

## О природе максимума температурной зависимости магнитной восприимчивости магнитных жидкостей

© Ю.И. Диканский,<sup>1</sup> А.Г. Испирян,<sup>1</sup> С.А. Куникин,<sup>1</sup> А.В. Радионов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Северо-Кавказский федеральный университет, Институт математики и естественных наук, 355009 Ставрополь, Россия

<sup>2</sup> Национальный университет кораблестроения им. адм. К.В. Макарова, 54025 Николаев, Украина

e-mail: Dikansky@mail.ru, kunikin\_s\_a@mail.ru

(Поступило в Редакцию 11 сентября 2014 г.)

Исследована температурная зависимость действительной комплексной магнитной восприимчивости магнитных коллоидных наносистем на основе глицерина, а также два образца мелкодисперсного порошка магнетита. При объяснении полученных результатов учитывались особенности релаксации магнитного момента однодоменных частиц. Рассмотрена возможность изменения механизма релаксации магнитных наночастиц.

Магнитные жидкости — магнитные коллоидные наносистемы до настоящего времени вызывают интерес у исследователей в связи с наблюдением в них ряда эффектов, связанных с малодоменностью дисперсных частиц, их взаимодействием и переходом с суперпарамагнитное состояние. Одной из невыясненных проблем в этой области является возможность магнитного упорядочения за счет диполь-дипольного взаимодействия, на которую указывалось в ряде работ [1,2]. Переход системы в ту или иную степень упорядоченного состояния должно проявляться на характере температурных зависимостей магнитных параметров системы, в частности ее магнитной восприимчивости. В связи с этим максимум температурной зависимости магнитной восприимчивости, обнаруженный в ряде работ [3–5] был интерпретирован как следствие фазового перехода системы однодоменных частиц в так называемое состояние дипольного стекла. Вместе с тем его наличие может быть связано и с потерей броуновских степеней свободы магнито жестких частиц при отвердевании дисперсионной среды [6,7]. Однако ряд экспериментальных фактов (например, наличие такого максимума для некоторых жидкостей при температурах, соответствующих их жидкому состоянию, а также для магнитных порошков, полученных выпариванием магнитной жидкости) не дает возможности исчерпывающего объяснения наличия указанного максимума и с этих позиций. В настоящей работе на основе результатов исследования температурных зависимостей динамической магнитной восприимчивости магнитной жидкости на основе глицерина (имеющей более высокую температуру затвердевания, чем исследованные ранее магнитные жидкости на основе керосина), а также порошков дисперсного магнетита, отличающихся средним размером частиц, показана возможность связи обсуждаемого максимума температурной зависимости восприимчивости с переходом однодоменных частиц в суперпарамагнитное состояние.

### Методика измерений, образцы для исследования

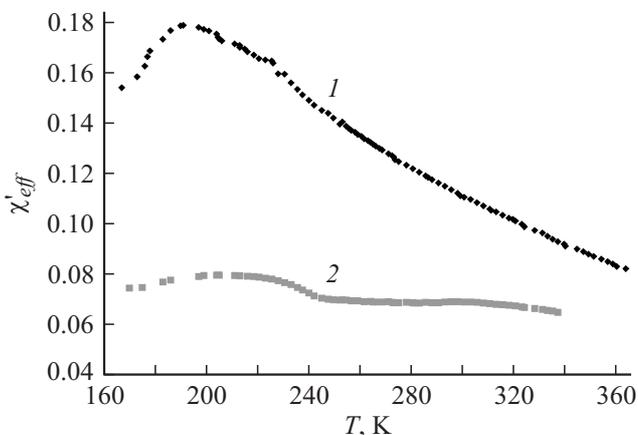
Измерение магнитной восприимчивости проводилось мостовым методом в диапазоне частот от 12 до 10 kHz с помощью установки, аналогичной описанной в [8], позволяющей проводить измерения в широком температурном интервале (от 100 до 450 К). Она состояла из измерительного соленоида, двуслойная обмотка которого нанесена на кварцевую трубку, длина которой в 30 раз превышает ее диаметр. Внутри измерительного соленоида соосно ему располагался кварцевый цилиндрический контейнер (длина — 0.3 м, диаметр — 0.5 см) для образца с нагревателем на его внешней стороне, выполненный бифилярной намоткой. Обмотка измерительного соленоида теплоизолировалась от нагревателя с помощью пенопластовой прослойки, кроме того, с целью исключения влияния температурных колебаний на величину индуктивности и добротности измерительной обмотки осуществлялось ее термостатирование, путем прокачивания воды через охлаждающую рубашку при температуре 293 К. Измерение температуры осуществлялось при помощи медь-константановой термопары, помещенной внутрь кюветы с образцом. Измерения 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 индуктивность обмотки при пустой и заполненной ячейках соответственно.

