

Влияние неоднородности локальных магнитных параметров на кривые намагничивания в ансамбле ферромагнитных наночастиц Fe_3C , капсулированных в углеродных нанотрубках

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

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

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

** Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

*** Красноярский государственный педагогический университет,
Красноярск, Россия

E-mail: komogor@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2008 г.)

Предложены и опробованы методы изучения неоднородности локальных магнитных параметров в системе однодоменных ферромагнитных наночастиц по их кривым намагничивания. Исследована магнитная неоднородность в ансамблях наночастиц Fe_3C , капсулированных в углеродных нанотрубках. Установлено, что наночастицы Fe_3C , капсулированные в углеродных нанотрубках, характеризуются двухмодальными функциями распределения энергии локальной магнитной анизотропии. Из экспериментальной зависимости величины коэрцитивной силы от температуры восстановлена функция распределения частиц по температуре блокировки. Учет неоднородности локальных магнитных параметров частиц Fe_3C , изученных предложенными методами, объясняет расхождения в величине энергии магнитной анизотропии частиц, определенной методом приближения намагниченности к насыщению и оцененной по величине коэрцитивной силы однодоменных частиц.

Работа поддержана грантами целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (2006–2008), РНП.2.1.1.7376 и РФФИ № 06-03-32802-а, Фондом содействия отечественной науке „Кандидаты наук РАН“ (2008).

PACS: 75.60.Ej, 75.75.+a, 75.30.Gw, 75.50.Tt

1. Введение

Ферромагнитные однодоменные наночастицы (10–50 nm) представляют значительный интерес для практических приложений и фундаментальных исследований [1–3]. Для практики важно, что многие физические свойства наночастиц существенно отличаются от аналогичных свойств частиц с размерами от долей микрона и выше. Эти различия обусловлены квантовыми, поверхностными и размерными эффектами [4]. Основные свойства ферромагнитных наночастиц, используемых при разработке сред для конкретных приложений (магнитная запись, материалы для постоянных магнитов, медицинская диагностика и т.д.), напрямую определяются их кривыми намагничивания. Для оценки температурной и временной стабильности магнитных свойств исследуют температурную эволюцию кривых намагничивания. Величина спонтанной намагниченности и форма кривой намагничивания ферромагнитных наночастиц определяются усредненными магнитными параметрами, задающими полную магнитную энергию таких частиц: магнитный момент на атом, константа обменного взаимодействия, энергия и направление локальной магнитной анизотропии.

Макроскопические количества наночастиц, синтезируемые в большинстве технологий, характеризуются различными от частицы к частице величинами магнитных параметров, что существенным образом влияет на их кривые намагничивания. Неоднородность параметров может проявляться как на уровне индивидуальной частицы (поверхностная стратификация по структуре и химическому составу), так и на уровне ансамбля частиц (химическая и структурная дисперсия различных частиц). Эффекты неоднородности фундаментальных констант в интегральных магнитных свойствах наночастиц обычно проявляются наряду с размерными эффектами, обусловленными распределением частиц по размерам, т.д., поэтому на эксперименте необходимы комплексные исследования для разделения влияния перечисленных эффектов на кривые намагничивания. Таким образом, разработка методик экспериментального исследования влияния неоднородности магнитных параметров, а также размерных эффектов на магнитные кривые ферромагнитных наночастиц является важной задачей физики наночастиц.

В настоящей работе мы предложили и опробовали на практике метод восстановления функции распределения наночастиц по ряду локальных магнитных параметров

спиновой системы материала. Используемые параметры — энергия магнитной анизотропии и температура блокировки индивидуальной наночастицы, определяемые из кривых намагничивания. Рассмотрение проводится на примере системы наночастиц Fe_3C , капсулированных в углеродных нанотрубках.

