

Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe_3C , капсулированных в углеродных нанотрубках

© С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, А.Д. Балаев, А.Г. Кудашов*, А.В. Окотруб*, С.И. Смирнов**

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

** Красноярский государственный педагогический университет,
660049 Красноярск, Россия

E-mail: komogor@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 25 июля 2006 г.)

Экспериментально исследованы низкотемпературные зависимости магнитных характеристик ферромагнитных наночастиц Fe_3C , размещенных внутри углеродных нанотрубок: коэрцитивной силы H_c , остаточной намагниченности M_r , поля локальной магнитной анизотропии H_a и насыщения M_s , определяемых по необратимой и обратимой частям кривых намагничивания. Характер температурных зависимостей коэрцитивной силы $H_c(T)$ и остаточной намагниченности $M_r(T)$ указывает на однодоменность исследуемых частиц и позволяет оценить их температуру блокировки $T_B = 420\text{--}450\text{ К}$. Обнаружено, что температурный ход намагниченности насыщения M_s , а также поля локальной магнитной анизотропии H_a описывается степенной функцией $\sim T^{5/2}$.

Работа выполнена при поддержке гранта целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (2006–2008 гг.) РНП.2.1.1.7376, гранта РФФИ № 06-03-32802-а.

PACS: 75.75.+a, 61.46.Df, 65.80.+n, 75.30.-m, 75.60.Nt

Свойства наночастиц значительно отличаются от аналогичных свойств частиц с размерами от долей микрона и выше. Перечислим возможные причины, обуславливающие это отличие [1–5].

1) Наночастицы являются своеобразным мостом между объемными системами и атомами, поэтому их свойства при увеличении числа атомов в наночастице изменяются от свойств, характерных для уединенного атома, до свойств объемного тела (квантово-химическое описание).

2) В наночастицах доля поверхностных атомов сопоставима с долей объемных, поэтому вклад поверхности приводит к появлению новых свойств и даже новых необычных структурных состояний.

3) Размер наночастиц становится сопоставимым с характерными масштабами изменения физических свойств материала (размерный эффект).

4) Малые размеры частиц приводят к невозможности коллективных возбуждений с длинами волн, превышающими размеры частиц, что существенно меняет их термодинамические свойства (finite size effect) [5].

Отметим, что полного теоретического описания свойств таких частиц, их ансамблей, а также состоящих из них материалов еще нет, в настоящее время идет накопление экспериментального материала.

Исходя из магнитных свойств ансамбля малых частиц, выделяют два класса магнитных наночастиц: суперпарамагнитные (обычно с размерами от 1–10 nm) и ферромагнитные (10–50 nm). Магнитные свойства систем суперпарамагнитных частиц объясняются на основе теории суперпарамагнитной релаксации, основанной на предположении, что внутри каждой частицы имеет

место ферромагнитный порядок. Очевидно, что экспериментальное исследование термодинамических свойств наночастиц вблизи основного состояния более полно может быть проведено на ферромагнитных наночастицах.

Экспериментальное изучение магнитных наночастиц Fe, Co, Ni, а также сплавов на их основе осложнено тем обстоятельством, что при обычных атмосферных условиях наночастицы покрыты окисной пленкой, сопоставимой по толщине с размером самой частицы. Во избежание образования слоя окисла наночастицы приготавливают в специальных матрицах либо капсулируют их в оболочку из материала, предотвращающего окисление [3,4,6]. Однако это непростая технологическая задача. Для наночастиц ввиду их исключительной химической активности практически не существует инертной среды [4]. Примерами наилучшего решения данной задачи являются частицы Fe, Co, Ni либо сплавы на их основе, используемые как катализаторы роста углеродных нанотрубок и, как следствие, размещенные внутри последних. Благодаря химически замкнутым и чрезвычайно прочным связям углерода, образующего стенки нанотрубок, углеродная нанотрубка служит наиболее инертной „капсулой“ для наночастиц Fe, Co, Ni, а также для сплавов на их основе [4,6–9].

Целью настоящей работы является изучение низкотемпературных зависимостей магнитных свойств ферромагнитных наночастиц Fe_3C , размещенных внутри углеродных нанотрубок, определяемых по необратимой (коэрцитивная сила H_c , остаточная намагниченность M_r) и обратимой (поля локальной магнитной анизотропии H_a , намагниченность насыщения M_s) частям кривых намагничивания.

