

04;05;11;12

## Исследования продуктов синтеза фуллеренов с никелем и кобальтом

© Э.А. Петраковская, Н.В. Булина, Г.Н. Чурилов, А.П. Пузырь

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
660036 Красноярск, Россия  
E-mail: churilov@post.krascience.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 28 февраля 2000 г.)

Проведен качественный анализ продуктов плазмохимического синтеза фуллеренов с металлическим никелем и кобальтом, которые исследовались методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и электронной микроскопии. Исследования показали, что основными продуктами являются фуллерены, наночастицы металла, покрытые изолирующим слоем и отдельные атомные кластеры.

### Введение

В области исследований фуллеренов на сегодняшний день большое внимание уделяется их производным (гетерофуллеренам, эндодральным комплексам, металлофуллеренам) [1,2], так как нарушение симметрии молекулы фуллерена приводит к новым физическим и химическим свойствам полученного вещества [1,3,4]. Однако получение препаративных количеств этих уникальных веществ остается сложной задачей. Нами была предпринята попытка синтеза металлофуллеренов с никелем и кобальтом.

### Материалы и методы

Ранее нами был описан плазмохимический реактор для синтеза фуллеренов на основе плазменной струи углерода, образующейся в результате осуществления дугового разряда килогерцевого диапазона частот между двумя графитовыми электродами [5,6].

В публикации [7] была описана методика синтеза железосодержащих комплексов фуллеренов. В центральном электроде сверлилось осевое отверстие и заполнялось порошком карбонильного железа. В данной работе применялась такая же методика, только в отверстие центрального электрода помещались металлический никель или кобальт. Угольный конденсат, образуемый при синтезе на стенках камеры, бензольный экстракт фуллерена из этого конденсата и нарост на внешнем электроде (термолизный остаток [6]) исследовались методом электронного парамагнитного резонанса на спектрометрах Se/X-2544 и РЭ1308 в диапазоне температур 77–500 К, а также методом электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JEM-100С с растровой приставкой EM-ASID-4 и с комплексом по обработке изображений.

### Результаты исследований и их обсуждение

1. Исследование угольного конденсата, содержащего никель, методом электронной микроскопии позволило обнаружить частицы никеля, покрытые слоем непро-

дящего вещества (как группы частиц, так и одиночные частицы размерами  $10^3$ – $10^4$  nm) (рис. 1). Тот факт, что частицы непроводящие, был обнаружен косвенным методом. Частицы помещались в микроскоп на проводящую поверхность (металлическая подложка) и облучались потоком электронов. Происходило накопление заряда частицами с последующей их разрядкой на подложку. Разряд частицы сопровождался излучением, которое и регистрировалось визуально.

2. В саже (рис. 2) и в термолизном остатке методом ЭПР спектроскопии обнаружен магнитный резонанс частиц металла:  $\Delta H^{\text{Ni}} = 80$  mT,  $g^{\text{Ni}} = 2.20$  и  $\Delta H^{\text{Co}} = 150$  mT,  $g^{\text{Co}} = 2.23$ . Аналогичные результаты ( $\Delta H^{\text{Ni}} = 100$  mT,  $g = 2.22$  и  $\Delta H^{\text{Co}} = 90$  mT,  $g = 2.23$ ) были получены в ранее выполненных экспериментах Д. Бэггюли по ферромагнитному резонансу частиц металла [8]. Эти частицы были синтезированы аэрозольным методом с помощью высокочастотного дугового разряда в водороде при давлении 1 ат. и последующем центрифугировании в парафине. Предполагалось, что диаметр частиц соответствует 5–10 nm. Известно, что для однодоменных частиц монокристаллического металла при отсутствии скин-эффекта  $\Delta H^{\text{Co}} = 11$  mT,  $\Delta H^{\text{Ni}} = 12$  mT [9]. Большая ширина линии электронного парамагнитного резонанса в нашем эксперименте (рис. 2, а, б) объясняется тем, что частицы никеля и кобальта в саже имеют размеры, составляющие несколько микрометров. Значения  $g$ -факторов совпадают с данными [8].

