

УДК 548:537.611.44

ОСОБЕННОСТИ МАГНЕТИЗМА НАНОЧАСТИЦ Fe–Ni, КАПСУЛИРОВАННЫХ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2013 г. С. В. Комогорцев^{1, 2}, О. А. Гончарова³, Р. С. Исхаков^{1, 2},
А. В. Окотруб⁴, А. Г. Кудашов⁴

E-mail: rauf@iph.krasn.ru

Исследована зависимость величины коэрцитивной силы и поля магнитной анизотропии наночастиц железоникелевых сплавов в углеродных нанотрубках. Предложено объяснение высокой коэрцитивной силы и магнитной анизотропии частиц на основе химического размерного эффекта. В частицах с составом, близким к инварному, наблюдается необычный рост коэрцитивной силы и магнитной анизотропии с ростом температуры.

DOI: 10.7868/S0367676513100207

ВВЕДЕНИЕ

Параметры петли гистерезиса магнитных наночастиц определяют их прикладной потенциал и, как следствие, являются предметом множества исследовательских работ [1]. Экспериментальное изучение однофазных наночастиц металлов и сплавов на основе Fe и Ni осложнено тем, что в обычных атмосферных условиях наночастицы или окисляются полностью, или покрыты окисной пленкой, сопоставимой по толщине с размером самой частицы. Пример решения проблемы окисления поверхности – частицы Fe, Ni и сплавов на их основе, используемые как катализаторы роста углеродных нанотрубок и, как следствие, размещенные внутри последних [2]. Отметим, что магнитные капсулированные частицы уже используются в различных областях: магнитные носители информации, магнитные носители для биомедицинских применений, катализ и др. [1–3].

Цель нашей работы – исследование коэрцитивной силы и поля магнитной анизотропии ферромагнитных наночастиц сплава Fe–Ni в интервале составов от 0 до 100 ат. % Fe, размещенных внутри углеродных нанотрубок.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Наночастицы, состоящие из чистых металлов Ni и Fe и их сплавов, первоначально получены при термическом разложении соответствующих солей малеиновой кислоты $C_6H_4(COO)_2Me$ (где *Me* обозначает металл) – бималеатов в атмосфере аргона [4]. Далее в той же реакционной камере эти частицы использовались в качестве катализатора для синтеза углеродных нанотрубок. Для получения наночастиц Fe–Ni растворы солей металлов смешивали в пропорции 1 : 0, 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 5 : 5, 2 : 8, 0 : 1. Детали процесса синтеза описаны в [4]. Статические магнитные измерения проводили на автоматизированном вибрационном магнетометре в интервале полей до 10 кЭ и температур от 100 до 300 К. Для предотвращения перемещения частиц в капсуле частицы фиксировали парафином. Объемная доля магнитных частиц при этом не превышала 1%. Парафиновый шарик, содержащий частицы порошка, помещали в измерительную капсулу. Вставку с пустой капсулой, предназначенной для содержания порошка, измеряли отдельно, и ее вклад в общий сигнал ~1% вычитали.

Результаты структурных исследований показали, что частицы, полученные только на основе соли Fe, реализуются в орторомбической фазе, характерной для объемного Fe_3C [5]. Для $x = 0$ частицы представляли собой чистый ГЦК Ni [6], структура остальных частиц представляла собой ГЦК-твердый раствор Fe_xNi_{1-x} , где $x = 0.2, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9$ [7]. Оценка размера кристаллитов, выполненная по уширению линии рентгеновских дифрактограмм (10–30 нм), совпадает с оценкой размера частиц, сделанной на основе электронно-микроскопических изображений [5–7].

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск.

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Сибирский государственный технологический университет”, Красноярск.

³ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск.

⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена величина коэрцитивной силы H_c в зависимости от состава исследуемых частиц. Величина коэрцитивной силы достигает минимальных значений для образцов состава $x = 0, 0.7, 0.8$ ($H_c = 150\text{--}300$ Э), максимальные величины H_c реализуются в образцах состава $x = 0.2, 0.5, 1$ ($H_c = 400\text{--}1200$ Э). Величина H_c при температуре 300 К ниже, чем при 100 К для всех образцов, кроме образца состава $x = 0.8$. При этом температурный градиент H_c для частиц Ni и Fe₃C достаточно велик и связан с процессами релаксации намагниченности ансамбля частиц под влиянием тепловых флуктуаций магнитного момента индивидуальной частицы [5, 6]. Для частиц составов $x = 0.2, 0.5, 0.7, 0.9$ уменьшение H_c между 100 К и 300 К невелико (~5–20%) и может быть связано с уменьшением поля магнитной анизотропии частиц. Возрастание H_c с ростом температуры в частицах Fe_{0.8}Ni_{0.2}, по-видимому, связано с близостью этих частиц к точке инвариного состава.