2. Эксперимент

В работе исследуются наночастицы $\text{Fe}-\text{C}$, расположенные внутри углеродных нанотрубок, синтезированные методом термического разложения соли малеиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2\text{Fe}$ [5]. Наночастицы исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (JEOL 100С). Исследование структуры частиц, выполненные в работе [4], показало, что 1) внутренние полости нанотрубок частично заполнены железом; 2) внутренний диаметр нанотрубок ~ 10 nm; 3) наночастицы, содержащиеся внутри нанотрубок, представляют собой частицы карбида железа Fe_3C .

Статические магнитные измерения проводились на автоматизированном вибрационном магнитометре в интервале полей до 8 kOe и температур от 77 до 300 K. Кривые намагничивания были измерены для температур 77, 90, 100 K и далее с шагом 10 до 320 K. В работе [4] мы установили, что уменьшение величины коэрцитивной силы с ростом температуры хорошо соответствует степенному закону (рис. 1) в области низких температур, а в области температур, близких к температуре блокировки, наблюдается существенное отклонение от этой зависимости. Указанная зависимость характерна для системы однодоменных, обменно невзаимодействующих наночастиц при температурах ниже температуры блокировки T_b [6,7]

$$H_c(T) = H_k(0)(1 - (T/T_b)^{1/2}). \quad (1)$$

Выполненная оценка величины T_b по формуле (1) составила 420 K.

Неоднородность таких параметров, как размер наночастиц, энергия локальной магнитной анизотропии, влияет на магнитные характеристики исследуемого материала. Поэтому форма петли гистерезиса должна содержать информацию о магнитных неоднородностях материала. Цель этой работы — с помощью численного описания экспериментальных кривых намагничивания наночастиц Fe_3C извлечь информацию о неоднородностях локальных магнитных параметров, таких как энергия магнитной анизотропии и температура блокировки индивидуальной наночастицы.

3. Анализ зависимости $M(H)$

Согласно классической модели Стонера–Вольфарта, необратимая часть кривых намагничивания системы случайно ориентированных однодоменных частиц

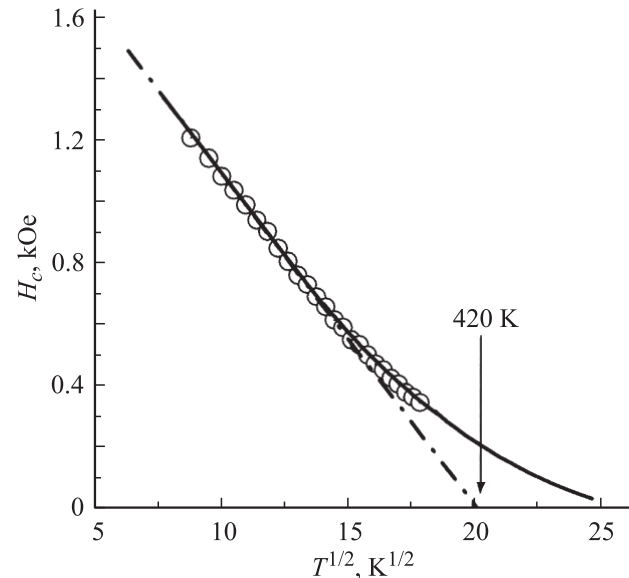


Рис. 1. Экспериментальная зависимость $H_c(T)$ (точки). Штрихпунктирная линия — теоретическая зависимость $H_c(T)$, соответствующая теории Нееля–Брауна; сплошная линия соответствует численной модели описания зависимости $H_c(T)$ выражением (5).

