

05

## Магнетизм нанопористого углерода с кластерами марганца

© А.М. Данишевский<sup>1</sup>, Б.Д. Шанина<sup>2</sup>, Н.В. Шаренкова<sup>1</sup>, С.К. Гордеев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт полупроводников НАН Украины,  
03150 Киев, Украина

<sup>3</sup> Центральный институт материалов,  
191014 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: Alex.D@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 10 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 7 марта 2022 г.

Принято к публикации 23 марта 2022 г.

Представлены результаты теоретических расчетов электронной плотности (с учетом спина) модельного 16-атомного углеродного кластера с атомом марганца в микропоре. Предложен экспериментальный метод введения кластеров марганца в объемные образцы нанопористого углерода с различной пористой структурой, и проведены исследования влияния указанных адсорбатов на магнитные свойства образцов. Показано, что на воздухе Mn-кластеры вблизи поверхности довольно быстро окисляются, вследствие чего в картинах рентгеновской дифракции преобладают пики, связанные с окислами. Тем не менее, малые кластеры Mn также были обнаружены. Измерения зависимости намагниченности образцов от приложенного поля при  $T = 295$  К показали наличие нелинейности и гистерезиса, характерных для суперпарамагнетизма или ферромагнетизма.

**Ключевые слова:** микропоры, марганец, спиновая плотность, намагниченность.

DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52508.313-21

### Введение

Различные аспекты адсорбционного взаимодействия атомов переходных металлов (ПМ): Cr, V, Mn, Pd, Fe, Co, Ni, адсорбированных на графите или графене, с атомами углерода обсуждались в ряде теоретических работ [1–6]. Было показано, что взаимодействие электронных термов атомов металлов и углеродных атомов приводят к изменению электрических и магнитных свойств возникающих комплексов. В том числе исследовались ситуации возникновения магнетизма с немагнитными атомами ПМ. В работе [7] данный эффект экспериментально изучался на чешуйках природного графита, интеркалированных двумерными частицами Pd. Возникновение магнетизма авторы объясняли с позиции двумерности палладиевых фрагментов, ссылаясь на теоретические работы [8,9] для свободных двумерных кластеров палладия. Однако ими не учитывалось взаимодействие электронных термов атомов палладия и углерода, имеющее место при столь тесном контакте.

Удобным способом экспериментального наблюдения адсорбционных взаимодействий является введение кластеров ПМ в нанопористые углероды (НПУ), обладающие большой удельной поверхностью. В этом направлении был выполнен ряд экспериментальных работ [10–12] с теоретическим их обоснованием (для Pd и Ni).

Следует отметить, что образцы НПУ (английская аббревиатура CDC) совместимы с тканями организма человека, и их магнитные модификации могут быть целе-

направленно использованы в медицине для подведения лекарственных препаратов к больному органу.

Введение кластеров ПМ (Pd, Ni, Mn) в поры НПУ приводит к существенным изменениям электрических и магнитных свойств получаемых таким образом композиционных образцов [10–13]. В частности, в случае кластеров Pd и Mn в НПУ наблюдался магнетизм образцов. Исходные образцы НПУ были приготовлены из порошков или поликристаллических гранул карбидов металлов, модифицированных отжигом в хлоре, и представляли собой квазиаморфные среды. Условия создания комплексов НПУ–металл в [10–13] исключали возможность образования карбидов металлов, и основным воздействием являлось адсорбционное взаимодействие электронных термов атомов углерода и металла, эффективность которого обуславливалась малостью размеров микропор углеродного остова (0.7–2 nm) и их большой удельной поверхностью ( $\sim 1300$ – $1500$  m<sup>2</sup>/g).

В работе [13] нами сообщалось о первом наблюдении появления суперпарамагнитных свойств в образце НПУ (C(SiC)), приготовленном из порошка SiC, при введении в него кластеров марганца. В настоящей работе продолжены указанные исследования.

Проведен теоретический расчет модельного периодического кластера из углеродных атомов с микропорой, в которой расположен атом Mn, и показано, что такой кластер приобретает магнитные свойства за счет взаимодействия электронов атомов марганца и углерода.

В экспериментах, описываемых в настоящей работе, использовался несколько иной в сравнении с [13] способ

введения кластеров Mn в НПУ, а также исходные образцы НПУ двух типов с разными размерами и структурой микро- и макропор.

Марганец может иметь несколько типов кристаллических структур, но массивный металлический марганец до 700°C находится в стабильной альфа-фазе (объемно-центрированная решетка, постоянная решетки 0.8918 nm). При комнатной температуре Mn – парамагнетик, с понижением температуры переходит в антиферромагнитную фазу. Температура Нееля — 95 К.

Тем не менее будучи атомной примесью в полупроводниках  $A_3B_5$  и  $A_2B_6$ , легированных марганцем, (полумагнитные полупроводники) марганец, как правило, способствует формированию ферромагнетизма в данных кристаллах при низких температурах. Однако в этом случае атомы марганца находятся в разбавленном состоянии и индивидуально связываются со структурами конкретного полупроводника. В ряде работ авторы приходят к заключению, что ферромагнетизм в этом случае обусловлен образованием магнитного полярона.

