

А. С. Вакула

Институт радиофизики и электроники им. А. Я. Усикова НАН Украины

12, ул. Ак. Проскуры, Харьков, 61085, Украина

E-mail: [warep12@mail.ru](mailto:warep12@mail.ru)

### ТЕМПЕРАТУРНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ $Fe_3O_4$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Магнитные нанопорошки активно применяются в различных областях науки и техники ввиду возможности варьирования их магнитных свойств в широких пределах. Магнитные свойства нанопорошков зависят от метода их синтеза. На сегодняшний день влияние различных методов синтеза на магнитные свойства нанопорошка изучено недостаточно хорошо. В данной работе исследованы магнитные свойства нанопорошков из  $Fe_3O_4$ , синтезированных разными химическими методами. Для изучения магнитных свойств использовался метод ферромагнитного резонанса в диапазоне температур  $T = 77...300$  К. Обнаружено увеличение резонансной частоты с увеличением диаметра гранул, который, в свою очередь, зависит от метода синтеза. Также обнаружено уменьшение резонансной частоты и ширины линии ферромагнитного резонанса с увеличением температуры в исследуемом диапазоне температур. Результаты работы могут использоваться для выбора оптимального метода синтеза в изготовлении нанопорошков  $Fe_3O_4$  с заданными магнитными свойствами. Ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 11 назв.

**Ключевые слова:** магнитный нанопорошок, ферромагнитный резонанс, низкие температуры.

Магнитные нанопорошковые структуры находят широкое применение в различных областях науки и техники [1]. Они используются для локальной доставки медпрепаратов к клеткам живого организма, в создании поглощающих покрытий СВЧ-диапазона, в устройствах магнитной записи. Исследование магнитных свойств нанопорошков представляет собой актуальную и важную задачу современной физики твердого тела.

Магнитные нанопорошки можно синтезировать различными методами из различных материалов [2, 3]. Рассматривая нанопорошки одинакового состава, можно обнаружить, что методы синтеза влияют на их магнитные свойства. Такое влияние на сегодняшний день исследовано недостаточно хорошо. Поэтому целью данной работы было исследование магнитных свойств нанопорошков одинакового состава в зависимости от различных методов синтеза. В качестве объекта исследования выбран нанопорошок  $Fe_3O_4$ ; методы его синтеза приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Методы синтеза нанопорошка  $Fe_3O_4$

Образец	Метод синтеза
№ 1 ( <i>DEG</i> )	Осаждение из диэтиленгликоля при температуре 200 °С
№ 2 ( <i>Triton</i> )	Осаждение в микроэмульсиях с использованием поверхностно-активного вещества (ПАВ) <i>Triton</i> ×100
№ 3 ( <i>Cryo</i> )	Криохимический синтез
№ 4 ( <i>Argon</i> )	Осаждение из диэтиленгликоля с последующей термообработкой в аргоне при 500 °С

Для исследований магнитных свойств нанопорошков в диапазоне температур

$T = 77...300$  К использован метод ферромагнитного резонанса (ФМР). Измерения были проведены с использованием спектрометра (рис. 1, а) на базе векторного анализатора цепей (*Vector Network Analyzer – VNA*) N5230A по аналогии с [4].

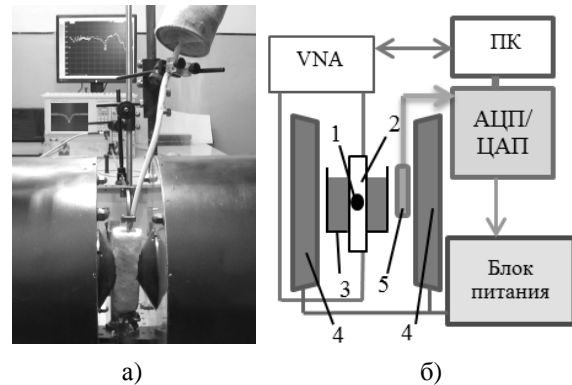


Рис. 1. Экспериментальная установка (а) и блок-схема эксперимента (б)

