

Исследование свойств наноструктурированных магнитных систем на основе Fe_3O_4 μSR -методом

М. Балашою^{+∇1)}, С. Г. Барсов*, Д. Бика^{□1)}, Л. Векас^{□1)}, С. И. Воробьев*, К. И. Грицай⁺, В. Н. Дугинов⁺²⁾, В. А. Жуков⁺, Е. Н. Комаров*, В. П. Коптев*, С. А. Котов*, Т. Н. Мамедов^{+△1)}, К. Петреску^{△1)}, Г. В. Шербаков*

⁺Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская обл., Россия

*Петербургский институт ядерной физики РАН, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

[∇]Horia Hulubei National Institute of Physics and Nuclear Engineering, 76900 Bucharest, Romania

[□]Center for Fundamental and Advanced Technical Research, 300223 Timisoara, Romania

[△]R&D Institute for Electrotechnics, 74204 Bucharest, Romania

Поступила в редакцию 26 июня 2008 г.

После переработки 2 июля 2008 г.

μSR -методом исследована феррожидкость на основе наночастиц Fe_3O_4 , диспергированных в тяжелой воде D_2O . Эксперимент проводился в диапазоне температур 26–300 К. Найдено, что диамагнитная (мюонная) фракция образуется в феррожидкости приблизительно в той же пропорции, что и в D_2O , но скорость релаксации спина мюона значительно выше в феррожидкости по сравнению с D_2O . Обнаружен существенный сдвиг частоты прецессии спина мюона в феррожидкости. Показано, что зависимость сдвига частоты мюонной прецессии от величины внешнего магнитного поля описывается функцией Ланжевена, характерной для намагниченности парамагнетиков. Экспериментально определена величина среднего магнитного поля в среде, возникающего из-за поляризации магнитных наночастиц во внешнем поле. Получены оценки размера наночастиц.

PACS: 75.20.-g, 75.50.Mm, 75.75.+a, 76.75.+i

1. Введение. В последние годы существенно возрос интерес к исследованию наноструктурированных материалов. Среди них особое место занимают материалы, в которых магнитные наночастицы распределены в немагнитной среде. Они широко используются в технике, перспективным является их применение в медицине, широко обсуждается в литературе создание на их основе магнитных накопителей со сверхплотной записью информации. Научный интерес к таким материалам связан с изучением природы магнетизма в объектах, размеры которых не превышают размеров домена. Сведения о достижениях в изучении свойств магнитных наночастиц можно найти, например, в обзорах [1–5].

В настоящее время наиболее интенсивно изучаются магнитные системы, состоящие из магнитных наночастиц магнетита Fe_3O_4 (или MeFe_2O_4 , где Me это Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Zn), диспергированных в органических или неорганических жидких средах. Стабильность магнитных жидкостей достигается покрытием магнитных наночастиц поверхностно-активным

веществом (ПАВ), предотвращающим их слипание за счет сил Ван-дер-Ваальса и магнитных диполь-дипольных взаимодействий. При температурах ниже температуры Кюри для Fe_3O_4 каждая наночастица обладает магнитным моментом, близким к суммарному моменту ионов железа, имеющихся в частице. При невысоких концентрациях наночастиц в среде (< 5–7%) такая система в магнитном поле ведет себя как парамагнетик (суперпарамагнетик).

Магнитная структура монокристаллов Fe_3O_4 хорошо изучена [6]. Fe_3O_4 является ферримагнетиком при температурах ниже температуры Кюри, $T_C = 858$ К, и в результате изменения кристаллической структуры испытывает переход Вервея (переход металл – изолятор) при температуре $T_V \approx 123$ К. Монокристаллы магнетита изучались [7–9] также методом вращения спина поляризованного положительного мюона (μSR -метод [10]).

Магнитные свойства феррожидкостей исследовались многими методами, в том числе с использованием квантовых магнитометров (SQUID), спектроскопии Мессбауэра [4], методом малоуглового рассеяния нейтронов [11–13].

¹⁾ M. Balasoiu, D. Bica, L. Vekas, C. Petrescu.

²⁾ e-mail: duginov@nusun.jinr.ru

В работе [14] для изучения магнитных свойств феррожидкости были использованы поляризованные положительные мюоны. Вследствие нарушения пространственной четности в слабых взаимодействиях мюоны от распада $\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$ поляризованы вдоль направления своего импульса, и пространственное распределение позитронов от их распада $\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$ является асимметричным по отношению к направлению поляризации мюонов. В веществе поляризация мюона зависит от взаимодействия его магнитного момента со средой, в том числе с локальными магнитными полями. Изменение поляризации мюона во времени может быть экспериментально исследовано путем наблюдения зависящей от времени пространственной асимметрии $\mu^+ \rightarrow e^+$ -распада.