Как предполагалось в [13], в порах НПУ марганец может образовывать нанокластеры в углеродном окружении и в зависимости от их формы и размера поверхность соприкосновения металла и углерода может существенно меняться, что влияет на адсорбционное взаимодействие компонентов.

## 1. Теория возможности формирования кластера углерода с атомом марганца в микропоре и магнитные свойства такой структуры

Атом Mn может занимать две принципиально различные позиции в структуре НПУ: встраиваться в поверхностный слой атомов углерода, окружающих пору, либо внедряться в полость поры. В первом случае Mn неизбежно окисляется, выступая как простое несовершенство структуры, тогда как во втором случае марганец может существенно менять электронную плотность и магнетизм НПУ. Решение этой задачи требует ответа на вопрос, каким образом Mn влияет на электронную структуру и межатомные связи в НПУ. С этой целью мы предприняли расчеты из первых принципов для модельной периодической системы углеродных кластеров, содержащих 16 атомов углерода, окружающих пору размером 1 nm. Модель закрытой поры строилась на основе алмазоподобной кристаллической структуры с суперячейкой  $3 \times 3 \times 3$ , в которой оставлены только поверхностные атомы. Электронная структура и полная энергия ячейки вначале вычислялась для случая пустой поры, затем для поры с введенным в ее центр одним атомом Mn.

Расчет электронной структуры выполнялся с помощью современного компьютерного программного пакета WIEN-2k, разработанного группой авторов [14]. Вы-

числения основаны на теории функционала плотности Кона–Хоенберга–Шэма (КХШ) [15,16].

Полнопотенциальный метод линейаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW) использовался для решения уравнений Кона–Шэма (КШ). Полный потенциал в этом методе вычислялся также в итерационном процессе с учетом того факта, что электронная плотность и кулоновский потенциал должны подчиняться уравнению Пуассона. Вычисление обменно-корреляционного потенциала выполнялось с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) с параметрами Пердю, Бурке и Эрнцнерхоф [17], где алгебраические выражения обменно-корреляционной энергии и потенциала содержат как электронную плотность, так и градиентные члены электронной плотности.

Предварительные релятивистские вычисления с учетом спиновой поляризации электронной плотности выполнялись для невзаимодействующих атомов с использованием вариационного принципа и решения уравнения Дирака. Полученные волновые функции формируют начальную электронную плотность. На основе этой плотности из уравнения Пуассона вычислялся новый кулоновский потенциал и обменно-корреляционный потенциал. После подстановки полученных потенциалов в уравнение КШ выполнялся самосогласованный процесс итерационного расчета  $V, \rho, E_{\text{tot}}$ .

Определим полную энергию межатомных связей как  $E_{\text{bond}} = E_{\text{tot}} - \sum_i E_{\text{at},i}$ , где  $E_{\text{tot}}$  — полная энергия ячейки, содержащей 16 атомов C и один атом Mn,  $\sum_i E_{\text{at},i}$  — сумма полных энергий свободных атомов углерода и марганца. В результате вычисления с точностью до  $10^{-4}$  Ry мы получили, что в НПУ без марганца полная энергия связи в ячейке равна

$$E_{\text{bond}}(16C) = -1211.19 \text{ Ry} + 1209.936 \text{ Ry} = -1.254 \text{ Ry}, \quad (1)$$

тогда как в случае присутствия одного атома Mn в ячейке энергия связи ячейки становится равной

$$\begin{aligned} E_{\text{bond}}(16C + 1Mn) &= -3528.557 \text{ Ry} + 3526.974 \text{ Ry} \\ &= -1.583 \text{ Ry}. \end{aligned} \quad (2)$$

Из сравнения (1) и (2) следует, что марганец усиливает межатомную связь на  $-0.329 \text{ Ry} = -4.47 \text{ eV}$ . Очевидно, что эта величина равна энергии связи атома Mn с углеродным окружением. Это означает, что атомам марганца энергетически выгодно локализоваться внутри поры.

Расчет с учетом спиновой поляризации электронной плотности приводит к тому, что атомный магнитный момент окружения углеродной поры, содержащей 16 атомов углерода и один атом Mn, равен  $33 \mu_B$ , где  $\mu_B$  — магнетон Бора. При этом максимальный момент территориально оказывается не на атоме марганца, а в некоторой окрестности между ним и атомами углерода. Таким образом, в кластере углерода с марганцем намагниченность возникает как следствие взаимодействия

атомов углерода и марганца в области перекрытия их электронных плотностей.

Для того чтобы кластер марганца мог сформироваться в углеродной поре, необходимо, чтобы размер поры был не меньше 2 nm, так как длина связи Mn–Mn порядка 0.5 nm. Выполняя вышеизложенный процесс расчета для ОЦК решетки марганца, можно оценить энергию связи Mn–Mn, которая оказывается больше, чем энергия связи с углеродным окружением  $E_{\text{bond}}(\text{Mn–Mn}) = -6.8 \text{ eV}$ . Таким образом, на основании имеющейся информации можно сказать, что кластеризация марганца в углеродных порах энергетически выгодна.

