

05;06;12

## О температурной зависимости магнитной восприимчивости магнитных дисперсных наносистем

© С.А. Куникин, Ю.И. Диканский

Ставропольский государственный университет,  
355009 Ставрополь, Россия  
e-mail: stasikkiii@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 10 ноября 2009 г.)

Исследована температурная зависимость комплексной магнитной восприимчивости магнитных коллоидных наносистем на различных основах, а также мелкодисперсного порошка магнетита. При объяснении полученных результатов учитывались особенности релаксации магнитного момента однодоменных частиц, а также возможность фазовых переходов в системе взаимодействующих диполей.

### Введение

Исследованию магнитных свойств магнитных коллоидных наносистем — магнитных жидкостей — посвящено достаточно большое количество работ, обзор которых можно найти в ряде монографий (например, в [1,2]). Вызывают интерес результаты исследования магнитной восприимчивости таких сред, анализ которых позволяет судить о взаимодействии магнитодипольных наночастиц, возможности структурных превращений и фазовых переходов. Так, в работах [3,4] было обнаружено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости претерпевает максимум, наличие которого в [3] было объяснено потерей ориентационных степеней свободы однодоменных частиц вследствие повышения вязкости дисперсионной среды в области температур, соответствующих ее затвердеванию.

В работе Минакова А.А. и др. [5] наличие указанного максимума было связано с магнитным фазовым переходом системы из суперпарамагнитного состояния в состояние так называемого „дипольного стекла“. Однако в последующих работах Пшеничникова и др. [6,7], посвященных исследованию восприимчивости магнитных жидкостей, этот вывод был подвергнут критике, а наличие максимума, так же как и в работе [3], было связано с блокировкой броуновского механизма ориентационной релаксации. В последнее время к этой проблеме вновь возник интерес, о чем может свидетельствовать появление ряда работ [8,9], в которых рассматривается указанный выше фазовый переход. В настоящей работе подобные исследования проведены как для „классических“ магнитных жидкостей на основе керосина, так и жидкостей на более вязких основах (применяющихся в технике), а также порошка однодоменных магнетитовых частиц.

### Методика измерений и образцы для исследования

Исследование динамической магнитной восприимчивости проводилось мостовым методом с помощью измерительной ячейки (рис. 1), позволяющей проводить

измерения в широком температурном интервале (от 100 до 380 К). Ячейка состояла из измерительного соленоида 1, двуслойная обмотка которого нанесена на кварцевую трубку, длина которой в 30 раз превышает ее диаметр. Внутри измерительного соленоида, соосно ему, располагался кварцевый цилиндрический контейнер 2 (длина — 0,3 м, диаметр — 0,5 см) для образца с нагревателем 3 на его внешней стороне, выполненным бифилярной намоткой. Обмотка измерительного соленоида теплоизолировалась от нагревателя с помощью пе-

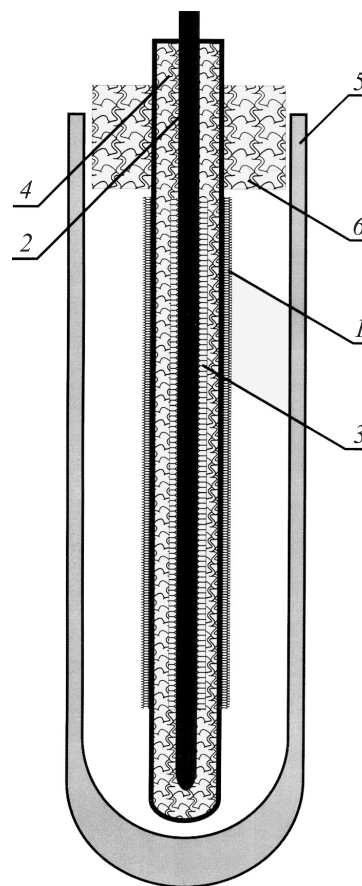


Рис. 1. Экспериментальная установка.

нопластовой прослойки 4. С целью исключения влияния температурных колебаний на величину индуктивности и добротности измерительной обмотки осуществлялось ее термостатирование. Для этого вся измерительная ячейка помещалась в сосуд Дьюара 5, заполненный жидким азотом или смесью воды с таяющим льдом.

