

# ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА В КАНАЛАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И. С. Любутин<sup>a,\*</sup>, К. В. Фролов<sup>a</sup>, О. А. Аносова<sup>a</sup>, В. С. Покатилов<sup>b</sup>,  
А. В. Окотруб<sup>c</sup>, А. Г. Кудашов<sup>c,d</sup>, Ю. В. Шубин<sup>c</sup>, Л. Г. Булушева<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Институт кристаллографии Российской академии наук  
119333, Москва, Россия

<sup>b</sup> Московский институт радиотехники, электроники и автоматики  
119454, Москва, Россия

<sup>c</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия

<sup>d</sup> Новосибирский государственный технический университет  
630092, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 9 марта 2009 г.

Исследованы структура, фазовый состав и магнитные свойства углеродных нанотрубок, заполненных наночастицами железа и полученных методом термолитза смеси ферроцена и фуллерена C<sub>60</sub> или ферроцена и ортоксилота при температуре 800 °С. По данным электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии установлено, что углеродные нанотрубки являются многослойными и частично заполнены наночастицами и/или наностержнями железа. В каналах нанотрубок металлические включения образуют фазы α-Fe, γ-Fe и Fe<sub>3</sub>C. Определено количественное содержание каждой фазы в образцах. Показано, что кластеры железа размером 10–20 нм, находящиеся внутри нанотрубок, проявляют магнитные свойства, типичные для объемных фаз железа. Высокая эластичность стенок углеродных нанотрубок способствует стабилизации высокотемпературной фазы γ-Fe, относительное содержание которой в образце может быть увеличено при понижении концентрации ферроцена в исходной реакционной смеси.

PACS: 76.80.+y, 61.46.Fg, 75.75.+a

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными электронными, механическими и оптическими свойствами, что делает перспективным их использование во многих прикладных областях [1, 2]. В настоящее время большое внимание уделяется разработке технологий получения УНТ, заполненных металлами и газообразными веществами [3]. Одна из наиболее интересных возможностей этих материалов — это их использование в качестве наноконтейнеров для магнитно-упорядоченных фаз [4, 5].

Одним из самых простых и легко управляемых методов синтеза УНТ является разложение химических паров в присутствии катализатора (catalytic chemical vapor deposition — CCVD) [6]. При этом рост УНТ может осуществляться из металлоорганических соединений, таких как фталоцианины [7, 8], карбонилы [9] и металлоцены [5, 10], которые являются источниками катализатора и углерода одновременно. Преимущество такого метода состоит в формировании частиц катализатора *in situ*, что технологически упрощает процедуру CCVD-синтеза. В результате термолитза металлоорганических соединений формируются массивы ориентированных УНТ, которые осаждаются на стенках кварцевого реакто-

\*E-mail: lyubutin@ns.crys.ras.ru

ра или на подложках, помещенных в реакционную камеру. Образцы ориентированных УНТ обладают выраженной анизотропией свойств и могут быть использованы при изготовлении газовых сенсоров [11], полевых катодов [12], суперконденсаторов [13] и в других приложениях.

При высоком соотношении металла и углерода в зоне синтеза часть металла расходуется на заполнение внутренней полости УНТ, формируя металлические наностержни, защищенные от воздействия кислорода окружающей среды графитовыми оболочками [14]. Совпадение оси легкого намагничивания наностержня с осью УНТ приводит к большей, по сравнению с объемными материалами, величине коэрцитивной силы металлических наночастиц [15]. Это открывает перспективу использования УНТ, заполненных магнитной фазой, в качестве зондов магнитного силового микроскопа для сверхплотной магнитной записи, в ксерографии.

Наночастицы железа, инкапсулированные в УНТ, были получены в результате разложения ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  и ксилола при  $T = 700^\circ\text{C}$  [16]. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) сделано предположение, что внутри УНТ доминируют высокотемпературная фаза  $\gamma\text{-Fe}$  и низкотемпературная фаза  $\alpha\text{-Fe}$ , тогда как вблизи кончика УНТ формируется карбид железа [16]. Методом рентгеновской дифракции установлен близкий фазовый состав наночастиц в УНТ, синтезированных методом термолиты ферроцена при  $T = 830^\circ\text{C}$  на поверхности подложек из окисленного кремния, на которые были нанесены слои железа или кобальта нанометровой толщины [17]. Однако ПЭМ-исследование индивидуальных частиц показало, что металлическая фаза железа, в частности  $\gamma\text{-Fe}$ , может быть сконцентрирована вблизи кончика УНТ. Предложен «корневой» рост УНТ, при котором нанотрубка прочно связана с поверхностью подложки и ее удлинение осуществляется за счет добавки атомов углерода к открытому верхнему концу [17]. С помощью метода мессбауэровской спектроскопии было показано, что фазовый состав металлических включений может изменяться при варьировании температуры разложения ферроцена и фаза  $\text{Fe}_3\text{C}$  образуется при пониженной температуре ( $880^\circ\text{C}$ ), в то время как продукт, полученный при  $T = 950^\circ\text{C}$ , содержит только  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\gamma\text{-Fe}$  [18]. Более того, соотношение металлических фаз в образце зависит от материала поверхности, на которой происходит рост ориентированных УНТ [18, 19]. Сделанный в работе [18] вывод о преимущественном образовании  $\text{Fe}_3\text{C}$