Высокую величину коэрцитивной силы естественно попытаться объяснить близостью размеров частиц к размеру абсолютной однодоменности. Например, для пермаллоя этот размер составляет 11 нм [8]. Частицы таких размеров перемагничиваются за счет когерентного вращения намагниченности, при этом величина их коэрцитивной силы определяется величиной поля магнитной кристаллографической анизотропии H_a . Именно в этом состоянии традиционно достигают максимальных величин коэрцитивной силы. Однако именно для частиц Fe_{0.2}Ni_{0.8} такое объяснение не может считаться исчерпывающим.

Для порошка с частицами Fe_{0.2}Ni_{0.8} величина H_c составляет 820 Э при 100 К и 760 Э при 300 К, что на три порядка превышает аналогичные величины в объемных сплавах. В однодоменных частицах, к которым относятся исследуемые частицы, величина коэрцитивной силы может быть оценена в рамках модели Стонера–Вольфарта. Согласно этой модели, учитывающей только процессы вращения намагниченности, для системы случайно ориентированных частиц с отрицательной константой кубической магнитной анизотропии (объемные сплавы Fe_{0.2}Ni_{0.8} характеризуются отрицательной константой анизотропии $K_1 = -2 \cdot 10^4$ эрг/см³ [9]) величина коэрцитивной силы может быть рассчитана как $H_c \approx 0.2H_a$ [10]. Используя величину $H_a \approx 50$ Э для монокристалла неупорядоченного твердого раствора Fe_{0.2}Ni_{0.8} [9], получаем оценку максимальной коэрцитивной силы $H_c \approx 10$ Э, что в десятки раз меньше H_c , полученной в эксперименте. Это означает, что основной вклад в величину поля локальной магнитной анизотропии частиц вносят другие источники магнитной анизотропии, например, такие как маг-

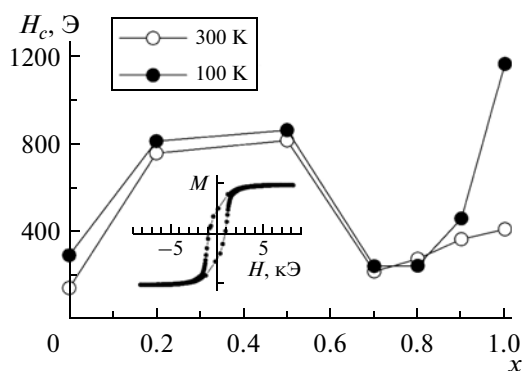


Рис. 1. Зависимости коэрцитивной силы от состава порошков Fe_xNi_{1-x}. На вставке — петля гистерезиса порошка с частицами Fe_{0.2}Ni_{0.8}.

нито-упругая анизотропия, поверхностная магнитная анизотропия, магнитная анизотропия формы. Высокие значения коэрцитивной силы для наночастиц Fe_{0.2}Ni_{0.8} авторы работы [11] связывают с химическим размерным эффектом: расслоением частиц порошка на области с различным составом твердого раствора. Исследуя наночастицы Fe_{0.2}Ni_{0.8}, авторы [11] установили, что поверхность исследуемых частиц обогащена атомами железа, что приводит к значительному возрастанию магнитной анизотропии частицы в целом. Указанием на размерный химический эффект в нашем случае может служить сдвиг инвариной аномалии в сторону больших концентраций железа [7]. Дело в том, что при исследовании зависимости константы Блоха от состава было обнаружено, что максимальная величина этой константы, связанная с инвариной концентрацией, достигается в образце Fe_{0.8}Ni_{0.2}, т.е. при $x = 0.8$ [7]. В ядре частиц с концентрацией железа $x = 0.8$, по-видимому, образуется фаза, близкая по составу к Fe_{0.64}Ni_{0.36}, а на поверхности — сплав со значительно большей концентрацией железа.

