

06

## **Исследование спектров тепловых магнонов в композитных материалах, содержащих наночастицы магнетита, методом бриллюэновского рассеяния света**

© Д.В. Воронин, А.В. Садовников, Д.Г. Шукин, Д.А. Горин,  
Е.Н. Бегинин, Ю.П. Шараевский, С.А. Никитов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
Россия

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung,  
14476 Potsdam OT Golm, Deutschland

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова, Москва,  
Россия

E-mail: SadovnikovAV@gmail.com, devoronin@yandex.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2013 г.

Описано получение многослойных композитных покрытий, содержащих наночастицы магнетита, на металлических подложках, предварительно модифицированных с помощью ультразвуковой обработки. Методом бриллюэновского рассеяния света были исследованы характеристики спектров тепловых магнонов в таких покрытиях в зависимости от числа слоев и величины внешнего магнитного поля.

Одной из актуальных задач современной науки и техники является создание новых функциональных материалов с управляемыми параметрами, например, нанокompозитных покрытий, сформированных методом последовательной адсорбции молекул и/или неорганических наночастиц (полиионная сборка) [1,2]. Реализовать управление физическими параметрами композитных покрытий, характеризующими их электрофизические [3], оптические [4–6] и магнитные [5,7] свойства, а также морфологию поверхности [4,5,7], позволяет варьирование числа циклов адсорбции наночастиц, которое может приводить к изменению их объемной фракции в покрытии [6]. Другим способом изменения

объемной фракции наночастиц в покрытии является предварительная обработка подложек, например, с помощью ультразвука [3]. В результате ультразвукового воздействия на поверхности металла образуется пористый слой со средним размером пор порядка 300 nm [8], что приводит к увеличению эффективной поверхности подложки. Наноструктурированные материалы, содержащие магнитные наночастицы, могут быть использованы в качестве радиопоглощающих покрытий [9,10], сред для хранения информации [11,12].

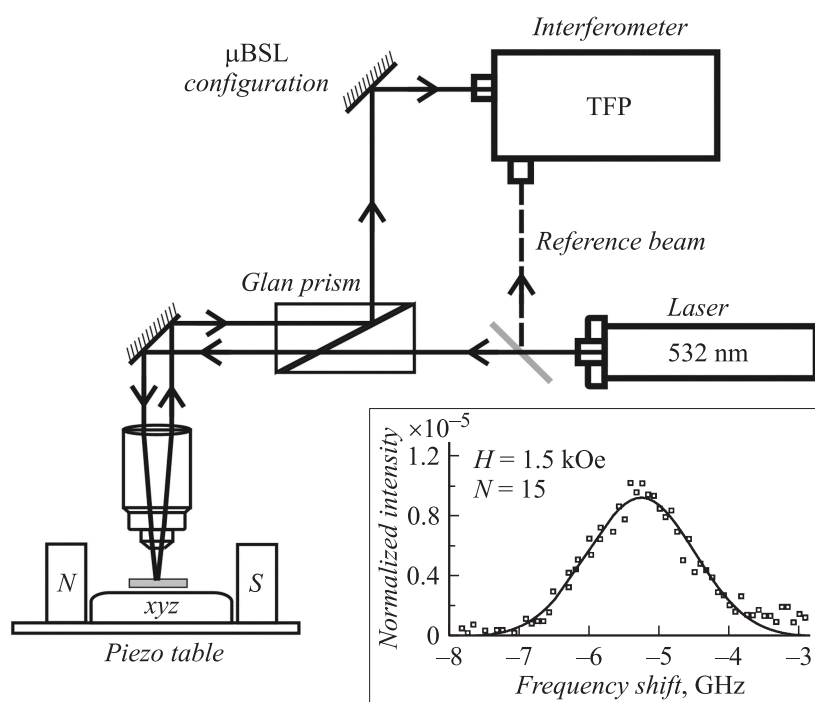
Магнитные свойства нанокompозитов, содержащих наночастицы оксидов железа, также зависят от количества слоев наночастицы [5,7]. Для исследования резонансной динамики магнитных моментов таких нанокompозитных покрытий используют различные магниторезонансные методы: электронного парамагнитного (EPR) и ферромагнитного (FMR) резонанса и др. Однако методы EPR и FMR не обладают пространственным разрешением и дают информацию только об интегральных спектральных характеристиках поглощения СВЧ-излучения нанокompозитными образцами [5].

