектры приобретают нестандартную форму, показанную на рис. 3, но и когда соответствующие сдвиги линий составляют вели-

чину, сравнимую с шириной линии  $\Gamma_0$ . Для величины  $\frac{\Omega_0}{2\pi} = 0.5$  ГГц, соответствующей частицам  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  со средним диаметром 7 нм и характерной энергией магнитной анизотропии  $\frac{kV}{k_B}$  порядка 1000 К [9], можно оценить, что влияние вращения существенно для углов  $\theta > 30^\circ$ .

Отметим, что даже если выявленные выше особенности формирования спектров сверхтонкой структуры не проявляются в чистом виде из-за наложения различных субспектров в реальной ситуации, то неучет этой специфики формирования спектров с вращающимися сверхтонкими полями не дает возможности качественно описать спектры в рамках стандартных статических компонент с введением распределения сверхтонких полей и релаксационных процессов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольданский В.И., Макаров Е.Ф. В сб.: Химические применения мессбауэровской спектроскопии. М.: Мир, 1970. С. 9–94.
2. Афанасьев А.М., Якимов С.С., Черепанов В.М. и др. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. В. 1. С. 182–189.
3. Afanas'ev A.M., Hendriksen P.V., Mørup S. // Hyperfine Interact. 1994. V. 88. P. 35–48.
4. Афанасьев А.М., Чуев М.А. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. В. 2. С. 112–115.
5. Mørup S. // J. Magn. and Magn. Mater. 1983. V. 37. P. 39–50.
6. Mørup S. // Hyperfine Interact. 1994. V. 90. P. 171–185.
7. Suzdalev I.P., Plachinda A.S., Buravtsev V.N. et al. // Chem. Phys. Repts. 1998. V. 17. № 7. P. 1355–1369.
8. Hernando A.J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 9455–9482.
9. Tronc E., Ezzir A., Cherkaoui R. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. 2000. V. 221. P. 63–79.
10. Bødker F., Hansen M.F., Koch Ch.B. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 6828–6838.
11. Абрагам А., Блيني Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 651 с.
12. Афанасьев А.М., Чуев М.А., Хесце Ю. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. В. 5. С. 1799–1815.