Линии ЭПР спектра экстракта фуллерена (рис. 3), сгруппированные в зависимости от их поведения при изменении температуры

| № кривых | $g$   | $\Delta H$ , mT |
|----------|-------|-----------------|
| 1        | 2.001 | 0.1             |
| 2        | 2.15  | 40              |
| 3'       | 2.6   | 15              |
| 3''      | 3.6   | 15              |
| 3'''     | 3.98  | 13              |
| 4        | 7.7   | 13              |

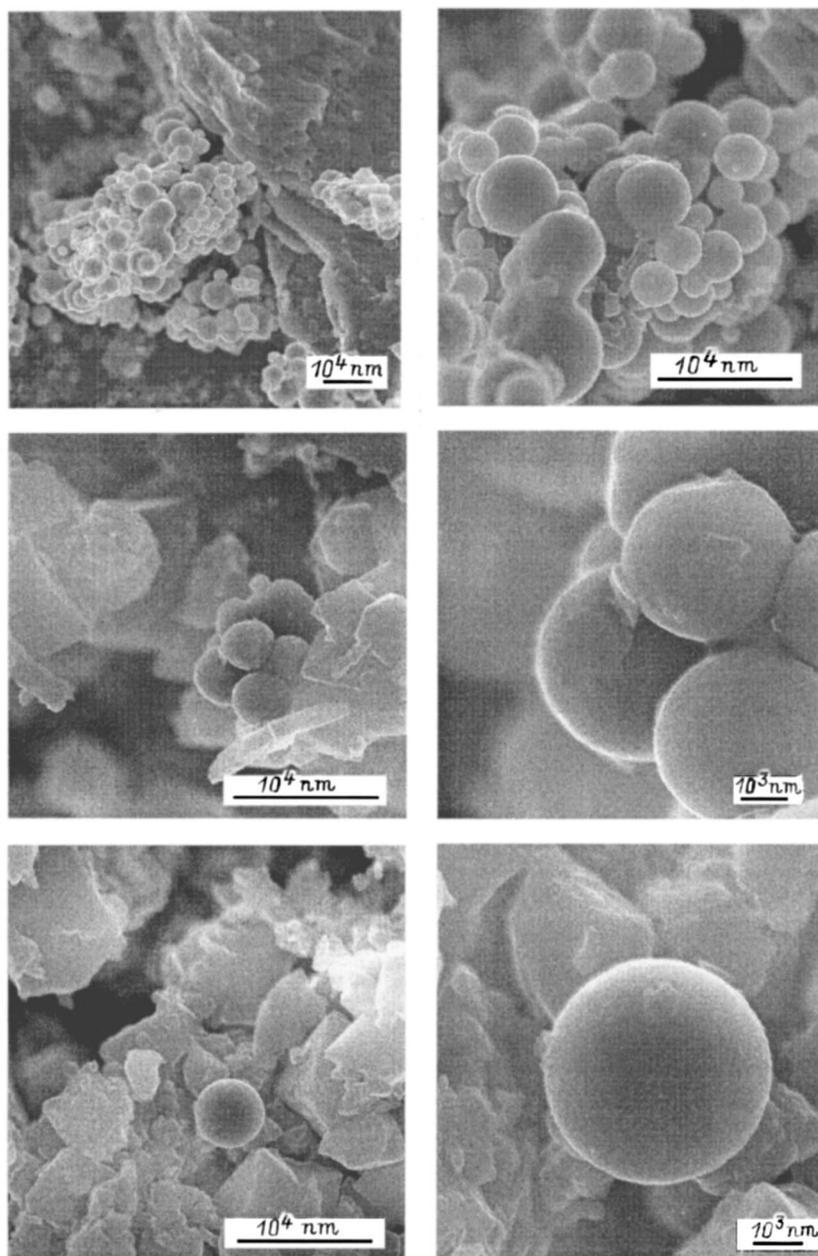


Рис. 1. Никелевые частицы фуллеренсодержащей сажи.