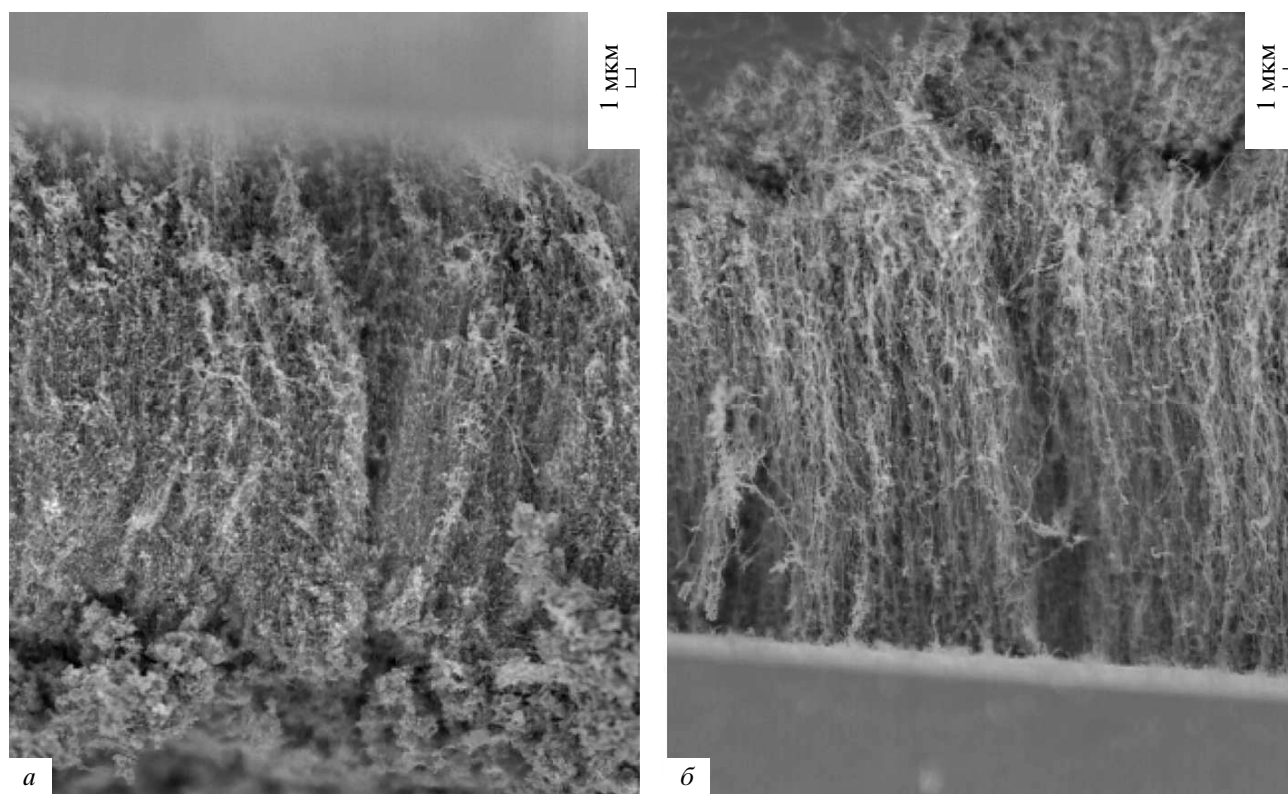
при более низких температурах CCVD-синтеза не согласуется с наличием только фаз  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\gamma\text{-Fe}$  в трубках, выросших при  $T = 850^\circ\text{C}$  из 2.5-процентного раствора ферроцена в циклогексане [20], а также с образованием заметного количества  $\text{Fe}_3\text{C}$  в продукте разложения ферроцена и фуллерена  $\text{C}_{60}$  при  $T = 1050^\circ\text{C}$  [21].

Таким образом, в литературе отсутствует единая концепция механизма формирования металлических частиц, инкапсулированных в графитовые оболочки УНТ. Для ее создания и оптимизации условий CCVD-синтеза УНТ необходимо детальное исследование структуры и фазового состава материалов, полученных при разных условиях. Из методов диагностики наиболее эффективны просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеновская дифракция и мессбауэровская спектроскопия.

В настоящей работе исследованы структура, фазовый состав и магнитные свойства УНТ, заполненных железом, которые были получены в результате термолиты реакционных смесей разного состава. По данным рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии установлено, что наночастицы железа присутствуют в нанотрубках в виде четырех кристаллических фаз и проявляют необычные для наночастиц магнитные свойства. Зафиксировано изменение соотношения фаз при изменении концентрации ферроцена в реакционной смеси.

