

05

Магнитная анизотропия в пленках ориентированных углеродных нанотрубок, заполненных наночастицами Fe

© С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, Е.А. Денисова, А.Д. Балаев,
В.Г. Мягков, Н.В. Булина, А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб

Институт физики СО РАН, Красноярск

E-mail: komogor@iph.krasn.ru

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

Поступило в Редакцию 14 декабря 2004 г.

Исследованы пленки ориентированных перпендикулярно плоскости подложки углеродных нанотрубок, заполненных наночастицами Fe. Показано, что морфологические особенности этих пленок приводят к появлению оси легкого намагничивания, перпендикулярной плоскости пленок. Предложен и успешно опробован способ усиления этого эффекта в данных пленках.

Углеродные нанотрубки получили широкое признание благодаря уникальной комбинации электронных и механических свойств, сделавших их многообещающими кандидатами для использования в разработках как широкого круга новых приборов, таких как эмиссионные лампы, нанотранзисторы, источники спин-поляризованных электронов, плоские дисплеи и т. д., так и систем хранения водорода [1].

Одна из привлекательных возможностей этих материалов непосредственно связана с их морфологией и экстремально высоким аспектным отношением — это использование их как наноконтейнеров для второй фазы, в частности магнитоупорядоченной [2]. Размещение магнитных фаз в углеродных нанотрубках может привести к новым результатам благодаря большой анизотропии формы, влияющей на капсулируемый материал. Например, здесь может быть достигнута лучшая стабилизация магнитного порядка (противостоящего тепловым флуктуациям) по сравнению с аналогичными системами магнитных равноосных наночастиц. Интерес к данным материалам обусловлен и фундаментальным аспектом, связанным с физикой магнитного упорядочения в наноструктурах, близких к одномерным [3].

С практической точки зрения углеродные нанотрубки, заполненные ферромагнитной фазой, представляют интерес как материалы с величиной коэрцитивной силы, большей, чем теоретически предсказываемые величины H_c на основе знаний о магнитокристаллографической анизотропии ($H_c = 2K/M$) объемных ферромагнитных материалов. Последнее связано с их нанометровыми поперечными размерами и значительным влиянием на процессы намагничивания высокоанизотропных поверхностей раздела. Считается, что умение контролировать магнитную анизотропию и коэрцитивную силу таких заполненных магнетиком нанотрубок в дальнейшем может привести к их использованию в качестве материала для сверхплотной магнитной записи, зондов для магнитного силового микроскопа и даже к созданию новых записывающих магнитных головок [4].

В данной работе мы приводим результаты исследования магнитной анизотропии пленки ориентированных углеродных нанотрубок, заполненных наночастицами железа.

Пленки ориентированных углеродных нанотрубок, исследуемые в этой работе, были получены методом термолиза смеси паров фуллерена C_{60} , используемого в качестве источника углерода, и ферроцена, используемого в качестве источника углерода и катализатора. Смесь фуллерена C_{60} и ферроцена, взятая в пропорции (1:1), помещалась в алундовую лодочку, которая с помощью подвижного манипулятора вводилась в горячую зону установки. Длительность синтеза составляла 1 h. После охлаждения установки с внутренней поверхности кварцевой трубы отслаивалась черная плотная пленка [5].

Толщина отслоенной пленки составляла 10–15 μm . Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала, что синтезированная пленка представляет собой агломерат вертикально ориентированных нанотрубок диаметром 10–20 nm и длиной, равной толщине пленки или меньше (рис. 1, *a*). На СЭМ изображении скола пленки видно, что трубки ориентированы преимущественно перпендикулярно плоскости подложки. На рис. 1, *b* приведено изображение нанотрубок, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Видно, что внутренние полости нанотрубок частично заполнены железом (темные области на фотографиях нанотрубок соответствуют частицам Fe, полупрозрачные — графитовым стенкам). Из кривых намагничивания мы определили величину намагниченности насыщения и оценили весовую