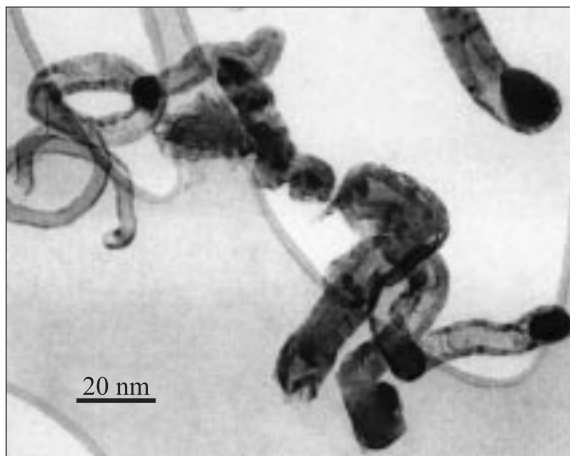


Рис. 1. ПЭМ-изображение углеродных нанотрубок, заполненных наночастицами железа.

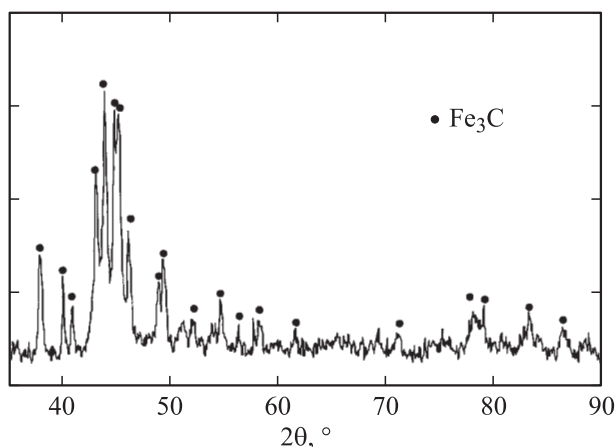


Рис. 2. Рентгенограмма наночастиц Fe-C в углеродных нанотрубках.

1. Эксперимент

В настоящей работе исследуются наночастицы Fe-C, расположенные внутри углеродных нанотрубок, синтезированные методом термического разложения соли малеиновой кислоты $C_6H_4(COO)_2Fe$ [9].

Синтезированные образцы исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (JEOL 100 C), дифрактометра (DRON-SEIFERT-RM4). Статические магнитные измерения проводились на автоматизированном вибрационном магнитометре в интервалах полей до 8 кОе и температур от 77 до 300 К. Вставка с пустой капсулой, предназначенной для содержания порошка, измерялась отдельно, ее вклад в общий сигнал ($\sim 1\%$) вычитался. Кривые намагничивания были измерены для температур 77, 90, 100 К и далее с шагом 10 К до 320 К.

На рис. 1 приведены изображения нанотрубок, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Видно, что внутренние полости нано-

трубок частично заполнены железом (темные области на снимках соответствуют частицам Fe, полупрозрачные — графитовым стенкам). Измеренные величины намагниченности насыщения позволяют оценить весовую долю Fe в данных нанокompозитах: оказалось, что весовая доля Fe составляет $\sim 8\%$. Полученные нанотрубки характеризуются внутренним диаметром ~ 100 Å. Исследования, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали, что наночастицы внутри нанотрубок представляют собой частицы карбида железа Fe_3C . Действительно, все рефлексы, наблюдаемые на спектре рентгеновской дифракции (рис. 2), соответствуют отражениям от системы плоскостей цементита (Fe_3C).

2. Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены измеренные кривые намагничивания для исследуемых наночастиц (25 кривых), полученные путем уменьшения внешнего поля от 8 кОе до некоторых отрицательных значений, соответствующих коэрцитивной силе H_c . Приведенные на вставках к рис. 3 кривые намагничивания для температур 77 и 320 К показывают, что кривые $M(H)$, измеренные в диапазоне от -8 до 8 кОе, симметричны относительно начала координат и содержат обратимую часть, характеризующуюся однозначной зависимостью M от H , а также необратимую часть — петлю гистерезиса. Сечения трехмерной диаграммы в координатах (M, H, T) на рис. 3 позволяют проследить температурную зависимость соответствующих магнитных характеристик: так, сечение ($M = 0, H, T$) описывает зависимость коэрцитивной силы $H_c(T)$; ($M, H = 0, T$) — зависимость остаточной намагниченности $M_r(T)$; ($M, H = 8 \text{ кОе}, T$) — температурную зависимость намагниченности в поле 8 кОе. Видно, что величины этих магнитных характеристик с ростом температуры уменьшаются.