Измерение температуры осуществлялось при помощи медь-константановой термопары, помещенной внутрь кюветы с образцом. Магнитное поле создавалось с помощью намагничивающей кубической катушки с пятисекционной обмоткой, неоднородность которого не превышала 0.5% при напряженности поля до 17 кА/м. Измерение индуктивности и добротности соленоида проводились с помощью прецизионного моста LCR-819, с погрешностью, не превышающей 0.1%. Эффективная величина магнитной восприимчивости рассчитывалась по изменению индуктивности соленоида при внесении в него образца:

$$\chi'_{\text{eff}} = \frac{L - L_0}{L_0},$$

где  $L_0$  и  $L$  — индуктивность обмотки при пустой и заполненной ячейке соответственно. Мнимая часть магнитной восприимчивости рассчитывалась, как и в [9], с помощью выражения:

$$\chi''_{\text{eff}} = \frac{1}{Q_0 + \Delta Q} \left( \frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta Q}{Q_0} \right), \quad (1)$$

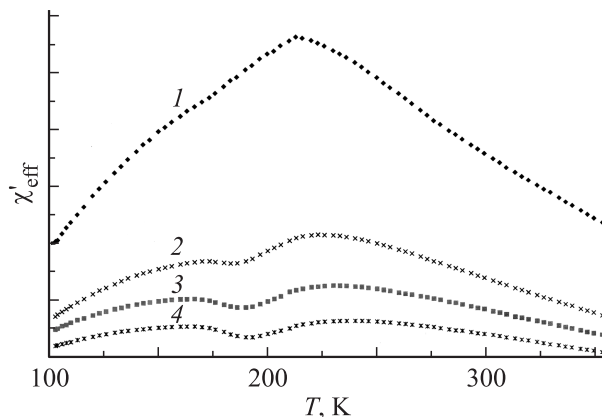
где  $Q_0$  и  $Q$  — добротность пустого и заполненного соленоида соответственно.

## Образцы

В качестве объектов исследования были использованы несколько образцов магнитной жидкости с магнетитовыми частицами, информация о которых представлена в таблице. Один из них (№ 1) представлял собой коллоидный раствор магнетита в керосине, второй — магнетит в вакуумном масле, третий — магнетит в полиэтилсилоксановой основе ПЭС-3, четвертый — порошок магнетита, полученный выпариванием дисперсионной среды из магнитной жидкости на основе керосина при комнатной температуре. Три образца (№ 5–7) были получены также из образца на основе керосина и вследствие повышенного объемного содержания магнетита находились в пастообразном состоянии. Все жидкие образцы стабилизированы олеиновой кислотой.

## Результаты исследований и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что температурная зависимость действительной части магнитной восприимчивости  $\chi'$  всех образцов имеет максимум, при этом температура максимума для магнитной жидкости на основе керосина (образец № 1) соответствует интервалу значений температуры ее затвердевания



**Рис. 2.** Зависимость эффективной магнитной восприимчивости образца на основе керосина от температуры в отсутствие подмагничивающего постоянного поля (1), и при наличии (2 —  $H = 1640$ , 3 — 3230, 4 — 4840 А/м).

(рис. 2, кривая 1), что согласуется с ранее полученными результатами работ [3–7]. Действие постоянного подмагничивающего поля на этот образец приводит к появлению дополнительного экстремума (минимума) на температурной зависимости  $\chi'$ , температура которого не зависит от величины напряженности постоянного поля. В то же время максимум, наблюдающийся на этой зависимости, при увеличении напряженности постоянного поля смещается в область более высоких температур (рис. 2, кривые 2–4). Такой характер зависимости  $\chi'(T)$  можно связать с блокировкой броуновского механизма релаксации магнитных моментов частиц при низких температурах и его восстановлением при нагревании образца до температур, соответствующих переходу из твердого состояния в жидкое.

Очевидно, появление минимума на зависимости  $\chi'(T)$  в дополнительно приложенном постоянном магнитном поле связано с различным результатом воздействия поля на твердый и жидкий образец — при переходе из твердого состояния в жидкое появляется возможность ориентации частиц по направлению поля, намагниченность системы увеличивается, а магнитная восприимчивость вследствие начинающегося насыщения зависимости  $M(H)$  уменьшается.