## 2. Приготовление образцов для экспериментов

Для введения кластеров марганца использовались объемные образцы НПУ в виде пластин толщиной 1 mm, приготовленных на основе карбидных порошков SiC и V<sub>4</sub>C. Из этих порошков формировались пластинки на временном связующем, и далее они отжигались при температуре 1000°C в метане. При этом за счет частичного разложения метана с выделением пироуглерода (ПУ) осуществлялось скрепление карбидных порошинок. Пористость образцов после указанной обработки определялась наличием макропор между порошинками, и она зависела от размера порошинок и количества введенного ПУ. Далее пластинки, созданные из порошка SiC с ПУ, были допированы кремнием для проведения реакции Si с ПУ и образованием дополнительного компонента SiC, после чего образцы как из SiC, так и из V<sub>4</sub>C были прохлорированы для удаления атомов кремния или бора. Для образцов из SiC хлорирование осуществлялось при температуре 1000°C, при этом кремний удалялся как из первоначальной фазы SiC, так и из вновь образованной, что позволяло получить

Свойства и параметры пористости образцов НПУ

Параметры	C(SiC)	C(V <sub>4</sub> C)
Средний размер фрагментов исходного карбидного порошка	2 μm	5 μm
Относительное содержание ПУ (по массе) до хлорирования	25%	28%
Общая пористость образцов (относительный объем пор)	60.7%	74%
Относительный объем микропор, измеренный по адсорбции паров бензола	47%	44%
Кажущаяся плотность образцов	0.82 mg/cm <sup>3</sup>	0.58 g/cm <sup>3</sup>
Размеры микропор, измеренные методом адсорбции азота (щелевые микропоры)	0.7–0.8 nm	1–2 nm

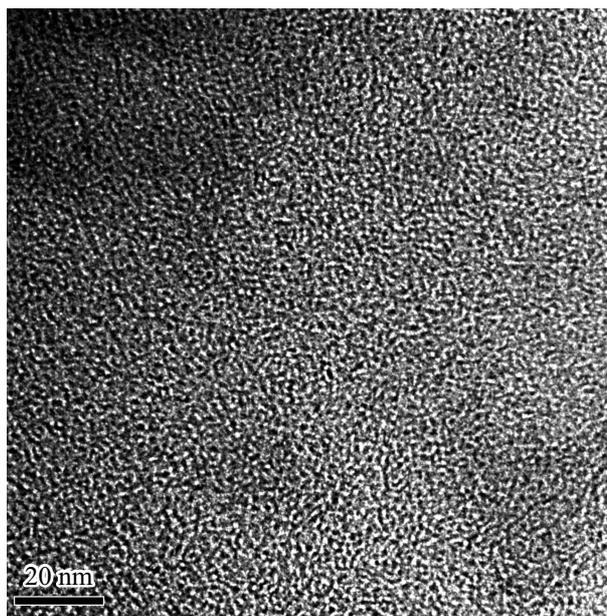


Рис. 1. Фрагмент структуры образца НПУ C(SiC), полученный в ПЭМ.

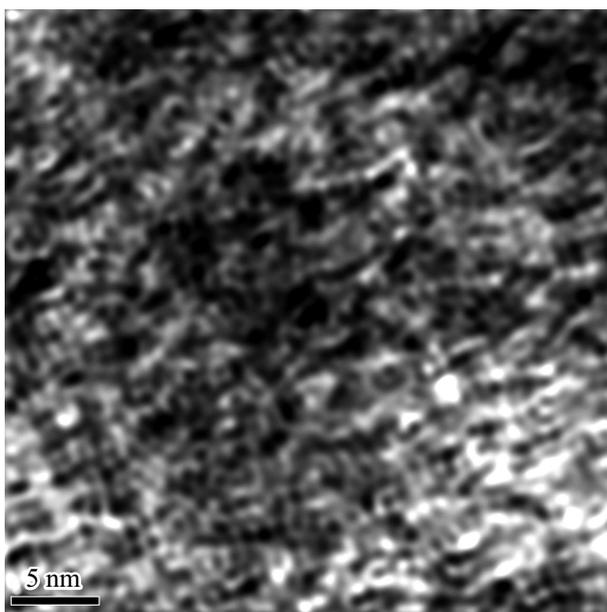


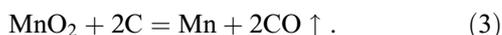
Рис. 2. Фрагмент структуры образца НПУ C(V<sub>4</sub>C), полученный в ПЭМ.

более высокую степень микропористости образца. Для пластинок из V<sub>4</sub>C с ПУ температура хлорирования была 600°C. Свойства и параметры пористости образцов НПУ, полученные после проведения всех указанных процессов, отражены в таблице.

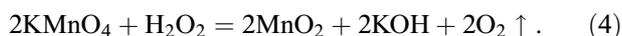
На рис. 1,2 показаны фрагменты микропористой структуры указанных образцов C(SiC) и C(V<sub>4</sub>C), полученные в ПЭМ.

