

## Ферромагнитный резонанс в суспензиях кобальтзамещенного магнетита

© И.В. Алексашкин, В.Н. Бержанский, С.Н. Полулях, М.В. Турищев

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,  
95007 Симферополь, Украина

E-mail: roton@ccssu.crimea.ua

(Поступила в Редакцию 23 октября 2003 г.

В окончательной редакции 15 декабря 2003 г.)

Проведено исследование коллоидов кобальтзамещенного магнетита методом ФМР. Обнаружено, что спектр ФМР состоит из двух спектральных линий, соотношение интенсивностей которых зависит от размера магнитных частиц. Интерпретация экспериментальных результатов проводится на основе теории Райхера–Степанова.

Обнаружено увеличение среднего радиуса частиц со временем.

1. Системы наноразмерных ферромагнитных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкости-носителе, представляют особый интерес для исследований методами ФМР-спектроскопии. В большинстве случаев спектр ФМР состоит из одной спектральной линии шириной порядка  $10^{-1}$  Т, имеющей классическую колоколообразную форму. Однако в некоторых случаях спектр имеет более сложную форму и содержит больше линий. В работе [1] представлен спектр ФМР магнетитового коллоида на неводной основе, состоящий из широкой линии, на фоне которой наблюдается узкая линия, ширина которой меньше на один, а интенсивность — на пять порядков. Теоретический анализ двухкомпонентного спектра ФМР магнитной жидкости приведен в работе [2]. Согласно [2], существенное влияние на форму спектра ФМР оказывает параметр  $\xi_0 = \mu H/kT$ , где  $\mu$  — магнитный момент частицы,  $H$  — напряженность магнитного поля,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. При значениях  $\xi_0 < 1$  в спектре ФМР имеется один пик поглощения, при  $1 < \xi_0 \lesssim 20$  появляется второй низкополевой пик, интенсивность которого возрастает по мере увеличения  $\xi_0$ . При этом интенсивность первого пика уменьшается, при  $\xi_0 > 50$  он полностью исчезает. Во всех случаях форма спектральных линий является асимметричной. Спектральное положение пиков поглощения и ширина линии также зависят от параметра  $\xi_0$  [2].

Поскольку каждому значению  $\xi_0$  однозначно соответствуют амплитудные значения пиков спектра [2], по соотношению амплитуд пиков, измеренных экспериментально, можно определять  $\xi_0$  и, следовательно, оценить размер коллоидных частиц. Данный метод в отличие от описанного в работе [3] не требует измерения температурных зависимостей амплитуд пиков и эффективной константы анизотропии при низких температурах.

Проведенные нами магнитометрические исследования показали, что замещение небольшого количества (порядка 1%) двухвалентного железа в магнетите кобальтом приводит к существенному увеличению (примерно на два порядка) намагниченности коллоида, что обусловле-

но увеличением среднего магнитного момента коллоидных частиц [4]. Следовательно, путем изменения степени замещения железа кобальтом можно получать образцы магнитных жидкостей с различными значениями параметра  $\xi_0$ .

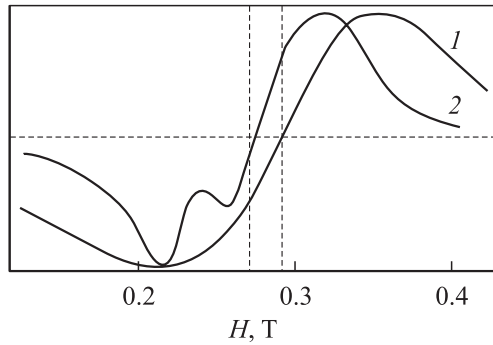
2. Для проведения экспериментов использовались магнитные жидкости на основе бензола. Магнитный наполнитель — наночастицы магнетита с олеиновой кислотой в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ). Синтез магнетита осуществлялся путем химической реакции водных растворов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{FeCl}_3$  с водным раствором аммиака в качестве щелочного агента. В результате реакции выделялся магнетит, который отделялся от воды путем центрифугирования. Для приготовления коллоида в полученный магнетит добавлялся раствор олеиновой кислоты в бензоле. Легирование кобальтом производилось путем замены необходимого количества сульфата двухвалентного железа соответствующей солью кобальта.

Концентрация магнитного наполнителя в жидкости определялась путем взвешивания сухого остатка, который получался в результате прокалывания образца известного объема. В полученном образце степень замещения железа кобальтом составляла 1.5%. Молярная концентрация магнитного наполнителя составляла 0.33 mol/l, объемная концентрация ПАВ 2%.

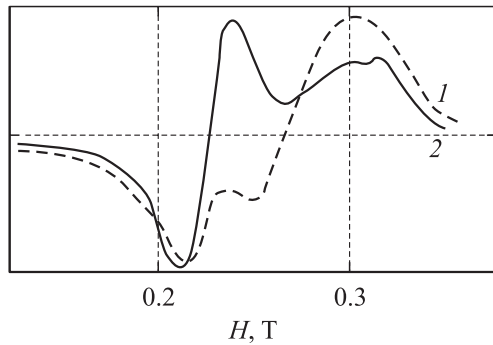
Эксперименты проводились при помощи ЭПР спектрометра с рабочей частотой 9.1 GHz. Для образцов магнетитовой магнитной жидкости без легирования кобальтом спектр ФМР состоит из одной спектральной линии шириной порядка 0.1 Т. При легировании магнетита кобальтом в спектре ФМР появляется дополнительная узкая спектральная линия в области более слабых полей (рис. 1).

