

Кластеры палладия в образцах нанопористого углерода: магнитные свойства

© Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский*, А.И. Вейнгер*, Д.А. Курдюков*, С.К. Гордеев**

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

** Центральный научно-исследовательский институт материалов, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alex@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 10 июня 2008 г.)

Изучены магнитные свойства образцов нанопористого углерода, приготовленных из карбидов кремния и бора, с внедренными в поры кластерами палладия. Исследования электронного спинового резонанса (ЭСР) в широком интервале температур (3–100 К) показали, что введение кластеров палладия существенно воздействует на электрические и магнитные характеристики композитных образцов. В образцах с палладием, в частности, появляется узкая линия, изменяющаяся с температурой по закону Кюри, что свидетельствует о возникновении ансамбля локализованных спинов. Отсюда можно сделать вывод о частичной компенсации дырочной проводимости углеродного каркаса. В спектрах ЭСР, полученных на образцах $C(SiC):Pd$, наблюдалась линия ферромагнитного резонанса, что свидетельствует о магнитном упорядочении части Pd-кластеров в порах. В образцах $C(B_4C)B:Pd$ такая линия отсутствует. Однако из небольшого сдвига резонансных частот с изменением температуры сделан вывод о наличии малых магнитных включений также и в образцах $C(B_4C):Pd$.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 07-02-00546 а).

PACS: 76.30.He, 81.05.Rm, 81.05.Uw, 62.23.Pq

1. Введение

Химическое удаление карбидообразующих элементов из карбидов (в атмосфере хлора) приводит к созданию нанопористого углерода (КНПУ), включающего систему однородных по размерам микропор [1,2]. При этом структура и размеры микропор, а также структура углеродного остова в значительной степени зависят от структуры исходных карбидных материалов и количества удаляемых неуглеродных атомов в элементарной ячейке, что дает возможность варьирования средних размеров микропор в пределах 0.8–2.5 nm [3–5]. При встраивании в углеродный остов сторонних химических элементов узкое распределение размеров микропор дает возможность получить трехмерные ансамбли практически идентичных наночастиц. В ряде работ разрабатывались различные методы введения малых металлических кластеров в нанопористые материалы исходя из возможности применения таких систем в каталитических реакциях, а в случае магнитных металлов также и в различных направлениях спинтроники. В работах авторов настоящей статьи изучались, в частности, электрические и магнитные свойства образцов КНПУ [6–8], а также аналогичных образцов с введенными в них кластерами магнитных металлов (Ni, Co) [9–12]. В ряде перечисленных работ [7,8,10–12] использовался метод электронного спинового резонанса (ЭСР) в широком интервале температур с анализом параметров спектральных компонент.

В настоящей работе методом ЭСР изучались образцы КНПУ с введенными в них кластерами палладия. Объемный палладий немагнитен, но он имеет узкую d -зону и рассматривается как сильный парамагнетик, в котором, однако, критерий Стонера для появления ферромагнетизма не выполняется. Температурная зависимость его магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри–Вейсса [13]. Природа парамагнетизма в палладии описывается теорией спиновых флуктуаций [14]. Однако в системах с пониженной размерностью, в которых координационное число уменьшается по сравнению с объемными системами, магнетизм Pd возможен. В теоретических работах [15–17] была показана вероятность появления магнетизма Pd в малых кластерах, а также в моно- и мультислоях. Экспериментально квазидвумерные палладиевые наночастицы в графите исследовались в работе [18], а их магнитные свойства — в [19].

В настоящей работе палладий вводился в поры КНПУ, хаотически распределенные в объеме образцов, и поэтому возможность возникновения магнитных структур не была очевидной.

2. Исследуемые образцы

Для введения Pd использовались образцы КНПУ, приготовленные из карбидов кремния $C(SiC)$ и бора $C(B_4C)B$. Исходный карбид кремния был в виде поликристаллических гранул со средним размером ~ 2 –4 nm, а образцы из карбида бора пригото-

лялись из порошка, скрепленного перед хлорированием пироуглеродом при отжиге в метане (на это указывает индекс *B*). Пироуглерода в образцах $C(B_4C)B$ было около 29%. Образцы были приготовлены в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой также 10 мм. Указанные образцы КНПУ длительно (~ 15 h) вымачивались в растворе хлористого палладия в этаноле, просушивались (в вакууме при $T = 100^\circ\text{C}$) и далее с целью восстановления металлического палладия в порах отжигались в проточном водороде при температуре 450°C в течение 2 h, а затем продувались газообразным азотом. Проведенные циклы описанных процедур для более эффективного введения кластеров палладия повторялись 7 раз. При этом увеличение массы образцов составило $\sim 52\%$. Для измерений ЭСР вырезались образцы в виде пластинок с размерами $2 \times 1 \times 4$ мм.

3. Исследования магнитного резонанса

Для регистрации спектров ЭСР использовался ЭПР-спектрометр E-112 фирмы „Varian“ с криостатом ESR-9 фирмы „Oxford Instruments“. Спектры записывались в интервале температур 3.2–100 К. Спектры ЭСР измерялись после охлаждения образцов в процессе подъема температуры в фиксированных температурных точках. На рис. 1, 2 показано несколько спектров при различных температурах.