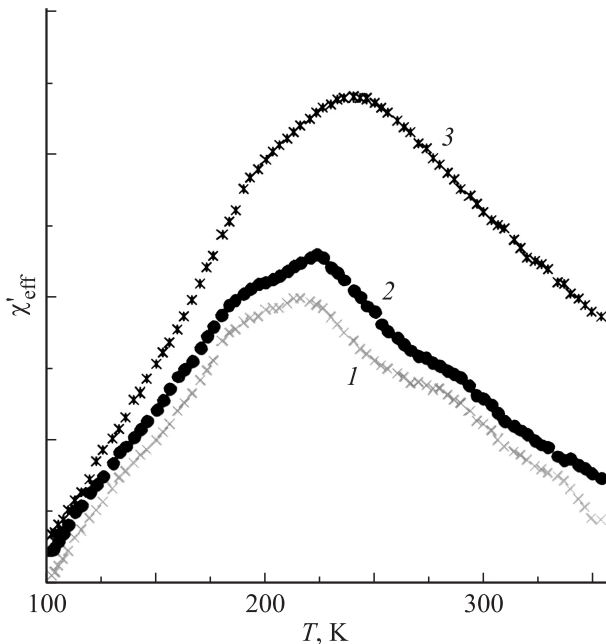
Увеличение объемного содержания магнетита вплоть до потери образцом текучести (переход в пастообразное состояние) приводит к некоторому изменению характера температурных зависимостей восприимчивости. В этом случае максимум  $\chi'(T)$  несколько смещается в область более высоких температур, кроме того, появляется зависимость температуры максимума от концентрации дисперсной фазы (рис. 3). При этом появление минимумов при дополнительном воздействии подмагничивающего постоянного поля, характерных для жидких образцов, обнаружено не было.

Естественно предположить, что для сухого порошка, полученного из магнитной жидкости выпариванием, характер температурной зависимости вследствие невоз-

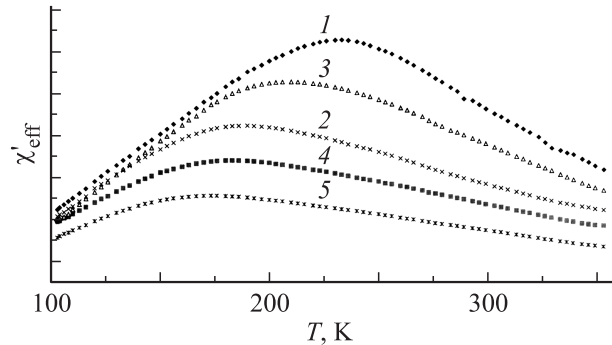
Образец	Жидкость носитель	Материал частиц	Размер частиц, nm	Намагниченность насыщения, кА/м
1	Керосин	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	—
2	Масло ВМ-3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	16	56
3	Кремнийорганическая жидкость ПЭС-3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	28	32
4	—	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	—
5	Керосин	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	73
6	То же	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	78
7	»	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	—

возможности реализации броуновского механизма релаксации при любых температурах должен быть иным. Однако оказалось что температурная зависимость  $\chi'$  такого образца (№ 4) также имеет максимум (рис. 4, кривая 1), но соответствующая ему температура несколько отличается от температуры максимума  $\chi'(T)$  магнитной жидкости. При этом дополнительное действие постоянного магнитного поля смещает температуру максимума в области более низких температур (рис. 4, кривые 2–5). Заметим, что никаких минимумов, характерных для зависимости  $\chi'(T)$  магнитной жидкости, в этом случае не наблюдается, что может служить подтверждением невозможности ориентации магнитного момента частицы в этом образце за счет поворота самой частицы.