Из пластин указанных НПУ и НПУ:Мн готовились также образцы для рентгеновских и магнитометрических измерений.

Для введения марганца в указанные образцы в настоящей работе использовалась известная реакция восстановления металла (Mn) из двуокиси марганца ( $\text{MnO}_2$ ) при высокой температуре ( $660^\circ\text{C}$ ) в смеси с углеродом:



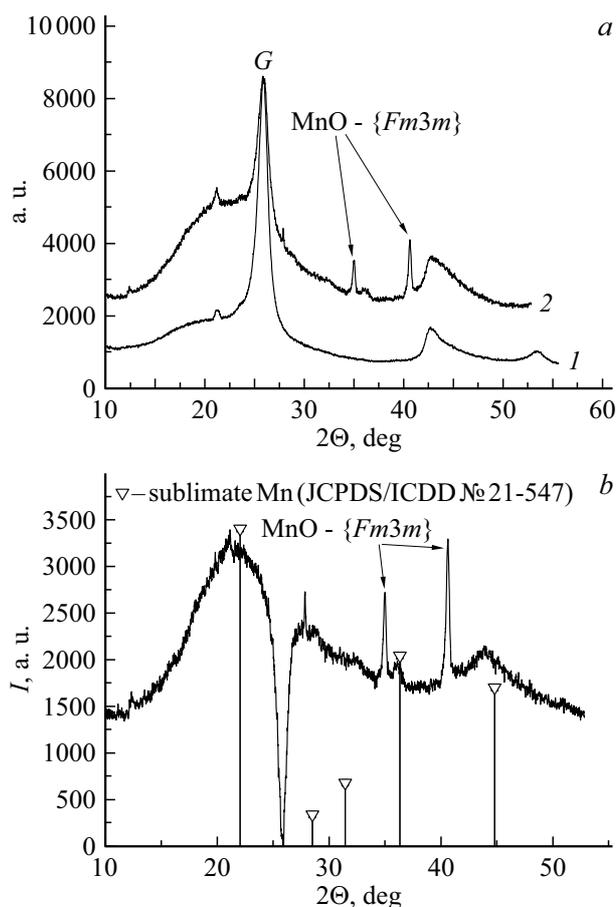
Естественно, необходимо было первоначально ввести  $\text{MnO}_2$  в поры НПУ. Для введения в образцы  $\text{MnO}_2$  использовалась следующая реакция:



Вначале образцы НПУ длительно кипятились в крепком водном растворе перманганата калия, затем вынимались из этого раствора и погружались в 3% раствор пероксида водорода, который также медленно доводился до кипения. При этом наблюдалось интенсивное выделение пузырьков газа, по-видимому, кислорода, как это и должно быть согласно реакции (4). Следует, однако, отметить, что появляющаяся в результате реакции (4) двуокись марганца катализирует разложение пероксида водорода, в связи с чем образцы погружали в свежий раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  не менее трех раз.

Довольно крупные молекулы соединений в указанных растворах входят, по-видимому, прежде всего в макропоры образцов НПУ и только с течением времени и при более высоких температурах просачиваются в более крупные микропоры. Поэтому для образцов  $\text{C}(\text{SiC})$ , имеющих относительно меньший объем макропор и меньшие размеры микропор, операции кипячения образцов НПУ в растворах  $\text{KMnO}_4$  и далее в  $\text{H}_2\text{O}_2$  выполнялись три раза. После указанных процедур образцы сушились при температуре  $60^\circ\text{C}$  и после сушки подвергались отжигу в атмосфере проточного аргона при температуре  $660^\circ\text{C}$  в течение 4.5 h для осуществления в них химической реакции (3). При этом молекулы  $\text{MnO}_2$ , образовавшиеся в порах НПУ, реагируют с атомами, входящими в углеродные стенки пор образцов НПУ, увеличивая, таким образом, объем этих пор.

По завершении отжига и охлаждении композитных образцов до комнатной температуры, пластинки НПУ:Мн, предназначенные для рентгеновских измерений, быстро слегка подшлифовывались (на их поверхности была заметная темно-серая пленка) на шкурке с размером зерна  $20\ \mu\text{m}$  и сразу помещались в плотно закрытые стеклянные емкости с  $\text{N}$ -гексаном во избежание окисления введенных Mn кластеров. Рентгеновские измерения проводились через день после отжига образцов в атмосфере  $\text{Ar}$ . Мелкие образцы, предназначенные для магнитометрических измерений, взвешивались (не шлифовались), и сразу помещались в плотно закрытые (но не герметичные) капсулы из текстолита.



**Рис. 3.** *a* — дифрактограммы образцов: 1 —  $\text{C}(\text{SiC})$ ; 2 —  $\text{C}(\text{SiC})\text{:Mn}$  (кривая приведена по амплитудам пиков в результате выравнивания графитового пика с аналогичным в образце 1); *b* — кривая разности дифрактограмм 2 и 1 (*a*).

