

## Нанонити Fe в углеродных нанотрубках как пример одномерной системы обменно-связанных ферромагнитных наночастиц

Р. С. Исхаков, С. В. Комогорцев<sup>1)</sup>, А. Д. Балаев, А. В. Окотруб<sup>+</sup>, А. Г. Кудашов<sup>+</sup>, В. Л. Кузнецов\*, Ю. В. Бутенко\*

Институт физики им. Л. В. Киренского, Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>+</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

\*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 21 июля 2003 г.

Проведено экспериментальное исследование кооперативных явлений, проявляющих себя на зависимостях намагниченности от поля и температуры, в системе наночастиц железа, расположенных внутри углеродных нанотрубок. Характер температурных зависимостей намагниченности свидетельствует о том, что ферромагнитные частицы Fe внутри углеродных нанотрубок обменно-связаны. На кривых намагничивания в области приближения намагниченности к насыщению обнаружена степенная зависимость  $\Delta M \sim H^{-3/2}$ , характерная для одномерной системы обменно-связанных ферромагнитных наночастиц.

PACS: 75.50.-y, 75.60.-d, 75.75.+a

Магнитные свойства нанонитей ферромагнитных металлов сегодня интересуют многих исследователей как с точки зрения возможных приложений, так и в фундаментальном аспекте [1–22]. В магнитных нанонитях уже обнаружены такие эффекты, как гигантское (70% [1], 20% [15]) и колоссальное (до 10000% [2]) магнитосопротивление, гигантская по сравнению с массивными ферромагнетиками коэрцитивная сила (1–5 кЭ) [1, 3–7, 17–19].

Ансамбли нанонитей на основе Fe, Co, Ni и их сплавов в настоящее время получают двумя способами: электрохимическим осаждением металла в цилиндрические поры таких пористых матриц как оксид алюминия [3–11], кремний [12], поликарбонатные мембраны [13–16]; размещением наночастиц металла внутри углеродных нанотрубок, изготавливаемых разложением соединений, содержащих магнитный 3D металл, методами газофазного осаждения (CVD) [17–21] и в графитовой электрической дуге [2, 22].

Необычные магнитные свойства нанонитей ферромагнитных металлов во многом обусловлены коллективными эффектами в магнитной системе сильно связанных наночастиц. Кооперативные явления в системе обменно-связанных наночастиц в основном определяются как величиной обменной связи, так и способом пространственного расположения таких частиц. В наноматериалах, в которых распределение оси анизотропии малых частиц носит случайный ха-

актер, основными структурными характеристиками являются размер наночастиц и размерность упаковки этих частиц. В работе [23] показано, что усредненная магнитная анизотропия (а через нее – коэрцитивная сила  $H_c$  и магнитная проницаемость) в таких ферромагнитных наноматериалах определяется степенной функцией:  $\langle K \rangle \sim K(R_c/\delta)^{2d/(4-d)}$  где  $K$  – энергия локальной магнитной анизотропии,  $R_c$  – корреляционный радиус случайной магнитной анизотропии (в нанокристаллах  $R_c$  обычно считают равным половине размера зерна),  $\delta = (A/K)^{1/2}$  – длина обменной корреляции,  $A$  – константа обменного взаимодействия,  $d$  – размерность упаковки зерен. В работах [23, 24] установлено, что приближение намагниченности к насыщению в ферромагнитных наноматериалах, представляющих собой при условии  $R_c < \delta$  систему обменно-связанных наночастиц, также определяется размерностью упаковки этих частиц  $d$ . Согласно [23, 24], здесь в магнитных полях  $H < H_{ex} = 2A/MR_c^2$  (так называемое обменное поле), обратимая часть кривой намагничивания ферромагнитных наноматериалов определяется следующим выражением:

$$\frac{M(H) - M_s}{M_s} = - \left( \frac{D^{1/2} H_a}{H_{ex}} \right)^2 \left( \frac{H_{ex}}{H} \right)^{(4-d)/2}, \quad (1)$$