Таким образом, наличие максимума зависимости  $\chi'(T)$  этого образца не может быть объяснено, как это сделано в работах [3,6,7], блокировкой броуновского механизма релаксации магнитных моментов частиц. Можно предположить, что наличие такого максимума на высушенном



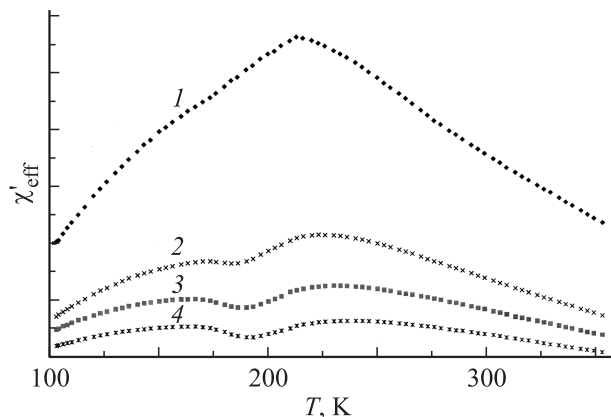
**Рис. 3.** Зависимость действительной части комплексной магнитной восприимчивости для образцов различной концентрации (1 — № 5, 2 — 6, 3 — 7).



**Рис. 4.** Зависимость эффективной магнитной восприимчивости образца № 4 в отсутствие подмагничивающего постоянного поля (1), и при его наличии (2 —  $H = 810$ , 3 — 1640, 4 — 3230, 5 — 7960 А/м).

образце магнитной жидкости свидетельствует о происходящем при этой температуре некотором магнитном фазовом переходе, обусловленном дипольным взаимодействием однодоменных частиц [5]. Такое же предположение может быть сделано и для пастообразных образцов № 5–7, где также реализация броуновского механизма затруднительна, о чем может свидетельствовать отсутствие характерных для жидких образцов минимумов на зависимостях  $\chi'(T)$  в случае дополнительного воздействия постоянного магнитного поля. Вместе с тем нельзя исключить, что особенности температурной зависимости магнитной восприимчивости исследуемых объектов могут быть связаны с характером температурных зависимостей спонтанной удельной намагниченности магнетита и его константы кристаллографической анизотропии в этом интервале температур, обусловленным низкотемпературным фазовым превращением („магнитно-электронном“ переходе), наблюдающемся в магнетите [10]. Следует, однако, отметить, что никаких особенностей зависимостей  $\chi'(T)$  всех исследованных образцов в области температур, непосредственно соответствующих этому переходу (100–130 К), не обнаружено.

С целью дальнейшего изучения причин обнаруженных особенностей температурных зависимостей  $\chi'$  были исследованы образцы на более вязких основах — вакуум-



**Рис. 5.** Зависимость мнимой (1) и действительной (2) частей комплексной магнитной восприимчивости образца на основе жидкости ПЭС-3 от температуры в отсутствие внешнего подмагничивающего поля.

ной масле (образец № 2) и полиэтилсилоксановой среде ПЭС-3 (образец № 3).

Было установлено, что температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости этих образцов также имеют максимум, но в отличие от жидкости на основе керосина — при температуре, соответствующей жидкому состоянию среды. Зависимость мнимой части магнитной восприимчивости этих образцов также претерпевает максимум, но при более низкой температуре. Это проиллюстрировано рис. 5, где представлены зависимости  $\chi'(T)$  и  $\chi''(T)$  для образца № 3, полученные при отсутствии подмагничивающего постоянного магнитного поля. Аналогичный характер имеют температурные зависимости магнитной восприимчивости образца № 2. Следует отметить, что в интервале температур, соответствующих переходу образцов из твердого состояния в жидкое, на кривой зависимости  $\chi'(T)$  этих образцов наблюдается плато (рис. 5), которое при дополнительном воздействии постоянного магнитного поля трансформируется в минимум, аналогичный наблюдающемуся для магнитной жидкости на основе керосина. Кроме того, действие постоянного магнитного поля приводит к смещению максимума  $\chi'(T)$  в область более высоких температур. При увеличении частоты измерительного поля температура максимума также увеличивается. Можно показать, что наблюдаемый в этом случае максимум  $\chi'(T)$  связан с проявлением броуновского механизма релаксации магнитного момента дисперсных частиц. Действительно,  $\chi'$  определяется формулой:

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

где  $\chi_0$  — магнитная восприимчивость в постоянном поле,  $\tau$  — время релаксации магнитного момента,  $\omega$  — циклическая частота измерительного поля.