Явление мандельштам-бриллюэновского рассеяния света неоднородностями среды лежит в основе метода, широко применяемого для исследования свойств различных материалов и покрытий — метода бриллюэновской спектроскопии (BLS) [13]. В частности, BLS широко используется для изучения когерентной и некогерентной динамики намагниченности (спиновых волн, магнонов) в ферро- и ферримагнитных материалах на частотах в диапазоне от 1 до 500 GHz [13]. Данный метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами исследования. Во-первых, в отличие от EPR и FMR метод BLS позволяет исследовать пространственно-неоднородную прецессию магнитных моментов (спиновые возбуждения с различными волновыми числами). Во-вторых, метод позволяет проводить измерения с различным пространственным разрешением в зависимости от выбранной оптической конфигурации. Например, в конфигурации BLS с микрофокусировкой ( $\mu$ BLS) [14] пространственное разрешение, определяемое диаметром фокусного пятна лазерного излучения, имеет величину 200–250 nm, что дает возможность изучать отдельные пространственные области магнитных структур в субмикронном диапазоне. Таким образом, представляет интерес исследование возможности применения данного метода для изучения магнитных свойств нанокompозитных покрытий.

Нанокompозитные покрытия, содержащие наночастицы магнетита (производства Sigma-Aldrich, средний размер 36 nm, исходная концентрация 5.6 mg/ml, стабилизированы олеиновой кислотой и диспергированы в гептане), сформированы на поверхности пластин алюминиевого сплава AA2024-T3 размером  $1 \times 1$  cm, обработанных ультразвуком (источник ультразвука UIP1000 hd (Hielscher Ultrasonics GmbH Teltow, Germany), 20 kHz, 57 W/cm<sup>2</sup>, время обработки 10 min, температура 50°C) по методике, описанной в работе [3]. Были получены образцы, содержащие 1, 5, 10 и 15 слоев магнитных наночастиц со структурой Al/PEI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEI Al/(PEI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>/PEI, Al/(PEI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>10</sub>/PEI и Al/(PEI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>15</sub>/PEI соответственно.

В работе [3] подобные структуры исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и рентгеновской дифрактометрии (XRD). На XRD-спектрах исследуемых образцов были четко видны пики, соответствующие магнетиту, интенсивность которых увеличивалась с ростом числа слоев наночастиц в покрытии. С помощью сканирующей электронной микроскопии было показано, что с увеличением числа слоев наночастиц происходит постепенное заполнение пор, полученных на поверхности Al в результате ультразвуковой обработки [3].

Ниже приведены результаты исследования полученных образцов методом бриллюэновской спектроскопии в конфигурации  $\mu$ BLS с обратным рассеянием. Схема экспериментальной установки  $\mu$ BLS показана на рис. 1. Образцы с различным числом слоев магнетита помещались в систему микропозиционирования в постоянное однородное магнитное поле, направленное касательно к плоскости образца (рис. 1). Система микропозиционирования позволяла осуществлять фокусировку лазерного излучения на поверхности нанокompозитной структуры и обеспечивала пространственное перемещение фокусного пятна. В качестве источника излучения использовался лазер, работающий в непрерывном одномодовом режиме генерации с длиной волны 532 nm. Мощность лазерного излучения, попадающая на образец, составляла порядка 0.5 mW, диаметр фокусного пятна составлял 250 nm. 10% исходной мощности пучка лазера использовалось в качестве опорного сигнала для стабилизации систем интерферометра. Остальная часть лазерного пучка фокусировалась микрообъективом на поверхности исследуемого образца. Свет, рассеянный на магнетитах в обратном направлении, через систему зеркал, линз и призму Глана подавался на вход многопроходного интерферометра Фабри–Перо. С помощью счетчика фотонов,



**Рис. 1.** Схема установки  $\mu$ BLS. Спектр бриллюэновского рассеяния для образца с числом слоев  $N = 15$  при величине магнитного поля  $H = 1.5$  kOe (на вставке).

установленного на выходе интерферометра, строилась гистограмма распределения числа отсчетов фотонов по частотным каналам, т. е. спектр бриллюэновского рассеяния. В работе исследовался спектр тепловых (некогерентных) магнонов, возбуждаемых тепловыми флуктуациями намагниченности в наночастицах магнетита. Для магнонов, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, интенсивность рассеянного магнонами света с частотой  $f$  определяется соотношением