Образец с хаотичным расположением гранул нанопорошка помещался в контейнер 1, который размещался в СВЧ-волноводе 2 с поперечным сечением 7,2×3,4 мм. Этот волновод соединялся с емкостью с жидким азотом 3 (рис. 1, б). Контейнер в волноводе находился между полюсами электромагнита 4 вместе с датчиком Холла 5. К концам СВЧ-волновода через коаксиально-волновой переход и соединительные коаксиальные кабели был подключен VNA. Во время эксперимента пошагово увеличивалось постоянное магнитное поле  $H_0$ . При каждом значении магнитного поля  $H_0$  производилось непрерывное сканирование коэффициента прохождения электромагнитной волны через исследуемый образец в диапазоне частот 22...40 ГГц.

Минимум на частотной развертке коэффициента прохождения (пик поглощения) соответствовал резонансному значению магнитного поля  $H_{res}$ .

Сдвиг пика поглощения в область больших частот с увеличением  $H_0$  (рис. 2, а) связан с выполнением известного условия ФМР [5, 6]. Исходным уравнением, описывающим движение намагниченности, является известное уравнение Ландау-Лифшица-Гильберта [6]:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -|\gamma|(\vec{M} \times \vec{H}_{eff}) + \frac{\alpha}{M} \left( \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right), \quad (1)$$

где  $\vec{M}$  – намагниченность;  $\alpha$  – параметр диссипации;  $\vec{H}_{eff}$  – сумма внешнего магнитного поля  $H_0$  и поля магнитной анизотропии  $H_a$ . Поле анизотропии  $H_a$  для нанопорошков в обобщенном виде представлено в [7, 8]. В нашем случае поле кристаллографической анизотропии  $H_K$  в поле  $H_a$  не учитывается [8]. Это связано с тем, что это поле на два порядка меньше поля поверхностной анизотропии  $H_S = 2K_S/(Md)$  [7, 8] (где  $K_S$  – константа поверхностной анизотропии), которое также входит в  $H_a$ . Кроме того, в конгломерате из слипшихся гранул порошка оси кристаллографической анизотропии каждой гранулы в пространстве расположены хаотично, и в целом для образца это поле можно считать равным нулю. Близкое соседство гранул требует также учета поля дипольного взаимодействия  $H_{dip}$  между ними в виде дополнительного слагаемого в суммарном поле магнитной анизотропии  $H_a$ . Поле  $H_{dip}$  можно определить как  $H_{dip} = PM$ , где  $P$  – коэффициент заполнения магнетиком единицы объема. Необходимо принять во внимание, что с понижением температуры магнитного материала начинает увеличиваться вклад поля внешних напряжений  $H_\sigma$ . Поскольку гранулы нанопорошка в пространстве ориентированы хаотично, то  $H_\sigma$  будет усредненным значением по всем направлениям кристаллической решетки материала. Поэтому в конечном итоге выражение для поля анизотропии имеет следующий вид:

$$H_a = H_S + H_{dip} + H_\sigma. \quad (2)$$

Необходимо помнить, что намагниченность в выражении (2) входит в виде  $M = M(T)$ . Экспериментально зависимость  $M(T)$  в исследуемом диапазоне получена в Центре коллективного пользования в ФТИНТ НАН Украины [9].

На рис. 2, а представлена линия поглощения ФМР для образца № 2 (*Triton*). Аналогичные зависимости демонстрируют образцы № 1, 3, 4. Отметим, однако, что у всех образцов при равных величинах поля  $H_{res}$  и при  $T = 300$  К значения  $f_{res}$  отличались (рис. 2, б).

