

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.621; 537.632.5

О ВЛИЯНИИ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ  
НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ МЁССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ  
МАЛЫХ ЧАСТИЦ

В. И. Николаев, Т. А. Бушина

(кафедра общей физики)

Обсуждается вопрос о трансформации мёссбауэровских спектров малых частиц при фазовом переходе «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм», вызванном внешним магнитным полем. Для описания магнитных свойств ансамбля малых частиц в области точки Кюри использована теория молекулярного поля в сочетании с моделью Ланжевена. Численное моделирование релаксационных кривых поглощения проведено на основе двухуровневой модели. Высказывается предположение о том, что переход частиц в состояние индуцированного суперпарамагнетизма может быть обнаружен по возникновению характерных релаксационных «крыльев» в мёссбауэровском спектре.

## Введение

Методы исследования, основанные на эффекте Мёссбауэра, относятся к числу наиболее эффективных средств изучения свойств малых магнитных частиц [1, 2]. При температурах в области точки Кюри  $T_C$  спектры однодоменных частиц достаточно малого размера, содержащих железо (и изотоп  $^{57}\text{Fe}$ ), могут обнаруживать характерные релаксационные «крылья». Роль внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  в формировании сверхтонкой структуры таких спектров обсуждалась до сих пор сравнительно мало, особенно в связи с вопросом о механизме парапроцесса в малых частицах (см., напр., [3]). В настоящей работе делается попытка рассмотреть этот вопрос на примере простого и наглядного случая — в рамках двухуровневой модели релаксации.

1. О магнитной фазовой диаграмме  
суперпарамагнетика

Парапроцесс в малых (однодоменных) частицах протекает весьма необычным образом [4]. Как и в случае обычных ферромагнетиков, внешнее поле  $\mathbf{H}$  способствует поддержанию магнитного порядка внутри частицы. Во-первых, оно увеличивает обменное поле  $\lambda M$  ( $\lambda$  — константа обменного взаимодействия) благодаря парапроцессу и связанному с ним увеличению намагниченности  $M$  и соответствующего ей «релаксирующего» магнитного момента частицы  $\mu$ . Во-вторых, поле  $\mathbf{H}$  дает и свой непосредственный вклад в суммарное эффективное поле:

$$H_{\text{eff}} = \lambda M + \frac{\sigma}{M} H. \quad (1)$$

Здесь  $\sigma$  — намагниченность ансамбля (одинаковых) частиц, вызванная полем  $\mathbf{H}$ ;  $(\sigma/M)H$  — средняя проекция поля  $\mathbf{H}$  на направление момента  $\mu$ .

С другой стороны, в отличие от случая обычных ферромагнитных («массивных») частиц, поле  $\mathbf{H}$  мо-

жет поддерживать магнитное упорядочение внутри малой частицы лишь до некоторой критической температуры  $T_{\text{crit}} (> T_C)$ , выше которой магнитный порядок разрушается вследствие доминирующего влияния теплового движения и частицы переходят в парамагнитное состояние. Чем больше поле  $\mathbf{H}$ , тем, естественно, выше и  $T_{\text{crit}}$ .

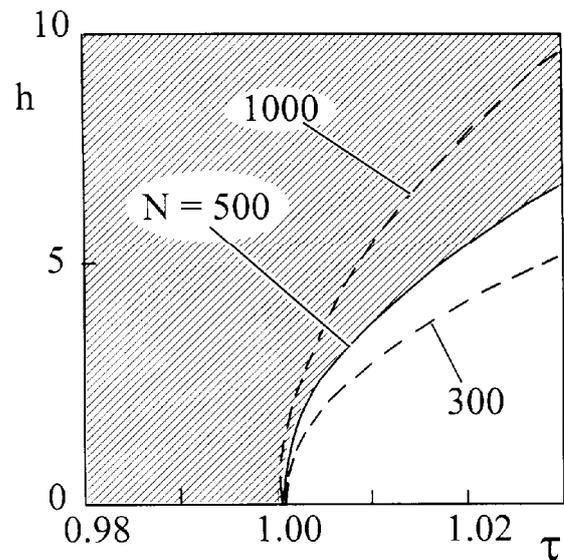


Рис. 1. Магнитная фазовая диаграмма суперпарамагнетика ( $h \equiv H/H'$ , где  $H' = kT_C/N\mu_B$  — «характеристическое» поле,  $\tau \equiv T/T_C$ )