## 2. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы УНТ, заполненных железом, были получены CCVD-методом на установке, детально описанной в работах [22, 23]. Источником катализатора являлся ферроцен  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ , а рост УНТ осуществлялся из фуллерена  $\text{C}_{60}$  (образец I) или из ортоксилола  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  (образец II). Кремниевые подложки размером  $12 \times 12 \text{ мм}^2$  помещались в зону синтеза и отжигались на воздухе при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 30 мин для образования тонкого слоя окисла на поверхности. Затем реактор откачивался и заполнялся аргоном. При синтезе образца I алундовая лодочка со смесью ферроцена и фуллерена  $\text{C}_{60}$ , взятых в равных количествах, вводилась в реактор с помощью манипулятора и размещалась непосредственно под подложками. При синтезе образца II раствор ферроцена (2 масс. %) в ортоксилоле инжигировался в зону синтеза с помощью контролируемого давления на поршень во внешней камере, содержащей



**Рис. 1.** Микрофотографии боковой поверхности массивов УНТ, полученные с помощью растровой электронной микроскопии. УНТ выращены на кремниевых подложках в результате разложения смеси ферроцена и фуллерена  $C_{60}$  (а) и при разложении смеси ферроцена и ортоксилота (б)

жидкую реакционную смесь. Система подачи была настроена на впрыск  $1 \text{ см}^3$  исходной реакционной смеси с периодом 15 мин. Синтез УНТ проводился при  $T = 800^\circ\text{C}$  в потоке аргона ( $500 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) при атмосферном давлении в течение 1 ч. Углеродный материал образовался на кремниевых подложках и на стенках кварцевой трубы в виде плотной пленки черного цвета.

Структура полученных образцов была охарактеризована методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе LEO EVO 40 и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения с использованием микроскопа JEM 2010. Рентгенодифракционные измерения выполнялись на спектрометре DRON SEIFERT RM4 ( $K_\alpha$ -излучение  $\text{Cu}$ , графитовый монохроматор). Регистрация дифрактограмм проводилась в пошаговом режиме в диапазоне углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $70^\circ$ .

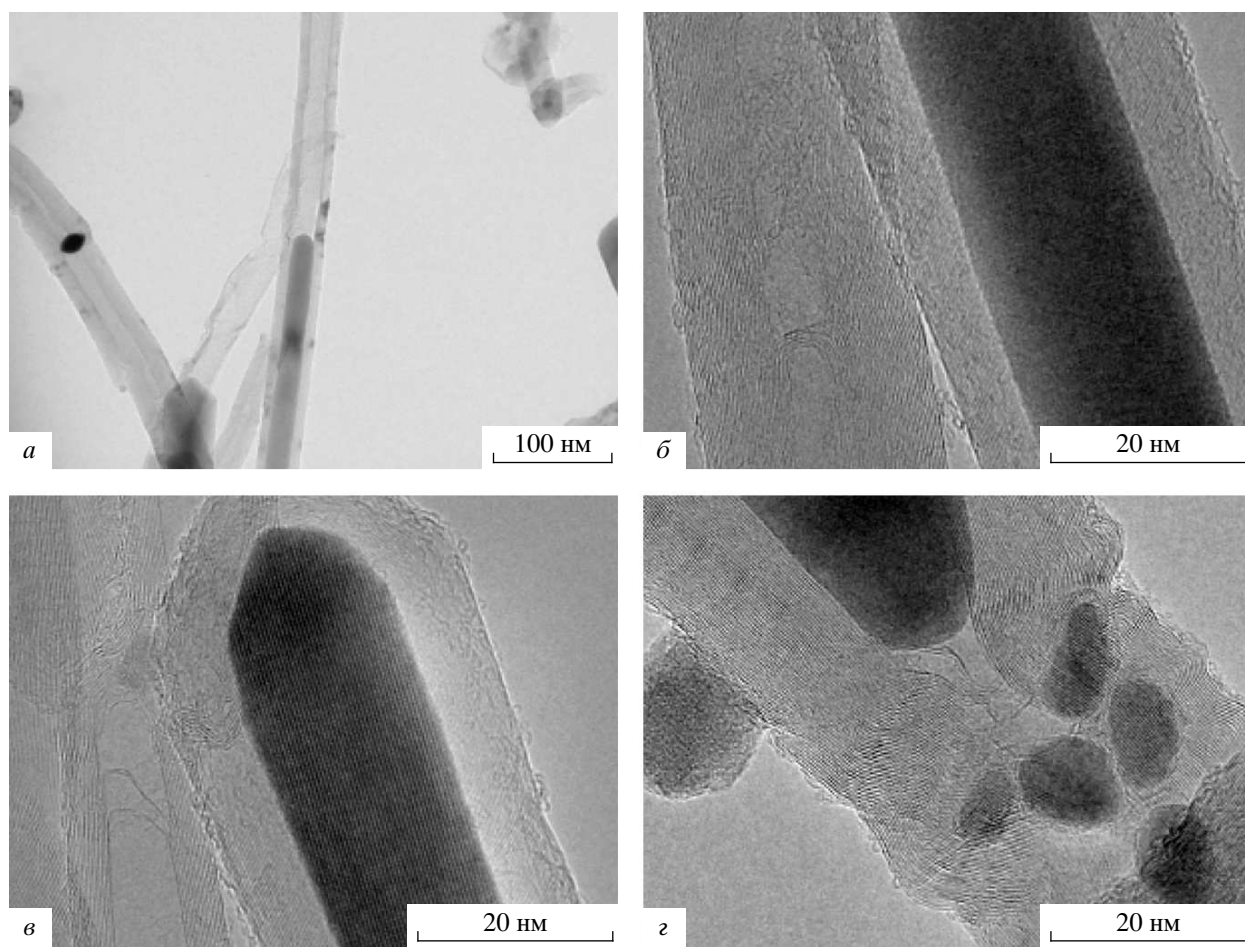
Мессбауэровские спектры поглощения от ядер  $^{57}\text{Fe}$  образца регистрировались при температурах 80 К и 295 К на стандартном спектрометре