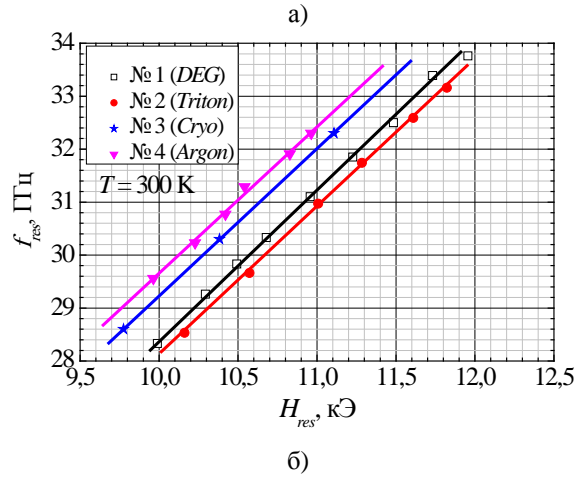
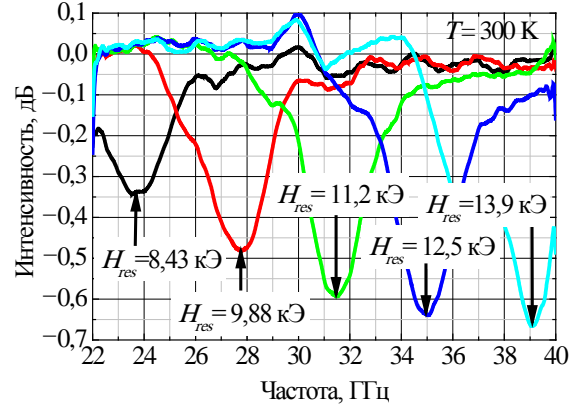


Рис. 2. Зависимость коэффициента прохождения от функции  $f_{res}(H_{res})$  для образца № 2 (*Triton*) (а); зависимости  $f_{res}(H_{res})$  исследуемых образцов  $Fe_3O_4$  при  $T = 300$  К (б)

Из эксперимента были найдены величины полей анизотропии  $H_a$  (где  $H_{eff} = H_a + H_0$ ) образцов и их намагниченностей  $M$ . Стоит отметить, что магнитные свойства нанопорошка зависят от диаметра его гранул [2]. В свою очередь, диаметр гранул зависит от метода синтеза [2, 5]. Поэтому вместе с величинами  $H_a$  и  $M$  в табл. 2 указан средний диаметр гранул  $d$ .

Таблица 2  
Средний диаметр гранул  $d$ ,  $H_a$  и  $M$  исследуемых образцов ( $T = 300$  К)

	№ 1 ( <i>DEG</i> )	№ 2 ( <i>Triton</i> )	№ 3 ( <i>Cryo</i> )	№ 4 ( <i>Argon</i> )
$d$ , нм	6,9	11,2	11,0	25,0
$H_a$ , Э	156	48	449	587
$M$ , Гс	231	289	344	457

Из табл. 2 и рис. 2, б видно, что с увеличением диаметра гранул нанопорошка величина  $f_{res}$  при фиксированном  $H_0$  увеличивается. Это свидетельствует об увеличении поля  $H_a$  и намагниченности  $M$ . Отметим, что несмотря на практически одинаковый размер гранул порошков № 2 (*Triton*) и № 3 (*Cryo*), величина резонансного поля (а значит, и  $H_a$ ) у них существенно отличается. Это свя-

зано с особенностями метода синтеза нанопорошка №2. Наиболее вероятно, что вещество *Triton* ×100 в данном образце как бы обволакивает гранулы, создавая вокруг них оболочку, которая препятствует образованию конгломерата [10]. Поэтому величина поля  $H_{dip}$  в образце №2 пренебрежимо мала.

Подставляя экспериментальные данные в выражение (2), найдем величину  $K_S$ , которая при  $T = 300$  К для всех образцов составила  $K_S = -6,94 \cdot 10^{-5}$  эрг/см<sup>2</sup>.

При исследовании температурной зависимости магнитных свойств нанопорошка внешнее магнитное поле устанавливалось равным  $H_0 = 10,5$  кЭ, чтобы  $f_{res}$  находилась в исследуемом диапазоне частот 22...40 ГГц. После испарения жидкого азота из емкости температура образца повышалась до комнатной. В это время с шагом 5 К производилось измерение резонансной частоты  $f_{res}$  пика поглощения и его ширины  $df/\gamma = dH$ , где  $df$  – ширина пика поглощения,  $\gamma$  – гиромагнитное соотношение, равное  $2,8 \cdot 10^6$  Гц/Э. По результатам данного эксперимента построены графики зависимости резонансной частоты  $f_{res}$  (рис. 3, а) и ширины пика поглощения  $dH$  (рис. 3, б) от температуры.