Принимая в первом приближении для статической магнитной восприимчивости выражение

$$\chi_0 = \mu_0 \frac{nm^2}{3kT},$$

а для  $\tau$  — время броуновской релаксации  $\tau = \frac{3V\eta}{kT}$ , нетрудно получить:

$$\chi' = \frac{nm^2kT}{k^2T^2 + 9V^2\eta^2\omega^2}, \quad (3)$$

где  $m, V, n$  — магнитный момент, объем и числовая концентрация дисперсных частиц соответственно,  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды, определяемая, согласно закону Аррениуса, экспоненциальной зависимостью  $\eta = Ae^{\frac{U}{kT}}$ .

Проведенный анализ показал, что зависимость (3) имеет максимум, условие которого ( $\frac{d\chi'}{dT} = 0$ ) позволяет определить объем релаксирующей частицы:

$$V = \frac{\sqrt{T^3 k^3 \exp(\frac{2U}{kT})(2U + kT)}}{6AU\omega \exp(\frac{2U}{kT}) + 3AkT\omega \exp(\frac{2U}{kT})}. \quad (4)$$

Проведенные расчеты дали для диаметра частиц с оболочкой образцов № 2 и 3 значения  $d_1 = 17.0$  и  $d_2 = 32.4$  nm соответственно. При проведении расчетов предполагалось, что гидродинамический объем частицы отличается от объема ее магнитного ядра на шаровой слой, толщина которого соизмерима с длиной молекул олеиновой кислоты, образующих стабилизирующую оболочку (2 nm).

По-видимому, более точно размер частицы может быть определен и непосредственно при использовании температурной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости, условием максимума которой является равенство  $1/\tau = \omega$ . Оказалось, что расчеты в этом случае дают большее значение диаметра частицы (например, для образца № 3,  $d = 39$  nm). Это можно связать с учетом формулой (3) межчастичного взаимодействия и температурной зависимости намагниченности насыщения магнетита. Кроме того, при расчетах использовалось приближение монодисперсности частиц и не учитывалась возможность проявления для некоторой фракции частиц неелевского механизма релаксации, что снижает точность расчетов при использовании температурных зависимостей действительной части магнитной восприимчивости. Отметим, что полученные результаты лишь удовлетворительно согласуются с результатами магнитогранулометрии, однако все расчеты дают для диаметра частиц образца № 3 существенно большее значение, чем для образца № 2. Можно предположить, что в образце № 3 частицы объединены в агрегаты, имеющие отличный от нуля магнитный момент.

## Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности объяснения наблюдающихся максимумов температурных зависимостей динамической магнитной восприимчивости магнитных жидкостей,

считая определяющим для большинства однодоменных частиц броуновский механизм релаксации магнитного момента, однако остается неясным наличие низкотемпературного максимума  $\chi'(T)$  пастообразных образцов с высокой концентрацией дисперсной фазы, а также порошка мелкодисперсного магнетита, полученного выпариванием дисперсионной среды из магнитной жидкости. Можно предположить, что его происхождение связано с возможностью изменения магнитного состояния системы однодоменных наночастиц за счет происходящих в ней кооперативных явлений.

## Список литературы

- [1] Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О. Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1986. 386 с.
- [2] Фертман Е.Е. Магнитные жидкости. Минск: Высшая школа, 1988. 184 с.
- [3] Диканский Ю.И. // Магнит. гидродинамика. 1982. № 2. С. 33–36.
- [4] O'Grady K., Popplewell J., Charles S.W. // JMMM. 1983. Vol. 39. N 1–3. P. 56–58.
- [5] Минаков А.А., Мяжков А.В., Зайцев И.А., Веселаго В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 6. С. 1962–1066.
- [6] Пиеничников А.Ф., Лебедев А.В., Морозов К.И. // Магнит. гидродинамика. 1987. № 1. С. 37.
- [7] Пиеничников А.Ф., Лебедев А.В. // Коллоидный. журн. 2005. № 2. С. 123–132.
- [8] Parker D., Dupuis V., Ladieu F., Bouchaud J.-P., Dubois E., Perzynski R., Vincent E. // Phys. Rev. B. 208. Vol. 77. P. 104428.
- [9] Makamae S., Tahri Y., Thibierge C., L'Hôte-D., Vincent E., Dupuis V., Dubois E., Persynski R. 2008. (arXiv:0812.4282).
- [10] Белов К.Л. Электронные процессы в ферритах. М.: МГУ, 1996. 104 с.