Кривая 1 с  $g = 2.001$ , а так же более узкая кривая 2 с  $g \sim 2.15$  (рис. 2), наблюдаемые не только в спектре никельсодержащей сажи, но в термолизном остатке и в фуллереновом экстракте, будут рассматриваться ниже.

3. В фуллереновом экстракте по данным рентгенолюминесцентного анализа содержание никеля составило 0.02%. В ЭПР спектре экстракта мы наблюдали линии, которые можно объединить в 4 группы в зависимости от их поведения при изменении температуры (см. таблицу).

Узкая линия 1 (рис. 3(a)) с  $g = 2.001$ , обычно наблюдаемая в спектрах твердых фуллереновых смесей [10], принадлежит радикалу  $C_{60(70)}$ . Ее температурное поведение, типичное для парамагнитного центра, представлено на рис. 4(1).

Линия 2 при  $T = 293$  К имеет параметры  $g = 2.15$  и  $\Delta H = 40$  мТ (рис. 3(2)). Увеличение температуры до 510 К приводит к постепенному сужению линии до 10 мТ, увеличению интенсивности и смещению в сторону больших полей ( $g = 2.08$ ). При снижении температуры линия сначала уширяется до 70 мТ (при  $T = 250$  К), затем разделяется на 2 более узкие компоненты (при  $T = 230$  К). С дальнейшим понижением температуры спектр разбивается на 3 компоненты, при  $T = 140$  К линии имеют эффективные  $g$ -факторы: 2.06, 2.12 и 2.27 и ширины  $\sim 20$  мТ. При 77 К спектр состоит из одной асимметричной линии 4 (рис. 3(b)).

Наблюдаемый спектр можно отнести к мелким кристаллическим частицам никеля (диаметр  $\sim 10$  нм), про-

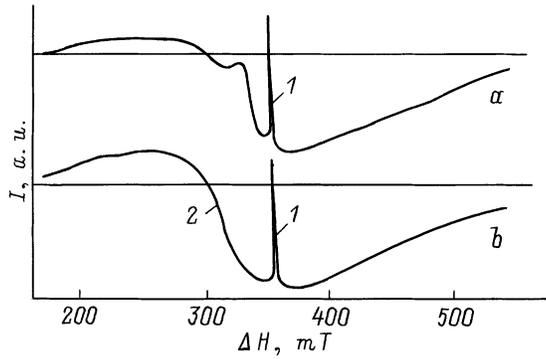


Рис. 2. Ферромагнитный резонанс Ni-содержащей сажи (а) и Со-содержащей сажи (b).

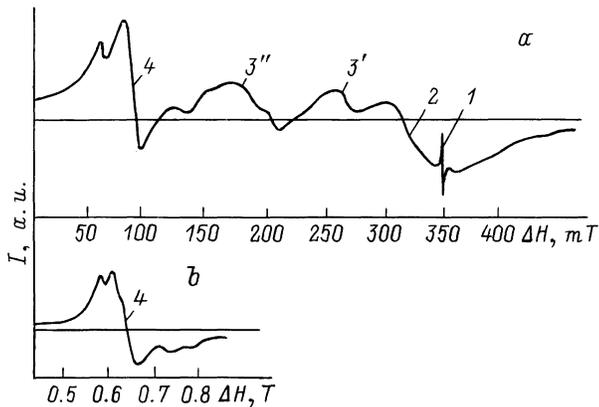


Рис. 3. Спектры магнитного резонанса Ni-содержащего фуллеренового экстракта при частоте 9 (а) и 35 GHz (b). Температура 293 К; а:  $g = 2.001$  (1), 2.15 (2), 2.6 (3'), 3.6 (3''), 7.7 (3''').