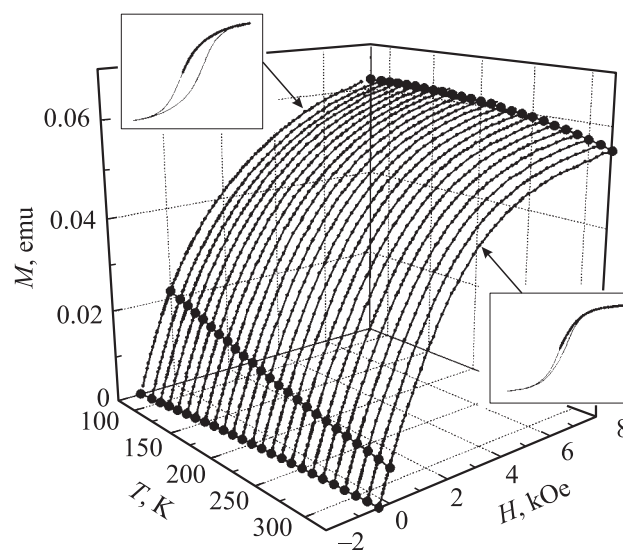


Рис. 3. Температурная зависимость кривых намагничивания наночастиц Fe_3C в углеродных нанотрубках.

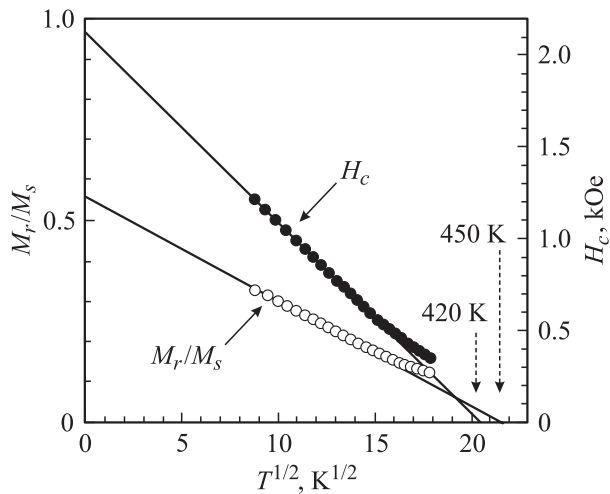


Рис. 4. Температурная зависимость коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности M_r/M_s наночастиц Fe_3C в углеродных нанотрубках.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что уменьшение величины коэрцитивной силы с ростом температуры соответствует степенному закону $H_c \sim T^{1/2}$. Указанная зависимость характерна для однодоменных невзаимодействующих наночастиц при температурах ниже температуры блокировки (T_B) [10]

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - (T/T_B)^{1/2}\right). \quad (1)$$

Зависимость $H_c(T)$, построенная в координатах $(H_c, T^{1/2})$, таким образом, позволяет провести оценку температуры блокировки путем экстраполяции прямолинейного участка из области низких температур к точке $H_c = 0$ на оси ординат. Выполненная по формуле (1) оценка величины T_B дает значение $T_B = 420$ К. Зависимость $M_r(T)$, приведенная на рис. 4, как оказалось, тоже может быть описана как $M_r \sim T^{1/2}$. Экстраполяция прямолинейного участка этой зависимости из области низких температур к точке $M_r = 0$ на оси ординат дает оценку $T_B = 450$ К. Экстраполяция этой же прямой $M_r(T^{1/2})$ к точке $T = 0$ на оси абсцисс дает величину $M_r/M_s \approx 0.5$, что близко к величине остаточной намагниченности в модели Стонера–Вольфарта.

Отметим, что все численные оценки величины T_B не превышают температуру Кюри Fe_3C (483 К), поэтому описание температурных зависимостей $H_c(T)$ и $M_r(T)$ с помощью выражений теории тепловой релаксации здесь возможно. Отметим также, что оцененные величины температуры блокировки существенно выше температур, при которых измерялись кривые намагничивания. Последнее указывает на несущественность суперпарамагнитного вклада в экспериментальную зависимость $M(T, H)$.