MS1100Em, работающем в режиме постоянных ускорений. Источник  $\gamma$ -квантов  $^{57}\text{Co}(\text{Rd})$  находился при комнатной температуре. Пленка УНТ механически отделялась от подложки и растиралась в виде тонкого слоя, который запрессовывался между двумя слоями алюминиевой фольги толщиной 30 мкм. Изомерные сдвиги измерялись относительно калибровочного образца  $\alpha\text{-Fe}$  (фольга толщиной 18 мкм, отожженная в водороде) при комнатной температуре. Компьютерная обработка спектров проводилась с использованием программы Univem MS.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Электронно-микроскопические исследования

Изображения боковых сколов образцов, полученных методом растровой электронной микроскопии,



**Рис. 2.** Полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии микроизображения индивидуальных наночастиц из массива УНТ, полученного разложением смеси ферроцена и фуллерена  $C_{60}$

приведены на рис. 1. Видно, что массивы УНТ имеют перпендикулярную ориентацию относительно поверхности кремниевой подложки. Длина УНТ соответствует толщине массива и практически не различается для образца I (около 23 мкм) и образца II (около 24 мкм). По оценкам РЭМ оба образца также характеризуются близкими значениями средних диаметров полученных УНТ.

Исследование структуры индивидуальных УНТ в образце I проведено методом ПЭМ. Выбор этого образца обусловлен большим содержанием ферроцена — источника металла в исходной реакционной смеси. Изображение, полученное с меньшим увеличением методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2а), показывает, что образец содержит многослойные УНТ, внутренняя полость которых частично заполнена металлом. Металлические включения представлены наночастицами и/или на-

ностержнями. Внешний диаметр УНТ варьируется от 24 до 40 нм, диаметр внутренней полости, ограничивающий размер включений, составляет 14–20 нм (рис. 2б,в). Линейные размеры металлических наностержней меняются в широких пределах и достигают нескольких сотен нанометров. Кроме того, имеется небольшое количество металлических наночастиц округлой формы, расположенных снаружи УНТ (рис. 2г). Структура дифракционных полос на изображении металлического включения вблизи кончика УНТ (рис. 2в) соответствует карбиду железа  $Fe_3C$ . Длина монокристаллического  $Fe_3C$ -стержня превышает 45 нм. Фиксирование карбидного состояния железа на конце УНТ объясняется механизмом роста нанотрубки в ССVD-процессе, когда образование трубчатой формы графита происходит после насыщения металлической частицы углеродом [24].

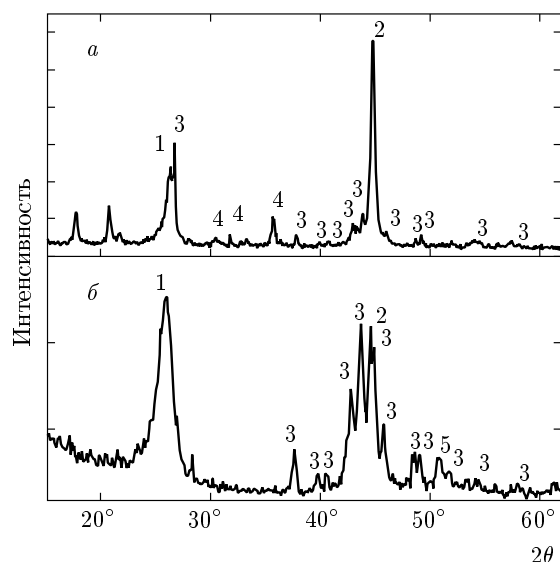


Рис. 3. Рентгенодифракционные профили образца I, полученного термолизом ферроцена и фуллерена  $C_{60}$  (а), и образца II, синтезированного из 2-процентного раствора ферроцена в ортоксилоле (б). Рефлексы, обозначенные цифрами 1, 2, 3, 4, 5, относятся соответственно к углероду в УНТ,  $\alpha$ -Fe,  $Fe_3C$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $\gamma$ -Fe