где  $H_a = 2K/M_s$  – поле локальной анизотропии. Следовательно, исследование кривых намагничивания в области приближения намагниченности к насыщению в сочетании с изучением низкотемпературной зависимости намагниченности дает возможность по-

<sup>1)</sup>e-mail: komogor@iph.krasn.ru

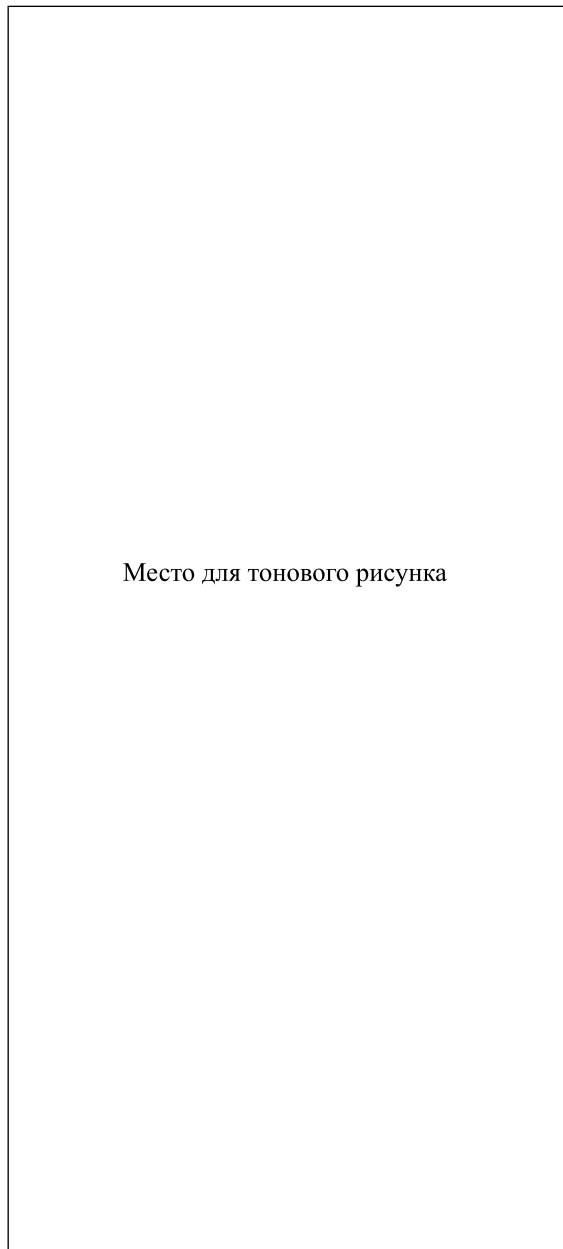
лучать информацию о параметрах  $A$ ,  $K$ ,  $R_c$  и  $d$ . Отметим, что в принципе эти параметры можно также определить, исследуя зависимость величины  $H_c$  от величины  $R_c$ , однако такой путь чрезвычайно трудоемок и сложен в методическом отношении.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном изучении кооперативных явлений, проявляющих себя на зависимостях намагниченности от поля и температуры в системе из наночастиц железа, расположенных внутри углеродных нанотрубок.

**Эксперимент.** Исследовались образцы двух типов: ( $s1$ ) – синтезированные разложением  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в электрической дуге [22] и ( $s2$ ) – синтезированные термолизом смеси фуллерена  $\text{C}_{60}$  с ферроценом [21]. Образцы представляли собой порошки, состоящие из заполненных железом углеродных нанотрубок. На рис.1 приведены микрофотографии нанотрубок, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Видно, что внутренние полости нанотрубок частично заполнены железом (темные области на микрофотографиях нанотрубок соответствуют частицам  $\text{Fe}$ , полупрозрачные – графитовым стенкам). Из измеренных величин намагниченности насыщения мы оценили весовую долю  $\text{Fe}$  в данных наноконструкциях: оказалось, что в образце  $s1$  весовая доля  $\text{Fe}$  составляет  $\sim 50\text{--}60\%$ ; в образце  $s2$  весовая доля  $\text{Fe}$   $\sim 15\text{--}25\%$ . Также видно, что нанотрубки, составляющие частицы порошков образцов  $s1$  и  $s2$ , характеризуются различной морфологией: образец  $s1$  состоит из нанотрубок искаженной формы (рис.1а), образец  $s2$  сформирован из прямостенных нанотрубок (рис.1б). Нанотрубки обоих типов в  $s1$  и  $s2$  характеризуются внутренним диаметром  $\sim 100 \text{ \AA}$ . Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показывают, что средняя длина нанотрубок в  $s1$  и  $s2$   $\sim 10 \text{ мкм}$  [21, 22]. Исследования, проведенные методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии показали, что магнитный материал, формирующий нанонити внутри нанотрубок, представляет собой частицы  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  [21, 22].

