

铁磁性粒子填充碳纳米管的改进型交换共振模型

刘桂平, 郭萍, 彭志华, 贾鹏, 郭燕春

(南华大学 数理学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 基于 Aharoni 交换共振模型, 考虑了填充在碳纳米管中的铁、钴、镍等铁磁性粒子与碳纳米管之间的相互作用, 提出了改进的交换共振模型。用此模型模拟了铁、钴、镍填充碳纳米管, 并计算得其在 2~18 GHz 范围内的交换共振频率分别为 15.586 GHz, 15.643 GHz, 13.175 GHz, 与实验结果相吻合。

关键词: 交换共振模型; 填充碳纳米管; 改进型; 交换共振频率

中图分类号: TM271; TB383

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2010)06-0027-04

Modified Exchange Resonance Model of Ferromagnetic Particles-Filled Carbon Nanotubes

Liu Guiping, Guo Ping, Peng Zhihua, Jia Peng, Guo Yanchun

(School of Mathematics and Physics, University of South China, Hengyang Hunan 421001, China)

Abstract: Considering the interaction between carbon nanotubes(CNTs) and ferromagnetic particles filled in CNTs, develops a modified model based on Aharoni exchange resonance model. Uses the model to simulate the carbon nanotubes filled respectively with iron, cobalt and nickel, and calculates their exchange resonance frequency in the frequency of 2 ~ 18 GHz. The computed results, which Fe-filled CNTs is 15.586 GHz, Co-filled CNTs is 15.643 GHz and Ni-filled CNTs is 13.175 GHz, are consistent with experimental data.

Keywords: exchange resonance model; filled-CNTs; modified model; exchange resonance frequency

0 引言

自从 1991 年日本科学家饭岛 (Iijima) 发现碳纳米管以来^[1], 由于其独特的结构、奇异的物理特性及化学特性, 引起了人们的广泛关注, 成为化学、物理和材料等科学领域的研究热点。碳纳米管由于本身所具有的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应、特有的螺旋和管状结构, 使其成为一种非常具有潜力的电磁波吸收剂^[2]。目前, 碳纳米管的电磁特性及其微波吸收机理已成为材料科学的研究热点之一^[3-5]。

铁磁性金属 (如 Fe, Co, Ni) 纳米粒子具有很好的微波吸收性能, 但由于其抗氧化性差、密度较大等缺点而使其在微波吸收领域的应用受到限制。如果将铁磁性金属填充到碳纳米管的管腔内, 由于碳层的保护作用, 可以使其抗氧化能力大大提高, 制得综合性能优异的碳纳米管-磁性体复合材料, 有望实现对电磁波的介电损耗和磁损耗, 在电磁波吸收与屏蔽方面有着极好的应用前景^[6-8]。

铁磁性材料在动态磁化过程中引起的损耗, 主要有磁滞损耗、涡流效应、畴壁共振、交换共振和自然共振等。一般来说, 在兆赫兹范围内, 磁纳米颗粒的

收稿日期: 2010-08-25

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (10JJ8005), 湖南省科技计划基金资助项目 (2010FJ4092)

通信作者: 刘桂平 (1976-), 女, 湖南湘乡人, 南华大学数理学院硕士研究生, 主要研究方向为碳纳米管的物理特性,

E-mail: southchinalgp@163.com

磁谱贡献有两种机理：自然共振和交换共振。研究表明，在较高频段内，交换共振是影响铁磁性纳米颗粒微波吸收带宽的主要因素^[9]。实验上，P. Toneguzzo 等系统地研究了球形铁、钴、镍金属及合金的颗粒尺寸从微米级到纳米级的高频微波磁性，结果表明：在 0.1~18 GHz 范围内，磁性颗粒尺寸降至亚微米级时共振行为显示为多个较窄的共振峰，并且随着颗粒尺寸的减小，共振频率向高频方向移动，通过控制颗粒大小可以调整带宽^[10-12]。理论上，Aharoni 最先提出了描述动态磁化过程的交换共振模型^[13]，交换共振峰的共振频率与贝塞尔（Bessel）球函数的特征根 μ_{kn} 的平方成正比，与颗粒尺寸的平方（ R^2 ）成反比。G. Viau 等定量解释了交换共振模式，其共振频率与颗粒尺寸和贝塞尔球形函数的根有关^[14]。Yi H B 和 Wen F S 等观察到了交换共振峰，并利用交换共振模式计算了峰值，与实验结果相近^[9,15]。但他们提出的交换共振模型并未考虑到填充在碳纳米管中的铁磁性颗粒与碳纳米管之间产生的相互作用，当铁磁性金属（如 Fe, Co, Ni）的球形纳米粒子填充在碳纳米管中时，它们的相互作用会影响其介电和磁性及微波吸收特性^[7]。本文在 Aharoni 模型的基础上，考虑了填充的铁磁性粒子与碳纳米管之间的相互作用，采用折合饱和磁化强度和矫顽力，提出改进的交换共振模型，用此模型对铁、钴、镍填充碳纳米管进行模拟，并计算其交换共振频率。