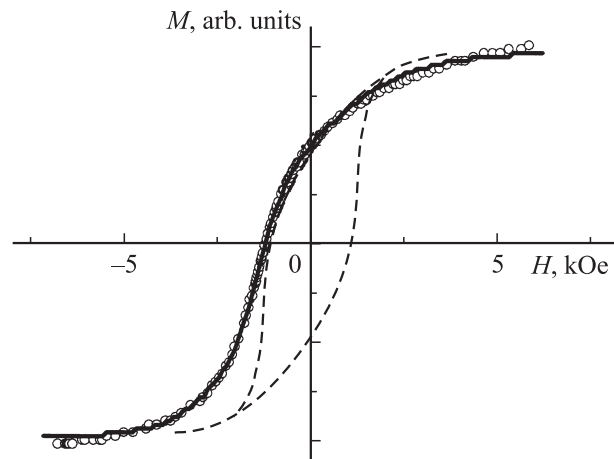


Рис. 2. Экспериментальная кривая намагничивания (точки) и ее описание выражением (2) (сплошная линия). Штриховая кривая — петля гистерезиса в модели Стонера–Вольфарта в отсутствие неоднородности энергии магнитной анизотропии.

(с одноосной магнитной анизотропией) характеризуется следующими основными параметрами: коэрцитивная сила $H_c = K/M_s$, остаточная намагниченность $M_r = 1/2M_s$ [8]. Отличие формы экспериментальной кривой гистерезиса от кривой гистерезиса Стонера–Вольфарта $M_{sw}(H, K)$ в первую очередь связано с неоднородностью энергии магнитной анизотропии K в системе частиц (рис. 2). Поскольку намагниченность M является аддитивной величиной, вводя функцию распределения частиц по энергии магнитной анизотропии, можно описать экспериментальную кривую $M(H)$, ис-

пользуя стандартную процедуру усреднения

$$M(H) = \frac{\sum_i M_{sw}(H, K_i) f_i}{\sum_i f_i}, \quad (2)$$

где f_i — доля наночастиц, обладающих энергией магнитной анизотропии K_i .

Мы провели такое описание для петель гистерезиса, измеренных при различных температурах. Перед