Магнитные измерения в нашей работе проводились с помощью вибрационного магнитометра со сверхпроводящим соленоидом в полях до  $60 \text{ кЭ}$  и температурах от  $4.2$  до  $200 \text{ К}$ . Вставка с пустой капсулой, предназначенной для содержания порошка, измерялась отдельно и ее вклад в общий сигнал  $\sim 1\%$  вычитался.

**Результаты и обсуждение.** На рис.2 представлены кривые низкотемпературного хода намагниченности образцов  $s1$  и  $s2$ , измеренные во внешнем поле  $H = 20 \text{ кЭ}$  в диапазоне температур от  $4.2$  до  $200 \text{ К}$ . Видно, что особенностей, характерных для суперпа-



Место для тонового рисунка

Рис.1. (а) ПЭМ изображение углеродных нанотрубок, заполненных железом, синтезированных разложением  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в электрической дуге [22]; (б) ПЭМ изображение углеродных нанотрубок, заполненных железом, синтезированных термолизом смеси фуллерена  $\text{C}_{60}$  с ферроценом [21]

рамагнитных частиц, данные кривые  $M(T)$  не содержат. Последнее означает, что расположенные внутри углеродных нанотрубок малые частицы  $\text{Fe}$  обменно-связаны.

Экспериментальные зависимости  $M(T)/M(0)$  хорошо описываются теоретическим выражением, из-

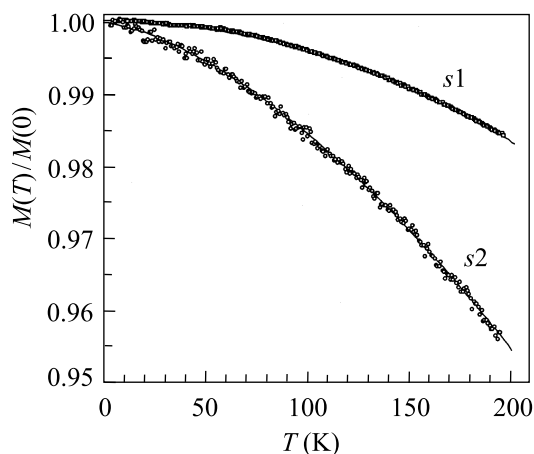


Рис.2. Нормированная величина намагниченности  $M(T)/M(0)$  как функция температуры во внешнем поле  $H = 20$  кЭ для нанонитей Fe в углеродных нанотрубках

вестным как закон Блоха (см. сплошные линии на рис.2):

$$M_s(T) = M_{s0}(1 - BT^{3/2} - CT^{5/2}). \quad (2)$$

Связь коэффициентов  $B$  и  $C$  из соотношения (2) с основными магнитными константами материала: константой обменного взаимодействия  $A$  и средней длиной атомной обменной связи  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ , задается известными формулами:

$$A = \frac{k}{8\pi} \left( \frac{g\mu_B}{M_{s0}} \right)^{1/3} \left( \frac{2.612}{B} \right)^{2/3}, \quad (3)$$

$$\langle r^2 \rangle \equiv \frac{\sum_{ij} J_{ij} r_{ij}^4}{\sum_{ij} J_{ij} r_{ij}^2} = \frac{1.57}{\pi} \frac{C}{B^{5/3}} \left( \frac{g\mu_B}{M_{s0}} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

где  $J_{ij}$  – парный интеграл обмена между соседними спинами в атомной решетке  $r_{ij}$ .