Полученные спектры должны быть разделены на отдельные компоненты с истинной формой сигнала спинового резонанса (СР). Такое разделение выполнялось путем подгонки к экспериментальному спектру теоретической функции формы сигнала, состоящей из суммы $F(x) = \sum_j \alpha_j f(x_j)$, где $x_j = \gamma(H - H_{\text{res}}, j)T_{2j}$, $f(x_j)$ — теоретическая форма сигнала СР электронов, которая дана полностью в [20] и для ряда приближений в [21], α_j — весовой фактор j -го сигнала. Предварительно все спектры приводились к идентичным экспериментальным условиям: одинаковые СВЧ-мощность, коэффициент усиления, амплитуда модуляции. При $H_m < \Delta H$, где ΔH — ширина сигнала, амплитуда производной поглощения пропорциональна амплитуде модуляции [22], поэтому характеристики узкой линии определялись из спектра, полученного с $H_m = 1$ Ое. Сигнал реперного образца записывался в тех же условиях, что и узкая резонансная линия.

Анализ показал, что все резонансные линии имеют лоренцеву форму. В этом случае интегральные интенсивности всех сигналов можно определять как $I = A(\Delta H)^2$, где A — амплитуда „пик-пик“, а ΔH — ширина резонансной линии „пик-пик“ (т.е. измеряется между пиками производной сигнала поглощения), и они были отнесены к интегральной интенсивности сигнала репера, определенной при $T = 3.2$ К.

Спектры описаны теоретически вычисленной функцией, представляющей линейную комбинацию трех лоренцевых функций, каждая из которых имеет свою

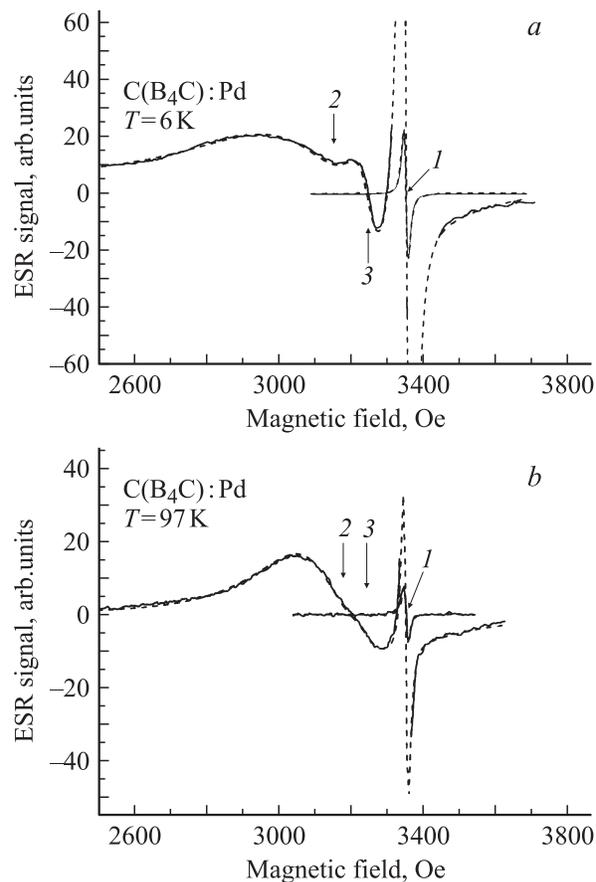


Рис. 1. Спектры магнитного резонанса, записанные для образца $C(B_4C):Pd$ в двух температурных точках: $T = 6$ (a) и 97 К (b). 1–3 — резонансные поля трех линий спектра. Узкий сигнал 1 записан с полем модуляции $H_m = 1$ Ое, тогда как весь спектр записывался с полем модуляции $H_m = 10$ Ое.

ширину, амплитуду и величину резонансного поля. Согласно вычисленной линейной комбинации лоренцевых резонансных линий с экспериментальными спектрами получено достаточно хорошее, как можно видеть из рис. 1 и 2 по совпадению штриховой (вычисленный спектр) и сплошной (экспериментально измеренной) линий. В результате подгонки были найдены амплитуды, резонансные поля, ширины компонент спектра и величины T_{2j}^{-1} для j -й электронной подсистемы.

Рис. 1 показывает пример спектров, измеренных для $C(B_4C)B : Pd$, записанных для двух температурных точек. Использовалась высокочастотная модуляция с амплитудой $H_m = 10$ Ое. В каждом спектре видны три линии, наложенные друг на друга: одна узкая и две широкие. Поскольку ширина узкой линии 1 меньше амплитуды модуляции, область спектра, содержащая узкий сигнал, была повторно записана с амплитудой модуляции $H_m = 1$ Ое, меньшей ширины узкой линии; на рис. 1 представлены обе записи. Аналогично рис. 2 представляется спектры для $C(SiC):Pd$, записанные в таких же условиях регистрации. Анализ показывает наличие в спектрах на рис. 2 тех же трех резонансных линий,