$$I(f) \sim D(f)n(f),$$

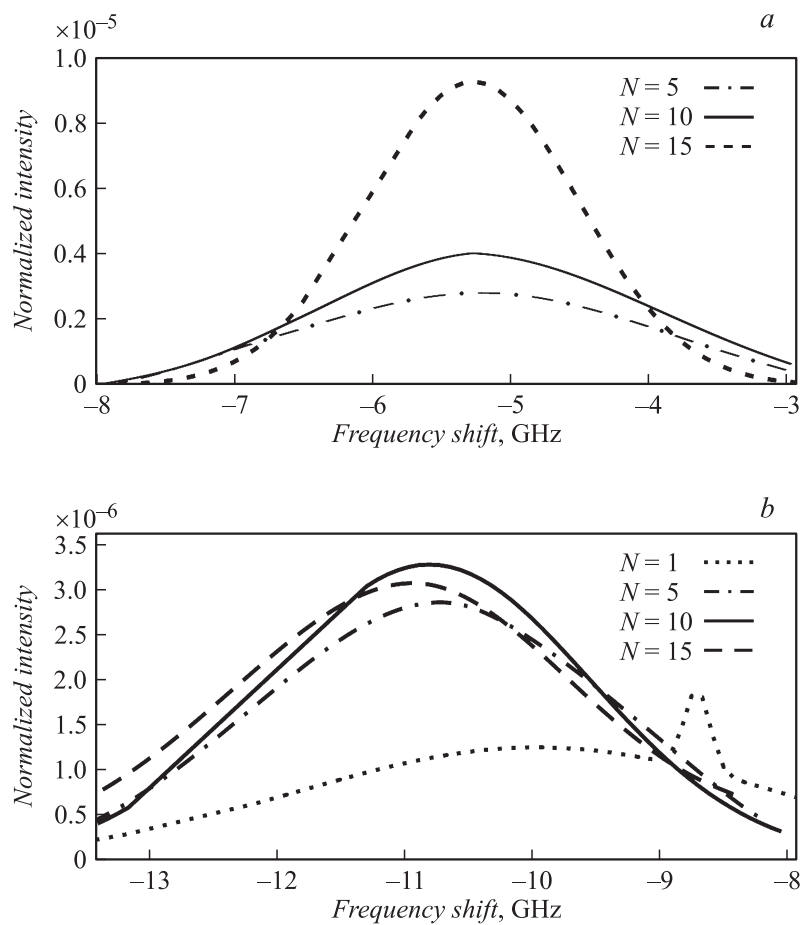
где  $D(f)$ ,  $n(f)$  — плотность состояния и функция распределения Бозе–Эйнштейна магнонов при данной температуре соответственно [15].

Измеряемая характеристика  $I(f)$  является спектром, полученным за счет суммирования откликов от всех наночастиц магнетита, попадающих внутрь цилиндрического объема образца с площадью основания, равного площади фокусного пятна, и высотой, определяемой степенью проникновения света в нанокompозитную структуру. На вставке рис. 1 показан измеренный спектр тепловых магнонов в образце с числом слоев магнетита  $N = 15$ , помещенного в постоянное магнитное поле с напряженностью  $H = 1.5$  kOe, полученный при температуре  $T = 295$  K. Точками отмечены экспериментальные данные, сплошной кривой — результат аппроксимации полученных данных функцией Гаусса. По горизонтальной оси отложена величина частотного сдвига стоксовой компоненты рассеянного света относительно опорной частоты, по вертикальной — нормированная на величину эластичного пика интенсивность стоксовой компоненты.

Результаты измерения спектров, аппроксимированных функцией Гаусса, при различном числе слоев и разных значениях магнитного поля приведены на рис. 2 и в таблице. При величине магнитного поля  $H = 1.5$  kOe максимумы спектров тепловых магнонов лежат в области частот  $\sim 5.2$  GHz (рис. 2, *a*). С увеличением внешнего магнитного поля до  $H = 3.2$  kOe максимумы смещаются в область более высоких частот  $\approx 11.0$  GHz (рис. 2, *b*). Перестройка спектров тепловых магнонов магнитным полем свидетельствует о том, что в эксперименте наблюдается спектр фотонов, неупруго рассеянных на элементарных возбуждениях магнитной подсистемы композитной структуры. Из результатов измерений видно (рис. 2, *a, b*), что максимумы спектров и соответствующие им частоты зависят от числа слоев немонотонно. Аналогичное поведение наблюдается и для измеренной ширины  $\Delta f$  спектра тепловых магнонов (см. таблицу).

Ширина спектра  $\Delta f$  тепловых магнонов, измеренная по полувысоте от максимального значения для образцов магнетита, в зависимости от числа слоев и величины внешнего постоянного магнитного поля

$N$	$\Delta f$ , GHz ( $H = 1.5$ kOe)	$\Delta f$ , GHz ( $H = 3.2$ kOe)
5	2.5	3.6
10	2.43	2.3
15	1.4	3.1



**Рис. 2.** Спектры бриллюэновского рассеяния света на образцах с различным числом слоев  $N$  магнетита при величине магнитного поля  $H = 1.5 \text{ kOe}$  (a) и  $H = 3.2 \text{ kOe}$  (b).