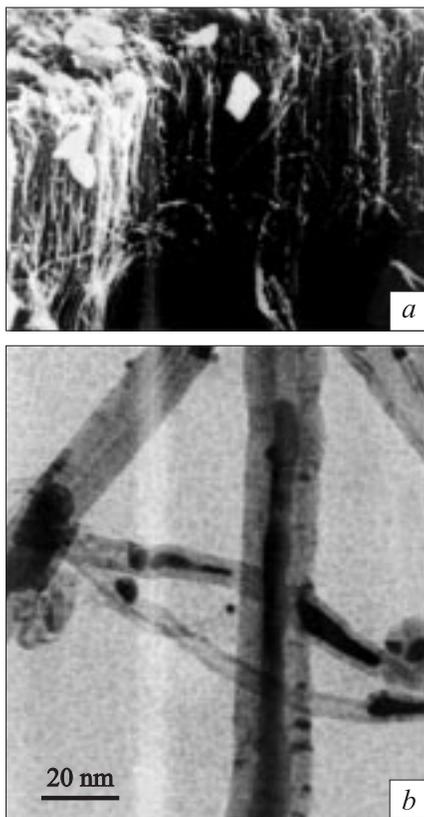


Рис. 1. *a* — СЭМ изображение скола пленки ориентированных углеродных нанотрубок; *b* — ПЭМ изображение нанотрубок, заполненных частицами Fe.

долю атомов железа в этих нанокompозитах, которая, как оказалось, составляет $\sim 15 \div 25\%$.

Макроскопическая магнитная анизотропия полученных пленок изучалась методом крутильного аннзометра. На рис. 2 приведен результат измерения зависимости крутящего момента от угла между перпендикуляром к поверхности пленки и направлением внешнего поля. Видно, что данный образец обладает выраженной одноосной анизотропией, легкая

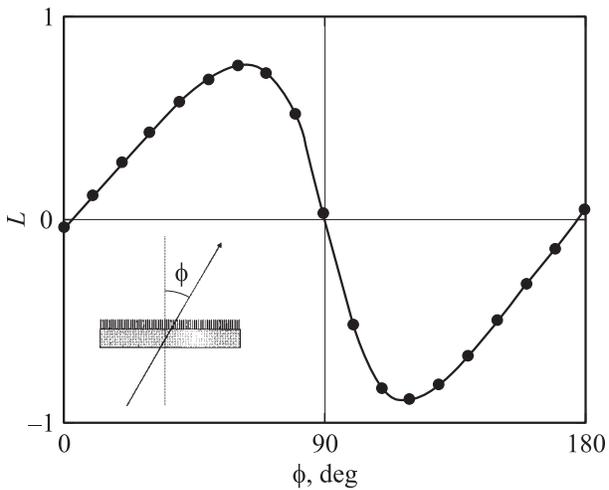


Рис. 2. Типичная зависимость крутящего момента от угла между перпендикуляром к поверхности пленки и направлением внешнего поля.

ось которой ориентирована перпендикулярно плоскости пленки, т.е. параллельно направлению преимущественной ориентации нанотрубок. Очевидными причинами данной анизотропии являются анизотропия формы наночастиц Fe, а также текстура в системе содержащих их нанотрубок.

Измерения кривых намагничивания на вибрационном магнитометре также позволяют исследовать анизотропию в магнитной системе. Однако кривые $M(H)$ показывают слабо выраженную анизотропию (с ориентированной перпендикулярно плоскости пленки осью легкого намагничивания) в исследуемых нанокompозитах (рис. 3, а). Как оказалось, причиной данного результата выступила неидеальность текстуры в системе магнитных нитей, а также их механическая нежесткость. Для усиления текстуры и придания жесткости конгломерату нанотрубок мы зафиксировали ориентацию нанотрубок, заполненных железом, помещая пленку в магнитном поле, ориентированное перпендикулярно ее плоскости, и заливая образец парафином. В результате были получены образцы с неидеальной, но хорошо выраженной магнитной

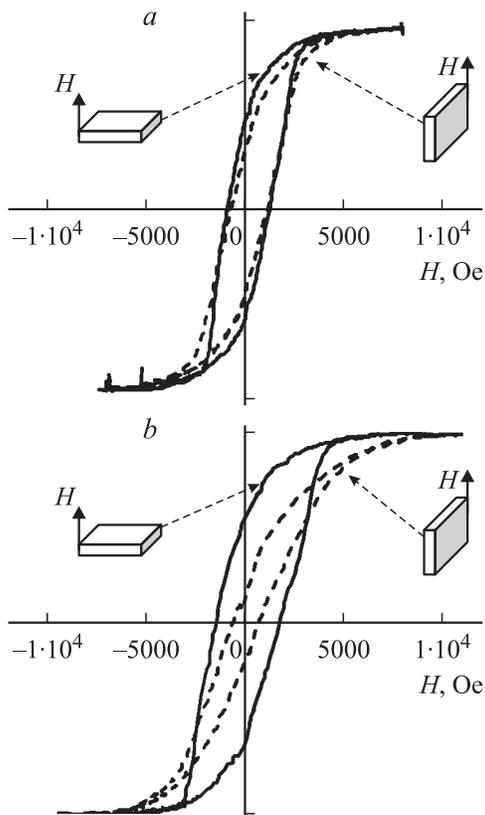


Рис. 3. Кривые намагничивания пленки ориентированных углеродных нанотрубок: *a* — исходная пленка; *b* — пленка, зафиксированная в поле 3000 Oe.