В качестве носителя наночастиц, покрытых ПАВ, часто используется вода. Когда поляризованный положительный мюон останавливается в чистой воде, то, как правило, регистрируются два μ SR-сигнала. Один из них возникает от мюония (Mu) – водородоподобного атома [15, 16], состоящего из мюона и электрона (μ^+e^-). Магнитный момент мюония прецессирует в магнитном поле с ларморовской частотой Ω , определяемой суммарным магнитным моментом электрона и мюона. Другой сигнал относится к положительному мюону, находящемуся в диамагнитном состоянии. В случае воды мюон, скорее всего, находится в ее молекуле, где один атом водорода замещен мюонием: MuOH . В диамагнитной молекуле мюон ведет себя как свободная частица, и его спин прецессирует в магнитном поле с частотой ω , определяемой его магнитным моментом. Отношение частот прецессии Ω/ω составляет 103.

В настоящей работе представлены результаты исследования температурных зависимостей поляризации, скорости релаксации и частот прецессии спина мюона в магнитной жидкости на основе Fe_3O_4 и тяжелой воды D_2O при “сильных” поперечных магнитных полях, при которых из-за высокой частоты прецессии и конечного разрешения аппаратуры мюониевая компонента не наблюдается. Результаты исследований мюониевой компоненты поляризации мюона в образце при “слабых” магнитных полях представлены в [17].

2. Эксперимент. Эксперименты выполнялись на пучке продольно поляризованных положительных мюонов синхроциклотрона ПИЯФ РАН (Гатчина). Степень поляризации пучка мюонов составляла около 90%.

Измерения проводились на μ SR-установке ПИЯФ [18]. Образец находился в поперечном по отношению

к направлению спина мюона магнитном поле (TF), создаваемом катушками Гельмгольца. Однородность магнитного поля в центральной области магнитной системы в объеме 200 см^3 была не хуже 10^{-4} . Внешние рассеянные магнитные поля компенсировались дополнительными катушками до уровня $\sim 0.05\text{ Гс}$. Образцы размещались в криостате и охлаждались парами жидкого гелия. Температура образца стабилизировалась в пределах $\pm 0.1\text{ К}$.

Исследуемая феррожидкость ($\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$) представляла собой раствор нанодисперсного магнетита (Fe_3O_4) в тяжелой воде (D_2O), стабилизированного додецилбензолсульфановой кислотой (2DBS). Объемная концентрация магнитных частиц составляет 4.7%. Один миллилитр феррожидкости содержал 0.244 г магнетита, а на 1 г Fe_3O_4 приходится 0.3 г ПАВ.

Феррожидкость находилась в кювете из меди с суммарной толщиной стенок кюветы в направлении пучка мюонов 100 мкм. Медная кювета имела форму цилиндра диаметром 80 мм и высотой 10 мм. Ось цилиндра была параллельна оси пучка мюонов, а внешнее магнитное поле перпендикулярно оси цилиндра. Количество исследуемого вещества в направлении пучка составляло около $1.2\text{ г}/\text{см}^2$. Измерения проводились в интервале температур 26–300 К.

Время между остановкой мюонов в образце и появлением позитронов распада измерялось с помощью преобразователя “время-код”, имеющего диапазон прямого преобразования 10 мкс при ширине канала 5 нс. Скорость накопления полезных событий во временной гистограмме составляла около 200 с^{-1} , и в каждой гистограмме набиралось примерно $2 \cdot 10^6$ событий.

Экспериментальные данные аппроксимировались с помощью функции

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_\mu}} \times \left[1 + b \cdot \left(\frac{P_0}{3} \right) \cdot e^{-\lambda t} \cdot \cos(\omega t + \phi) \right] + B, \quad (1)$$

где $N(0)$ – нормирующий множитель, τ_μ – время жизни положительного мюона (2.197 мкс), P_0 , λ , ω и ϕ представляют начальное значение поляризации, скорость релаксации, частоту и фазу прецессии спина мюона, соответственно, B – фон, b – постоянная, зависящая от параметров установки, на которой проводятся измерения (b близко к единице).