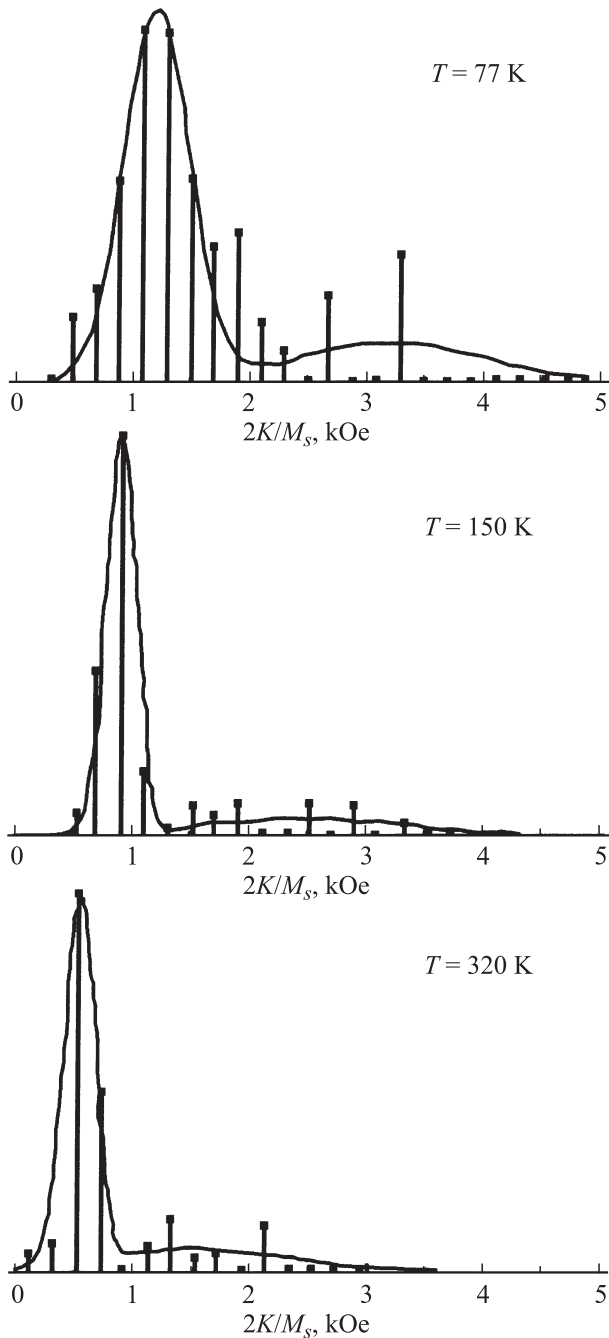


Рис. 3. Диаграммы распределения энергии магнитной анизотропии в исследуемых наночастицах цементита Fe_3C для различных температур.

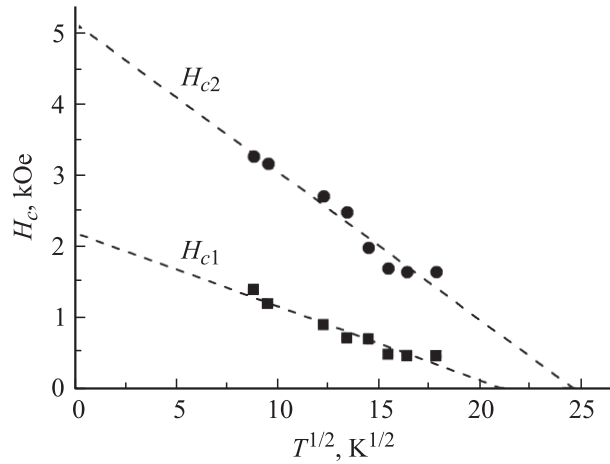


Рис. 4. Температурные зависимости величин коэрцитивной силы $H_c = K/M_s$, соответствующих центральной позиции первой (H_{c1}) и второй (H_{c2}) моды в функции распределения энергии магнитной анизотропии.

началом аппроксимации для каждой экспериментальной петли делалась поправка на размагничивающее поле ($H = H_1 - NM$), где величина размагничивающего фактора N выбиралась такой, чтобы результирующая остаточная намагниченность M_r/M_s составляла 1/2. Результаты описания экспериментальных петель гистерезиса: функции распределения $f(K)$, соответствующие наилучшей подгонке, приведены на рис. 3 для трех температур (77, 150, 320 K).

Полученные диаграммы распределения энергии магнитной анизотропии в исследуемых наночастицах цементита Fe_3C оказались несимметричными. Для описания этих диаграмм мы воспользовались двухмодальной функцией распределения Гаусса (сплошная линия на рис. 3). Двухмодальность функции распределения означает наличие в исследуемом материале двух типов частиц Fe_3C , различающихся величиной энергии магнитной анизотропии. Как видно из данных рис. 3, параметры выделенных двух мод в распределении энергии магнитной анизотропии изменяются с температурой. На рис. 4 мы привели температурные зависимости величин коэрцитивной силы ($H_c = K/M_s$), соответствующих центральной позиции первой (H_{c1}) и второй (H_{c2}) моды в функции распределения энергии магнитной анизотропии. Видно, что как зависимость $H_{c1}(T)$, так и $H_{c2}(T)$ хорошо описываются уравнением (1). Последнее позволило оценить соответствующие параметры для упомянутых магнитных частиц двух типов: $T_{b1} = 380$ K, $T_{b2} = 615$ K; $H_{c1}(0) = 2.4$ kOe, $H_{c2}(0) = 5.1$ kOe.

4. Анализ зависимости $H_c(T)$

Отклонение экспериментальной зависимости $H_c(T)$ на рис. 1 в области температур, близких к температуре блокировки, от зависимости (1) может быть обуслов-

лено двумя различными механизмами. Первый механизм — стабилизация магнитоупорядоченного состояния в системе наночастиц за счет диполь-дипольного взаимодействия (см., например, [9]). Второй механизм связан с неоднородностью температуры блокировки в системе исследуемых наночастиц.