На рис. 5 приведены высокополевые обратимые участки кривых намагничивания исследуемых наночастиц, измеренные при $T = 77, 200, 320$ К, в координатах

(M, H^2) . Прямолинейные участки на указанных зависимостях (рис. 5) свидетельствуют о функциональной зависимости $M \sim H^2$. Данная функциональная зависимость наблюдалась на всех измеренных кривых намагничивания (на рис. 5 приведены для наглядности лишь три изотермы). Таким образом, кривые намагничивания наночастиц, содержащих Fe и размещенных внутри углеродных нанотрубок, описываются законом Акулова

$$\frac{M(H)}{M_s} = 1 - \frac{1}{15} \left(\frac{H_a}{H}\right)^2, \quad (2)$$

где $H_a = 2K/M_s$ — поле локальной магнитной анизотропии в наночастице, M_s — намагниченность насыщения этой частицы. Известно, что закон Акулова (2) описывает приближение намагниченности к насыщению в поликристаллах с крупными зёрнами, не связанными обменным взаимодействием [11]. Этот закон также справедлив при описании намагничивания однодоменных невзаимодействующих ферромагнитных частиц. В системе обменно-связанных наночастиц кривая намагничивания описывается иными степенными зависимостями [12]. Таким образом, обнаружение в эксперименте зависимости $M \sim H^2$ указывает на однодоменность исследуемых наночастиц и отсутствие обменного взаимодействия между ними.

Температурные зависимости основных параметров кривой намагничивания, определяемых по формуле (2), представлены на рис. 6. Оказалось, что величины намагниченности насыщения M_s и величины поля анизотропии H_a с ростом температуры уменьшаются по одинаковым степенным законам

$$M_s(T) = M_s(0)(1 - C_M T^{5/2}), \quad (3)$$

$$H_a(T) = H_a(0)(1 - C_A T^{5/2}), \quad (4)$$

где величины коэффициентов $C_M = 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-5/2}$, $C_A = 1.4 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-5/2}$.

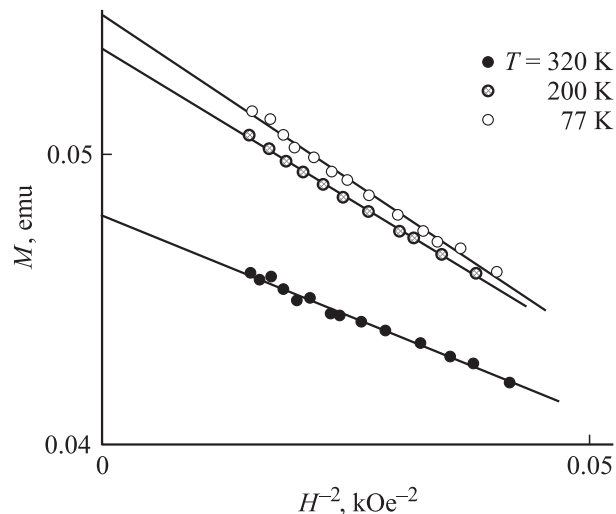


Рис. 5. Приближение намагниченности к насыщению для наночастиц Fe_3C в углеродных нанотрубках.

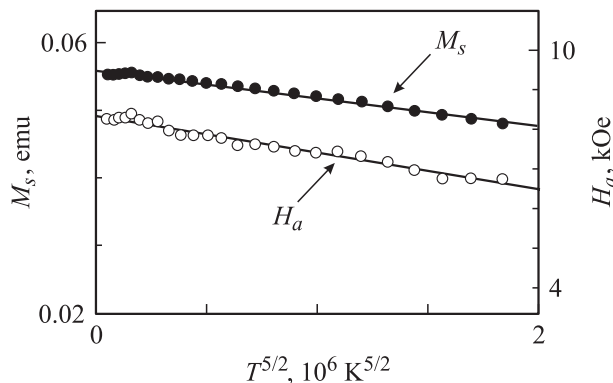


Рис. 6. Зависимость намагниченности насыщения M_s и поля локальной магнитной анизотропии H_a от температуры.