На магнитной фазовой диаграмме (рис. 1) линию, разделяющую области суперпарамагнетизма и парамагнетизма, можно трактовать как зависимость  $T_{\text{crit}}(H)$  [5]. Если зафиксировать температуру  $T (> T_C)$ , то переход через эту линию будет соответствовать полемому магнитному фазовому переходу при  $H = H_{\text{crit}}$  «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». Критическое поле для такого перехода можно описать с помощью теории молеку-

лярного поля простой формулой [6]:

$$H_{\text{crit}} = \frac{kT_C}{\mu_B} \sqrt{\frac{3}{N} \frac{T}{T_C} \left( \frac{T}{T_C} - 1 \right)} \quad (2)$$

( $N$  — магнитный момент частицы при 0 К в магнетонах Бора). Согласно (2), поле  $H_{\text{crit}}$  может оказаться не слишком большим. Так, для  $T_C = 300$  К и  $\tau (\equiv T/T_C) = 1,02$  имеем:  $H_{\text{crit}} = 64$  кЭ при  $N = 300$  и  $H_{\text{crit}} = 49$  кЭ при  $N = 500$ . Существенно заметить в этой связи, что при такой величине поля  $H (\lesssim H_{\text{crit}})$  мёссбауэровская линия будет расщеплена (случай обычного парамагнетика), причем расстояние по крайней мере между внешними зеемановскими компонентами в спектре будет достаточно большим, чтобы их можно было наблюдать.

## 2. Основные случаи трансформации спектра (двухуровневая модель)

В рамках двухуровневой модели [7] можно выделить три характерных случая трансформации спектра малых (одинаковых) частиц при фазовом переходе «парамагнетизм — индуцированный суперпарамагнетизм», смотря по тому, как соотносится частота релаксации  $\Omega$  для момента  $\mu$  с частотами сверхтонкой структуры  $\delta$  (они соответствуют парам ядерных уровней в рамках рассматриваемой модели релаксации).

1. Медленная релаксация ( $\Omega \ll \delta$ ). По мере роста  $H$  зеемановские компоненты «исходного» (при  $H \leq H_{\text{crit}}$ ) спектра постепенно расщепляются в области полей  $H > H_{\text{crit}}$  на две линии, формируя два парциальных спектра, соответствующие полям на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ :  $H_n^{(1)} = H - H_S$  и  $H_n^{(2)} = H + H_S$  ( $H_S$  — вклад в поле на ядре от «своих» электронов).

2. Быстрая релаксация ( $\Omega \gg \delta$ ). Восстановление магнитного упорядочения в полях  $H > H_{\text{crit}}$  приводит к дополнительному магнитному смещению зеемановских компонент «исходного» спектра ввиду восстановления магнитного упорядочения и возникновения фермиевского вклада  $H_S$  в поле на ядре:  $H_n = H - (\sigma/M_0)H_S$  ( $M_0$  — намагниченность при абсолютном насыщении).

3. «Промежуточные» частоты релаксации ( $\Omega \sim \delta$ ). Этот последний случай может представлять практический интерес в связи с постановкой опыта по наблюдению перехода «парамагнетизм — индуцированный суперпарамагнетизм» с помощью эффекта Мёссбауэра. Такой переход в случае «промежуточных» частот релаксации  $\Omega$  должен, очевидно, сопровождаться появлением в спектре релаксационных «крыльев» в полях  $H > H_{\text{crit}}$  на фоне зеемановских компонент «исходного» спектра. Трансформация спектра при увеличении поля  $H$  будет тем более резкой, чем меньше разброс частиц по размерам.