Проведем оценку энергии диполь-дипольного взаимодействия E_{d-d} в сравнении с энергией тепловых флуктуаций $k_b T$. Максимальная энергия взаимодействия двух сферических частиц, разнесенных друг от друга на расстояние d ,

$$U = \frac{M_1 M_2}{2\pi\mu_0 d^3}, \quad (3)$$

где принимаем магнитные моменты частиц $M_1 \approx M_2 \approx \frac{4}{3}\pi r^3 m_{\text{Fe}_3\text{C}}$ (r — средний радиус сферических частиц, $m_{\text{Fe}_3\text{C}}$ — намагниченность цементита). Для оценки принимаем максимальные размеры частиц r и минимальные расстояния между ними d , наблюдаемые на электронно-микроскопических изображениях [4]. В результате этой оценки получаем, что характерное отношение энергий $U/k_b T$ в диапазоне температур от 150 до 320 К (в котором наблюдается отклонение $H_c(T)$ от зависимости (1)) не превышает 8%. Это означает, что вклад первого механизма в наблюдаемое отклонение H_c от зависимости (1) не существен.

Описание экспериментальной зависимости $H_c(T)$ на основе представлений о неоднородности температуры блокировки в системе исследуемых наночастиц проведем на основе соответствующей функции распределения $f(T_b)$, $f'(H_{c0})$.

Для описания коэрцитивной силы используем стандартную процедуру усреднения

$$\langle H_c(T) \rangle = \frac{\iint H_c(0) (1 - (T/T_b)^{1/2}) f(T_b) f(H_{c0}) dT_b dH_{c0}}{\iint f(T_b) f(H_{c0}) dT_b dH_{c0}}. \quad (4)$$

Здесь функция $H_c(T, T_b, H_{c0})$ соответствует выражению (1). В результате несложных преобразований это выражение можно представить в виде

$$\langle H_c(T) \rangle = \langle H_{c0} \rangle \frac{\int (1 - (T/T_b)^{1/2}) f(T_b) dT_b}{\int f(T_b) dT_b}, \quad (5)$$

где параметр $\langle H_{c0} \rangle$ — средняя коэрцитивная сила при $T = 0$ К.

Описывая экспериментальные зависимости $H_c(T)$ выражением (5), путем подбора соответствующей функции распределения $f(T_b)$ можно определить вид функции распределения, наилучшим образом описывающий эксперимент.

Однако здесь возникает вопрос об условиях применимости формул (4), (5). Как известно, в общем случае коэрцитивная сила не является аддитивной физической величиной, что априори предполагается в формулах (4) и (5). Поэтому мы провели численную оценку, направленную на выявление границ применимости формул (4)

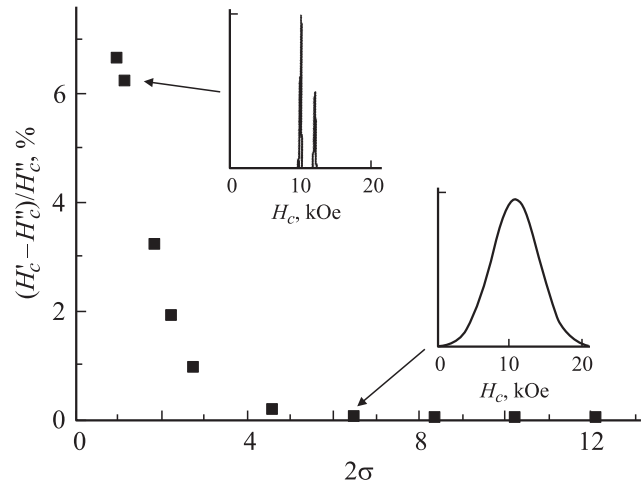


Рис. 5. Границы применимости метода описания зависимости $H_c(T)$ на основе выражения (5) (см. текст).