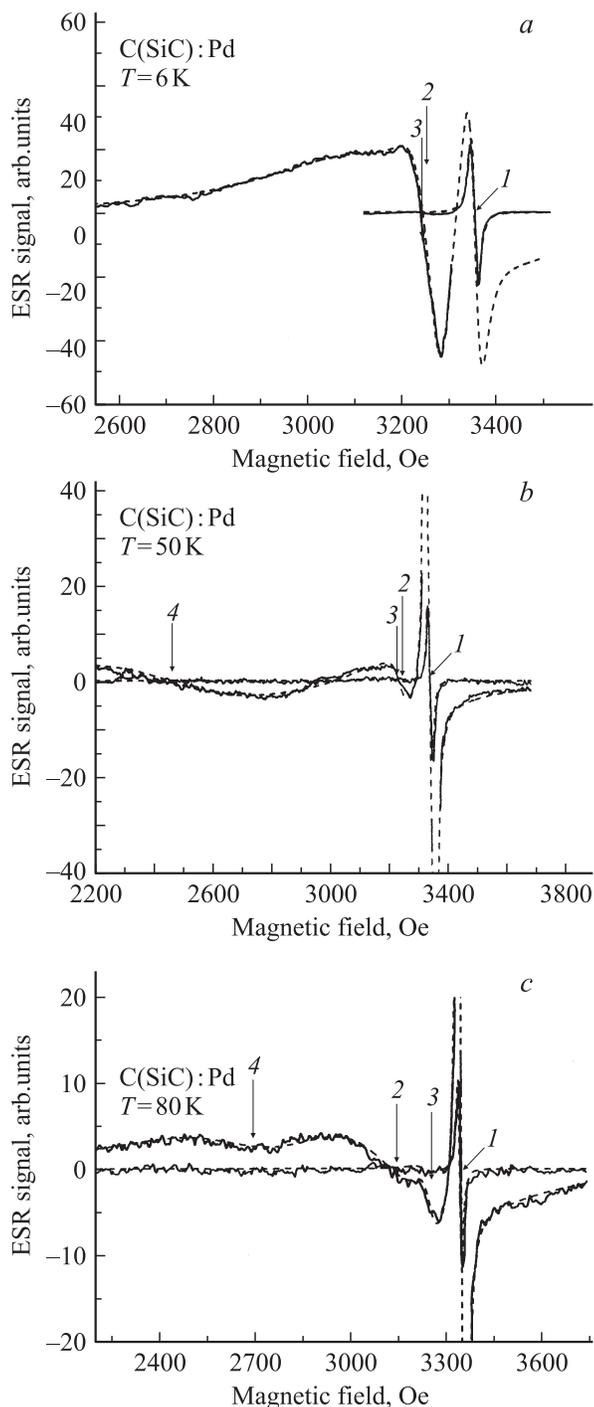


Рис. 2. Спектры магнитного резонанса, записанные для образца $C(SiC):Pd$ в трех температурных точках: $T = 6$ (a), 50 (b), 80 К (c). 1–4 — резонансные поля четырех линий спектра. Узкий сигнал 1 записан с полем модуляции $H_m = 1$ Ое, тогда как весь спектр записывался с полем модуляции $H_m = 10$ Ое.

но в отличие от случая $C(B_4C)B: Pd$ в более низких полях имеется дополнительная широкая резонансная линия, которая с ростом температуры довольно быстро смещается в область высоких полей и ведет себя как линия ферромагнитного резонанса (ФМР). Далее мы

называем ее линией ФМР. Спектры приведены в трех температурных точках для того, чтобы продемонстрировать изменение линии ФМР. Эта линия не видна при низких температурах, поскольку уширяется с понижением температуры и становится слишком слабой для регистрации. Она впервые появляется в спектре при $T = 30$ К.

На рис. 3 представлены температурные зависимости величины резонансного магнитного поля (рис. 3, a), ширины линии (рис. 3, b) и интегральной интенсивности (рис. 3, c) для каждой компоненты спектра для образца $C(B_4C)B: Pd$. В пределах ошибки измерения величина резонансного поля у двух сигналов от температуры не зависит, а широкий сигнал имеет тенденцию смещаться к низким полям при $T < 20$ К. Сравнивая H_{res} для каждой линии с величиной резонансного поля ЭПР реперного образца $G_{res, ref} = 3356.06$ Ое, которое соответствует g -фактору $g_{ref} = 2.0028$, мы нашли средние значения g -фактора для каждой из трех спиновых подсистем

$$g_1 = 2.0035 \pm 0.001, \quad g_2 = 2.122 \pm 0.008, \\ g_3 = 2.068 \pm 0.004. \quad (1)$$

Заметим, что все три значения близки к значениям g -фактора для оборванных углеродных связей в графите, как если бы в образце присутствовали графитовые плоскости, ориентированные вдоль магнитного поля (g_2), перпендикулярно магнитному полю (g_1), а также и область хаотически ориентированных графитовых включений. Действительно, согласно работам [23–25], g -фактор ЭПР в графите имеет анизотропию, описываемую формулой

$$G = 2.0026 + A \cdot \cos^2 \theta, \quad (2)$$

где величина A при низких температурах равна 0.125 , θ — угол между магнитным полем и графитовой плоскостью.

Следует, однако, рассмотреть и другие свойства компонент спектров, чтобы убедиться, не случайное ли это совпадение. Необходимо к тому же понять, какова при этом роль атомов палладия. Данные, представленные на рис. 3, b, показывают, что все три сигнала характеризуются различными ширинами линий с разной температурной зависимостью. Линия 1 имеет минимальную ширину $\Delta H_1 = 10.5 \pm 0.5$ Ое, не зависящую от температуры. Самая широкая линия 2 имеет ширину $\Delta H_2 = 350$ Ое при $T = 3.35$ К, и она плавно уменьшается с ростом T до $\Delta H_2 = 250$ Ое при $T = 10$ К. Наконец, линия 3 уширяется с ростом температуры от $\Delta H_3 = 62$ Ое при $T = 33.35$ К до $\Delta H_3 = 80$ Ое при $T = 100$ К. Такое поведение температурных зависимостей ширин линий противоречит предположению о принадлежности указанных трех линий графитовым структурным включениям.