Учет такого разброса важен по двум причинам. Поле  $H_{\text{crit}}$  зависит от  $N$ , как это видно из (2). Кроме того, с уменьшением  $N$  ослабляется обменное взаимодействие внутри малой частицы, а значит, понижается и  $T_C$ . Оба этих обстоятельства приводят

к «размыванию» перехода системы малых частиц в суперпарамагнитное состояние. Поэтому едва ли не самым важным требованием к исследуемому образцу будет возможно меньший разброс размеров частиц.

## 3. Результаты численного моделирования

Расчеты для трех характерных случаев (разные частоты релаксации  $\Omega$ ) проведены на примере ансамбля одинаковых частиц при следующих выбранных условиях:  $T_C = 300$  К,  $N = 500$ ,  $\tau = 1,02$  (рис. 2–5).

Показанные на рис. 2 и 3 расчетные зависимости локальных полей  $H_n^{(1)}$ ,  $H_n^{(2)}$  и  $H_n$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  от поля  $H$  получены при помощи теории молекулярного поля (с использованием модели Ланжевена) [8]. Решалась система из двух уравнений [8], соответствующих двум названным моделям, в результате чего

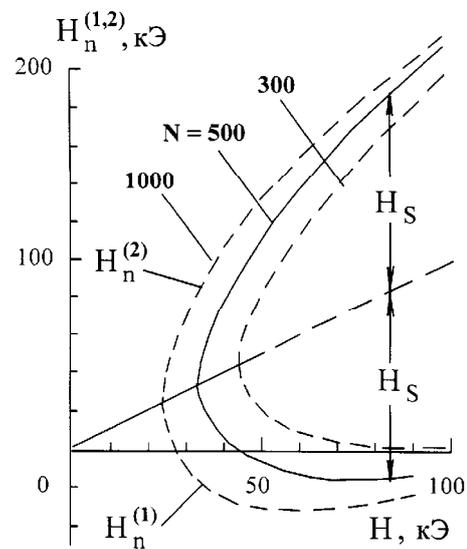


Рис. 2. Зависимость сверхтонких полей  $H_n^{(1)}$  и  $H_n^{(2)}$  от внешнего поля  $H$  при переходе ансамбля малых частиц в состояние индуцированного суперпарамагнетизма (при медленной релаксации)

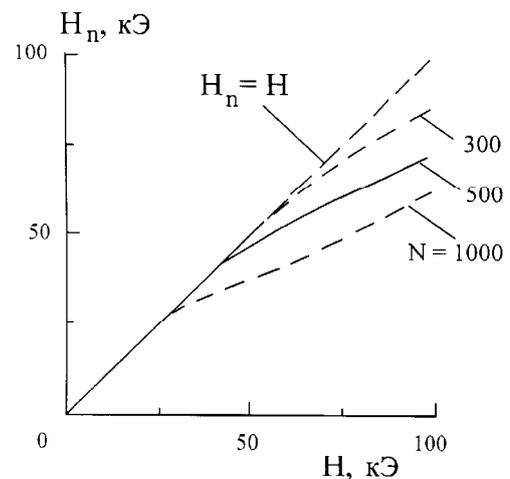


Рис. 3. Зависимость сверхтонкого поля  $H_n$  от величины внешнего поля  $H$  при переходе ансамбля малых частиц в состояние индуцированного суперпарамагнетизма (при быстрой релаксации)

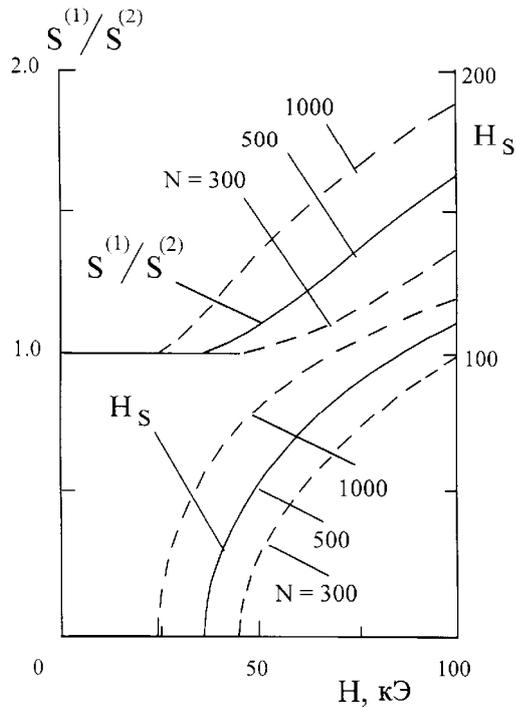


Рис. 4. Перераспределение интенсивностей в мёсбауэровском спектре малых частиц при фазовом переходе «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» (при медленной релаксации)

