

P14-2008-89

М. Балашою^{1,3}, С. Г. Барсов², Д. Бика⁴, Л. Векас⁴,
С. И. Воробьев², К. И. Грицай¹, В. Н. Дугинов¹,
В. А. Жуков¹, Е. Н. Комаров², В. П. Коптев²,
С. А. Котов², Т. Н. Мамедов¹, К. Петреску⁵, Г. В. Щербаков²

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ Fe_3O_4 μSR -МЕТОДОМ

Направлено в журнал «Письма в ЖЭТФ»

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

²Петербургский институт ядерной физики, Гатчина, Россия

³Национальный институт физики и ядерной технологии им. Х. Хулубея,
Бухарест

⁴Центр фундаментальных и передовых технических исследований, Ти-
мишоара, Румыния

⁵Институт исследования и развития электротехники, Бухарест

Балашою М. и др.

P14-2008-89

Исследование свойств наноструктурированных магнитных систем на основе Fe_3O_4 μSR -методом

Методом μSR 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. Впервые экспериментально определена величина среднего магнитного поля в среде, возникающего из-за поляризации магнитных наночастиц во внешнем поле. Получены оценки размера наночастиц.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем им. В. П. Дзепелова ОИЯИ и в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2008

Balasoiu M. et al.

P14-2008-89

Study of the Properties of the Nanostructured Magnetic Systems on the Fe_3O_4 Basis by the μSR -Technique

The ferrofluid on the basis of the Fe_3O_4 nanoparticles dispersed in the heavy water D_2O has been investigated by the μSR -technique. The experiment was carried out at the temperatures 26–300 K. It was observed that muon (diamagnetic) fraction is created in the ferrofluid approximately in the same proportion as in D_2O ; however, the muon spin relaxation rate is considerably higher in the ferrofluid than in D_2O . The essential frequency shift of the muon spin precession in the ferrofluid was found. It is shown that this frequency shift of the muon spin precession is described by the Langevin function typical for the paramagnetic. The value of the mean field in the matter due to polarization of the magnetic nanoparticles is determined experimentally for the first time. The nanoparticles size was estimated.

The investigation has been performed at the Dzhelepov Laboratory of Nuclear Problems, JINR, and B. P. Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2008

Посвящается памяти одного из основоположников μ SR-метода Василия Александровича Жукова.

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, имеющих в частице. При невысоких концентрациях ($< 5\text{--}7\%$) наночастиц в среде 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 $T_C = 858\text{ K}$ и в результате изменения кристаллической структуры испытывает переход Вервея (переход металл–изолятор) при температуре $T_V \approx 123\text{ K}$. Монокристаллы магнетита изучались [7–9] также методом вращения спина поляризованного положительного мюона (μ SR-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].

В работе [14] для изучения магнитных свойств феррожидкости впервые 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 распада $\mu^+ \rightarrow e^+$.

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 ($\mu^+ e^-$). 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].

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты выполнялись на пучке продольно-поляризованных положительных мюонов синхротронного 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 $\sim 0,05$ Гс. Образцы размещались в криостате и охлаждались парами жидкого гелия. Температура образца стабилизировалась в пределах $\pm 0,1$ 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 додецилбензолсульфанатовой кислотой (2DBS). Объемная концентрация магнитных частиц составляет 4,7 %. Один миллилитр феррожидкости содержал 0,244 г магнетита, а на 1 г Fe_3O_4 приходилось 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 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 г/см². 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

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

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 позитронов от распада мюонов составлял $a = b(P_0/3) = 0,302 \pm 0,002$.

2. 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 поляризации 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. 1, *a*, темные кружки) примерно на 30 % меньше, чем для D_2O . 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 20–25 %, 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. 1, *a*, 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 ($3,82^\circ\text{C}$). Недалеко от точки фазового перехода вода–лед в работе [14] для этой же феррожидкости в от-

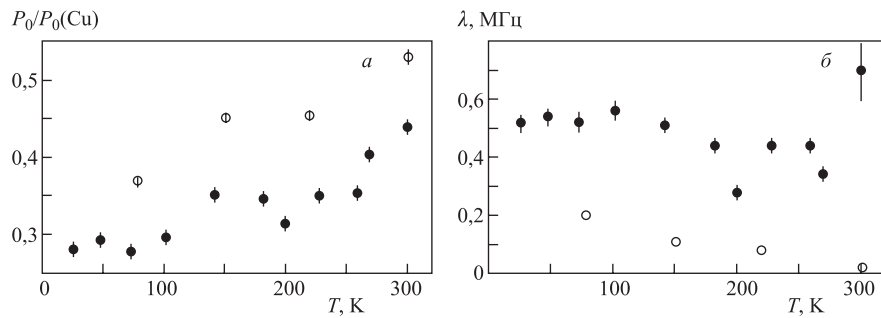


Рис. 1. Зависимость доли асимметрии мюонной компоненты (*a*) и скорости релаксации (*б*) от температуры в образцах D_2O (светлые кружки) и $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$ (темные кружки) во внешнем магнитном поле 280 Гс