Интегральные интенсивности резонансных сигналов характеризуют количество спинов, дающих данный сигнал, и представлены на рис. 3, c. Все величины интегральной интенсивности даны в отношении к интегральной интенсивности реперного сигнала при $T = 3.2$ К;

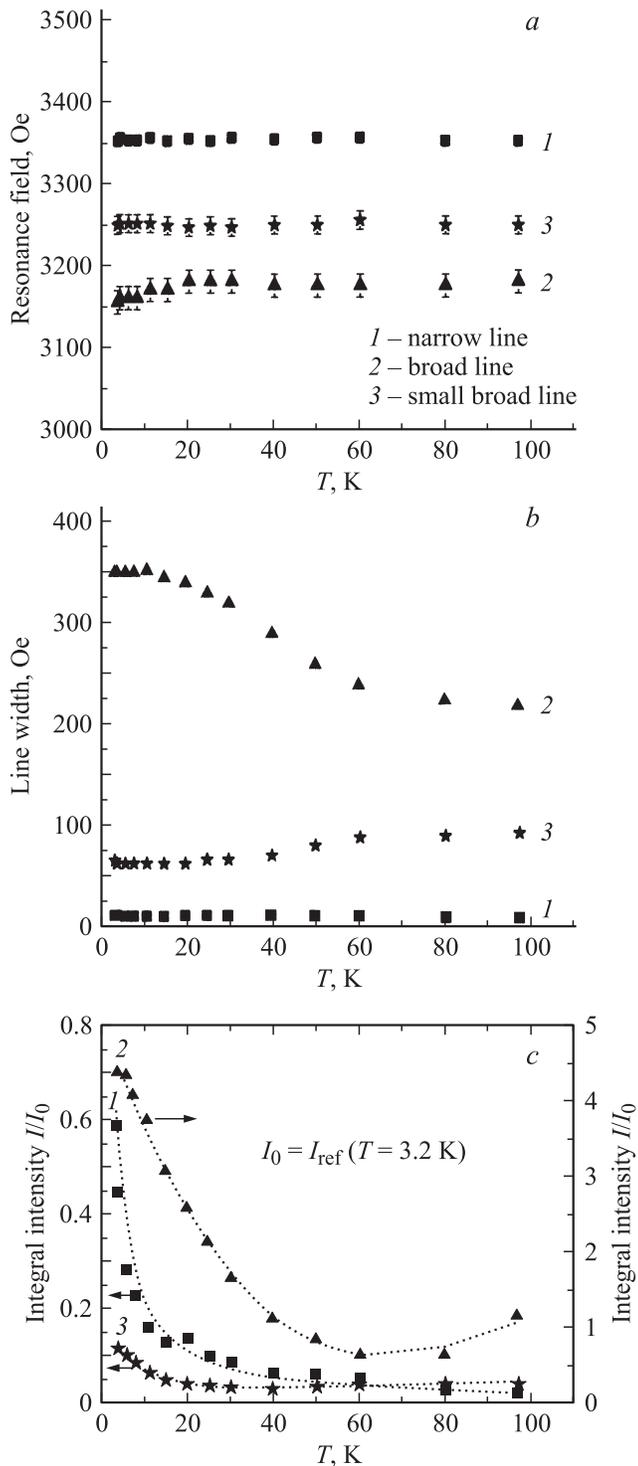


Рис. 3. Температурные зависимости резонансных полей (a), ширины линий (b) и интегральных интенсивностей (c) сигналов 1–3 для образца C(B₄C):Pd. На части c точки — эксперимент, линии — теория.

следовательно, при этой температуре величина I_j ($j = 1, 2, 3$) показывает, во сколько раз число спинов, ответственных за данный сигнал, отличается от числа спинов в реперном образце, если объемы образцов приведены

к одинаковой величине. Из кривых на рис. 3, c видно, что число спинов в подсистеме 2 в 7 раз больше, чем в подсистеме 1, и в 40 раз больше, чем в подсистеме 3.

На рис. 4 представлены результаты анализа спектров магнитного резонанса в образце C(SiC):Pd. На рис. 4, a приведены температурные зависимости резонансного