1 交换共振模型

研究铁磁性纳米颗粒的微波吸收性能时，大尺寸颗粒中静磁能为主要的能量相，在动态磁化过程中，微颗粒之间的相互交换作用引起表面各向异性而产生交换能。Aharoni 对充分小的铁磁球体颗粒内的交换共振模式进行了深入的理论分析，根据交换共振模式，得共振频率表达式为^[13]：

$$\frac{f}{\gamma_0} = \frac{C\mu_{kn}^2}{R^2 M_s} + H_x, \quad (1)$$

$$H_x = H_0 - AM_s + H_b, \quad (2)$$

式中： f 为共振频率； C 为交换常数； γ_0 为旋磁比； R 是纳米球形颗粒的半径； H_x 为静磁场； H_b 为磁晶各向异性磁场； H_0 是一较大的稳恒磁场（在这里，设 $H_0=0$ ）； A 为退磁因子，如果粒子的形状为球形或椭圆形等不同形状，则横向退磁因子 A 的取值就不同； M_s 为磁饱和强度； μ_{kn} 为本征值，它是方程

$$\left[\frac{dj_n(\mu_{kn}r/R)}{dr} \right]_{r=R} = 0 \quad (3)$$

的根，式（3）中， j_n 为球形贝塞尔函数。

Deng L J 等在 Aharoni 理论模型的基础上，考虑了

铁、钴、镍颗粒在静磁场中的矫顽力，提出了改进型交换共振模型^[16]

$$\frac{f}{\gamma_0} = \frac{C\mu_{kn}^2}{R^2 M_s} + H_c. \quad (4)$$

式（4）适合于铁、钴、镍纳米复合薄片在静磁场中的交换共振行为，但没考虑颗粒之间的相互作用。由于碳纳米管与铁磁性球形颗粒之间会产生相互作用，饱和磁化强度和矫顽力的大小会受影响，填充前，铁磁性粒子在磁场中排列较整齐，其饱和磁化强度相对稳定。但铁磁性粒子填充到碳纳米管中后，颗粒之间的排列可能形成不规则形状，随着填充粒子数的增加，其折合饱和磁化强度会显著增加。矫顽力会随着填充颗粒大小的改变而有所改变。如果填充的铁磁性球形纳米粒子的半径大小，与碳纳米管的半径大小相差较大，则粒子在碳纳米管中较活跃，因而矫顽力增加值会较小；反之，矫顽力增加较大。式（1）最初用于研究铁磁球形颗粒的交换共振行为，但并非仅限于此。本文考虑到最佳填充效果，铁磁纳米粒子仍采用球形形状填充。考虑到以上因素，在 Aharoni 模型的基础上，根据文献^[16]及球形粒子填充到碳纳米管中后电磁特性的改变，提出改进的交换共振模型如下：

$$\frac{f}{\gamma_0} = \frac{C\mu_{kn}^2}{R_{\text{grain}}^2 M_s (1 - R_{\text{grain}}/R_{\text{CNTs}})^\alpha} + H_c \left(1 + \beta \frac{R_{\text{grain}}}{R_{\text{CNTs}}} \right). \quad (5)$$

由式（5）可得计算交换共振频率的公式为：

$$f = \gamma_0 \left[\frac{C\mu_{kn}^2}{R_{\text{grain}}^2 M_s (1 - R_{\text{grain}}/R_{\text{CNTs}})^\alpha} + H_c \left(1 + \beta \frac{R_{\text{grain}}}{R_{\text{CNTs}}} \right) \right], \quad (6)$$

式中： f, C, γ_0 含义与前同； R_{grain} 为铁磁性球形粒子的半径； R_{CNTs} 为碳纳米管的半径； $M_s (1 - R_{\text{grain}}/R_{\text{CNTs}})^\alpha$ 为填充后的折合饱和磁化强度，即填充后的饱和磁化强度变化量； $H_c (1 + \beta R_{\text{grain}}/R_{\text{CNTs}})$ 为填充后的折合矫顽力； β 为常数； $H_c \beta R_{\text{grain}}/R_{\text{CNTs}}$ 表示填充后矫顽力的增量。