Исследования показали, что с течением времени происходит увеличение интенсивности появившейся линии (рис. 2). Последующие эксперименты обнаружили полное исчезновение исходной высокополевой линии.

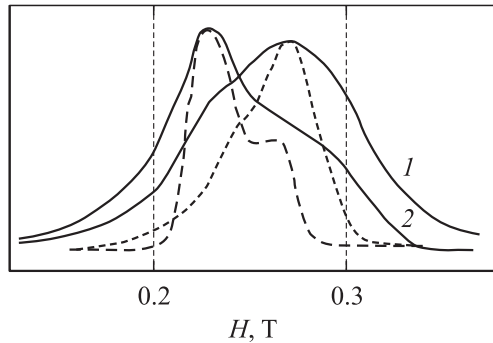
Из теоретических расчетов [2] следует, что при малых значениях параметра  $\xi_0$  основным механизмом, опреде-



**Рис. 1.** Экспериментальные спектры ФМР коллоидов магнетита без замещения (1) и с замещением 1.5%  $\text{Fe}^{2+}$  кобальтом (2).



**Рис. 2.** Эволюция формы спектральной линии ФМР коллоидов магнетита с замещением кобальтом. 1 — свежеприготовленный коллоид, 2 — тот же коллоид спустя 13 суток.



**Рис. 3.** Интегральные спектры ФМР магнитных жидкостей. 1 — свежеприготовленный образец, 2 — тот же образец спустя 13 суток после синтеза. Сплошные линии — эксперимент, штриховые — теоретический расчет.

ляющим ширину линии, является термофлуктуационное уширение и спектральная линия должна быть почти симметричной. Такая ситуация соответствует экспериментальному спектру 1 (рис. 1) коллоида магнетита без легирования кобальтом.

При увеличении  $\xi_0$  флуктуационное поле уменьшается и становится соизмеримым с полем анизотропии  $H_a$

(магнитные взаимодействия становятся соизмеримыми с термофлуктуационными). В этом случае на прецессию магнитных моментов влияют внутренние поля анизотропии и линия ФМР становится асимметричной. Такая ситуация характерна для коллоида кобальтзамещенного магнетита, при этом в эксперименте наблюдается дополнительный пик поглощения в низкополевой области (спектр 2 на рис. 1). При дальнейшем увеличении  $\xi_0$  рост магнитных моментов частиц приводит к тому, что их ориентационное распределение начинает сужаться вблизи направления внешнего поля. Пока ориентационное распределение в рассматриваемых промежуточных случаях не является абсолютно коллинеарным, прежний высокополевой пик все еще сохраняется, но убывает по интенсивности [2]. Данная ситуация соответствует состоянию образца спустя некоторое время после синтеза (рис. 2). Следует отметить, что, согласно [2], появление спектра, содержащего два пика поглощения, является отличительной особенностью ФМР магнитных жидкостей. Дальнейшее увеличение  $\xi_0$  приводит к росту низкополевого пика и полному подавлению исходного высокополевого пика [2], что также наблюдалось экспериментально.

Проведенные нами расчеты интегральных спектров ФМР на основе теории, представленной в работе [2] показали, что экспериментальным спектрам на рис. 2 соответствуют значения параметра  $\xi_0$ , равные 0.4 для свежеприготовленного образца и 13.3 для того же образца спустя 13 суток с момента синтеза (рис. 3). При этом использовались следующие значения параметров: температура  $T = 300$  К, намагниченность насыщения  $M = 477$  кА/м, коэффициент затухания  $\alpha = 0.01$ , отношение энергии магнитной анизотропии к зеемановской энергии  $\varepsilon = 0.2$ . Для определения  $\xi_0$  использовалось соотношение амплитуд пиков спектра, которые определялись путем аппроксимации экспериментальных и расчетных спектров суперпозиций двух линий гауссовой формы. Несоответствие ширин спектральных линий, наблюдаемых в эксперименте, и результатов теоретических расчетов объясняется полидисперсностью частиц и наличием дополнительных механизмов уширения линии в экспериментальных условиях.

В предположении сферической формы частиц полученные таким образом значения радиуса частиц составляют 11.6 нм для свежеприготовленной жидкости и 36.5 нм для той же жидкости спустя 13 суток после синтеза. Из полученных результатов следует, что в исследованных образцах происходят процессы роста частиц, которые можно наблюдать методом ФМР.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что процессы, теоретически рассмотренные в [2], действительно имеют место в магнитных жидкостях и методом ФМР-спектроскопии можно получать информацию о размерах магнитных коллоидных частиц и пространственном распределении их осей анизотропии относительно внешнего магнитного поля.

## Список литературы

- [1] R.V. Upadhyay, D. Srinivas, R.V. Mehta. *J. Magn. Magn. Mater.* **214**, 105 (2000).
- [2] Yu. Raikher, V. Stepanov. *Phys. Rev.* **50**, 9, 6250 (1994).
- [3] W.S.D. Folly, R.S. de Biasi. *Brasilian J. Phys.* **31**, 3, 398 (2001).
- [4] И.В. Алексашкин, В.Н. Бержанский, Т.А. Власова, С.Н. Полулях, В.И. Пономаренко, Е.Д. Першина, Е.В. Потапов, М.В. Турищев. Тез. докл. 2-й Междунар. науч. конф. „ММП-2002“. Минск (2002).