и (5) для описания $H_c(T)$. В результате оказалось, что со значительной точностью формулы (4) и (5) можно считать применимыми для одномодальных функций распределения $f(H_{c0})$ и двухмодальных функций распределения со значительным перекрытием соседних мод.

Опишем эту оценку подробнее. Первый шаг: была рассчитана петля гистерезиса, получаемая суммированием прямоугольных петель с заданной функцией распределения $f(H_c)$. Для результирующей петли определялась коэрцитивная сила H'_c . При тех же условиях величина коэрцитивной силы H''_c вычислялась по предложенной формуле (5). Значительное различие в величинах H'_c и H''_c является критерием неприменимости формулы (5). Для численного эксперимента мы выбрали функцию распределения в виде двухмодального распределения Гаусса

$$f(H_c) = W_1 \exp \left[- \left(\frac{h_c - h_{\text{cav}}}{\sigma \sqrt{2}} \right)^2 \right] + W_2 \exp \left[- \left(\frac{h_c - h_{\text{cav}1}}{\sigma \sqrt{2}} \right)^2 \right], \quad (6)$$

где W_1 и W_2 — вес каждого слагаемого, h_c — плавающая величина коэрцитивной силы, h_{cav} и $h_{\text{cav}1}$ — фиксированные величины, σ — ширина распределения. Результаты исследования границ применимости формулы (5) представлены на рис. 5, из которого видно, что, если моды двухмодального распределения визуально перекрываются, ошибка метода составляет не более 3%.

Далее мы приводим результаты описания экспериментальной зависимости $H_c(T)$ наночастиц Fe_3C с помощью формулы (5). Оказалось, что наилучшее согласие выражения (5) и экспериментальной зависимости $H_c(T)$ достигается с использованием двухмодальной функции

распределения $f(T_b)$ Гаусса

$$f(T_b) = \frac{W_1}{\sigma_1\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{t-T_{b1}}{\sigma_1\sqrt{2}}\right)^2\right] + \frac{W_2}{\sigma_2\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{t-T_{b2}}{\sigma_2\sqrt{2}}\right)^2\right]. \quad (7)$$

Весовые множители W_1, W_2 перед слагаемыми в функции $f(T_b)$ мы выбрали равными соответствующим множителям в ранее определенной функции распределения $f(K)$. Значения параметров T_{b1} и T_{b2} приняты равными температурам блокировки, определенным с помощью кривых рис. 4. Результат аппроксимации представлен на рис. 1 сплошной линией. Параметры функции распределения, соответствующие минимальному среднеквадратичному отклонению экспериментальных величин H_c от теоретической зависимости (1), составили $\sigma_1 = 68$ К, $\sigma_2 = 147$ К. Такие величины параметров функции распределения соответствуют значительному перекрытию соседних мод в двухмодальном распределении, что (ввиду сделанной численной оценки) свидетельствует о правильности выбора формулы (4) для описания зависимости $H_c(T)$.

5. Определение эффективной локальной магнитной анизотропии

Для определения энергии локальной магнитной анизотропии магнитологи широко используют метод приближения намагниченности к насыщению [4,10]. Согласно этому методу, в области полей, где отсутствует доменная структура, приближение намагниченности к насыщению осуществляется по закону

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{1}{15} \left(\frac{H_{a,\text{eff}1}}{H}\right)^2\right). \quad (8)$$

Таким образом, если в координатах (M, H^2) наблюдается линейная зависимость, то закон Акулова (8) выполняется, а тангенс наклона этой линейной зависимости напрямую связан с величиной эффективного (усредненного) поля локальной анизотропии $H_{a,\text{eff}1}$. Этим методом на исследуемых нами частицах было вполне определено поле анизотропии [4]. Оказалось, что для всех кривых приближения намагниченности к насыщению, измеренных при температурах в диапазоне 77–320 К, выполняется закон Акулова. Вычисленная величина $H_{a,\text{eff}1}$ с ростом температуры уменьшается по степенному закону $H_{a,\text{eff}1} = H_{a,\text{eff}1_0}(1 - C_A T^{5/2})$, где величина $H_{a,\text{eff}1_0} = 8.3$ кОе, $C_A = 1.4 \cdot 10^{-7}$ К $^{-5/2}$.