2 数值计算结果

铁磁性金属填充碳纳米管的平均外部直径一般为 60~80 nm，平均内部直径为 10~20 nm。也就是说，填充到碳纳米管中的铁磁性纳米球形粒子的平均内部半径应小于 10 nm。考虑到不同的填充方式可能会影响碳纳米管内铁磁性粒子的填充比例，本文参考的实验是采用热分解法合成铁磁性纳米粒子填充碳纳米管的。式（6）中，假设填充的球形纳米粒子半径是均匀的，如果粒子半径为非均匀的，就取其半径的平均值。根据碳纳米管与球形颗粒半径的大小变化，可分为以下 3 种情况进行讨论：

1) 当 $R_{CNTs} \rightarrow \infty$, 而 R_{grain} 足够小时,

$$(1 - R_{grain}/R_{CNTs})^\alpha \rightarrow 1。$$

考虑到矫顽力的变化较小, 折合矫顽力与填充前的矫顽力基本一致, 因此, 取经验值常数 $\beta=0.01$, 则 $(1 + \beta R_{grain}/R_{CNTs}) \rightarrow 1$, 与式(4)相当, 符合最初的 Aharoni 模型。

2) 当 $R_{grain} > R_{CNTs}$ 时, 则不能填充。

3) 当 $R_{grain} \leq R_{CNTs}$ 时, 折合饱和磁化强度为 $M_s (1 - R_{grain}/R_{CNTs})^\alpha$, 折合矫顽力为 $H_c (1 + \beta R_{grain}/R_{CNTs})$, 根据填充后磁饱和强度的变化, 式(6)中, 将 α 看作未知数, 两边取对数, 底数远远小于真数。由此推出, α 的合理取值范围为: $\alpha < 0$ 。而且, 球形纳米粒子填充到碳纳米管中后, 其折合饱和磁化强度会随着填充粒子数的增加而显著增加, 通过计算得到, $\alpha = -4$ 为最佳取值。已知交换常数 $C = 1.03 \times 10^{-15} \text{ J/m}^{[17]}$, $\mu_{kn} = 2.08^{[13]}$, 旋磁比 $\gamma_0 = 3.0 \times 10^6 \text{ Oe}^{-1} \cdot \text{s}^{-1[15]}$ 。采用式(5)改进型交换共振模型, 分别计算铁、钴、镍纳米颗粒填充到碳纳米管中的交换共振频率。

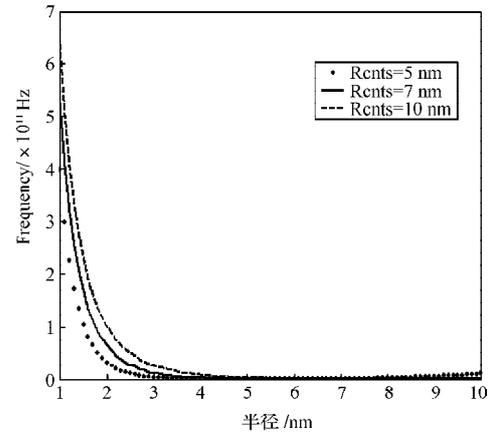
I) 对于铁填充碳纳米管, 根据文献[16], 饱和磁化强度 $M_s = 137.59 \text{ emu/g}$, $H_c = 186 \text{ Oe}$, 计算铁粒子填充碳纳米管的频率为 $f_1 = 15.586 \text{ GHz}$;

II) 对于钴填充碳纳米管, 饱和磁化强度 $M_s = 115 \text{ emu/g}^{[17]}$, $H_c = 245 \text{ Oe}^{[18]}$, 计算钴粒子填充碳纳米管的频率为 $f_2 = 15.643 \text{ GHz}$;

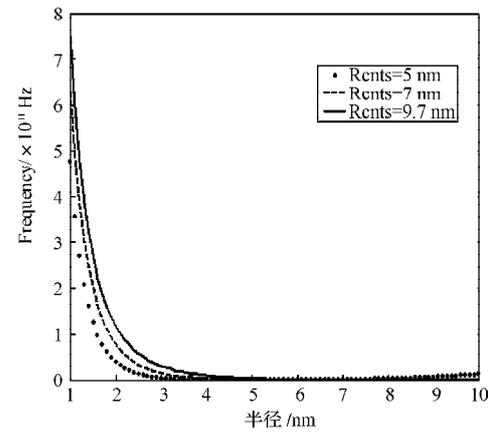
III) 对于镍填充碳纳米管, 饱和磁化强度 $M_s = 45 \text{ emu/g}^{[17]}$, $H_c = 211 \text{ Oe}^{[18]}$, 计算镍粒子填充碳纳米管的频率为 $f_3 = 13.175 \text{ GHz}$ 。