Амплитуда прецессии спина мюона в исследуемых образцах сравнивалась с амплитудой прецессии в медном образце, для которого в поперечном магнитном поле 280 Гс коэффициент асимметрии пози-

тронов от распада мюонов составлял $a = b \cdot (P_0/3) = 0.302 \pm 0.002$.

3. Результаты и обсуждение. Значения параметров P_0 , λ , ω и ϕ , характеризующие поведение поляризации спина мюона в среде, находились приближением функции (1) к экспериментальным данным методом наименьших квадратов.

На рис.1 представлены температурные зависимости $P_0/P_0(\text{Cu})$ (отношения начальной поляриза-

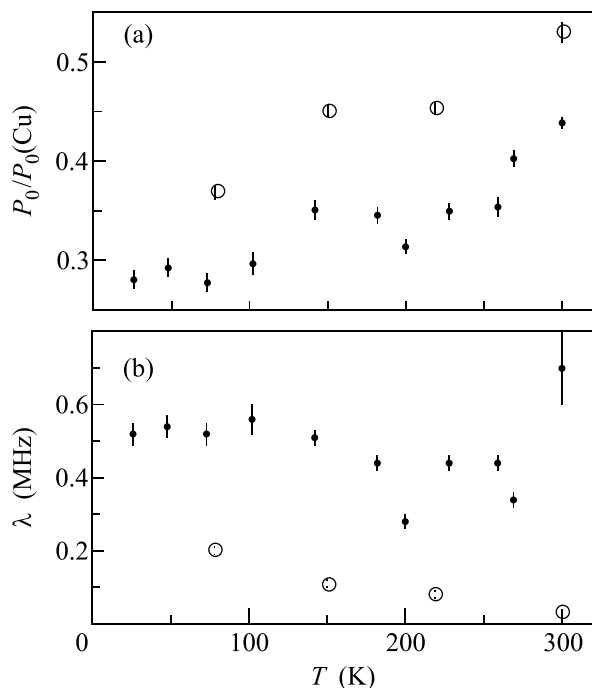


Рис.1. Зависимость доли асимметрии мюонной компоненты (а) и скорости релаксации (б) от температуры в образцах D_2O (светлые кружки) и $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$ (темные кружки) во внешнем магнитном поле 280 Гс

ции к поляризации в эталонном образце Cu) и λ для мюонной (диамагнитной) фракции в образце $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$, измеренные в магнитном поле 280 Гс. Для сравнения там же приведены аналогичные данные для образца D_2O . Настоящие данные по $P_0/P_0(\text{Cu})$ для тяжелой воды не противоречат результатам более подробных измерений [19], где наблюдался рост вклада мюонной фракции с увеличением температуры в интервале 100–150 К и при переходе лед–жидкость. Наши результаты по релаксации спина мюона для диамагнитной фракции в D_2O в пределах точности измерения совпадают с результатами [19], где исследовалась тщательно очищенная тяжелая вода.

Вклад мюонной фракции поляризации для образца $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$ (рис.1а, темные кружки) при-

мерно на 30% меньше, чем для D_2O (светлые кружки). Последнее обусловлено тем, что в образце $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$, мюоны, попавшие в магнитные наночастицы, оказываются в сильном внутреннем магнитном поле и прецессируют с более высокой частотой, чем мюоны, оказавшиеся вне наночастиц. Соответственно, в “сильном” магнитном поле наблюдаемая диамагнитная фракция поляризации относится к мюонам, остановившимся вне магнитной наночастицы. Доля мюонов, остановившихся в наночастицах, может составлять до $\sim 20\text{--}25\%$, поскольку средняя плотность Fe_3O_4 по направлению импульса пучка мюонов составляет $\sim 0.25 \text{ г/см}^2$ при общей толщине образца $\sim 1.2 \text{ г/см}^2$. Температурная зависимость величины мюонной фракции для образца $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$ (рис.1а, темные кружки) аналогична рассмотренной выше температурной зависимости асимметрии для D_2O . Наблюдается рост вклада мюонной фракции, характерный для D_2O в интервале 100–150 К и при переходе из твердого состояния в жидкое (3.82°C). Недалеко от точки фазового перехода вода–лед в работе [14] для этой же феррожидкости в отсутствие магнитного поля была обнаружена достаточно сложная температурная зависимость как для асимметрии, так и для скорости релаксации спина мюона.