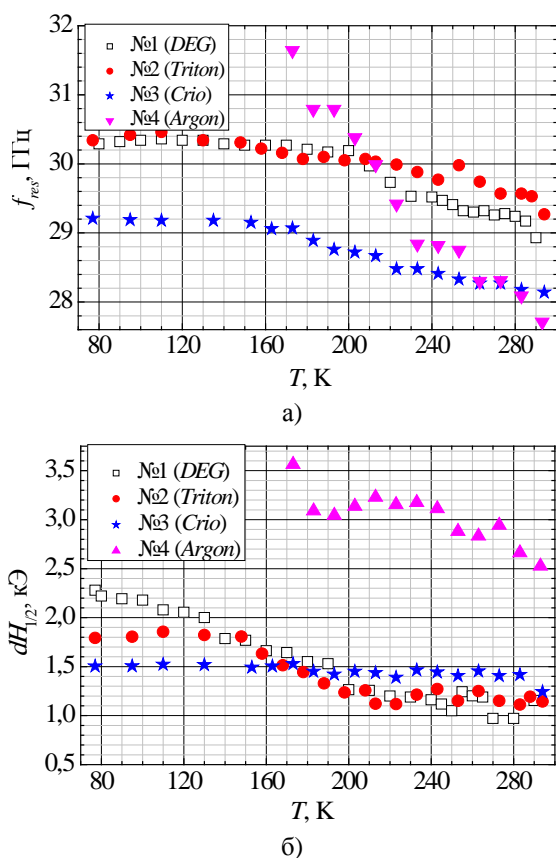


Рис. 3. Зависимости резонансной частоты  $f_{res}$  (а) и ширины резонансной линии  $dH$  (б) от температуры для образцов из  $Fe_3O_4$

На рис. 3 заметно различие в температурном изменении поля  $H_{res}$  и  $dH$  для исследуемых образцов. Это различие обусловлено основным фактором – методом синтеза, а именно диаметром гранул, разбросом его значений [2], величиной намагниченности и полем внешних напряжений. Например, в образце №4 (*Argon*) из-за большого разброса диаметра гранул ширина линии  $dH$  и резонансная частота  $f_{res}$  оказываются значительно большими по сравнению с другими образцами (рис. 3, б). Отметим, что в образце №3 ширина линии ФМР во всем измеряемом температурном диапазоне не изменяется. Этот результат можно объяснить конкуренцией между дипольным взаимодействием и полем внешних напряжений, которые зависят от температуры [11].

Таким образом, для всех образцов в температурном диапазоне 77...300 К суммарное поле анизотропии  $H_a$  имеет сложную температурную зависимость. Это связано как с намагниченностью  $M$ , которая является функцией температуры, так и с полем внешних напряжений  $H_\sigma$ , вклад которого в  $H_a$  является значительным при температурах ниже 220 К.

**Выводы.** Таким образом, в данной работе приведены результаты исследования магнитных свойств нанопорошковых структур  $Fe_3O_4$ , синтезированных разными методами. Найдено, что суммарное поле магнитной анизотропии  $H_a$  каждого из образцов различно. Установлено, что увеличение размера гранул  $d$  приводит к увеличению суммарного поля магнитной анизотропии  $H_a$ .

Проанализирован различный характер температурного изменения  $H_a$  для исследуемых образцов. Определено, что ферромагнитный резонанс в образце №3 (*Cryo*), синтезированном криохимическим методом, не зависит от температуры в отличие от остальных образцов. Это обусловлено, по всей видимости, тем, что в данном образце имеется конкуренция между полем дипольного взаимодействия и полем внешних напряжений, в которые входит намагниченность как функция от температуры.

Автор работы выражает благодарность д-ру хим. наук А. Г. Белоусу за предоставленные образцы для исследований, а также д-ру физ.-мат. наук С. И. Тарапову и д-ру физ.-мат. наук Н. Н. Белецкому за помощь в оформлении данной работы.

#### Библиографический список

1. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагула. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
2. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – 74, № 6. – С. 539–574.