существование 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 ≥ 200 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. 2, *а* 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 зависит 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 шесть 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. 2, *б*. 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]):

$$M = n m \left(\text{cth } \xi - \frac{1}{\xi} \right), \quad (2)$$

где n — число наночастиц в единице объема; m — магнитный момент наночастицы; $\xi = \mu_0 m H / (kT)$, μ_0 — магнитная постоянная, H — напряженность магнитного поля, k — постоянная Больцмана, T — температура. В

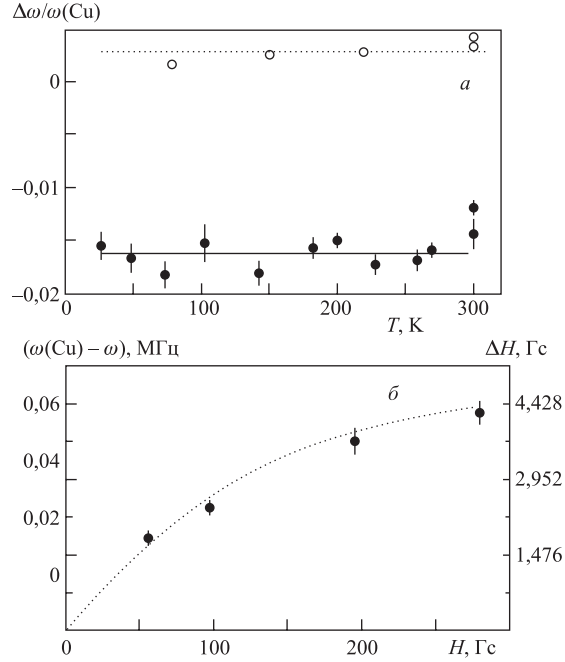


Рис. 2. Зависимость сдвига частоты прецессии спина мюона от температуры (а) при $H = 280$ Гс и от величины внешнего магнитного поля при $T = 200$ К (б). Темные кружки — данные для $\text{Fe}_3\text{O}_4/2\text{DBS}/\text{D}_2\text{O}$, светлые кружки — данные для D_2O . Охлаждение образцов происходило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

формуле H , m , k , T выражены в единицах А/м, Дж/Тл, Дж/К, кельвинах соответственно.

Настоящие экспериментальные данные по сдвигу частоты были аппроксимированы следующей функцией:

$$\omega(\text{Cu}) - \omega = \text{const } M = \text{const} \left(\text{cth } \xi - \frac{1}{\xi} \right), \quad (3)$$

и было найдено, что $\xi = 2,13 \cdot 10^{-4} H$. Используя полученное значение ξ и соотношение $\xi = \mu_0 m H / (kT) = 2,13 \cdot 10^{-4} H$ ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$; $k = 1,38 \times 10^{-23} = \text{Дж/К}$, $T = 200$ К), нетрудно найти среднюю величину магнитного момента наночастиц:

$$m = \left(\frac{\xi}{H} \right) \left(\frac{kT}{\mu_0} \right) = 4,68 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/Тл} = 5 \cdot 10^4 \mu_B. \quad (4)$$

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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Впервые 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 правительства Румынии в ОИЯИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берковски Б. М., Медведев В. Ф., Краков М. С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989.
2. Такетоми С., Такадзуми С. Магнитные жидкости. М.: Мир, 1993.
3. Губин С. П. и др. // Успехи химии. 2005. Т. 74(6). С. 539.
4. Vestal Ch. H., Zhang Z. J. // Int. J. of Nanotechnology. 2004. V. 1. P. 240.
5. Odenbach S. // J. Phys.: Cond. Matt. 2004. V. 16. P. R1135.
6. Shull C. G., Wollan E. O., Koehler W. C. // Phys. Rev. 1951. V. 84. P. 912.
7. Boekema C. et al. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 1233.
8. Boekema C. et al. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 210.
9. Bimbi M. et al. // Physica B. 2006. V. 374–375. P. 51.
10. Schenck A. Muon Spin Rotation Spectroscopy. Bristol: Adam Hilger, Ltd, 1985.
11. Aksenov V. et al. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. S943.

12. *Aksenov V. L. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 258–259. P. 452.
13. *Avdeev M. V. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 270. P. 371.
14. *Балашию М. и др.* Сообщ. ОИЯИ Р14-2007-21. Дубна, 2007.
15. *Мясищев Г. Г. и др.* // ЖЭТФ. 1967. Т. 53, вып. 2(8). С. 451.
16. *Percival P. W. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 39, No. 2. P. 333.
17. *Балашию М. и др.* Препринт ПИЯФ 2475. Гатчина, 2007.
18. *Барсов С. Г. и др.* // ПТЭ. 2007. Т. 50, № 4. С. 36–42.
19. *Percival P. W., Roduner E., Fischer H.* // Chem. Phys. 1978. V. 32. P. 353.
20. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
21. *Vica D. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 311. P. 1721.

Получено 11 июня 2008 г.

Редактор *Е. В. Сабеева*

Подписано в печать 04.09.2008.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,68. Уч.-изд. л. 0,8. Тираж 300 экз. Заказ № 56288.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/