Известно, что отклонения намагниченности от полного насыщения в общем случае определяются как тепловыми спиновыми волнами, так и пространственными флуктуациями ориентации $l(r)$ — орта оси легкого намагничивания. Однако полученная экспериментально температурная зависимость намагниченности насыщения, определяемой по асимптотике $H \rightarrow \infty$, обусловлена только вкладом тепловых спиновых волн. Поэтому в первую очередь обращает на себя внимание отличие данной зависимости намагниченности насыщения наночастиц (рис. 6) от известного закона Блоха $T^{3/2}$. С нашей точки зрения, причина обнаруженного отклонения зависимости $M_s(T)$ от закона $T^{3/2}$ для наночастиц Fe₃C заключается в изменении спектральных характеристик тепловых спиновых возбуждений в малых частицах (finite size effect) [5]. Так, в [5] было показано, что спектральные свойства спиновых волн в наночастицах значительно отличаются от таковых для объемного материала; последнее приводит к модификации такого термодинамического свойства, как температурная зависимость спонтанной намагниченности. Оказалось, что зависимость спонтанной намагниченности от температуры здесь должна следовать закону $M_s \sim T^\alpha$, где $3/2 < \alpha < 3$. Отметим также, что величина температурного градиента $(M_s(77\text{ К}) - M_s(300\text{ К}))/M_s(77\text{ К})$ (пропорциональная скорости роста числа тепловых магнонов) для объемных образцов цементита, согласно [13], составляет 13%. Аналогичная величина градиента получена и в нашем эксперименте.

Ход температурной зависимости поля локальной магнитной анизотропии $H_a(T)$ повторяет ход зависимости $M_s(T)$. Величины температурных градиентов $H_a(T)$ и $M_s(T)$ также приблизительно равны. Таким образом, данные, приведенные на рис. 6, указывают также на то, что $H_a(T) \sim M_s(T)$. В общем случае величина поля локальной магнитной анизотропии наночастиц может быть обусловлена несколькими вкладами: вкладом кристаллографической магнитной анизотропии, вкладом анизотропии, наведенной внутренними напряжениями, вкладом анизотропии формы частиц. Первые два из перечисленных вкладов в величину поля локальной магнитной анизотропии пропорциональны квадрату намагниченности

насыщения [14]. Величина же локальной магнитной анизотропии, связанной с анизотропией формы, зависит от M_s линейно [15]. Следовательно, локальную магнитную анизотропию исследуемых здесь наночастиц в первую очередь следует связывать с анизотропией формы этих частиц.

Таким образом, ферромагнитные наночастицы Fe₃C, размещенные внутри углеродных нанотрубок, охарактеризованы с помощью величин H_c , M_r , H_a и M_s . Оказалось, что температурное поведение коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности M_r этих наночастиц описывается с помощью выражений теории тепловой релаксации. В то же время обнаружено, что температурное уменьшение намагниченности насыщения $M_s \sim T^{5/2}$, а это уже не соответствует зависимости, определяемой стандартной теорией спиновых волн. Показано, что основной вклад в поле локальной магнитной анизотропии H_a наночастиц Fe₃C, размещенных внутри углеродных нанотрубок, вносит анизотропия формы этих частиц.

Список литературы

- [1] Ю.И. Петров. Физика малых частиц. Наука, М. (1982). 357 с.
- [2] С.А. Непийко. Физические свойства малых металлических частиц. Наук. думка, Киев (1985). 243 с.
- [3] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров. Неорган. материалы **38**, 1287 (2002).
- [4] А.Л. Бучаченко. Успехи химии **72**, 419 (2003).
- [5] P.V. Hendriksen, S. Linderoth, P.A. Lindgård. Phys. Rev. B **48**, 7259 (1993).
- [6] D. Zhang, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis. Phys. Rev. B **58**, 14 167 (1998).
- [7] Р.С. Исхаков, С.В. Комогорцев, А.Д. Балаев, А.В. Окотруб, А.Г. Кудашов, В.Л. Кузнецов, Ю.В. Бутенко. Письма в ЖЭТФ **78**, 271 (2003).
- [8] С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, Е.А. Денисова, А.Д. Балаев, В.Г. Мягков, Н.В. Булина, А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб. Письма в ЖТФ **31**, 12 (2005).
- [9] V.A. Logvinenko, N.F. Yudanov, G.N. Chehova, Yu.G. Kriger, L.I. Yudanov, N.A. Rudina. Chemistry for Sustainable Development **8**, 171 (2000).
- [10] L. Neel. Ann. Geophysique **5**, 99 (1949).
- [11] N.S. Akulov. Z. Phys. **69**, 278 (1931).
- [12] Р.С. Исхаков, С.В. Комогорцев, А.Д. Балаев и др. Письма в ЖЭТФ **72**, 440 (2000).
- [13] H. Bernas, I.A. Campbell, R. Fruchart. J. Phys. Chem. Sol. **28**, 17 (1967).
- [14] C. Zener. Phys. Rev. **96**, 1335 (1954).
- [15] Р. Бозорт. Ферромагнетизм. ИЛ, М. (1951). 784 с.