анизотропией, с ориентированной перпендикулярно плоскости пленки осью легкого намагничивания (рис. 3, *b*).

Величины энергии магнитной анизотропии, оцененные из экспериментальных кривых намагничивания по формуле

$$K_{\perp} = \int (M_{\perp}(H) - M_{\parallel}(H)) dH,$$

приведены в таблице.

	Исходная пленка	Пленка, зафиксированная в поле	
		500 Oe	3000 Oe
$K_{\perp}, 10^6 \text{ erg/cm}^3$	0.9	1.6	2.8

Максимально возможная величина энергии магнитной анизотропии для наших нанокомпозитов для случая цилиндрической магнитной нити может быть оценена как $\pi M_S^2 = 8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Последнее означает, что при фиксации нанонитей пленки в более сильных полях можно повысить величину энергии магнитной анизотропии еще в 3 раза от достигнутой в наших образцах максимальной величины. Для нанокомпозитной пленки с зафиксированной в поле 3000 Oe ориентацией нанотрубок была также определена величина энергии магнитной анизотропии из кривых $M_{\perp}(H)$ и $M_{\parallel}(H)$, измеренных при температуре 4.2 К. Оказалось, что величина K_{\perp} здесь также составила $2.8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Обнаруженное согласие величин K_{\perp} при комнатной температуре и $T = 4.2 \text{ К}$ еще раз свидетельствует о едином механизме анизотропии (анизотропия формы) и обусловлено незначительным изменением величины намагниченности насыщения исследуемых наночастиц Fe в диапазоне температур $4.2 \div 300 \text{ К}$ [3].

Для выделения вклада магнитной кристаллографической анизотропии в наблюдаемую макроскопическую анизотропию были измерены спектры рентгеновской дифракции без магнитного поля и в присутствии его. Сопоставление полученных спектров не выявило существенных различий и показало отсутствие кристаллографической текстуры. Последнее означает, что кристаллографическая ориентация металлических наночастиц внутри углеродных нанотрубок практически хаотична и в среднем не зависит от ориентации нанотрубки. Следовательно, вклад кристаллографической магнитной анизотропии в нашем случае будет мал в сравнении с вкладом магнитной анизотропии формы частиц Fe внутри углеродных нанотрубок.

Коэрцитивная сила исследуемых частиц достигает 2000 Oe при температуре 4.2 К и лишь незначительно снижается (1800 Oe) при увеличении температуры до 300 К. Последнее указывает на то, что, несмотря на малые поперечные размеры нанотрубок, температура блокировки (температура перехода ферромагнетик — суперпарамагнетик)

заклученных в них частиц Fe значительно превышает комнатную температуру. Простейшую оценку температуры блокировки дает формула $T_B \sim V \cdot K/k_B$, где $V \sim d^2l$ — средний объем наночастиц (d — средний диаметр нитевидных частиц, l — средняя длина), K — энергия локальной магнитной анизотропии. В нашем случае увеличение T_B обусловлено значительной величиной V , достигаемой за счет большого аспектного отношения наночастиц Fe ($l \gg d$).

Работа поддержана грантами ККФН (грант № 12F0011С); РФФИ (грант № 04–02–16230); Фондом правительственной поддержки (грант № МК–1684.2004.2).

Список литературы

- [1] Liu C., Fan Y.Y., Liu M. et al. // Science. 1999. V. 286. P. 1127–1129.
- [2] Bachtold A., Strunk C., Salvetat J.P. et al. // Nature. 1999. V. 397. P. 673–675.
- [3] Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Балаев А.Д. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. В. 4. С. 271–275.
- [4] Prados C., Crespo P., Gonzalez J.M. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 113405.
- [5] Kudashov A.G., Pruss A.A., Abrosimov O.G. et al. Diamond films and films of related materials. Kharkov scientific assembly, April 22–27, 2002. P. 83–87.