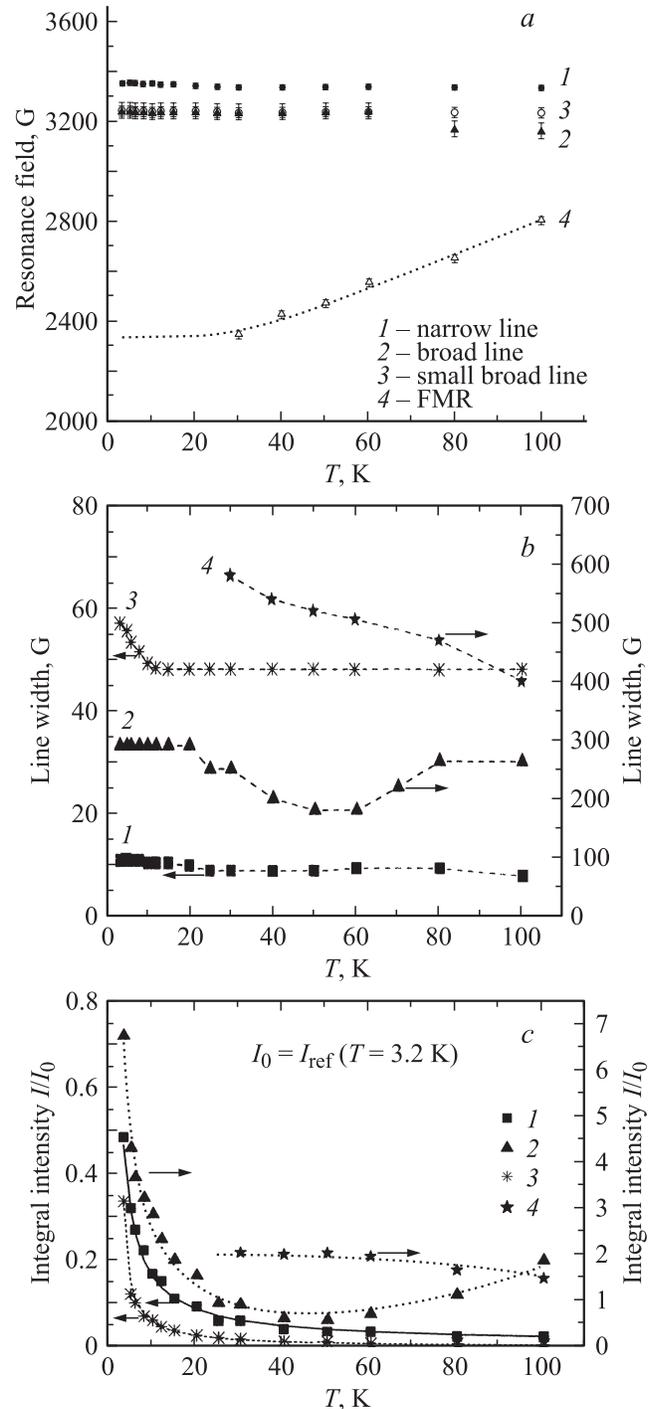


Рис. 4. Температурная зависимость резонансных полей (a), ширины линий (b) и интегральных интенсивностей (c) сигналов 1–4 для образца C(SiC):Pd. На частях a и c точки — эксперимент, линии — теория.

поля четырех спектральных компонент. Три сигнала аналогичны наблюдаемым в образце $C(B_4C):Pd$, а четвертый обусловлен ФМР. Он не наблюдается ниже 30 К, поскольку его амплитуда становится слишком малой вследствие уширения, а выше 30 К резонансное поле этого сигнала растет с температурой. Вместе с тем наблюдается влияние данной спиновой подсистемы на сигналы остальных трех подсистем: их резонансные поля с ростом температуры смещаются в область более низких полей: линия 1 сдвигается от $H_{1,res} = 3355$ Ое при $T = 3.2$ К до $H_{1,res} = 3335$ Ое при $T = 100$ К; линия 2 имеет резонансное поле $H_{2,res}(T = 3.2 \text{ К}) = 3242$ Ое и $H_{2,res}(T = 100 \text{ К}) = 3162$ Ое соответственно, линия 3 показывает $H_{3,res}(T = 3.2 \text{ К}) = 3242$ Ое и $H_{3,res}(T = 100 \text{ К}) = 3235$ Ое. Соответственно g -факторы изменяются следующим образом:

$$g_1 = 2.0034 - 2.0154, \quad g_2 = 2.073 - 2.126, \\ g_3 = 2.073 - 2.078. \quad (3)$$

Ширина линии 1 не зависит от температуры и равна $\Delta H_1 = 10.5 \pm 0.5$ Ое. Линии 3 и 2 уширяются при уменьшении температуры ниже 30 К с минимальным значением ширины $\Delta H_2(T = 50 \text{ К}) = 180$ Ое и $\Delta H_3(T > 15 \text{ К}) = 48$ Ое и максимальными значениями $H_2(T = 3.2 \text{ К}) = 290$ Ое и $\Delta H_3(T = 3.2 \text{ К}) = 57$ Ое. Наблюдаются также уменьшение ширины сигнала ФМР и уширение линии 2 с ростом температуры при $T > 80$ К.

Интегральные интенсивности сигналов 2 и 3 в образце $C(SiC):Pd$ больше, чем в образце $C(B_4C):Pd$, тогда как узкая линия несколько менее интенсивна. Примечательно, что интегральная интенсивность широкой линии начинает возрастать с ростом T в обоих образцах, но в $C(SiC):Pd$ это свойство проявляется сильнее и наблюдается одновременно с уменьшением интенсивности линии ФМР.

4. Идентификация сигналов ЭСР. Теоретическая модель и обсуждение

Сравним результаты исследований ЭСР $C(B_4C):Pd$ и $C(SiC):Pd$ с данными спинового резонанса, полученными нами [8] на объемных образцах КНПУ без металлов, приготовленных из порошков различных карбидов, в том числе и карбида бора B_4C . Для образца КНПУ на основе B_4C в [8] наблюдался спектр ЭСР, состоящий из двух линий со следующими характеристиками: линия 1 с g_1 , изменяющимся от 2.0016 до 2.0038 в зависимости от температуры предварительной термообработки, и линия 2 с g_2 в диапазоне от 2.0024 до 2.0064. Ширины обеих линий были сравнимы по величине $\Delta H_{1,2} = 15 - 20$ Ое. Такого типа линии наблюдаются для образцов КНПУ, приготовленных и из других карбидов, с большей вариацией g_2 и ΔH_2 (g_2 достигает величины 2.0419, а $\Delta H_2 = 32$ Ое в КНПУ, приготовленном