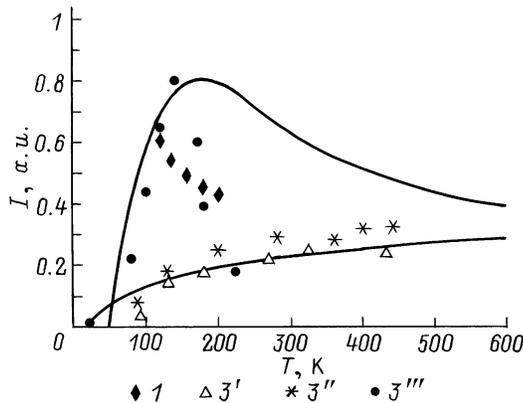


Рис. 4. Температурная зависимость линий ЭПР с  $g = 2.101$  (1), 2.6 (3'), 3.6 (3''), 3.98 (3'''). Сплошная кривая — расчет.

являющим анизотропные магнитные свойства. Исходя из этого температурное поведение ширины линии (сужение при повышении температуры) можно объяснить движением частиц и усреднением анизотропии, обусловленной внутренними полями. Такой механизм был предложен Ч. Киттелем [11]. В этом случае ширина линии резо-

нанса рассчитывается по методу случайных блужданий и определяется по формуле

$$\Delta H = \gamma^2 [\Delta H(0)^2 \tau(T)], \quad (1)$$

где  $\tau(T)$  — зависящее от температуры среднее время между двумя последовательными изменениями направления поля,  $\Delta H(0)$  — ширина линии при  $T = 0$  К.

Подставив в (1) значения  $\Delta H(T)$ , полученные из нашего эксперимента, и  $\Delta H(0)$  для мелких частиц никеля [9,12] получаем  $\tau(510 \text{ К}) = 0.9 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ , что значительно меньше периода ларморовской прецессии вектора намагниченности в поле 0.3 Т ( $1.05 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ ). Несмотря на приблизительный характер оценки, этот механизм может объяснить сужение линии при повышении температуры усреднением магнитной анизотропии вследствие движения частиц.

Кривые 3', 3'' и 3''' с  $g = 2.6$ ,  $g = 3.6$  и  $g = 3.98$  соответственно при изменении температуры от 286 до 77 К изменяют свою интенсивность, как показано на рис. 4. Кривая  $g = 3.98$  (3''') становится заметной при температуре 230 К и достигает своего максимума при 140 К, когда интенсивность двух других заметно уменьшается. Такое поведение возможно в димерных или тетрамерных гомоядерных кластерах с изотропным антиферромагнитным обменным взаимодействием между атомами [13]. На рис. 4 показана температурная зависимость, полученная с помощью расчета модельного димерного кластера в приближении Гайзенберга–Дирака–Ван-Флека для гомоядерных систем. В этой модели энергетические уровни системы из двух многоэлектронных атомов определяются гайзенберговским гамильтонианом обменного взаимодействия ( $\hat{H}$ ):

$$\hat{H} = -2J \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2, \quad (2)$$

где  $S_1, S_2$  — полные спины атомов.

Собственные значения энергии определяются полуэмпирическим параметром обменной связи атомов ( $J$ ) и полным спином системы ( $S = S_1 + S_2$ ), получающимся из обычного правила сложения моментов. Для пары ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ( $s = 1$ ) суммарный спин может принимать значения  $S = 0, 1, 2$ . Каждому состоянию  $S$  соответствует энергия

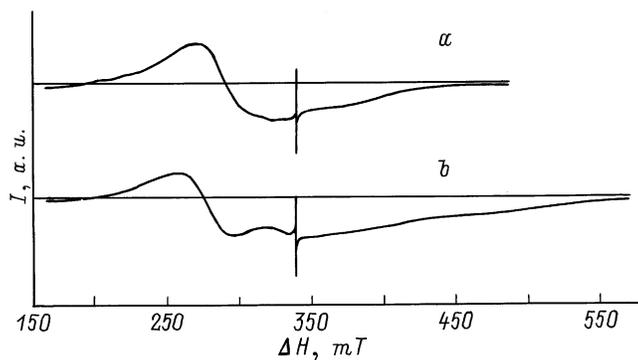
$$E_S = J[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]. \quad (3)$$