были рассчитаны температурно-полевые зависимости параметров упорядочения  $\eta_1 = M/M_0$  и  $\eta_2 = \sigma/M_0$ . Необходимая для вычисления полей  $H_n^{(1)}$ ,  $H_n^{(2)}$  и  $H_n$  величина спинового поля  $H_S$  (рис. 4) была найдена в предположении о пропорциональности поля  $H_S$  намагниченности  $M$ :  $H_S(T, H)/H_S(0) = M(T, H)/M_0$ . При этом принималось:  $H_S(0) = 340$  кЭ.

По величине параметра упорядочения  $\eta_2$ , постепенно растущего по мере увеличения поля  $H$  ( $> H_{crit}$ ), можно судить о том, как происходит перераспределение площадей  $S^{(1)}$  и  $S^{(2)}$  двух формирующихся парциальных спектров в случае медленной релаксации (рис. 4):

$$\frac{S^{(1)}}{S^{(2)}} = \frac{1 + \eta_2}{1 - \eta_2}. \quad (3)$$

Кривые поглощения  $I(v)$  для различных частот релаксации  $\Omega$  ( $v$  — доплеровский сдвиг для частоты  $\omega$ ), показанные на рис. 5, рассчитывались с помощью метода, развитого Абрагамом [7]. Принципиально важная матрица **A**, определяющая характер сверхтонкой структуры мёсбауэровской линии, в соответствии с [7] принимает следующий вид:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} i\delta_{i,j}^{(1)} - (i\omega + \Gamma) - \Omega & \Omega \\ \Omega \frac{1+\eta_2}{1-\eta_2} & \pm\delta_{i,j}^{(2)} - (i\omega + \Gamma) - \Omega \frac{1+\eta_2}{1-\eta_2} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Здесь  $\delta_{i,j}^{(1)}$  и  $\delta_{i,j}^{(2)}$  — частоты сверхтонкой структуры для одинаковых ядерных переходов (в частности,