из порошка SiC). Линия 2 была приписана нами в [8] носителям тока в областях образца с преимущественно sp^2 -углеродными связями. Опираясь на эти факты, мы уверенно можем идентифицировать узкую линию 1 обсуждаемых в настоящей работе спектров с оборванными связями углерода. Отличие от случая КНПУ без палладия состоит в том, что сигналы ЭСР в „чистом“ КНПУ имели асимметричную „дайсоновскую“ форму линии, что свидетельствует о принадлежности спинов свободным носителям. Суммарный сигнал ЭПР представлял собой смесь сигналов от свободных носителей и сигнала от локализованных спинов, которые оказались связанными друг с другом обменным взаимодействием. В образцах, исследованных в рамках настоящей работы, узкая линия симметрична и имеет лоренцеву форму, а температурная зависимость ее интегральной интенсивности подчиняется закону Кюри, т.е. $I(T) \propto T^{-1}$. Вычисленные кривые показаны на рис. 3, *c* и 4, *c* линиями и демонстрируют хорошее согласие с экспериментом. Это означает, что данный сигнал принадлежит полностью локализованным спинам, т.е. можно полагать, что присутствие палладия уменьшает проводимость свободных дырок.

Классическая оборванная связь углерода sp^3 в алмазе дает $g = 2.0024$, а в SiC соответственно 2.0028. В графите только связи sp^2 , перпендикулярные магнитному полю, дают $g = 2.0026$ (см. (2)), все остальные sp^2 -структуры, если они не замкнуты, дают значительно больший g -фактор. Поэтому сигнал 1 с $g = 2.0035$ может быть отнесен к сигналу от sp^3 - и частично от перпендикулярных sp^2 -связей. Именно такой $g = 2.0035$ наблюдался нами ранее в образцах КНПУ, приготовленных из различных карбидов [8]. Эта величина чувствительна к локальному окружению углерода и не зависит от макроструктуры квазиграфеновых структур.

Слабая широкая линия 3, по-видимому, имеет ту же природу, что и вторая линия в различных образцах КНПУ [8] с несколько варьирующимися g -факторами и ширинами линий. Ее g -фактор примерно соответствует усредненному по углам значению g -фактора в формуле (1) для оборванных sp^2 -углеродных связей графита. Ширины линий также типичны для углеродных связей в неупорядоченной среде. Интегральная интенсивность линии 3 подчиняется закону Кюри–Вейсса, как для локализованных парамагнитных центров, связанных между собой обменным взаимодействием,

$$C(B_4C)B : Pd \quad I_3(T) = 1/(T + 5), \quad (4a)$$

$$C(SiC) : Pd \quad I_3(T) = 0.45/(T - 2). \quad (4b)$$

Температура Кюри в приведенных соотношениях невелика и, следовательно, обменное взаимодействие в системе локализованных спинов, соответствующих линии 3, мало. Сигнал 2, имеющий большую ширину, обусловлен присутствием палладия, поскольку он отсутствует в нелегированных образцах КНПУ. Попытка описать экспериментальную кривую температурной зависимости интегральной интенсивности для сигнала 2,

представленную на рис. 3, *c* и 4, *c* темными треугольниками, оказалась успешной только для образца C(SiC):Pd в области температур $T < 40$ К. Выше этой температуры наблюдается рост интегральной интенсивности. Для образца C(B₄C):Pd зависимость $I(T)$ не подчиняется закону Кюри–Вейсса. Мы предположили, что сигнал представляет собой парамагнитное поглощение на кластерах палладия. Если сигнал принадлежит суперпарамагнитным кластерам палладия, то температурная зависимость намагниченности должна подчиняться закону Ланжевена, поскольку магнитные моменты кластеров в этом случае должны быть велики

$$I(T) = I(0)(\coth(\Theta/T) - T/\Theta), \quad (5)$$

где параметр Θ пропорционален магнитному моменту (а значит, и размеру) кластера. Тем не менее оказалось, что функция (5) плохо описывает поведение $I(T)$. Следует учесть, однако, что размеры кластеров испытывают значительный разброс с некоторой функцией распределения. Поэтому мы предположили прямоугольную функцию распределения с равновероятным распределением Θ в области $\Theta_1 < \Theta < \Theta_2$. Интеграл от функции Ланжевена в пределах от Θ_1 до Θ_2 есть

$$\int [\operatorname{ch} x / \operatorname{sh} x - 1/x] dx = \ln[\Theta_1^* \operatorname{sh}(\Theta_2/T) / \operatorname{sh}(\Theta_1/T) / \Theta_2],$$

что дает температурную функцию для интегральной интенсивности

$$I(T) = I(0) \ln[\Theta_1 \operatorname{sh}(\Theta_2/T) / \operatorname{sh}(\Theta_1/T) / \Theta_2]. \quad (6)$$

При подгонке (6) к экспериментальной кривой наилучшее согласие достигается при $\Theta_1 \cong 26$ К, $\Theta_2 = 72$ К и допущении, что в аргументе логарифма вместо отношения $\Theta_2/\Theta_1 = 2.76$ следует взять 3.17. Это расхождение является следствием принятой в расчете грубой аппроксимации функции распределения размеров кластеров. Полное описание температурного поведения $I(T)$ в исследованном диапазоне температур требует объяснения роста интегральной интенсивности при $T > 40$ К для обоих образцов. При этом заметим, что для образца C(SiC):Pd наблюдается еще один сигнал (линия 4), который ведет себя как сигнал ферромагнитного резонанса (что подтверждается аномально большой шириной линии и большим сдвигом резонансного поля с ростом температуры). Кроме того, наблюдается некая корреляция в поведении сигнала 2 и сигнала 4: $I_4(T)$ уменьшается по такому же закону, как $I_2(T)$ увеличивается.