Интенсивность резонансных переходов внутри уровня со спином  $S$  определяется формулой

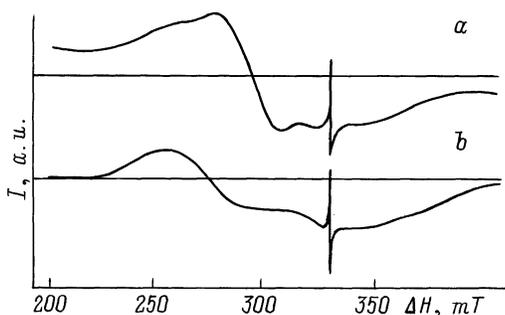
$$I_S = \frac{\exp[-E_S/(KT)]}{\sum_S (2S+1) \exp[-E_S/(KT)]}, \quad (4)$$

где  $K$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

Исходя из этого, были построены расчетные кривые для димерных кластеров со спином  $s_{1,2} = 1$ . Совпадение расчетных и экспериментальных данных позволяет отнести линии с эффективными  $g$ -факторами:  $g = 2.6, 3.6$  и  $3.98$  к димерным образованиям никеля с константами



**Рис. 5.** Спектры магнитного резонанса фуллеренового экстракта из сажи с Co, полученные при комнатной температуре (a) и при  $T = 77$  К (b).



**Рис. 6.** Спектры магнитного резонанса Ni-содержащего фуллеренового экстракта, охлаждение в поле:  $H = 0$  (a) и 0.5 Т (b).

обменной связи порядка  $147 \text{ cm}^{-1}$ . Положение линий указывает на наличие расщепления энергетических уровней внутри мультиплетов. Наблюдаемые переходы с  $g = 2.6$  и  $3.6$  происходят внутри состояния полного спина  $S = 2$  — верхнего энергетического уровня кластера. Линия с  $g = 3.98$  принадлежит переходам внутри состояния  $S = 1$ , расположенного ниже на величину энергии  $\Delta E = 2|J|$ . В области низких температур все переходы подчиняются общей закономерности. Спад интенсивности линии при повышении температуры для нижнего перехода не описывается расчетом в приближении модели Гайзенберга–Дирака–Ван-Флека, сложный характер образовавшихся связей выходит за рамки этой модели.

Модели димерного кластера с участием фуллерена можно представить, используя данные [14], где рассматривается наличие в системе молекул  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и анионов  $C_{70}^{4-}$ . Два иона  $Ni^{2+}$  присоединяются к молекуле фуллерена за счет донорно-акцепторной связи электронов 4*S*-оболочки никеля и  $\pi$ -системы фуллерена. Эта связь активизируется электростатическим взаимодействием заряда аниона  $C_{70}^{4-}$  и общего заряда никелевой пары  $2Ni^{2+}$ . Магнитная связь между ионами никеля реализуется с помощью поляризации фуллереновой оболочки. В качестве другого варианта промежуточного атома данной модели кластера может быть углерод.

Низко полевого резонансный переход ( $g \sim 7.7$ ) представлен кривой, характерной для анизотропных порошковых спектров. При 35 GHz кривая смещается в сторону увеличения поля ( $g = 4$ ), ширина кривой возрастает  $\Delta H = 60 \text{ mT}$ . При понижении температуры до 77 K интенсивность и ширина кривой не изменяются. Эти факты позволяют отнести ее так же к атомному кластеру несимметричного типа. Изменение, возникающее при увеличении кванта сверхвысокой частоты [13], позволяет предположить, что обменное взаимодействие в этом кластере имеет изотропную и анизотропную составляющие. Изотропный обмен в этом кластере, вероятно, значительно меньше, чем в димере, и температурная зависимость должна проявиться при температурах ниже 77 K.