Рассчитанные величины констант  $B$ ,  $C$ ,  $A$ ,  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  исследованных нанонитей Fe приведены в таблице, где также представлены хорошо известные величины соответствующих констант для кристалла  $\alpha$ -Fe и кристалла цемента ( $Fe_3C$ ).

	(s1)	(s2)	$\alpha$ -Fe	$Fe_3C$
$B, 10^{-5} K^{-3/2}$	0.35	1.7	0.34	2.9
$C, 10^{-8} K^{-5/2}$	1.7	1.1	0.1	-
$\langle r^2 \rangle^{1/2}, \text{ \AA}$	7	1.5	2	-
$A, 10^{-6} \text{ эрг/см}$	2.0	0.75	2.1	0.49

На рис.3 приведены измеренные кривые намагничивания исследуемых нанонитей Fe как в виде стан-

дартных изотерм  $M(H)$ , так и перестроенные в координатах  $(\Delta M/M_s, H^{3/2})$ . Прямолинейные участки в

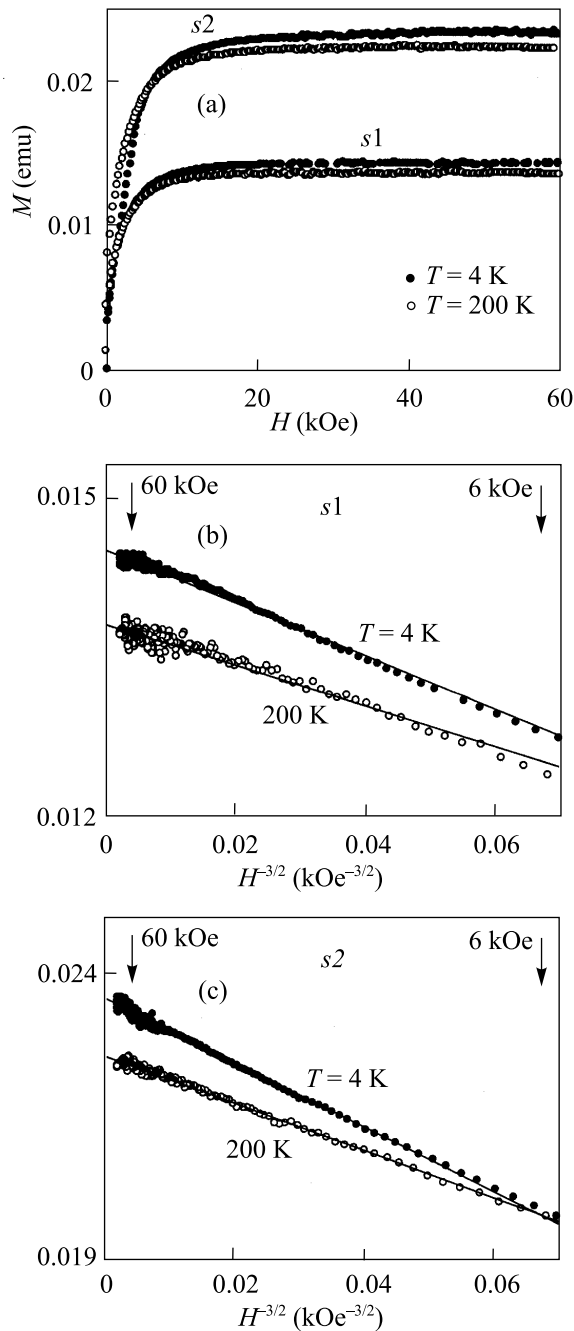


Рис.3. (а) Кривые намагничивания наночастиц Fe в углеродных нанотрубках; (б) высокополевые участки кривых намагничивания в координатах  $(\Delta M/M_s, H^{-3/2})$  для образца s1; (с) – для образца s2