Предположим, что действительно имеет место слабое ферромагнитное упорядочение в неупорядоченной системе атомов палладия. Перколяционный механизм ферромагнитного упорядочения описан в работе [26]. Намагниченность изменяется с температурой главным образом благодаря потерям из ферромагнитного кластера парамагнитных атомов, спины которых совершают перевороты при той температуре, при которой энергия

обменного взаимодействия становится меньше kT . Температурная зависимость намагниченности, а значит, и интегральной интенсивности сигнала описывается следующей формулой [26]:

$$I(T) = I(0)\{1 - \exp[-\nu(\ln(J/kT))^3]\}. \quad (7)$$

Здесь $\nu = (4\pi/3)nR^3$, R — радиус действия обменного взаимодействия, n — концентрация атомов палладия, J — максимальная энергия обменного взаимодействия в ферромагнитной системе. При $kT \leq J$ часть атомов палладия оказывается включенной в ферромагнитный кластер, остальные атомы и кластеры Pd парамагнитны. Пунктирная линия, описывающая $I_4(T)$ на рис. 4, *c*, вычислена по формуле (7) с параметрами $I(0) = 2$, $\nu = 0.24$, $J = 51.8$ meV. Второй член в фигурных скобках в (7) описывает выпадение спинов из ферромагнитной системы с ростом температуры. Тогда точно такой же член должен быть добавлен к парамагнитной системе. Действительно, пунктирные кривые, описывающие $I_2(T)$ на рис. 3, *c* и 4, *c*, вычислены с использованием следующих выражений:

C(B₄C):Pd

$$I_2(T)/I_0 = 0.11T \ln(\operatorname{sh}(72/T) / \operatorname{sh}(26/T) / 3.17) + 9 \exp[-0.24(\ln(J/T))^3], \quad (7a)$$

C(SiC):Pd

$$I_2(T)/I_0 = 27.5/(T + 0.7) + 5.7 \exp[-0.24(\ln(J/T))^3], \quad J = 600 \text{ К} = 51.8 \text{ meV}. \quad (7b)$$

Первое слагаемое в (7a) показывает, что неоднородность в размерах кластеров палладия не слишком велика, а именно число спинов в кластере изменяется от 120 до 330 (из соотношения $N\mu_B H_{\text{res}} = k\Theta_{1,2}$). Выражение (7b) показывает, что в образце C(SiC):Pd суперпарамагнитные кластеры, дающие температурную зависимость по закону Ланжевена, не формируются.

Используя известное число спинов в реперном образце $N_{\text{ref}} = 2.58 \cdot 10^{15}$, размер образцов $0.4 \times 0.2 \times 0.1$ см и полученные соотношения интегральных интенсивностей сигналов исследованных образцов к сигналу реперного образца при $T = 3.2$ К, мы получили концентрации спинов, соответствующие каждому резонансному сигналу для указанного значения температуры (см. таблицу).

Суммарное число оборванных связей углерода в образцах C(B₄C):Pd и C(SiC):Pd почти одинаково, однако в C(B₄C):Pd для данной спиновой подсистемы преимущественными, по-видимому, являются связи типа sp^3 , поскольку N_1 в 5 раз больше, чем N_1 .

Как показывает анализ температурной зависимости $I(T)$, в образце C(B₄C):Pd также имеются ферромагнитные включения, но, очевидно, их меньше, чем в C(SiC):Pd, поскольку сигнал ФМР отсутствует. Присутствие ФМ-включений в C(B₄C):Pd подтверждается

Концентрации парамагнитных центров, соответствующих линиям спектра ЭСР (для сигнала 4 от образца C(SiC):Pd указывается число магнетонов Бора в соответствующих ферромагнитных включениях)

Образец	$N_1, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$N_2, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$N_3, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$N_4, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
C(B ₄ C):Pd	2	15	0.4	—
C(SiC):Pd	1.6	20	1.1	5.6

также уменьшением величины резонансного поля сигнала 2 при низких температурах на рис. 3, а. Сужение линии 2 с ростом температуры наблюдается для обоих образцов и объясняется динамическим обменным сужением. В образце C(SiC):Pd роль обменного сужения понижается при $T > 60$ К, когда растет число парамагнитных кластеров и неоднородность системы за счет температурного роста амплитуды спиновых флуктуаций в ФМ-включениях.

Температурное разрушение ферромагнитного порядка уменьшает намагниченность и вместе с тем увеличивает резонансное поле ферромагнитного сигнала на рис. 4, а. Величина резонансного поля получается из соотношения

$$(\Omega/g\beta) = H_{\text{res}} + 4\pi M. \quad (8)$$

Здесь Ω — частота микроволнового поля, g — g -фактор, β — магнетон Бора, M — намагниченность среды. Величина M с ростом температуры уменьшается согласно формуле (7), так что для резонансного поля получаем

$$H_{4,\text{res}} = H_0 - 4\pi M_s \{1 - \exp[-\nu(\ln(J/kT))^3]\},$$

$$H_0 = (\Omega/g\beta). \quad (9)$$

Пунктирная линия на рис. 4, а, описывающая температурную зависимость резонансного поля сигнала 4, построена согласно (9) с $H_0 = 3350$ Ое, $4\pi M_s = 1020$ Ое; $\nu = 0.135$; $J = 51.8$ меВ = 600 К. Таким образом, она и та же обменная константа ферромагнитной среды J описывает температурное поведение как ФМР-сигнала, так и интегральной интенсивности сигнала 2 в обоих образцах. Некоторое различие в величине ν объясняется тем, что мы имеем дело с некоторой средней величиной ν , поскольку плотность атомов палладия в кластерах различна, и в функции $H_{4,\text{res}}(T)$ при низкой температуре играют заметную роль кластеры с низкой плотностью атомов палладия.