### 3.2. Рентгеновская дифракция

Рентгенодифракционные профили показали наличие в синтезированных образцах нескольких фаз (рис. 3). Рефлекс при  $2\theta \approx 26^\circ$  соответствует (002)-отражениям от графитовых слоев УНТ и его доминирующая интенсивность в спектре образца II указывает на большее содержание углеродных частиц в материале по сравнению с металлическими частицами (рис. 3б). В образце I, напротив, преобладает пик от фазы  $\alpha$ -Fe при  $2\theta = 44.7^\circ$ . Высокая интенсивность и малая ширина этого пика (рис. 3а) предполагают, что частицы  $\alpha$ -Fe имеют преимущественную анизотропию вдоль кристаллографической оси (110) и, следовательно, наностержни внутри УНТ представлены фазой  $\alpha$ -Fe. Кроме  $\alpha$ -Fe в дифрактограмме образца I индексируется набор рефлексов в интервале углов  $2\theta$  от  $37^\circ$  до  $60^\circ$  от решетки карбида железа  $Fe_3C$  и рефлексы оксидных фаз железа, относящихся к структуре шпинели (магнетит  $Fe_3O_4$  или/и маггемит  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ). Пики при малых углах ( $2\theta < 23^\circ$ ) соответствуют фуллерену  $C_{60}$ , который не расходовался на формирование УНТ. По сравнению с образцом I, в рентгенодифракционном профиле образца II присутствуют высокоинтенсивные пики  $Fe_3C$ , сравнимые с интенсивностью (110) ре-

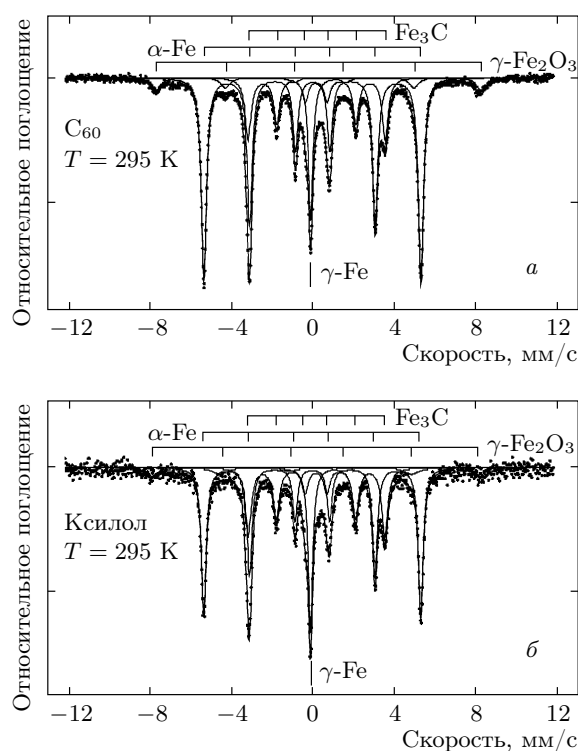


Рис. 4. Мессбауэровские спектры от ядер  $^{57}Fe$ , измеренные при комнатной температуре, в образце I, полученном термолизом ферроцена и фуллерена  $C_{60}$  (а) и в образце II, синтезированном из 2-процентного раствора ферроцена в ортоксилоле (б)

флекса  $\alpha$ -Fe, и практически полностью отсутствуют пики от оксида железа. Наблюдаемый на дифрактограмме образца II пик при  $2\theta = 50.7^\circ$  может быть отнесен к  $\gamma$ -Fe. Таким образом, из анализа рентгенодифракционных данных можно сделать качественный вывод, что основная часть железа в образце I представлена фазой  $\alpha$ -Fe, в то время как в образце II фазы  $\alpha$ -Fe и  $Fe_3C$  находятся в близкой пропорции. Точная количественная оценка соотношения фаз в образцах получена из данных мессбауэровской спектроскопии.

### 3.3. Данные мессбауэровской спектроскопии

Мессбауэровские спектры образцов I и II, измеренные при комнатной температуре, представлены на рис. 4. Разложение спектров на компоненты выявило наличие трех секстетов и одного синглета. Секстеты соответствуют магнитно упорядоченным фазам, в то время как синглет указывает на наличие немагнитной формы железа. Спектры обоих об-

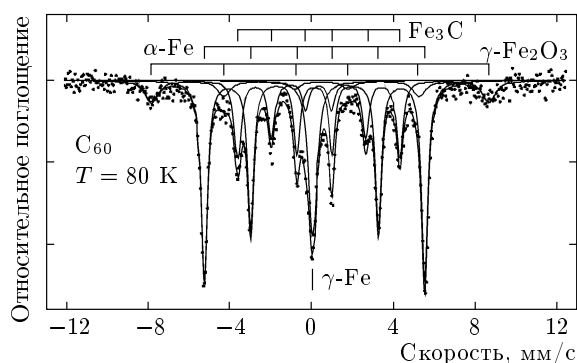


Рис. 5. Мессбауэровский спектр от ядер  $^{57}\text{Fe}$ , измеренный при температуре 80 К в образце I, полученном термолизом ферроцена и фуллера  $\text{C}_{60}$

разцов показывают одинаковый набор резонансных линий и различаются лишь интенсивностями каждой компоненты (рис. 4а,б). Понижение температуры до  $T = 80$  К не меняет качественно характеристики спектров (см. рис. 5). Как и следует ожидать, с понижением температуры немного увеличиваются величина магнитного поля  $H_{eff}$  и значение изомерного сдвига  $IS$  за счет температурного сдвига (эффект Доплера второго порядка). Новые магнитные компоненты не появляются. Значения параметров сверхтонкого взаимодействия для различных компонент спектров, а именно, магнитное сверхтонкое поле на ядрах железа  $H_{eff}$ , изомерный химический сдвиг  $IS$ , квадрупольный сдвиг  $QS$  и относительная площадь компоненты  $S$  представлены в табл. 1.