通过以上计算可知, 频率大小与参数 $\gamma_0, C, \mu_{kn}, M_s, H_c, \beta, R_{grain}, R_{CNTs}, \alpha$ 的大小相关, 因此, 如果材料的参数已知, 则根据碳纳米管的半径大小与填充的球形纳米粒子半径大小即可测得相应的频率值。已知实验值在 2~18 GHz 范围, 利用式(6)计算得到的频率值随着填充粒子半径和碳纳米管的半径 ($R_{CNTs} = 5 \text{ nm}, 7 \text{ nm}, 9.7 \text{ nm}, 10 \text{ nm}$ 等) 不同而变化, 其模拟结果如图1所示。图1表明: 第一, 铁、钴、镍粒子及碳纳米管半径的变化影响了频率的大小。随着碳纳米管半径和粒子半径的增加, 其频率值逐渐减小, 当填充粒子的半径达到一定值时(铁粒子半径约大于 4.3 nm, 钴粒子半径约大于 5.1 nm, 镍粒子半径约大于 4.5 nm), 其频率几乎都趋于零, 与碳纳米管半径无关。第二, 当碳纳米管的半径越大, 粒子的半径越小, 填充的粒子就越多, 其频率值越高; 当碳纳米管半径为 10 nm 时, 铁、钴、镍填充碳纳米管的频率值分别达到了 $6.31 \times 10^{11} \text{ Hz}$, $7.62 \times 10^{11} \text{ Hz}$, $1.92 \times 10^{12} \text{ Hz}$ 。第三, 当粒子的半径越小时, 填充到碳纳米管中的粒子越多, 产生的频率值

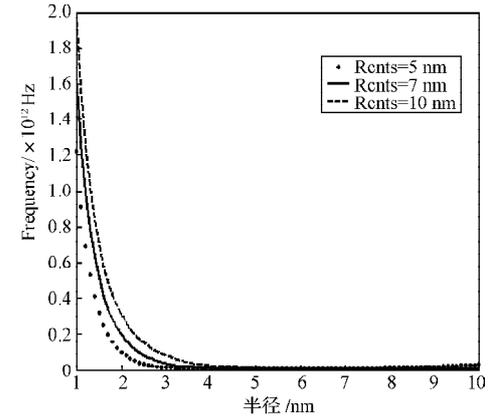
越高, 但不利于产生共振, 只有达到一定值时才有利于共振。共振频率与填充粒子和碳纳米管半径的关系见图1。



a) 铁粒子



b) 钴粒子



c) 镍粒子

图1 共振频率与填充粒子和碳纳米管半径的关系

Fig. 1 Relationship of resonance frequency with radius of filling particles and carbon nanotubes

图1a) 中, 当铁粒子半径约为 2.84 nm, 碳纳米管半径为 7 nm 时, 其共振频率大约为 15.586 GHz; 图1b) 中, 当钴粒子半径约为 3.55 nm, 碳纳米管半径为 9.7 nm

时,其共振频率大约为 15.643 GHz;图 1c)中,当镍粒子半径约为 3.61 nm,碳纳米管半径为 7 nm 时,其共振频率大约为 13.175 GHz。据文献报道所知, Lin H Y 等发现的铁填充碳纳米管的交换共振峰在 15.60 GHz^[7], Yi H B 等观察到的钴填充碳纳米管的交换共振峰分别是 10.6 GHz 和 16.9 GHz^[9], Zhang X F 等观察到镍填充碳纳米管的交换共振峰在 11.2 GHz 到 15.5 GHz^[19]。这些由实验观测到的频率值与计算值基本吻合。

3 结论

本文采用改进的交换共振模型对铁、钴、镍填充碳纳米管进行了模拟,并计算出其交换共振频率值分别为 15.586 GHz, 15.643 GHz, 13.175 GHz, 与实验结果相吻合。此改进型交换共振模型不仅可用来计算铁、钴、镍纳米粒子填充在碳纳米管中的交换共振频率,也适应于其他铁磁性纳米粒子填充到碳纳米管中的交换共振频率的计算。通过模拟并计算所得铁、钴、镍填充碳纳米管的共振频率所知,填充的铁、钴、镍粒子及碳纳米管半径的大小直接影响共振频率的变化。随着填充粒子和碳纳米管半径的增大,其共振频率值逐渐往低频方向移动。当粒子半径减小时,填充到碳纳米管中的粒子增多,其共振频率值也越高,但只有达到一定值时,才有利于产生共振行为。本文提出的铁、钴、镍等铁磁性粒子填充碳纳米管的改进型交换共振模型在理论和实验上具有一定指导意义。