### 3. Рентгеновские исследования образцов

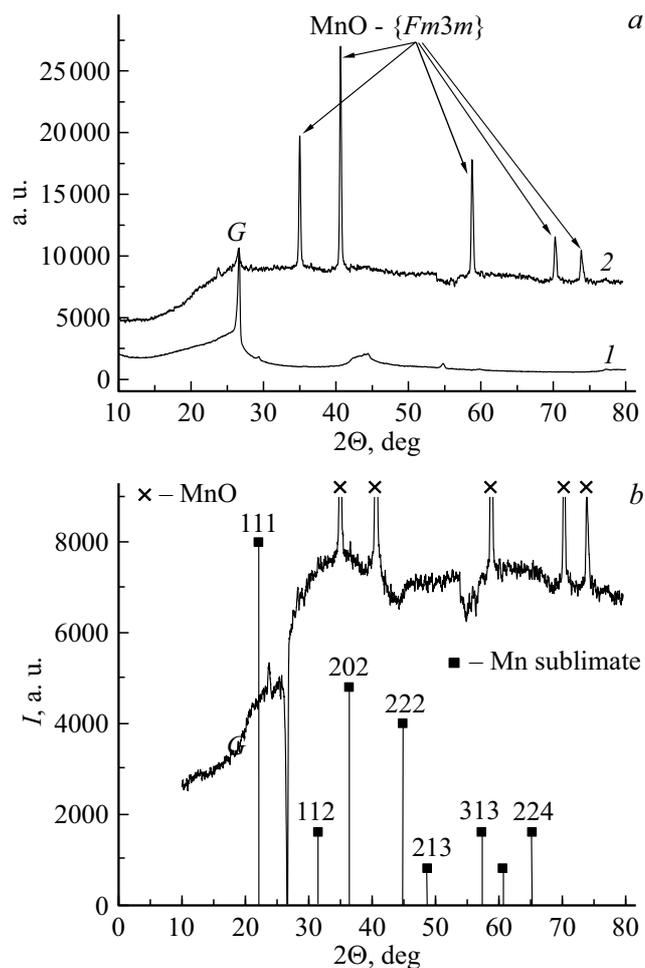
Измерения рентгеновской дифракции выполнялись на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в стандартной геометрии  $\Theta-2\Theta$  „на отражение“. На рис. 3, *a* приведены дифрактограммы исходного образца  $\text{C}(\text{SiC})$  1 и аналогичного образца (из той же пластины НПУ) с введенным марганцем 2. Рентгеновское излучение для образцов с введенным марганцем значительно сильнее поглощается и рассеивается образцом, чем в случае исходных образцов НПУ, поэтому для сопоставления амплитуд пиков на указанных рентгенограммах целесообразно выстроить значения этих амплитуд по значению амплитуды пика, который не должен изменяться при введении марганца. Интенсивный узкий пик с максимумом при угле  $2\Theta = 25.86^\circ$  соответствует структуре слегка искаженного графита, возникшего в образцах  $\text{C}(\text{SiC})$  благодаря введению большого количества пироуглерода на стадии приготовления исходного образца НПУ. Поскольку графит практически не видоизменяется при температуре отжига  $660^\circ\text{C}$ , необходимой для

реакции (3) восстановления Mn из окисла, дифрактограмма 2 на рис. 3, *a* приведена по амплитудам пиков в результате приравнивания амплитуды пика с максимумом  $2\Theta = 25.86^\circ$  к амплитуде соответствующего пика на кривой 1. На дифрактограмме 2 (рис. 3, *a*), помимо широких пиков углеродной структуры НПУ, видны интенсивные узкие пики, соответствующие MnO—Fm3m, но заметных пиков Mn не обнаруживается. Хотя образец до измерений сохранялся в Н-гексане, установка образца, настройка луча и довольно длительное измерение рентгеновской дифракции осуществлялось на воздухе, и, конечно, поверхность образца могла окислиться. Узость указанных пиков свидетельствует о достаточно больших размерах фрагментов MnO (для сферического приближения —  $\sim 37$  nm).

В связи с вышеизложенным было выполнено вычитание кривой 1 (рис. 3, *a*) из приведенной кривой 2. На рис. 3, *b* отражена разностная кривая дифрактограмм 2 и 1, наглядно показывающая видоизменения, возникшие в составе композитного образца при введении марганца. На рис. 3, *b* значками  $\nabla$  показаны также табличные значения максимумов пиков, соответствующих одной из возможных структур марганца [18]. Можно уверенно сказать, что широкие пики в окрестности углов  $2\Theta = 22.1$  и  $44.5^\circ$ , а также, по-видимому,  $36.2^\circ$  на диаграмме (рис. 3, *b*) соответствуют нанофазе марганца, а именно плоскостям (111), (222) и (202). Размеры таких марганцевых фрагментов, определенных из ширины пика  $2\Theta = 44.5^\circ$ , порядка 1.5 nm, из ширины пика  $2\Theta = 36.2^\circ$  — около 13 nm.