Величина поля локальной магнитной анизотропии может быть определена экспериментально с помощью исследования кривых приближения намагниченности к насыщению на основе формул, известных как закон приближения намагниченности к насыщению. В области больших полей ($H > 5$ кЭ) величина намагниченности $M(H)$ наночастиц Fe–Ni, размещенных внутри углеродных нанотрубок, в зависимости от магнитного поля изменяется обратимо. Зависимость $M(H)$ пропорциональна H^{-2} (вставка на рис. 2), что соответствует закону Акулова [12]:

$$M(H) = M_s(1 - (aH_a/H)^2). \quad (1)$$

Здесь $H_a = 2K/M_s$, K — энергия локальной магнитной анизотропии частиц, a — коэффициент, обусловленный симметрией магнитной анизотро-

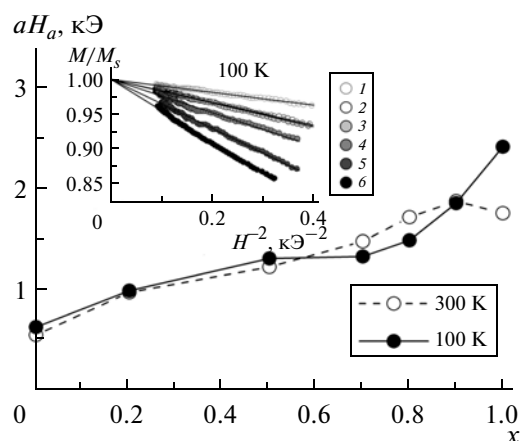


Рис. 2. Зависимости среднеквадратической флуктуации поля магнитной анизотропии от состава порошков $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$. На вставке – кривые намагничивания в области приближения к насыщению: 1 – $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$, 2 – $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, 3 – $\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}$, 4 – $\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$, 5 – $\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$, 6 – Fe_3C .

пии, равный $(2/105)^{1/2}$ для кубической магнитной анизотропии и $(1/15)^{1/2}$ для одноосной магнитной анизотропии [12]. Тангенсы линейных зависимостей в координатах (M, H^{-2}) на вставке на рис. 2 дают величины среднеквадратичной флуктуации поля локальной магнитной анизотропии aH_a исследуемых частиц. Мы намеренно оставили величину aH_a на рис. 2 в виде произведения поля анизотропии на коэффициент a , так как в общем случае эффективное значение этой величины может определяться как кубической магнитной кристаллографической анизотропией частиц с ГЦК-структурой так и одноосной анизотропией, например, магнитоупругой природы [10]. Неожиданной особенностью величин aH_a на рис. 2 является положительный температурный градиент для образцов с 20 и 30% Ni. Однофазные ферромагнитные сплавы, как правило, демонстрируют уменьшение константы магнитной анизотропии с ростом температуры. Поскольку симметрия частиц при изменении температуры от 100 до 300 К не изменяется, рост aH_a связан с ростом константы магнитной анизотропии. Необычное возрастание H_a с ростом температуры в частицах для сплавов $\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}$ и $\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$, по-видимому, связано с близостью этих частиц к точке инвариантного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследована величина коэрцитивной силы и поля магнитной анизотропии наночастиц железоникелевых сплавов в углеродных нанотрубках. Обнаружено, что величины коэрцитивной силы и среднеквадратической флуктуации поля магнитной анизотропии значительно превышают аналогичные величины для объемных железоникелевых сплавов. Предложено объяснение высоких гистерезисных свойств и магнитной анизотропии частиц на основе химического размерного эффекта. В частицах с составом, близким к инвариантному, наблюдается необычный рост коэрцитивной силы и магнитной анизотропии с ростом температуры.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (2012–2014), проект № 2.4396.2011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kita E., Oda T., Kayano T. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 474011.
2. Sun X., Gutierrez A., Yacaman M.J. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 286. P. 157.
3. Vyalykh A., Wolter A.U., Hampel S. et al. // Nanomedicine. 2008. V. 3. P. 321.
4. Kudashov A.G., Abrosimov O.G., Gorbachev R.G. et al. // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. 2004. V. 12. № 1–2. P. 93.
5. Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Балаев А.Д. и др. // Физика тв. тела. 2007. Т. 49. Вып. 49. С. 700.
6. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Shaikhutdinov K.A. et al. // The Phys. Met. Met. 2006. V. 102. Suppl. 1. P. S67.
7. Комогорцев С.В., Гончарова О.А., Исхаков Р.С. и др. // Материаловедение. 2012. № 12. С. 39.
8. Vaz C.A.F., Bland J.A.C., Lauhoff G. // Rep. Prog. Phys. 2008. V. 71. 056501.
9. Coey J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 2009. 617 p.
10. Smirnov S.I., Komogortsev S.V. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 1123.
11. Margeat O., Ciuculescu D., Lecante P. et al. // Small. 2007. V. 3. № 3. P. 451.
12. Акулов Н.С. Ферромагнетизм. М., Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит. 1939. 188 с.