Учитывая однодоменность исследуемых наночастиц, величину поля локальной магнитной анизотропии можно оценить другим методом: на основе модели Стонера–Вольфарта как $H_{a,\text{eff}2} = 2H_c$. Экстраполяция для прямой линии на рис. 1 к $T = 0$ К дает

$H_c(0 \text{ К}) = 2$ кОе, таким образом, оценка по модели Стонера–Вольфарта дает $H_{a,\text{eff}2_0} \approx 4$ кОе. Видно, что локальная анизотропия, определяемая по методу приближения намагниченности к насыщению, отличается от локальной анизотропии, полученной на основе модели Стонера–Вольфарта, в 2 раза. Покажем, что причиной различия эффективной величины H_a , определяемой разными методами, является неоднородность анизотропии. Действительно, в методе приближения намагниченности к насыщению неоднородность величины K приводит к тому, что $H_{a,\text{eff}1}$ является результатом усреднения: $H_{a,\text{eff}1}^2 = \frac{\int H_a^2 f(H_a) dH}{\int f(H_a) dH}$. Согласно проведенным выше рассуждениям, величина $H_{a,\text{eff}2}$, оцененная на основе модели Стонера–Вольфарта, также является результатом усреднения множества кривых Стонера–Вольфарта с функцией распределения $f(H_a)$. Таким образом, используя функцию распределения $f(H_a)$, параметры которой определены в эксперименте, можно провести оценку отношения $H_{a,\text{eff}1}/H_{a,\text{eff}2} = \left(\frac{\int H_a^2 f(H_a) dH}{\int f(H_a) dH}\right)^{1/2} / H_{a,\text{eff}2}$. Результат этой оценки $H_{a,\text{eff}1}/H_{a,\text{eff}2} \approx 1.8$, что хорошо согласуется с наблюдаемым на эксперименте и описанным выше отношением $H_{a,\text{eff}1}/H_{a,\text{eff}2} \approx 2.1$.

6. Заключение

Простые методы получения информации о неоднородности локальных магнитных параметров в ансамблях ферромагнитных наночастиц важны для соответствующих промышленных нанотехнологий, таких как приготовление постоянных магнитов и сред магнитной записи.

Список литературы

- [1] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров. Неорган. материалы **38**, 11, 1287 (2002).
- [2] А.Л. Бучаченко. Успехи химии **72**, 5, 419 (2003).
- [3] S.D. Bader. Rev. Mod. Phys. **78**, 1, 1 (2006).
- [4] С.В. Комогорцев, Р.С. Исаков, А.Д. Балаев, А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб, С.И. Смирнов. ФТТ **49**, 4, 700 (2007).
- [5] V.A. Logvinenko, N.F. Yudanov, G.N. Chehova, Yu.G. Kriger, L.I. Yudanov, N.A. Rudina. Chem. Sustainable Development **8**, 171 (2000).
- [6] L. Neel. Ann. Geophysique **5**, 99 (1949).
- [7] W.F. Brown. Phys. Rev. **130**, 1677 (1963).
- [8] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. Phil. Trans. Roy. Soc. A **240**, 559 (1948).
- [9] R.S. Iskhakov, G.I. Frolov, V.S. Zhigalov, D.E. Prokof'ev, L.V. Burkova. Phys. Met. Metallogr. **102** (Suppl. 1), 561 (2006).
- [10] Р.С. Исаков, С.В. Комогорцев, А.Д. Балаев, Л.А. Чеканова. Письма в ЖЭТФ **72**, 6, 440 (2000).