5. Заключение

Проведены исследования физических свойств нанопористого углерода с введенными в него кластерами палладия. Методом спинового резонанса показано, что проявление ферромагнетизма палладия зависит от структуры углеродного каркаса и размеров пор КНПУ. Ферромагнитный сигнал от палладиевых кластеров наблюдается явно в C(SiC):Pd, тогда как в C(B₄C):Pd ферромагнитные включения проявляют себя лишь косвенно

в температурной зависимости интегральной интенсивности парамагнитного сигнала от палладиевых частиц. Присутствие ФМ-включений в C(B₄C):Pd подтверждается также уменьшением величины резонансного поля сигнала 2 при низких температурах. Получена величина обменного интеграла между ближайшими спинами в системе ферромагнитных кластеров Pd $J = 51.8$ меВ. Интересно, что эта величина одинакова для ферромагнитных включений в образцах как C(SiC):Pd, так и C(B₄C):Pd. Как показывает анализ спектров магнитного резонанса, в C(B₄C):Pd формируются довольно большие суперпарамагнитные кластеры, содержащие до 100–300 атомов (имеющие диаметр 1.4–2 нм), тогда как для C(SiC):Pd проведенный анализ не выявил таких суперпарамагнитных кластеров.

Список литературы

- [1] W.A. Mohun. Proc. 4th Biennial Conf. Carbon. Pergamon, Oxford (1959). P. 443; W.A. Mohun. US Patent 3066099 (1962).
- [2] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, В.В. Тетенев, Г.В. Матюхин. ЖПХ **54**, 7, 1464 (1981); Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. ЖПХ **55**, 1, 46 (1982); **55**, 1, 272 (1982).
- [3] V. Kuznetsov, S. Gordeev, T. Ekstrom. Proc. 6th Int. Sem. on double layer capacitors and similar energy devices. Florida (1996); T. Ekstrom, S. Gordeev, V. Kuznetsov, J. Cederstrom. Proc. 7th Int. Sem. on double layer capacitors and similar energy devices. Dec Field Beach, USA (1997).
- [4] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 8, 1484 (1999).
- [5] R.K. Dash, A. Nikitin, Yu. Gogotsi. Microporous Mesoporous Mater. **72**, 203 (2004).
- [6] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **44**, 4, 758 (2002).
- [7] А.И. Вейнгер, Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский, В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. ФТТ **45**, 6, 1141 (2003).
- [8] B.D. Shanina, A.A. Konchits, S.P. Kolesnik, A.I. Veynger, A.M. Danishevskii, V.V. Popov, S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya. Carbon **41**, 3027 (2003).
- [9] В.М. Федосюк, А.М. Данишевский, Д.А. Курдюков, В.Б. Шуман, С.К. Гордеев. ФТТ **45**, 9, 1667 (2003).
- [10] A. Veinger, V.V. Popov, A.M. Danishevskii, V.B. Shuman, D.A. Kurdyukov, B.D. Shanina, M.Ya. Valakh, S.K. Gordeev. Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures **13**, Suppl. 1, S7, 411 (2005).
- [11] А.И. Вейнгер, Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, Д.А. Курдюков, С.К. Гордеев. ФТТ **48**, 1, 159 (2006).
- [12] B.D. Shanina, A. Veynger, A.M. Danishevskii, V.V. Popov, R.N. Kyutt, V.B. Shuman, D.A. Kurdyukov, S.K. Gordeev. Phys. Status Solidi B **244**, 7, 2629 (2007).

- [13] H. Kojima, R.S. Tebble, D.E.G. Williams. Proc. Roy. Soc. A **260**, 237 (1961).
- [14] Moriya Toru. J. Magn. Magn. Mater. **14**, 1 (1979).
- [15] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus. Phys. Rev. B **39**, 471 (1989).
- [16] M.J. Zhu, D.M. Bylander, M. Kleinman. Phys. Rev. B **42**, 2874 (1990).
- [17] S. Bourab, C. Demangeat, A. Mokrani, M. Dreysse. Phys. Lett. A **151**, 103 (1990); B.V. Reddy, S.N. Khanna, B.I. Dunlap. Phys. Rev. Lett. **70**, 3323 (1993); K. Lee. Phys. Rev. B **58**, 2391 (1998).
- [18] J. Waltrer, H. Shinoyama. Phys. Lett. A **254**, 65 (1999).
- [19] D. Mendoza, F. Morales, R. Escuderos, J. Walter. J. Phys.: Cond. Matter **11**, L 317 (1999).
- [20] N.P. Baran, V.M. Maksimenko, V.G. Gavrilyuk, S.P. Efimenko, B.D. Shanina, S. Smouk. Phys. Rev. B **48**, 5, 3224 (1993).
- [21] J.H. Pifer, R.T. Longo. Phys. Rev. B **4**, 3797 (1971).
- [22] Ch.P. Poole, jr. Electron spin resonance. University of South Carolina, Interscience Publishers J. Wiley & Sons, N.Y.–London–Sydney (1967). P. 206.
- [23] J.G. Castle. Phys. Rev. **92**, 6, 1063 (1953).
- [24] G.R. Hennig, B. Smaller, E.L. Yasaitis. Phys. Rev. **95**, 7, 1088 (1954).
- [25] G. Wagoner. Phys. Rev. **118**, 4, 647 (1960).
- [26] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. УФН **126**, 233 (1978).