Дифрактограммы  $C(B_4C)$  — 1 и  $C(B_4C):Mn$  — 2 показаны на рис. 4, *a*. Как и для образцов  $C(SiC)$ , кривая для  $C(B_4C):Mn$  была приведена по амплитудам точек в результате приравнивания амплитуды графитового пика к пику графита исходного НПУ ( $2\Theta = 26.6^\circ$ ). На кривой 2 имеется пять узких пиков, соответствующих наличию кубической фазы MnO, но нет каких-либо заметных особенностей, связанных с наличием марганца. На рис. 4, *b* показана разностная кривая, полученная в результате вычитания рентгенограммы исходного образца  $C(B_4C)$  из аналогичной кривой для такого же исходного материала с введенным в него марганцем,  $C(B_4C):Mn$ . Кроме того, на рис. 4, *b* приведены литературные рентгеновские данные [18], соответствующие одной из модификаций марганца. Разностная кривая на рис. 4, *b* также содержит пять узких очень интенсивных пиков MnO, наличие которых существенно влияет на форму всей указанной кривой, что затрудняет идентификацию имеющихся у нее особенностей.

На указанной разностной кривой (рис. 4, *b*) тем не менее можно выделить несколько широких небольших по амплитуде пиков в окрестности углов  $2\Theta = 22.1$ ,  $36.3$  и  $66.2^\circ$ , которые можно приписать той же, что и в образцах  $C(SiC):Mn$ , структурной модификации Mn-sublimate [18] с размерами фрагментов порядка 1 nm,



**Рис. 4.** *a* — дифрактограммы образцов: 1 —  $C(B_4C)$ , 2 —  $C(B_4C):Mn$  (кривая приведена по амплитудам точек в результате выравнивания графитового пика с аналогичным в образце 1); *b* — кривая разности дифрактограмм 2 и 1 (рис. 4, *a*).

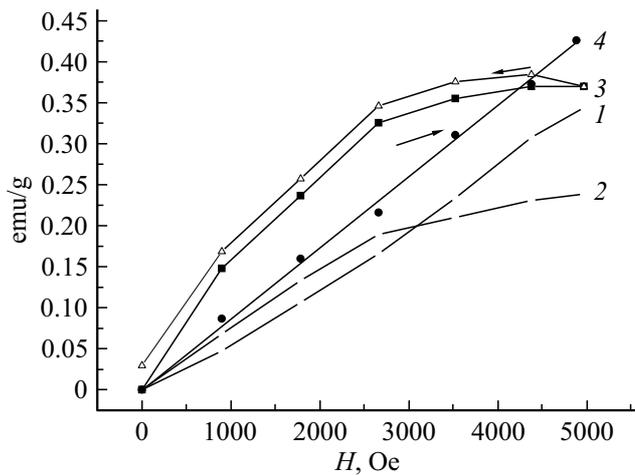
что не превышает размера микропор исходного материала  $C(B_4C)$ .

#### 4. Магнитометрические исследования

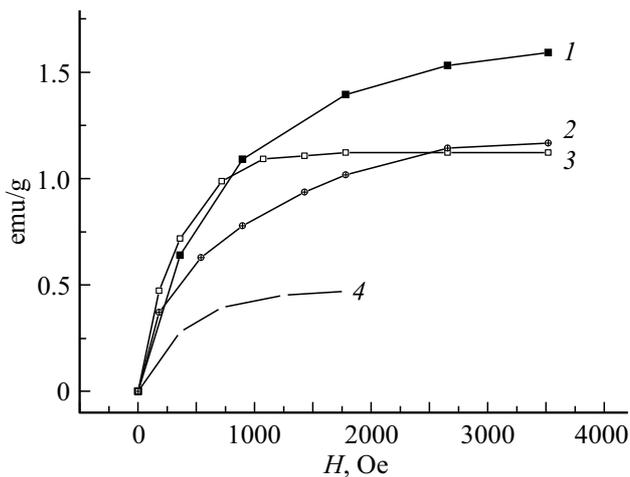
Капсулы с образцами для магнитометрии устанавливались в вибрационный магнетометр для измерений намагниченности образца. Указанные измерения проводились с каждым образцом несколько раз в течение примерно месяца для выявления динамики изменения его магнитных свойств. Все это время образцы находились в закрытом, но не герметичном контейнере и могли постепенно окисляться.

Градуировка этого лабораторного магнитометра осуществлялась путем измерения кривой намагниченности мелких кусочков Ni-проволоки.

На рис. 5 приведены зависимости намагниченности образца от поля для  $C(SiC):Mn$ . Кривая 1, измеренная



**Рис. 5.** Зависимости намагниченности от поля, измеренные для образца C(SiC):Mn в различные промежутки времени: 1 — на следующий день после отжига в Ar; 2 — через 3 дня после отжига; 3 — через 7 дней после отжига; 4 — через 28 дней после отжига.  $T = 295$  К.



**Рис. 6.** Зависимости намагниченности от поля, измеренные для образца C(B<sub>4</sub>C):Mn в различные промежутки времени: 1 — на следующий день после отжига в Ar; 2 — через 2 дня после отжига; 3 — через 6 дней после отжига; 4 — через 33 дня после отжига.  $T = 295$  К.