В качестве объектов исследования было использовано три образца, один из которых (№ 1) представлял собой дисперсию магнетита в глицерине, два других (№ 2 и 3 соответственно) — сухой остаток, полученный выпариванием магнитных жидкостей на основе керосина. Намагниченность образца № 1 составляла 38 кА/м, температура перехода в твердое состояние при охла-

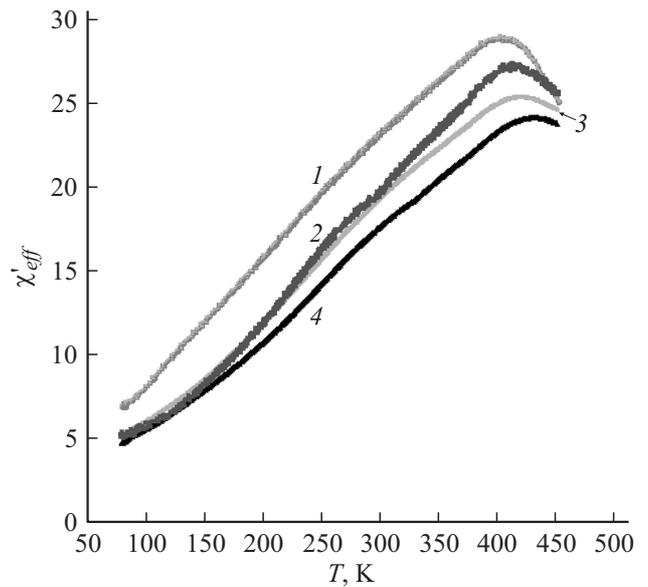
ждении — 270 К, средний размер частиц, определенный с помощью электронной микроскопии, составлял около 8 нм. Образцы № 1 и № 2 были подобраны так, что средний размер их частиц существенно отличался и составлял 7 и 15 нм соответственно.

### Результаты исследований и их анализ

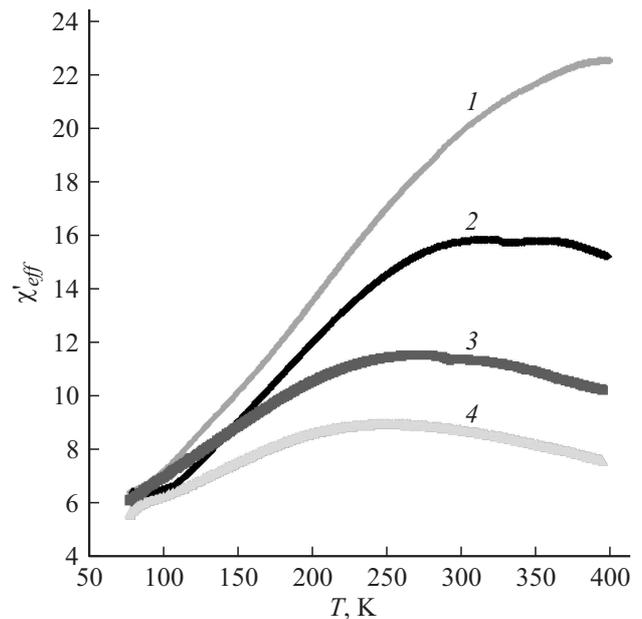
Проведенные исследования показали, что температурная зависимость магнитной восприимчивости образца № 1 имеет максимум, однако соответствующая ему температура не совпадает с температурой затвердевания образца (рис. 1, кривая 1). Действительно, как видно из рисунка, максимум магнитной восприимчивости наблюдается при температуре 192 К, тогда как температура перехода образца из твердого состояния в жидкое, определенная опытным путем, составляет 270 К. Дополнительное воздействие постоянным магнитным полем, сонаправленным с измерительным, смещает максимум в область более высоких температур (рис. 1, кривая 2). Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов № 2 и 3 также имеют максимумы, температура которых зависит от частоты измерительного поля и напряженности дополнительно приложенного постоянного магнитного поля. На рис. 2 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости образца № 2 при различной частоте измерительного поля. Как видно из рисунка, повышение частоты приводит к смещению максимума в область более высоких температур. Напротив, дополнительное воздействие постоянного поля приводит к понижению температуры, соответствующей максимальному значению восприимчивости (рис. 3). Аналогичный характер имеет температурная зависимость магнитной восприимчивости образца № 3, однако она претерпевает максимум при более высоких температурах (рис. 4, 5).



**Рис. 1.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости магнитной жидкости № 1 при воздействии внешнего постоянного магнитного поля, параллельного измерительному.  $H$ , кА/м: 1 — 0, 2 — 9.7.