3. Мсхаков О. Л. Магнитные порошки и магнитные суспензии. Конспект лекций / О. Л. Мсхаков, Р. И. Крикуненко. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2002. – 28 с.
4. A Planar Photonic Crystal-Based Resonance Cell for Ferromagnetic Resonance Spectrometer / A. A. Girich, M. A. Miliatiev, S. B. Nedukh et al. // Telecommunications and radio engineering. – 2005. – 73, N 8. – С. 549–555.
5. Вонсовский С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
6. Гуревич А. Г. Магнитные колебания и волны / А. Г. Гуревич. – М.: Физматлит, 1994. – 464 с.
7. Temperature dependent anisotropy and elastic effects in ferromagnetic nanowire arrays / C. Tannous, A. Ghaddar, J. Gieraltowski // [arXiv.org](https://arxiv.org/abs/cond-mat/1104.5348v2) > cond-mat > arXiv:1104.5348v2. – 2013.
8. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects / F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron et al. // JMMM. – 1998. – 186, Iss. 1–2. – P. 175–187.
9. Magnetic resonance properties of manganite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0,15; 0,225; 0,3; 0,45; 0,6$ ) / T. V. Kalmykova, S. V. Nedukh, S. Yu. Polevoy et al. // Physics of low temperatures. – 2015. – 41, N 4. – P. 355–362.
10. Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков оксидных ферромагнетиков, полученных методом механохимического синтеза из солевых систем / Е. П. Найден, В. А. Журавлев, В. И. Итин и др. // Физика твердого тела. – 2008. – 50, № 5. – С. 857–863.
11. Найден Е. П. Магнитные свойства наноразмерных порошков гексаферритов / Е. П. Найден, В. А. Журавлев, М. В. Политов // Вестник Томского гос. ун-та. – 2003. – 278. – С. 70–72.

Рукопись поступила 20.07.2015.

A. S. Vakula

#### TEMPERATURE DEPENDENT MICROWAVE PROPERTIES OF $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY VARIOUS TECHNIQUES

Magnetic nanoparticles are used extensively in various areas of science and technology due to ability to vary their parameters over a wide range. Magnetic properties of the nanoparticles depend strongly on technique of synthesis. The impact of various

techniques of synthesis on the magnetic properties of the nanoparticle is not studied well now. Therefore, in this paper the microwave magnetic properties of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles prepared by various techniques of chemical synthesis are under research. The magnetic properties are studied by the ferromagnetic resonance technique at  $T = 77 \dots 300$  K. It is shown that the resonant frequency increases when the diameter of nanoparticle rises. The diameter depends in turn on the technique of synthesis. Also it is shown that when the temperature increases the resonant frequency and linewidth are decreased. The results of investigation can be used to select an optimal technique of synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with specified magnetic properties.

**Key words:** magnetic nanoparticles, ferromagnetic resonance, low temperatures.

A. С. Вакула

#### ТЕМПЕРАТУРНА ЗМІНА У МІКРОХВИЛЬОВОМУ ДІАПАЗОНІ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОПОРОШКІВ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ЩО СИНТЕЗОВАНІ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

Магнітні нанопорошки активно застосовуються в різних галузях науки, техніки і медицини, зважаючи на можливість варіювання їх магнітних властивостей в широких межах. Магнітні властивості нанопорошків залежать від методу їхнього синтезу. На сьогоднішній день вплив різних методів синтезу на магнітні властивості нанопорошку вивчено недостатньо добре. У цій роботі досліджено магнітні властивості нанопорошків з  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , які синтезовані різними хімічними методами. Для вивчення магнітних властивостей використовувався метод феромагнітного резонансу в діапазоні температур  $T = 77 \dots 300$  К. Виявлено збільшення резонансної частоти зі збільшенням діаметра гранул, який, у свою чергу, залежить від методу синтезу. Також виявлено зменшення резонансної частоти і ширини лінії феромагнітного резонансу зі збільшенням температури. Результати роботи можуть використовуватися для вибору оптимального методу синтезу у виготовленні нанопорошків  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  із заданими магнітними властивостями.

**Ключові слова:** магнітний нанопорошок, феромагнітний резонанс, низькі температури.