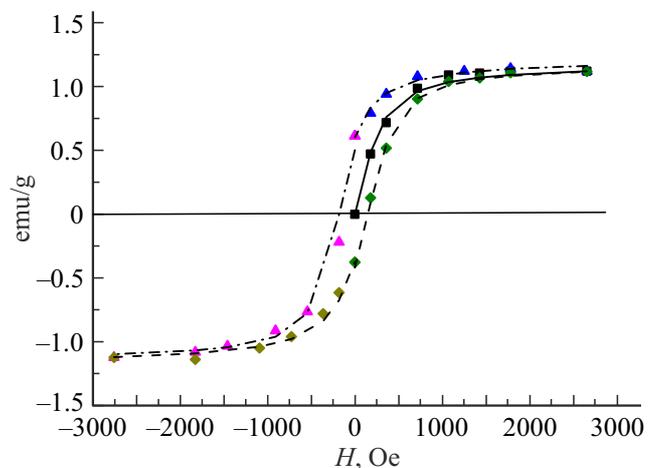
на следующий день после отжига образца, показывает парамагнитный (ПМ) характер намагниченности; кривая 2, измеренная через трое суток, уже имеет перегиб, указывающий на тенденцию к насыщению в более высоких полях. На кривой 3, измеренной через 7 суток после отжига, имеется четкое насыщение намагниченности в относительно небольших полях и небольшой гистерезис, что указывает на суперпарамагнитный (СПМ) характер намагниченности. Но измерение, проведенное через 28 суток (кривая 4) снова показало ПМ характер намагниченности, что указывает на окисление основного массива металлических кластеров, введенных в НПУ.

Результаты измерений намагниченности образца C(B<sub>4</sub>C):Mn приведены на рис. 6. Для данного образца значения намагниченностей оказались существенно большими, чем для C(SiC):Mn, и зависимость намагниченности от поля, характерная для СПМ или ферромагнетика, возникает уже на следующий день после отжига образца (кривая 1). При дальнейших измерениях (кривые 2–4) значения намагниченностей насыщения только уменьшаются. Однако даже через 33 дня после отжига данный образец все еще сохраняет СПМ свойства. На рис. 7 показана более полная зависимость намагниченности от поля, измеренная для образца C(B<sub>4</sub>C):Mn через 6 суток после отжига. Измеренные кривые (рис. 7) были описаны с помощью известной формулы Ланжевена [19]:

$$I(H) = NM \left( \text{cth} \left( \frac{H \pm H_c}{H_M} \right) - \frac{H_M}{H \pm H_c} \right) + (\chi_p - \chi_d)H, \quad (5)$$

где  $H$  — внешнее магнитное поле,  $H_c$  — коэрцитивная сила,  $\chi_p, \chi_d$  — парамагнитная и диамагнитная восприимчивости образца (НПУ — диамагнетики, MnO, MnO<sub>2</sub> — парамагнетики),  $H_M = kT/M$ ,  $M = nS\mu_B$  — магнитный момент суперпарамагнитного кластера,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $n$  — число спинов в кластере,  $S$  — величина спина,  $N$  — концентрация кластеров в образце. Из сравнения с экспериментом найдено  $H_c = 150$  Gs,  $H_M = 130$  Gs,  $M = 3.13 \cdot 10^{-16}$  (erg · cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, число атомов со спином  $S = 5/2$  в кластере равно  $1.4 \cdot 10^4$ , концентрация таких кластеров в образце равна  $3.8 \cdot 10^{15}$  cl/g. Линейный член в уравнении (5) оказался очень малым, практически не влияющим на форму кривых на рис. 7.

Указанные магнитные характеристики для C(B<sub>4</sub>C):Mn связаны, конечно, с тем, что исходный образец НПУ C(B<sub>4</sub>C) имел значительно больший, чем



**Рис. 7.** Полная кривая намагниченности, измеренная для образца C(B<sub>4</sub>C):Mn через 6 дней после отжига.  $T = 295$  К; точки — экспериментальные данные, линии — вычисленные кривые согласно формуле (5).

у  $C(SiC)$ , объем макропор и более крупные микропоры. Растворы химических соединений, участвующих в приведенной выше реакции (4), более свободно входили в макро и микропоры НПУ  $C(B_4C)$ , и количество возникающих кластеров  $MnO_2$ , а также и их объем, оказались большими в сравнении с процессом образования указанных кластеров в  $C(SiC)$ . В процессе реакции (3), осуществлявшейся при температуре  $660^\circ C$  в течение 4.5 h, более тонкостенные микропоры  $C(B_4C)$  легче разрушаются, образуя существенно более крупные поры, в которые могут помещаться относительно крупные кластеры металла, возникшие в результате реакции (3).