参考文献:

- [1] Iijima Sumio. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] 黄祖雄,吴唯.碳纳米管在聚合物基吸波隐身复合材料上的应用[J].材料工程,2004(7):55-59.
Huang Zuxiong, Wu Wei. Application of Carbon Nanotubes for the Wave-Absorbed Stealthy Composites Based on Polymer [J]. Journal of Materials Engineering, 2004(7): 55-59.
- [3] Peng Zhihua, Peng Jingcui, Ou Yu. Microwave Absorbing Properties of Hydrogen Plasma in Single Wall Carbon Nanotubes[J]. Phys. Lett. A, 2006, 359(1): 56-60.
- [4] Peng Zhihua, Peng Jingcui, Peng Yanfeng, et al. Investigation of the Microwave Absorbing Mechanisms of HiPco Carbon Nanotubes[J]. Physica E, 2008, 40(7): 2400-2405.
- [5] Peng Zhihua, Peng Jingcui, Peng Yanfeng, et al. Complex Permittivity and Microwave Absorption Properties of Carbon Nanotubes/Polymer Composite: A Numerical Study[J]. Physics Letters A, 2008, 372(20): 3714-3718.
- [6] Lu B, Dong X L, Huang H, et al. Microwave Absorption Properties of the Core/Shell-Type Iron and Nickel Nanoparticles[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(6): 1106-1111.
- [7] Lin Haiyan, Zhu Hong, Guo Hongfan, et al. Investigation of the Microwave-Absorbing Properties of Fe-Filled Carbon Nanotubes[J]. Materials Letters, 2007, 61(16): 3547-3550.
- [8] Zheng Zhong, Xu Bo, Huang Lu, et al. Novel Composite of Co/Carbon Nanotubes: Synthesis, Magnetism and Microwave Absorption Properties[J]. Solid State Sciences, 2008, 10(3): 316-320.
- [9] Yi Haibo, Wen Fusheng, Qiao Liang, et al. Microwave Electromagnetic Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Filled with Co Nanoparticles[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(10): 103922-103922-4.
- [10] Fievet F, Toneguzzo P, Viau G, et al. Monodisperse Ferromagnetic Particles for Microwave Applications[J]. Advanced Materials, 1998, 10(13): 1032-1035.
- [11] Toneguzzo Ph, Acher O, Viau G, et al. Observations of Exchange Resonance Modes on Submicrometer Sized Ferromagnetic Particles[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(8): 5546-5548.
- [12] Mercier D, Lévy J C S, Viau G, et al. Magnetic Resonance in Spherical Co-Ni and Fe-Co-Ni Particles[J]. Phys. Rev. B, 2000, 62(1): 532-544.
- [13] Aharoni Amikam. Exchange Resonance Modes in a Ferromagnetic Sphere[J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69(11): 7762-7764.
- [14] Viau G, FiéHvet-Vincent F, FiéHvet F, et al. Size Dependence of Microwave Permeability of Spherical Ferromagnetic Particles[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(6): 2749-2754.
- [15] Wen Fusheng, Yi Haibo, Qiao Liang, et al. Analyses on Double Resonance Behavior in Microwave Magnetic Permeability of Multiwalled Carbon Nanotube Composites Containing Ni Catalyst[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(4): 042507-042507-3.
- [16] Deng L J, Zhou P H, Xie J L, et al. Characterization and Microwave Resonance in Nanocrystalline FeCoNi Flake Composite[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(10): 103916-103916-6.
- [17] Voltatas P A, Fotiadis D I, Massalas C V. Estimation of Exchange Constant A and g Factor for $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ Microspheres from Size-Dependent Ferromagnetic Resonance Modes[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 217(1/2/3): L1-L4.
- [18] Lv Ruitao, Cao Anyuan, Kang Feiyu, et al. Single-Crystalline Permalloy Nanowires in Carbon Nanotubes: Enhanced Encapsulation and Magnetization[J]. The Journal of Physics Chemistry C, 2007, 111(30): 11475-11479.
- [19] Zhang X F, Dong X L, Huang H, et al. Microwave Absorption Properties of the Carbon-Coated Nickel Nanocapsules[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(5): 053115-053115-3.

(责任编辑:李玉珍)