4. Для фуллереновых экстрактов из сажи с кобальтом наблюдается не симметричная линия (рис. 5, a) с эффективными параметрами  $g \sim 2.4$  и  $\Delta H = 56 \text{ mT}$ . При снижении температуры ширина линии сначала увеличивается, но при 104 K кривая сужается до 36 mT и эффективный  $g$ -фактор уменьшается до  $g \sim 2.1$ . При 77 K спектр представлен асимметричной кривой (рис. 5, b). Мы относим этот спектр к мелкокристаллическим частицам кобальта, изолированным друг от друга молекулами фуллерена. Спектр, наблюдаемый при 77 K, можно объяснить проявлением двух модификаций кристаллов кобальта: с гранцентрированной кубической и гексагональной плотно упакованной решетками [12].

5. Интересной особенностью полученных материалов является их поведение в магнитном поле при 77 K. Спектры, зарегистрированные для образцов, содержащих как никель, так и кобальт при их охлаждении в магнитном поле 500 mT отличаются сдвигом резонансной линии в сторону уменьшения поля. Результаты для никеля приведены на рис. 6, b. Подобные явления возникают в спиновых стеклах [15]. В нашем случае это может свидетельствовать о существовании связей между отдельными магнитными частицами.

## Выводы

Как показала электронная микроскопия, при синтезе фуллеренов с никелем образуются частицы никеля, покрытые слоем непроводящего вещества. На основе ЭПР анализа в фуллеренсодержащей саже с кобальтом и никелем кроме фуллеренов можно выявить частицы больших размеров ( $10^3$ – $10^4 \text{ nm}$ ), на которых проявляются скин-эффект и доменная структура, а магнитная анизотропия отсутствует, а так же более мелкие частицы ( $\sim 10 \text{ nm}$ ). В фуллереновом экстракте соотношение между крупными и мелкими частицами меняется в пользу последних. Также можно наблюдать кластеры из нескольких атомов (от двух до четырех), связь между которыми осуществляется через промежуточный немагнитный атом или немагнитную молекулу, возможно, фуллерен. Поведение фуллереновых экстрактов с кобальтом и никелем при 77 K в магнитном поле имеет сходство со спиновым стеклом.

Работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред" (проект № 20004 "Изучение фазового перехода "углеродная плазма — конденсированная фаза углерода").

Авторы выражают благодарность В. Бондаренко за проведение рентгенолюминесцентного анализа образцов.

## Список литературы

- [1] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [2] *Елецкий А.В.* // УФН. 1994. Т. 164. № 9. С. 1007–1009.
- [3] *Пухова Я.И., Чурилов Г.Н., Исакова В.Г.* и др. // ДАН. 1997. Т. 355. Вып. 2. С. 269–272.
- [4] *Piotrowsky L.B.* // Abstracts of 4<sup>th</sup> Intern. Workshop in Russia. St. Petersburg, 1999. P. 16.
- [5] *Чурилов Г.Н., Корец А.Я., Титаренко Я.Н.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 1. С. 191.
- [6] *Churilov G.N., Solovyov L.A., Churilova Y.N.* et al. // Carbon. 1999. Vol. 37. N 3. P. 427.
- [7] *Чурилов Г.Н., Баюков О.А., Петраковская Э.А.* и др. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 142–144.
- [8] *Bagguley D.M.S.* // Proc. Phys. Soc. 1953. Vol. A66. С. 765–768.
- [9] *Frait Z., Henrich B.* // J. Appl. Phys. 1964. N 35. С. 904–905.
- [10] *Kukolish S., Huffman D.* // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 182. P. 263–265.
- [11] *Куттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [12] *Петров Ю.И.* Физика мелких частиц М.: Наука, 1982. С. 359.
- [13] *Цукерблат Б.С., Белинский М.И.* Магнитохимия и радиоспектроскопия устойчивых кластеров. Кишинев, 1983. 280 с.
- [14] *Lawson D.R., Feldheim D.L., Foss C.A.* et al. // J. Phys. Chem. 1992. N 96. P. 7175.
- [15] *Huang C.Y.* // Magnetism and Magnatic Materials, 1985. N 51. P. 1.