## 5. Обсуждение результатов

Поскольку в указанных образцах могут присутствовать окислы марганца  $MnO$ ,  $MnO_2$  и они, как и сам марганец, могут иметь различные структурные и магнитные модификации, необходимо обсудить их возможное влияние на возникновение наблюдаемого в экспериментах суперпарамагнетизма образцов. Как видно из диаграмм на рис. 3 и 4, в исследованных образцах фрагменты  $MnO$  при комнатной температуре имеют кубическую  $3D$ -симметрию  $\{Fm\bar{3}m\}$ . В такой фазе они представляют собой диэлектрические парамагнетики с температурой Нееля  $119 K$  [20], при которой они переходят в антиферромагнитную фазу. Поскольку приведенные в настоящей работе зависимости намагниченности измерялись при температуре  $295 K$ , наличие фракции  $MnO$  могло повлиять только на значение парамагнитной компоненты намагниченности, но не могло быть причиной образования в образцах суперпарамагнетизма. Что касается  $MnO_2$ , то после отжига образцов в  $Ar$  этот окисел (также парамагнетик при  $T = 295 K$ ) не был вообще зарегистрирован в картинах рентгеновской дифракции. Какова же причина появления СПМ в образце  $C(SiC):Mn$  только через неделю после отжига? Мы полагаем, что данный эффект мог быть связан с наличием после отжига малых кластеров марганца и их укрупнением во времени путем диффузии благодаря возникающему магнетизму за счет адсорбционного взаимодействия с окружающими их углеродными структурами, которое обусловлено электронным  $s-d$ -обменным взаимодействием и изменением плотности электронных состояний. Таким образом, очень малые частицы марганца, распределенные в объеме образца, с течением времени благодаря косвенному магнитному взаимодействию путем диффузии объединяются в более крупные, которые включают и фрагменты углерода, и способны проявлять суперпарамагнитные свойства. Для образца  $C(B_4C):Mn$  кластеры  $Mn$  оказываются, видимо, достаточно крупными для проявления свойств СПМ вскоре после отжига. С течением времени, однако, кластеры металла постепенно окисляются, размеры металлического ядра кластера уменьшаются (повидимому, при этом также уменьшается адсорбционное

взаимодействие атомов металла с атомами углерода), и возникшая СПМ намагниченность также уменьшается или приобретает характеристики парамагнетика.

## Заключение

В итоге можно сделать вывод о том, что получение временных зависимостей намагниченности композитных образцов НПУ:  $Mn$ , характерных для СПМ, подтверждает наличие косвенного  $s-d$  обменного взаимодействия атомов  $Mn$  через атомы углерода, которое приводит к слабому магнетизму. Указанные временные зависимости также позволяют примерно оценить время существования возникшего магнетизма, ограниченного окислением металла в порах углеродного образца.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D. Tomanek, W. Zhong. Phys. Rev. B, **43**, 12623 (1991).
- [2] S.B. Trickey, F. Muller-Plathe, C.H.F. Dierchsen, J.C. Boettger. Phys. Rev. B, **45**, 4460 (1992).
- [3] A. Rakotomahevitra, C. Demangeat, J.C. Parlebas, G. Moraitis, E. Razafindrakoto. J. Phys. Condens. Matter, **4**, 4621 (1992).
- [4] A. Rakotomahevitra, G. Garreau, C. Demangeat, J.C. Parlebas. Surf. Sci., **307–309**, 1124 (1994).
- [5] M. Fudjita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, J. Phys. Jpn., **65**, 1920 (1996).
- [6] H. Sevinçli, M. Topsakal, E. Durgun, S. Ciraci. Phys. Rev. B, **77**, 195434 (2008).
- [7] D. Mendoza, F. Morales, R. Escuderes, J. Walter. J. Phys. Cond. Matter., **11**, L317 (1999).
- [8] M.J. Zhu, D.M. Bylander, M. Kleinman. Phys. Rev. B, **42**, 2874 (1990).
- [9] S. Boural, C. Demangeat, A. Mokrani, M. Dreyse. Phys. Lett. A, **151**, 103 (1990).
- [10] Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский, А.И. Вейнгер, А.А. Ситникова, Р.Н. Кютт, А.В. Щукарев, С.К. Гордеев. ЖЭТФ, **136** (10), 711 (2009).
- [11] А.М. Данишевский, Т.Л. Макарова, А.А. Ситникова, Б.Д. Шанина. ФТТ, **53** (5), 956 (2011).
- [12] А.М. Данишевский, Б.Д. Шанина, А.Ю. Рогачев, В.В. Соколов, А.Е. Калмыков, Р.Н. Кютт, С.К. Гордеев. ФТТ, **59** (10), 2056 (2017).
- [13] А.М. Данишевский, Н.В. Шаренкова, Б.Д. Шанина, С.К. Гордеев. Письма в ЖТФ, **45** (9), 43 (2018).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. 2001 WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., **136**, B864 (1964).

- [16] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. A, **140**, 1133 (1965).
- [17] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhoff. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- [18] *Powder diffraction file / Inorganic Phases, Alphabetical index*, JCPDS (ICDD), (USA, 1989), p. 361.
- [19] С.В. Вонсовский. *Магнетизм* (Наука, М., 1971), с. 807.
- [20] А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, С.В. Сумников, В.Ю. Юшанхай, Н. Миронова-Улманс. Письма в ЖЭТФ, **104** (2), 84 (2016).