Сравнение параметров с литературными данными для возможных кристаллических фаз на основе  $\text{Fe-C}$  и  $\text{Fe-O}$  показало, что наиболее интенсивная магнитная компонента соответствует фазе металлического железа  $\alpha\text{-Fe}$  (см. рис. 4). Следующая по интенсивности магнитная компонента относится к фазе карбида железа — цементиту  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Компонента с низкой интенсивностью с максимальным магнитным полем на ядрах железа по своим параметрам соответствует оксиду железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит). Следует отметить, что параметры сверхтонкого взаимодействия оксидов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  близки, поэтому для наночастиц трудно сделать однозначное заключение о типе оксида железа. Однако кристаллическая структура этих оксидов различна: маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  имеет кубическую структуру типа шпинели, тогда как гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  — ромбоэдрическую структуру корунда. Рентгенодифракционные профили (рис. 3) указывают на присутствие структуры шпинели, но не обнаруживают структу-

ры корунда. Поэтому мы можем с уверенностью полагать, что магнитная компонента с низкой интенсивностью в мессбауэровском спектре принадлежит фазе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В то же время мессбауэровские данные указывают на отсутствие в обоих образцах фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , которое было предположено по данным рентгеновской дифракции. Немагнитный синглет (рис. 4, 5) относится к фазе железа  $\gamma\text{-Fe}$  с кубической гранцентрированной структурой (ГЦК).

В предположении одинаковой величины вероятности эффекта Мессбауэра для установленных фаз железа в образцах I и II можно количественно оценить содержание каждой фазы из площадей резонансных линий. Анализ показал, что в синтезированных УНТ примерно половина железа находится в чисто металлическом состоянии, а остальная часть приходится на смесь аустенитного железа  $\gamma\text{-Fe}$ , цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  и оксида железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Относительное количество железосодержащих фаз, полученное из спектров, снятых с более высокой точностью при комнатной температуре, представлено в табл. 2.

Наночастицы фаз  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  являются магнитно-упорядоченными как при азотной (80 К), так и при комнатной (295 К) температуре. Фаза  $\gamma\text{-Fe}$  остается немагнитной при понижении температуры до 80 К.

Согласно мессбауэровским данным, доминирующей фазой железа внутри каналов УНТ является ОЦК-фаза  $\alpha\text{-Fe}$ . Учитывая данные ПЭМ (рис. 2), можно заключить, что именно эта фаза образует протяженные кластеры и нанопроволоки внутри УНТ. Фаза карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$  концентрируется преимущественно на кончиках нанотрубок (рис. 2в). Эта фаза наблюдалась в нескольких работах [16, 19, 25, 26] и, по-видимому, является неотъемлемой при синтезе УНТ с железом. В работе [16] показано, что фаза  $\text{Fe}_3\text{C}$  является очень важной в механизме роста углеродной нанотрубки с железом и концентрируется преимущественно на кончиках нанотрубок.

Можно предположить, что наночастицы оксида железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  находятся не внутри каналов, а снаружи УНТ. Действительно, ПЭМ-изображения на рис. 2г показывают наличие округлых металлических частиц, не покрытых графитовыми оболочками. Вероятно, при хранении образца в лабораторных условиях незащищенность поверхности металла может приводить к его окислению кислородом воздуха.

Необычным является наличие внутри УНТ при комнатной и даже азотной температурах аустенитной фазы  $\gamma\text{-Fe}$ . При нормальных условиях эта фаза

**Таблица 1.** Параметры сверхтонкого взаимодействия, полученные из анализа мессбауэровских спектров от ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образцах углеродных нанотрубок, синтезированных разложением смеси ферроцена и фуллерена  $\text{C}_{60}$  (образец I) и смеси ферроцена и ортоксилота (образец II)