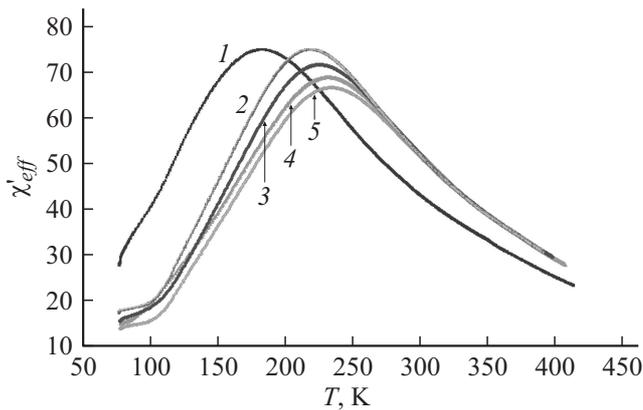


**Рис. 2.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца № 2 при различных частотах измерительного поля. 1 — 20, 2 — 75 Hz, 3 — 1, 4 — 10 kHz.

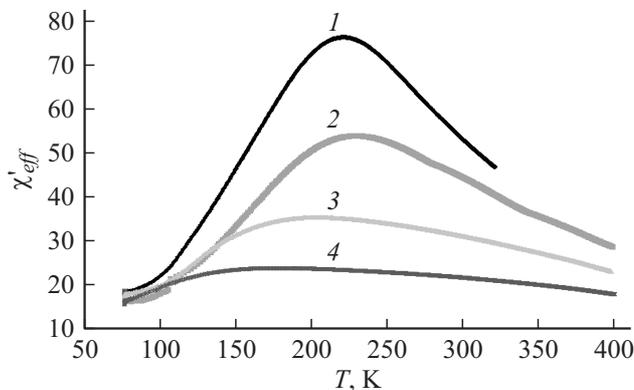


**Рис. 3.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца № 2 при воздействии внешнего постоянного магнитного поля, параллельного измерительному.  $H$ , кА/м: 1 — 0, 2 — 3.6, 3 — 7.3, 4 — 10.9.

Таким образом, результаты проведенных исследований указывают на отсутствие связи наблюдающегося максимума температурной восприимчивости исследованных образцов с температурой отвердевания дисперсионной среды коллоидной системы. Так, для образца № 1 температура максимума не совпадает с температурой отвердевания образца, образцы же № 2 и 3 дисперсионной среды вовсе не имеют. Это ука-



**Рис. 4.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости магнитной жидкости № 3 при воздействии внешнего постоянного магнитного поля, параллельного измерительному. 1 — 40 Hz, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 5, 6 — 10 kHz.



**Рис. 5.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости магнитной жидкости № 1 при воздействии внешнего постоянного магнитного поля, параллельного измерительному.  $H$ , kA/m: 1 — 0, 2 — 3.6, 3 — 7.3, 4 — 10.9.

зывает на несостоятельность объяснения наблюдающегося максимума восприимчивости потерей броуновских ориентационных степеней свободы магнитных моментов частиц в исследованных образцах. Действительно, максимум магнитной восприимчивости магнитной коллоидной системы может быть связан с блокировкой броуновских степеней свободы только в том случае, если частицы перестали быть суперпарамагнитными еще при температуре, соответствующей жидкому состоянию образца. Наличие подобного максимума температурной зависимости восприимчивости уже отвердевшей магнитной жидкости может быть объяснено переходом частиц из суперпарамагнитного состояния в магнитоупорядоченное. Обнаруженное смещение температуры максимума магнитной восприимчивости от дополнительного воздействия магнитного поля, а также частоты измерительного магнитного поля может служить подтверждением этого.

Для наблюдения перехода системы в суперпарамагнитное состояние необходимо, чтобы времена релаксации  $\tau$  и измерения  $\tau_u$  были близкими по величине [9]. Как известно [10], время релаксации активационного

перемагничивания определяется выражением

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\tau_0 = 10^{-9} - 10^{-10}$  s,  $\Delta E$  — энергетический барьер, который необходимо преодолеть для поворота момента частицы по полю при изменении его направления.

Величина энергетического барьера определяется выражением

$$\Delta E = KV - mH + \frac{m^2 H^2}{4KV}, \quad (2)$$

где  $K$  — константа магнитокристаллической анизотропии магнетика,  $V$  и  $m$  — объем и магнитный момент однодоменной частицы соответственно,  $H$  — напряженность перемагничивающего поля.