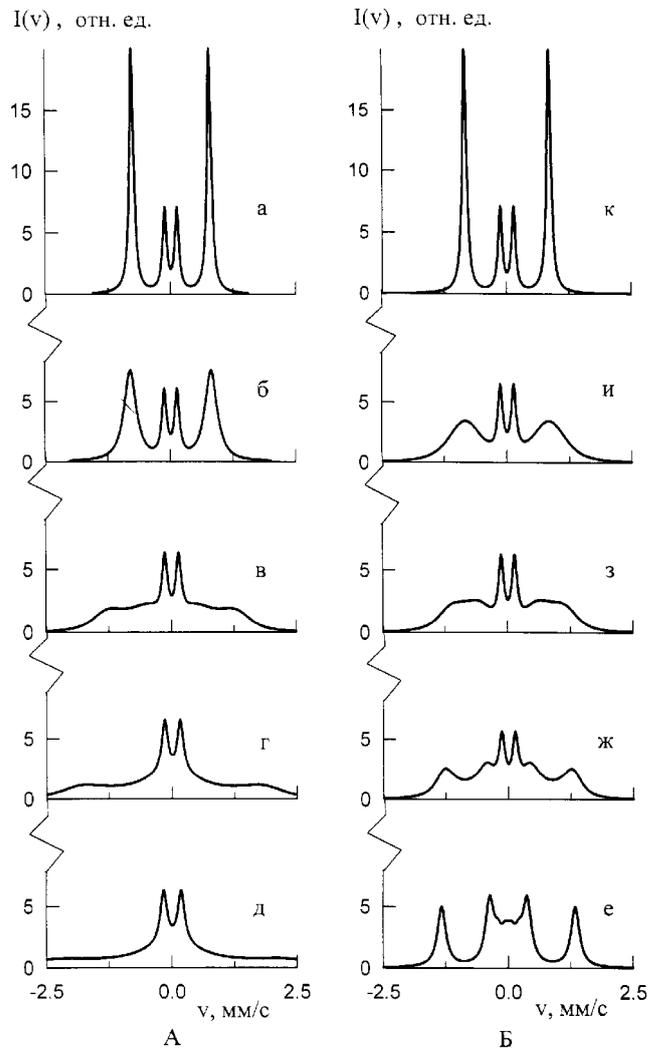


Рис. 5. Релаксационные кривые поглощения для малых частиц в области фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». Серия А ( $\Omega/\delta_{1,6}^{(2)} = \text{const} = 0,2$ ):  $H = 48$  (а),  $50$  (б),  $55$  (в),  $65$  (г),  $80$  кЭ (д); серия В ( $H = \text{const} = 53$  кЭ):  $\Omega/\delta_{1,6}^{(2)} = 0,01$  (е);  $0,1$  (ж);  $0,2$  (з);  $0,3$  (и);  $100$  (к)

в традиционных для  $^{57}\text{Fe}$  обозначениях частота  $\delta_{1,6}$  соответствует первому и шестому переходам:  $+1/2 \rightarrow +3/2$  и  $-1/2 \rightarrow -3/2$ );  $\Gamma$  — естественная ширина линии. Знак «+» перед членом  $i\delta_{i,j}^{(2)}$  в матрице (4) соответствует случаю, когда  $H_s < H$ , знак «-» — когда  $H_s > H$  (в этих двух случаях поля  $H_n^{(1)}$  и  $H_n^{(2)}$  имеют соответственно одинаковые или противоположные знаки). Две серии кривых поглощения на рис. 5 иллюстрируют трансформацию спектра при изменении величины поля  $H$  (кривые а–д) или частоты релаксации  $\Omega$  (кривые е–к). Расчеты проведены для случая «продольного» поля **H** (когда поле **H** параллельно волновому вектору **k** регистрируемых  $\gamma$ -квантов). Величина поля  $H$  варьировалась в окрестности  $H_{crit}$  ( $= 49$  кЭ).

Кривая а на рис. 5 соответствует обычному парамагнетизму ( $H < H_{crit}$ ), остальные кривые серии А — суперпарамагнитному состоянию частиц ( $H > H_{crit}$ )

при  $\Omega/\delta_{1,6}^{(2)} = \text{const}$ . Частота  $\Omega$  соответствовала при этом случаю «промежуточных» частот релаксации магнитных моментов частиц. Заметим, что, поскольку  $\delta_{1,6}^{(2)}$  растет с ростом  $H$ , частота  $\Omega$  при таком условии также возрастает.

В серии *B* на рис. 5 поле  $H$  выбрано равным 53 кЭ ( $H > H_{\text{crit}}$ ); отношение  $\Omega/\delta_{1,6}^{(2)}$  варьировалось с таким расчетом, чтобы реализовать случаи медленной и быстрой релаксации (соответственно кривые *e* и *κ*), а также случай «промежуточных» частот  $\Omega$  (*ж-и*).

#### 4. Обсуждение

Представленные на рис. 2–5 результаты модельных расчетов показывают, что трансформация спектра малых частиц, вызванная их переходом в состояние индуцированного суперпарамагнетизма, существенно зависит не только от частоты релаксации  $\Omega$ , но и от величины внешнего поля  $H$ .

В случае медленной релаксации ( $\Omega \ll \delta$ ) поле  $H$  «помогает» разрешить крайние компоненты двух парциальных спектров, соответствующих полям  $H_n^{(1)}$  и  $H_n^{(2)}$ . Это хорошо видно по наличию глубоких провалов на кривой поглощения  $I(\nu)$  (рис. 5, *e*). Заметим, что с ростом внешнего поля ширина провалов растет более стремительно, чем поле  $H$ , поскольку, как это видно из рис. 2, ширина провала определяется величиной фермиевского вклада  $H_S$ .