этих координатах на высокополевых кривых намагничивания нанонитей Fe и при температуре жидко-

го гелия и при  $T = 200\text{ К}$  указывают на выполнение здесь зависимости  $\Delta M/M_s \sim H^{-3/2}$  в диапазоне полей вплоть до 60 кЭ. Результаты, представленные на рис.3, описываются формулой (1) и свидетельствуют, что показатель степенной зависимости кривых приближения намагниченности к насыщению не зависит от температуры, технологии синтеза данного ферромагнитного материала, а определяется только размерностью упаковки  $d$  обменно-связанных зерен. В нашем случае эта размерность равна единице.

Для аморфных и нанокристаллических магнетиков закон приближения к насыщению  $\Delta M/M_s \sim H^{1/2}$  ( $d = 3$ ) был предсказан в работе [25] и экспериментально установлен в работе [26]. Сегодня этот закон хорошо известен магнитологам и широко применяется для интерпретации экспериментальных результатов по приближению намагниченности к насыщению в аморфных и нанокристаллических сплавах [27–32]. Закон  $\Delta M/M_s \sim H^{-1}$  ( $d = 2$ ) недавно был обнаружен экспериментально на ультратонких нанокристаллических и аморфных слоях Co [23]. В данной работе на экспериментальных кривых намагничивания нанонитей Fe мы обнаружили степенную зависимость  $\Delta M/M_s \sim H^{-3/2}$ , соответствующую одномерной цепочке обменно-связанных ферромагнитных зерен. Отметим, что специфика магнитных свойств таких ферромагнитных нанонитей в основном определяется специфическим строением спиновой системы, которая здесь может быть описана как ансамбль одномерных магнитных блоков [23, 27] либо доменов Имри и Ма [33]. Поэтому увеличенные значения  $H_c$  в нанонитях по сравнению с коэрцитивной силой ферромагнитных пленок и массивных материалов могут быть объяснены с помощью выражения  $\langle K \rangle = K/N^{1/2} = K(R_c/R_f)^{d/2}$  [23], где  $2R_f$  – размер магнитного блока,  $N$  – число наночастиц, размещающихся в пределах одного блока. В наноструктурированных магнетиках обычно отношение  $x = R_c/R_f < 1$  [23, 27]. Возведение этого отношения  $x$  в степень  $d/2$ , при прочих равных условиях, дает наибольший результат при  $d = 1$  (по сравнению с  $d = 3$  и  $d = 2$ ). Последнее означает, что в одномерных обменно-связанных системах ферромагнитных наночастиц эффективная анизотропия (следовательно, и коэрцитивная сила) будет большей, чем в 2D и 3D аналогах.

В заключение отметим, что за последнее время появился ряд работ, посвященных теоретическим оценкам и численному моделированию распределения намагниченности, а также магнитных свойств одномерных обменно-связанных наносистем [34–38]. Результаты этих работ с некоторыми оговорками,

обусловленными учетом в них магнитодипольных сил, могут быть применены к описанию новых магнитных систем, таких как ферромагнитные нанонити. В частности, они позволяют интерпретировать изменение ряда магнитных свойств нанонитей через изменение основных магнитных констант и структурных параметров, измеряемых в эксперименте.

Работа проводилась при частичной поддержке гранта INTAS (# 01-254). А. Г. благодарит компанию Haldor topse за финансовую поддержку.