Образец	Фазы	IS, мм/с ( $\pm 0.01$ )	QS, мм/с ( $\pm 0.01$ )	$H_{eff}$ , кЭ ( $\pm 1.0$ )	S, % ( $\pm 2.0$ )
Образец I (295 К)	$\alpha\text{-Fe}$	0.00	0.00	331.0	57.0
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0.20	0.02	209.3	22.2
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.33	-0.05	496.2	9.2
	$\gamma\text{-Fe}$	-0.09	—	—	11.6
Образец I (80 К)	$\alpha\text{-Fe}$	0.11	0.01	335.0	56.6
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0.30	0.00	245.4	21.0
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.42	-0.07	511.2	9.8
	$\gamma\text{-Fe}$	0.02	—	—	12.6
Образец II (295 К)	$\alpha\text{-Fe}$	0.00	0.01	330.5	51.6
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0.19	0.03	208.5	28.1
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.23	0.04	498.7	4.9
	$\gamma\text{-Fe}$	-0.09	—	—	15.4
Образец II (80 К)	$\alpha\text{-Fe}$	0.10	0.03	334.5	52.7
	$\text{Fe}_3\text{C}$	0.31	-0.01	245.3	26.6
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.59	-0.11	513.0	5.0
	$\gamma\text{-Fe}$	0.04	—	—	15.7

за может существовать в объемном железе при температурах выше  $912^\circ\text{C}$  и/или при высоком давлении [27]. При атмосферном давлении и комнатной температуре стабильной фазой железа является ОЦК-структура  $\alpha\text{-Fe}$  (пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ). При  $T = 912^\circ\text{C}$  она преобразуется в ГЦК-структуру  $\gamma\text{-Fe}$  (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) [28]. Известен также структурный переход  $\alpha\text{-Fe}\text{-}\gamma\text{-Fe}$  (ОЦК-ГЦК) при высоком давлении [27].

Таким образом, данные исследования показывают, что внутри каналов УНТ высокотемпературная фаза  $\gamma\text{-Fe}$  может образоваться даже при условиях, когда температура синтеза УНТ ниже  $\alpha\text{-}\gamma$ -перехода [28], и эта фаза может быть стабильной и при нормальных условиях. Возможно, в процессе синтеза в каналах УНТ создается повышенное давление, что способствует образованию фазы  $\gamma\text{-Fe}$  при более низких температурах и ее стабилизации при нормальных условиях. После окончания синтеза в результате понижения температуры должен происходить переход  $\gamma\text{-Fe}$  в  $\alpha\text{-Fe}$ , который, однако, затруднен для наночастиц, находящихся в полости УНТ, так как объем элементарной ячейки  $\alpha\text{-Fe}$  на

**Таблица 2.** Относительное количество железосодержащих фаз в образцах углеродных нанотрубок, выращенных на кремниевых подложках в результате разложения смеси ферроцена и фуллерена  $\text{C}_{60}$  (образец I) и смеси ферроцена и ортоксилота (образец II). Данные получены из мессбауэровских спектров, снятых при комнатной температуре

Образец	Фаза железа			
	$\alpha\text{-Fe}$	$\text{Fe}_3\text{C}$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}$
I	0.57	0.22	0.09	0.12
II	0.52	0.28	0.05	0.15

9% превышает объем ячейки  $\gamma\text{-Fe}$ . Вероятно, благодаря большой эластичности УНТ [29], часть фазы  $\gamma\text{-Fe}$  сохраняется при комнатной температуре, находясь в непосредственном контакте с внутренней стенкой углеродной трубки [30]. Данное предположение подтверждается большей величиной отношения фаз  $\gamma\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe}$  для образца II (см. табл. 2), при по-

лучении которого содержание ферроцена в исходной реакционной смеси было значительно меньше, чем при синтезе образца I. Средний размер металлических включений, который определяется концентрацией паров ферроцена в реакционной камере, для образца II меньше, чем для образца I. Поэтому, учитывая необходимость контакта  $\gamma$ -Fe со стенкой УНТ, для малых частиц Fe следует ожидать большего относительного содержания компоненты  $\gamma$ -Fe.

При понижении температуры до 80 К мессбауэровская компонента  $\gamma$ -Fe не испытывает магнитного расщепления (рис. 5), указывая, что в каналах УНТ фаза  $\gamma$ -Fe остается немагнитной. Однако ширина синглетной резонансной линии при  $T = 80$  К становится в полтора раза больше, чем при  $T = 295$  К, что может указывать на начало перехода в антиферромагнитное состояние [31]. На границе ферромагнитной  $\alpha$ -Fe и антиферромагнитной  $\gamma$ -Fe-фаз может возникнуть обменно-индуцированная анизотропия [32], что может привести к аномальным гистерезисным свойствам [25].

Отметим еще одно интересное и необычное свойство наночастиц железа в каналах УМТ, обнаруженное по результатам мессбауэровского эксперимента. Обычно наночастицы соединений железа размером порядка 10–20 нм проявляют при комнатной температуре суперпарамагнитные или парамагнитные свойства [33, 34]. Однако нами установлено, что внутри УНТ наноразмерные кластеры железа проявляют магнитные свойства, типичные для объемных фаз железа. Это означает, что температура блокирования  $T_b$  термических флуктуаций магнитных моментов железа (или температура Кюри/Нееля) находится существенно выше 300 К, что может быть обусловлено сильным обменным взаимодействием между атомами железа внутри каналов УНТ. Сильное обменное взаимодействие вдоль наностержня может приводить к одномерному магнитному упорядочению. В работах [35, 36] показано, что эффективная магнитная анизотропия в одномерных обменно-связанных системах ферромагнитных наночастиц больше, чем в двумерных и трехмерных аналогах. Экспериментально установлено, что коэрцитивная сила  $H_c$  квазиодномерных нанонитей железа может на порядок превышать значение  $H_c$  объемных материалов, что очень важно для практического использования магнитных нанонитей [37].