Провалы сглаживаются при переходе в область «промежуточных» частот релаксации  $\Omega$  (рис. 5, *ж-и*). Появляющиеся в этой области частот релаксационные «крылья» сохраняются и при варьировании поля  $H$  (рис. 5, *б-г*).

Что же касается случая быстрой релаксации ( $\Omega \gg \delta$ ), кривая поглощения для него (рис. 5, *κ*) по своему виду не отличается от кривой  $I(\nu)$  для частиц в парамагнитном состоянии (рис. 5, *a*). Это сходство связано с тем обстоятельством, что средний вклад от спинового поля  $H_S$ , возникающего при переходе из области полей  $H < H_{\text{crit}}$  в область  $H > H_{\text{crit}}$ , антипараллелен внешнему полю (см. рис. 3).

Таким образом, можно ожидать, что «промежуточные» частоты релаксации  $\Omega$  действительно могут оказаться достаточно благоприятными для наблюдения на опыте перехода малых магнитных частиц в состояние индуцированного суперпарамагнетизма под действием внешнего магнитного поля: на такой переход непосредственно укажет возникновение релаксационных «крыльев» в спектре. Этот вывод качественного характера представляется практически важным, поскольку релаксационные мёсбауэровские спектры для обычных суперпарамагнитных частиц наблюдались многими авторами (см., напр., [2, 9]).

Обратим внимание на еще одну особенность описания с помощью двухуровневой модели кривых поглощения  $I(\nu)$  в рассматриваемом случае фазового

перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». Если поле  $H$  достаточно велико, оно может вызвать инверсию знака поля  $H_n^{(1)}$  (см. рис. 2). Поле инверсии  $H_{\text{inv}}$  тем больше, чем меньше  $N$  и больше  $\tau$ . При  $H = H_{\text{inv}}$  кривая поглощения в случае медленной релаксации будет представлять собой суперпозицию «парамагнитной» линии, соответствующей полю  $H_n^{(1)} = H_{\text{inv}} - H_S = 0$ , и зеемановских компонент второго парциального спектра, соответствующего полю  $H_n^{(2)} = H_{\text{inv}} + H_S$ .

#### Заключение

Рассмотренный вариант интерпретации релаксационных мёсбауэровских спектров малых частиц в области фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм», вызванного внешним магнитным полем, является, конечно, весьма упрощенным. Используемая при этом двухуровневая модель релаксации дает лишь приближенное представление о возможной трансформации спектров при переходе частиц в суперпарамагнитное состояние. Более реалистичный подход, по-видимому, может быть достигнут на основе учета диффузионного характера релаксационных процессов [2]. Вместе с тем представляется бесспорным, что изучение мёсбауэровских спектров малых частиц в области точки Кюри при наличии внешнего магнитного поля может существенно расширить границы понимания механизмов формирования их динамических магнитных свойств.

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России — фундаментальные исследования» (грант 35/98-54).

#### Литература

1. Афанасьев А.М., Каган Ю. // ЖЭТФ. 1963. **45**, № 5. С. 1660.
2. Афанасьев А.М., Седов В.Е. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. **50**, № 12. С. 2348.
3. Pfannes H.D. // Hyperfine Interact. 1997. **110**, No. 1–2. P. 127.
4. Николаев В.И., Бушина Т.А., Ким Ен Чан // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1998. № 2. С. 48 (Moscow University Phys. Bull. 1998. No. 2).
5. Николаев В.И., Бушина Т.А., Ким Ен Чан // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № 4. С. 107 (Moscow University Phys. Bull. 1996. No. 4. P. 93).
6. Nikolaev V.I., Bushina T.A., Kim Eng Chan // Proc. Russ.-Japan. Joint Semin. «The physics and modeling of intelligent materials and their applications» (PMIMA). М., 1996. P. 122.
7. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963 (Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford, 1961).
8. Аврамов Ю.С., Белова В.М., Николаев В.И., Стучебников В.М. // ФТТ. 1974. **16**, № 10. С. 3180.
9. Tronc E. // Nuovo Cimento. 1996. **18**, No. 2–3. P. 163.

Поступила в редакцию  
15.06.98