1. A. Fert and L. Piraux, JMMM **200**, 388 (1999).
2. J.-E. Wegrowe, T. Wade, X. Hoffer et. al., Phys. Rev. **B67**, 104418 (2003).
3. H. R. Khan and K. Petrikowski, JMMM **215-216**, 526 (2000).
4. N. Tsuya, T. Tokushima, and M. Shiraki, IEEE Trans. Magn. **MAG-23**, 53 (1987).
5. H. Zeng, R. Skomski, L. Menon et. al., Phys. Rev. **B65**, 134426, (2002).
6. R. M. Metzger, V. V. Konovalov, and M. Sun, IEEE Trans. Magn. **36**, 30 (2000).
7. D. J. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski, J. Phys.: Condens. Matter. **13**, R433, (2001).
8. U. Ebels, J.-L. Duvail, P.E. Wigen et. al., Phys. Rev. **B64**, 144421, (2002).
9. S. G. Yang, H. Zhu, G. Ni et al., J. Phys. **D33**, 2388 (2000).
10. M. Zheng, R. Skomski, Y. Liu et al., J. Phys.: Condens. Matter. **12**, L497 (2000).
11. J. B. Wang, Q. F. Liu, D. Sh. Xue et al., J. Phys.: Appl. Phys. **34**, 3442 (2001).
12. С. А. Гусев, Н. А. Короткова, Д. Б. Розенштейн и др., Письма в ЖТФ **20**, 50 (1994).
13. R. Ferre, K. Ounadjela, J. M. George et al., Phys. Rev. **B56**, 14066 (1997).
14. J. H. Blythe, V. M. Fedosyuk, O. I. Kasyutich et al., JMMM **208**, 251 (2000).
15. G. P. Heydon, S. R. Hoon, A. N. Farley et al., J. Phys. **D30**, 1083 (1997).
16. C. Schonenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink et al., J. Phys. Chem. **101**, 5497 (1997).
17. X. X. Zhang, G. H. Wen, Sh. Huang et al., JMMM **231**, L9 (2001).
18. G. H. Lee, S. H. Huh, J. W. Jeong et al., JMMM **246**, 404 (2002).
19. N. Muhl, D. Elefant, A. Graff et al., J. Appl. Phys. **93**, 1 (2003).
20. C. Prados, P. Crespo, J. M. Gonzalez et al., Phys. Rev. **B65**, 113405 (2002).

21. A. G. Kudashov, A. A. Pruss, O. G. Abrosimov et al., *Diamond films and films of related materials*, Kharkov scientific assembly, April 22-27, 2002, p. 83.
22. А. И. Окотруб, В. Л. Кузнецов, А. Шарая и др., *Химия в интересах устойчивого развития* **6**, 781, (2002).
23. Р. С. Исхаков, С. В. Комогорцев, А. Д. Балаев и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 440 (2000).
24. В. А. Игнатченко, Р. С. Исхаков, *ФММ* **6**, 75 (1992).
25. В. А. Игнатченко, Р. С. Исхаков, *ЖЭТФ* **72**, 1005 (1977).
26. В. А. Игнатченко, Р. С. Исхаков, Г. В. Попов, *ЖЭТФ* **82**, 1518 (1982).
27. Р. С. Исхаков, С. В. Комогорцев, Ж. М. Мороз и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 872 (2000).
28. J. F. Löffler, J. P. Meier, B. Doudin et al., *Phys. Rev.* **B57**, 2915 (1998).
29. L. Thomas, J. Tuaille, J. P. Perez et al., *JMMM* **140-144**, 437 (1995).
30. M. W. Grinstaff, M. B. Salamon, and K. S. Suslick, *Phys. Rev.* **B48**, 269 (1993).
31. J. Tejada, B. Martinez, A. Labarta et al., *Phys. Rev.* **B42**, 898 (1990).
32. M. J. O'Shea, K. M. Lee, and A. Fert, *J. Appl. Phys.* **67**, 5769, (1990).
33. Y. Imry and S.-K. Ma, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1399 (1975).
34. R. Dickman and E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev.* **B44**, 4397 (1991).
35. А. А. Иванов, В. А. Орлов, Г. О. Патрушев, *ФММ* **84**, 47 (1997).
36. А. А. Иванов, Г. О. Патрушев, *ФММ* **86**, 331 (1998).
37. А. А. Иванов, В. А. Орлов, Г. О. Патрушев, *ФТТ* **41**, 1432 (1999).
38. R. S. Iskhakov, S. V. Komogortsev, and A. V. Lukyanenko, *Abstracts of 6-th Symposium: Physics and Chemistry of advanced materials*, Novosibirsk, 18-27 august, 2002, p. 95.