В образце $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$ скорость релаксации спина мюона существенно выше, чем в D_2O , и наблюдаются некоторые особенности в области температур $\geq 200 \text{ К}$. Причины этих особенностей в температурной зависимости скорости релаксации пока нам неясны. Однако очевидно, что наблюдаемая релаксация спина мюона в диамагнитной фракции поляризации практически полностью обусловлена взаимодействием спина мюона с магнитными моментами наночастиц.

В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты наночастиц ориентированы в пространстве произвольно и подвержены флуктуациям. Приложение внешнего магнитного поля к образцу, как и в случае обычных парамагнетиков, приводит к незначительной поляризации магнитных моментов наночастиц. Вследствие этого, магнитное поле в среде отличается от внешнего, и соответственно должен иметь место парамагнитный (суперпарамагнитный) сдвиг частоты прецессии спина мюона.

На рис.2а представлены результаты измерения сдвига частоты прецессии спина мюона в D_2O и $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$ относительно частоты прецессии в Cu $\Delta\omega = \omega - \omega(\text{Cu})$ при разных температурах. Образцы охлаждались в магнитном поле. Как видно, в обоих образцах сдвиг частоты практически не за-

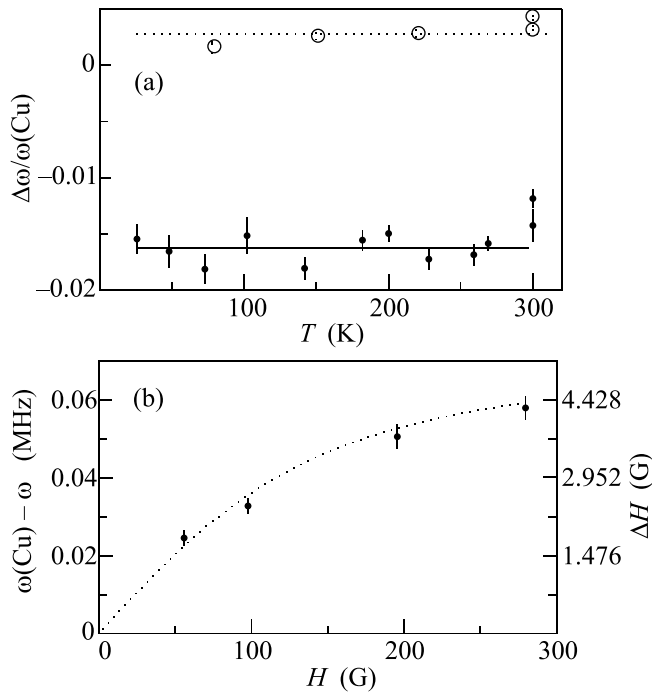


Рис.2. Зависимость сдвига частоты прецессии спина мюона от температуры (а) при $H = 280$ Гс и от величины внешнего магнитного поля при $T = 200$ К (б). Темные кружки – данные для $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$ и светлые кружки – данные для D_2O . Охлаждение образцов происходило в магнитном поле

висит от температуры. В образце $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$ сдвиг частоты – противоположного знака и приблизительно в 6 раз больше, чем в тяжелой воде. Этот эффект обусловлен тем, что тяжелая вода является диамагнетиком, а $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$ – парамагнетик (суперпарамагнетик).

Зависимость сдвига частоты прецессии спина мюона от величины внешнего магнитного поля в $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$ представлена на рис.2б. На рисунке левая шкала соответствует сдвигу частоты в единицах МГц, а правая – величине среднего магнитного поля в среде, созданного магнитными моментами наночастиц. Сдвиг частоты прецессии спина мюона $\Delta\omega$ пропорционален среднему магнитному полю ΔB , созданному магнитными моментами наночастиц, а оно пропорционально намагниченности образца M : $\Delta\omega = \gamma\Delta B \sim M$ (γ – гиромагнитное отношение для мюона, равное 13.5544 кГц/Гс). Экспериментально установлено, что при малых концентрациях (менее 6–7%) наночастиц, намагниченность образца, как у парамагнетиков, хорошо описывается функцией Ланжевена (см., например, [1]):

$$M = n \cdot m(\text{cth}\xi - 1/\xi), \quad (2)$$

где n – число наночастиц в единице объема, m – магнитный момент наночастицы, $\xi = \mu_0 \cdot mH/kT$, μ_0 – магнитная постоянная, H – напряженность магнитного поля, k – постоянная Больцмана, T – температура. В формуле H , m , k , T выражены в единицах А/м, Дж/Тл, Дж/К, градусах Кельвина, соответственно.