В заключение отметим, что при исследовании свойств углеродных нанотрубок, содержащих во внутренних каналах наночастицы железа, следует учитывать многофазность соединений железа в УНТ. Применение метода мессбауэровской спектро-

скопии к изучению фазовых состояний и магнитных свойств таких систем очень эффективно и дает информацию, недоступную при использовании других методов.

Авторы выражают благодарность А. В. Ищенко за ПЭМ-исследования образцов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32802), а также в рамках программы «Развитие потенциала высшей школы» (проект № 2.1.2/5257) и Программы Президиума РАН «Нанотехнологии и наноматериалы» (проект № 27-4.1.10).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Лозовик, А. М. Попов, УФН **167**, 751 (1997).
2. А. В. Елецкий, УФН **167**, 945 (1997).
3. M. Terrones, Annu. Rev. Mater. Res. **33**, 419 (2003).
4. F. Banhard, N. Grobert, M. Terrones et al., Int. J. Mod. Phys. B **15**, 4037 (2001).
5. C. N. R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, and A. Govindaraj, Chem. Comm. **15**, 1525 (1998).
6. Э. Г. Раков, Российские нанотехнологии **3** (9), 63 (2008).
7. S. Huang, L. Dai, and A. W. H. Mau, J. Phys. Chem. B **103**, 4223 (1999).
8. X. Wang, W. Hu, Y. Liu et al., Carbon **39**, 1533 (2001).
9. S. Liu, X. Tang, Y. Mastai et al., J. Mater. Chem. **10**, 2502 (2000).
10. R. Sen, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett. **267**, 276 (1997).
11. F. Villalpando-Páez, A. H. Romero, E. Muñoz-Sandoval et al., Chem. Phys. Lett. **386**, 137 (2004).
12. А. В. Елецкий, УФН **172** (4), 401 (2002).
13. L. Gao, A. Peng, Z. Y. Wang et al., Sol. St. Comm. **146**, 380 (2008).
14. N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu et al., Appl. Phys. Lett. **75**, 3363 (1999).
15. С. В. Колмогорцев, Р. С. Исхаков, Е. А. Денисова и др., Письма в ЖТФ **31**, 12 (2005).
16. H. Kim and W. Sigmund, Carbon **43**, 1743 (2005).
17. C. Müller, D. Golberg, A. Leonhardt et al., Phys. Stat. Sol. (a) **203**, 1064 (2006).



18. T. Ruskov, S. Asenov, I. Spirov et al., *J. Appl. Phys.* **96**, 7514 (2004).
19. T. Ruskov, I. Spirov, M. Ritschel, et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 084326-1 (2006).
20. V. Pichot, P. Launois, M. Pinault et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 473 (2004).
21. J. F. Marco, J. R. Gancedo, A. Hernando et al., *Hyperfine Interact.* **139/140**, 535 (2002).
22. А. Г. Кудашов, А. Г. Куреня, А. В. Окотруб и др., *ЖТФ* **77**, 96 (2007).
23. А. В. Окотруб, Л. Г. Булушева, А. Г. Кудашов и др., *Российские нанотехнологии* **3** (3)–(4), 28 (2008).
24. S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian et al., *Chem. Phys. Lett.* **315**, 25 (1999).
25. C. Prados, P. Crespo, J. M. Gonzalez et al., *Phys. Rev. B* **65**, 113405-1 (2002).
26. W. Lottermoser, A. K. Scharer, W. Treutmann et al., *J. Phys. Chem. B Lett.* **110**, 9768 (2006).
27. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*, Справочник в трех томах, под ред. Н. П. Лякишева, т. 1, Машиностроение, Москва (1996), с. 717.
28. J. F. Shackelford, *Introduction to Material Science for Engineers*, 2<sup>nd</sup> ed., Macmillan, New York (1990), p. 215.
29. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, *Science* **277**, 1971 (1997).
30. H. Kim and W. Sigmund, *J. Cryst. Growth* **276**, 594 (2005).
31. W. Keune, R. Halbauer, U. Gonser et al., *J. Appl. Phys.* **48**, 2976 (1977).
32. J. Nogues and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mat.* **192**, 2034 (1999).
33. Ю. Ф. Крупянский, И. П. Суздаев, *ЖЭТФ* **65**, 1715 (1973).
34. I. P. Suzdalev, V. N. Buravtsev, Yu. V. Maksimov et al., *J. Nanoparticle Res.* **5**, 485 (2003).
35. Р. С. Исхаков, С. В. Колмогорцев, А. Д. Балаев, Л. А. Чеканова, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 440 (2000).
36. Р. С. Исхаков, С. В. Колмогорцев, Ж. М. Мороз и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 872 (2000).
37. N. Grobert, W. K. Hsu, Y. O. Zhu et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3363 (1999).