Частотная девиация положения максимумов спектров тепловых магнонов (разность между максимальными и минимальными значениями частот), в зависимости от числа слоев  $N$  при фиксированной величине

магнитного поля, лежит в пределах 100–200 МГц. Это свидетельствует о том, что исследуемые нанокompозитные структуры являются существенно неоднородными по магнитным свойствам в пространственных масштабах, определяемых диаметром фокусного пятна лазерного излучения. Взаимодействие магнитных наночастиц и их агрегация в нанокompозитной структуре [5] приводит в конечном счете к локальному пространственному изменению величины внутренних магнитных полей и перестройке максимумов спектров тепловых магнонов.

Полученные результаты можно сопоставить с результатами, полученными в работе [5], где подобные нанокompозитные структуры исследовались методом EPR. Для оценки положения максимума спектра магнонов воспользуемся формулой расчета частоты ферромагнитного резонанса касательно намагниченной тонкой пластины  $f_0 = \gamma \sqrt{H(H + 4\pi M_f)}$ , где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $H$  — внешнее магнитное поле,  $M_f$  — намагниченность насыщения нанокompозитной структуры. Расчет резонансной частоты дает значение  $f_0 = 10.9$  GHz для  $H = 3.2$  kOe (для магнетита:  $\gamma = 2.7$  GHz/kOe,  $M_f = 150$  G [5]), что хорошо совпадает с экспериментальными данными. Для магнитного поля величиной  $H = 1.5$  kOe расчетное значение резонансной частоты  $f_0 = 6.1$  GHz существенно больше экспериментально полученного — 5.2 GHz. Различие объясняется тем, что наночастицы магнетита в поле  $H = 1.5$  kOe находятся в ненасыщенном состоянии (поле насыщения для сферических наночастиц магнетита имеет величину  $\sim 2$  kOe). Ширина спектра тепловых магнонов в нанокompозитных структурах (см. таблицу), в режиме насыщения ( $H = 3.2$  kOe) в зависимости от количества слоев  $N$ , находится в интервале 2.3–3.6 GHz. Полученные значения хорошо соотносятся с результатами измерений подобных структур в насыщенном режиме методом EPR ( $\Delta f = 2.5$ –3.02 GHz [5]).

Таким образом, результаты исследований нанокompозитных структур, полученные различными методами ( $\mu$ BLS и EPR), находятся в хорошем соответствии. В отличие от применяемых ранее методов (FMR, EPR), метод  $\mu$ BLS позволяет проводить измерения пространственно локализованных характеристик как магнитных нанокompозитных структур, так и объектов субмикронных размеров, создаваемых на их основе.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-07-31-009, 13-07-00868, 12-03-33088, ГК N 11.G34.31.0030 и EU FP7 IRSES Photocontrol project.

## Список литературы

- [1] *Iler R.K.* // *Colloid Interface Sci.* 1966. V. 21. P. 569–594.
- [2] *Decher G.* // *Science.* 1997. V. 277. P. 1232–1237.
- [3] *Voronin D.V., Borisova D., Belova V., Gorin D.A., Shchukin D.G.* // *Langmuir.* 2012. V. 28. P. 12 275–12 281.
- [4] *Grigoriev D., Gorin D., Sukhorukov G.B., Yashchenok A., Maltseva E., Möhwald H.* // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 12 388–12 396.
- [5] *Gorin D.A., Yashchenok A.M., Koksharov Y.A., Neveshkin A.A., Serdobintsev A.A., Grigoriev D.O., Khomutov G.B.* // *Tech. Phys.* 2009. V. 54. P. 1675–1680.
- [6] *Yashchenok A.M., Gorin D.A., Badylevich M., Serdobintsev A., Bedard M., Fedorenko Y.G., Khomutov G.B., Grigoriev D.O., Mohwald H.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 10 469–10 475.
- [7] *Dincer I., Tozkoparan O., German S.V., Markin A.V., Yildirim O., Khomutov G.B., Gorin D.A., Venig S.B., Elerman Y.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. P. 2958–2963.
- [8] *Shchukin D.G., Skorb E., Belova V., Möhwald H.* // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 1922–1934.
- [9] *Kim S.-S., Kim S.-T., Ahn J.-M., Kim K.-H.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 271. P. 39–45.
- [10] *Jia K., Zhao R., Zhong J., Liu X.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. P. 2167–2171.
- [11] *Sun S., Murray C.B., Weller D., Folks L., Moser A.* // *Science.* 2000. V. 287. P. 1989–1992.
- [12] *Skumryev V., Stoyanov S., Zhang Y., Hadjipanayis G., Givord D., Nogues J.* // *Nature.* 2003. V. 423. P. 850–853.
- [13] *Demokritov S.O., Hillebrands B., Slavin A.N.* // *Physics Reports.* 2001. V. 348. P. 441–489.
- [14] *Demidov V.E., Demokritov S.O., Hillebrands B., Laufenberg M., Freitas P.P.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 2866–2868.
- [15] *Cottam M., Lockwood D.* *Light Scattering in Magnetic Solids.* Wiley: New York, 1986.