Как уже было показано, вращение магнитных моментов однодоменных частиц является термически активированным во время проведения эксперимента, если для энергетического барьера выполняется условие  $\tau_u = \tau$ , откуда следует:

$$\Delta E \leq \ln \frac{\tau_u}{\tau_0} kT. \quad (3)$$

Образец № 3 содержит более крупные частицы, чем образец № 2, вследствие чего энергетический барьер для частиц этого образца имеет более высокое значение, в связи с чем их переход в суперпарамагнитное состояние должен происходить при более высокой температуре. Этим и объясняется более высокая для этого образца температура максимума магнитной восприимчивости. Из (3) также следует, что переход ансамбля частиц в суперпарамагнитное состояние при некоторой температуре определяется кроме прочих параметров (объема частиц, величины константы магнитокристаллической анизотропии) также и временем измерения (в случае переменного поля — периодом его изменения). Очевидно, увеличение частоты измерительного поля (уменьшение времени наблюдения  $\tau_u$ ) приводит к блокировке направления магнитного момента частицы (переходу в ферромагнитное состояние) при более высоких температурах, чем и объясняется смещение максимума температурной зависимости магнитной восприимчивости при увеличении частоты измерительного поля. Следует отметить, что ситуация для реальных образцов магнитных коллоидных систем усложняется также вследствие полидисперсности системы, в результате чего при повышении частоты переход к стабильности у разных частиц происходит при разной ее величине. Кроме того, для сильно концентрированных образцов существенную роль играет диполь-дипольное взаимодействие частиц. Очевидно, оно должно проявляться в исследованных порошках однодоменных частиц. Его учет, как показано в [11], можно осуществить путем добавления в формулу для расчета энергетического барьера дополнительного слагаемого, характеризующего возникающий барьер за счет взаимодействия частиц. В такой ситуации частица

может изменить направление своего магнитного момента на противоположное не в поле  $H$ , как это было в невзаимодействующей системе, а в поле  $H + H_{\text{cor}}$  или  $H - H_{\text{cor}}$  в зависимости от того, параллельны они или антипараллельны. Очевидно, что при дополнительном воздействии на систему постоянным магнитным полем (при сохранении переменного измерительного поля) ситуация усложняется. Однако, так как полное время релаксации определяется суммой

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}, \quad (4)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена релаксации при параллельной и антипараллельной ориентациях внешнего поля по отношению к полю взаимодействия, то дополнительное воздействие постоянным магнитным полем должно уменьшать время релаксации. В результате этого максимум температурной зависимости магнитной восприимчивости системы должен смещаться в область более низких температур, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют утверждать о связи наблюдаемого максимума температурной зависимости магнитной восприимчивости исследованных дисперсных систем с переходом однодоменных частиц в суперпарамагнитное состояние.

В заключение отметим, что при проведении исследований магнитных коллоидных наносистем, дисперсными частицами в которых являются однодоменные частицы, необходимо учитывать возможность изменения механизмов релаксации их магнитного момента при изменении концентрации, температуры, дополнительного воздействия магнитного поля и изменении частоты измерительного поля. В частности, вызывает сомнение возможность интерпретации результатов частотных исследований комплексной магнитной восприимчивости на основе теории Дебая [12], так как один и тот же ансамбль однодоменных частиц может быть как суперпарамагнитным, так и ферромагнитным в зависимости от времени действия измерительного поля.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проект № 14-03-00312 а) и Министерства образования Российской Федерации.

## Список литературы

- [1] Диканский Ю.И., Гладких Д.В., Куникин С.А., Золотухин А.А. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 135–139.
- [2] Yoon M., Tománek D. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. P. 455 105.
- [3] Диканский Ю.И. // Магнит. гидродинамика. 1982. Т. 2. С. 33.
- [4] O'Grady K., Popplewell J., Charles S.W. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. Vol. 39. P. 56.
- [5] Минаков А.А., Мягков А.В., Зайцев И.А., Веселаго В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 6. С. 1062–1066.
- [6] Пиеничников А.Ф., Лебедев А.В., Морозов К.И. // Магнит. гидродинамика. 1987. Т. 1. С. 37.
- [7] Пиеничников А.Ф., Лебедев А.В. // Коллоид. журн. 2005. Т. 2. С. 123.
- [8] Куникин С.А., Диканский Ю.И. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 112.
- [9] Zorn R. J. Chem. Phys. 2002. Vol. 16. P. 3204.
- [10] Brown Jr., Fuller W. // Phys. Rev. 1963. Vol. 5. P. 130.
- [11] Dormann J.L., Bessais L., Fiorani D. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. Vol. 21. P. 2015.
- [12] Fannin P.C., Mac Oireachtaigh C., Bertrand E., Cohen-Tannoudji L., Bibette J. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 300. P. 210.