Настоящие экспериментальные данные по сдвигу частоты были аппроксимированы следующей функцией:

$$\omega(\text{Cu}) - \omega = \text{const} \cdot M = \text{const} \cdot (\text{cth}\xi - 1/\xi), \quad (3)$$

и было найдено, что $\xi = 2.13 \cdot 10^{-4} H$. Используя полученное значение ξ и соотношение $\xi = \mu_0 \cdot mH/kT = 2.13 \cdot 10^{-4} H$ ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$; $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $T = 200$ К), нетрудно найти среднюю величину магнитного момента наночастиц:

$$m = \left(\frac{\xi}{H}\right) \cdot \left(\frac{kT}{\mu_0}\right) = 4.68 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/Тл} = 5 \cdot 10^4 \mu_B. \quad (4)$$

Поскольку магнитный момент молекулы Fe_3O_4 равен $4.1\mu_B$ [20], из полученного значения m следует, что наночастица содержит $\sim 1.2 \cdot 10^4$ молекул Fe_3O_4 и, соответственно, диаметр наночастицы составляет 12 нм. Последнее находится в хорошем согласии со средним размером наночастицы 11.2 нм, определенным из аппроксимации кривых намагниченности функцией Ланжевена [21] для данного образца.

4. Заключение. В широком диапазоне температур и магнитных полей исследованы релаксация и сдвиг частоты прецессии спина положительного мюона в среде D_2O , где магнитные наночастицы Fe_3O_4 распределены случайным образом.

Экспериментально определена величина среднего магнитного поля, создаваемого магнитными моментами наночастиц, случайно распределенных в среде. Показано, что зависимость среднего поля от величины внешнего магнитного поля не противоречит закону Ланжевена. Оценены средний размер и магнитный момент наночастиц.

Исследования поддерживаются грантом Полномочного представителя Румынии в ОИЯИ.

1. Б. М. Берковски, В. Ф. Медведев, М. С. Краков, *Магнитные жидкости*, М.: Химия, 1989.
2. С. Такетоми, С. Тикадзуми, *Магнитные жидкости*, М.: Мир, 1993.
3. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Успехи химии* **74** (6), 539 (2005).
4. Ch. H. Vestal and Z. J. Zhang, *Int. J. of Nanotechnology* **1**, 240 (2004).

5. S. Odenbach, J. Phys: Cond. Matt. **16**, R1135 (2004).
6. C. G. Shull, E. O. Wollan, and W. C. Koehler, Phys. Rev. **84**, 912 (1951).
7. C. Boekema, R. L. Lichti, V. A. M. Brabers et al., Phys. Rev. B **31**, 1233 (1985).
8. C. Boekema, R. L. Lichti, K. C. B. Chan et al., Phys. Rev. B **33**, 210 (1986).
9. M. Bimbi, G. Allodi, R. De Renzi et al., Physica B **374-375**, 51 (2006).
10. A. Schenck, *Muon Spin Rotation Spectroscopy*, Adam Hilger, Ltd, Bristol, England, 1985.
11. V. Aksenov, M. Avdeev, M. Balasoiu et al., Appl. Phys. [Suppl] A **74**, S943 (2002).
12. V. L. Aksenov, M. V. Avdeev, M. Balasoiu et al., J. Magn. Magn. Mater. **258-259**, 452 (2003).
13. M. V. Avdeev, M. Balasoiu, V. L. Aksenov et al., J. Magn. Magn. Mater. **270**, 371 (2004).
14. М. Балашою, Д. Бика, Л. Векас и др., Сообщения ОИ-ЯИ Р14-2007-21, Дубна, 2007.
15. Г. Г. Мясешева, Ю. В. Обухов, В. С. Роганов, В. Г. Фирсов, ЖЭТФ **53**, вып. 2(8), 451 (1967).
16. P. W. Percival, H. Fischer, M. Camany et al., Chem. Phys. Lett. **39**, 333 (1976).
17. М. Балашою, Д. Бика, Л. Векас и др., Препринт ПИЯФ N 2475, Гатчина, 2007.
18. С. Г. Барсов, С. И. Воробьев, В. П. Коптев и др., ПТЭ **50**, N4, 36 (2007).
19. P. W. Percival, E. Roduner, and H. Fischer, Chem. Phys. **32**, 353 (1978).
20. *Физические величины: Справочник*. Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова – М.: Энергоатомиздат, 1991.
21. D. Bica, L. Vekas, M. V. Avdeev et al., J. Magn. Magn. Mater. **311**, 1721 (2007).