

Электронный спиновый резонанс нанопористого углерода с кластерами кобальта

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт физики полупроводников Национальной академии Украины, Киев, Украина

E-mail: Shanina_Bela@rambler.ru

** ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт материалов», 191014 Санкт-Петербург, Россия

*** Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 22 марта 2005 г.)

В окончательной редакции 28 апреля 2005 г.)

В порошкообразный нанопористый углерод (размер пор около 2 nm), приготовленный из карбидного порошка V_4C_3 , введены кластеры кобальта. Проведены измерения электронного спинового резонанса в широком интервале температур. При всех температурах спектр состоит из двух перекрывающихся резонансных линий с лоренцевой формой линии. Найдены температурные зависимости интегральных интенсивностей и ширины линий, а также резонансных полей. Теоретический анализ указанных зависимостей показывает, что они могут быть описаны в рамках теории неупорядоченной магнитной среды с двумя системами спинов, имеющими разные свойства.

PACS: 75.50.Tt, 76.30.Fc

1. Введение

Введение металлов в поры нанопористого углерода (НПУ) дает возможность получить их в виде малых кластеров в порах и изучать их свойства в данном состоянии. Образцы НПУ, приготовленные из карбидов путем химического удаления карбидообразующих элементов, обладают высокой пористостью и имеют однородные по размеру микро- или мезопоры в зависимости от типа исходного карбида [1].

В работах [2,3] изучались спектры электронного спинового резонанса (ЭСР) образцов НПУ, приготовленных из различных карбидов. Было показано, в частности, что наряду с вкладом парамагнитных локальных центров значительный вклад в параметры линий ЭСР спектров вносят и свободные носители заряда.

В работе [4] изучались свойства намагниченности НПУ, приготовленного из порошка $Mo_2C-npC-(Mo_2C)$ с введенными в него кластерами Ni. Микропоры данного НПУ имеют размеры около 2 nm, и исследования магнитной восприимчивости показали наличие суперпарамагнитного состояния системы при промежуточных температурах. В работе [5] приведены результаты исследования ЭСР для порошкового композита $npC-(SiC):Ni$, размер микропор которого около 1 nm. Был сделан вывод о наличии резонансного поглощения в двух типах парамагнитных подсистем, первая из которых — свободные носители заряда, а вторая — локальные центры, тесно связанные со свободными носителями. Тем не менее температурная зависимость значений резонансного поля при температурах ниже 80 K говорит и о влиянии ферромагнитных включений.

В настоящей работе проведены исследования ЭСР для НПУ $C-(V_4C_3)$, в поры которого введены кластеры другого переходного металла — кобальта.

2. Условия эксперимента

Образцы порошков НПУ данного типа готовились путем высокотемпературного ($980^\circ C$) хлорирования карбидного порошка V_4C_3 с размером зерна около $5 \mu m$. Полученный таким образом НПУ $C(V_4C_3)$ имел общий объем пор 74%, нанопористость, измеренную по адсорбции бензола $0.715 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ и удельную поверхность $1180 \text{ m}^2/\text{g}$. Размер микропор в углероде, возникавший при удалении бора, был равен 2.0 nm.

Методом газотранспортной реакции в откачанной и отпаянной ампуле с двумя температурными зонами в поры порошка $C-(V_4C_3)$ вводились молекулы $CoCl_2$. Температура источника $CoCl_2$ составляла $955^\circ C$. Во избежание стационарного осаждения частиц хлорида кобальта на поверхность углеродных частиц температура образца была на $50^\circ C$ выше температуры источника. Длительность данной процедуры была 48 h. Далее порошок полученного композита отжигался в проточном водороде при температуре $600^\circ C$ в течение 11 h. При этом осуществлялось восстановление кобальта в порах углерода.

Эксперименты по исследованию электронного спинового резонанса выполнялись на спектрометре «Вариан» E-112 с криостатом ESR-9 фирмы «Oxford Instruments». Спектры ЭСР измерялись при различных температурах в диапазоне 3.2–280 K после охлаждения образца. Математический анализ спектров, принципы

которого описаны в [2], показал, что при всех температурах спектры состоят из двух перекрывающихся резонансных линий лоренцевой формы, температурные зависимости интегральной интенсивности, а также значений резонансного поля и ширины линий которых анализируются далее.

3. Результаты экспериментов

3.1. Интегральные интенсивности линий. На рис. 1 приведены измеренные ЭСР спектры при нескольких значениях температуры образца. Они были разложены упомянутым выше способом, и на рис. 2 приведены температурные зависимости интегральной интенсивности обеих линий. Интегральная интенсивность резонансной линии пропорциональна магнитной восприимчивости, и по ее температурной зависимости можно судить о природе магнетизма в исследуемой системе.

Из поведения приведенных зависимостей видно, что интегральная интенсивность высокополевой линии (линия 2) начинает уменьшаться только при $T > 100$ К, тогда как интенсивность низкополевой линии падает с температурой во всей области исследованных температур. Обращают на себя внимание вогнутые кривые температурных зависимостей восприимчивости, что имеет место либо при выполнении закона Кюри-Вейсса, т.е. для ферромагнетика выше температуры Кюри, либо для ферромагнетизма в неупорядоченной среде [6]. Теоретические выражения для обоих случаев известны. Следует учесть также, что исследуемый порошкообразный композит имеет довольно высокую дырочную проводимость [2,3,7]. Поэтому имеется также и парамагнитная подсистема, связанная со свободными носителями заря-

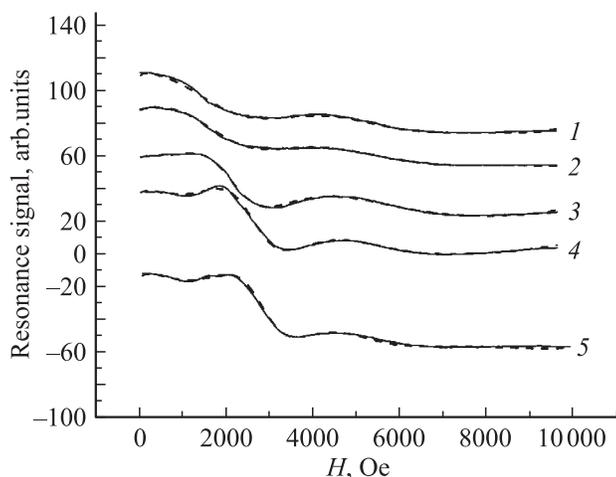


Рис. 1. Магнитопольные зависимости ЭСР-сигналов композитного порошка $nрС-(В_4С):Со$: сплошные кривые — эксперимент, штриховые — вычисленные производные резонансного поглощения с подогнанными параметрами резонансного поля, ширины и амплитуды линий. 1 — $T = 3.2$, 2 — 35, 3 — 125, 4 — 200 и 5 — 280 К.

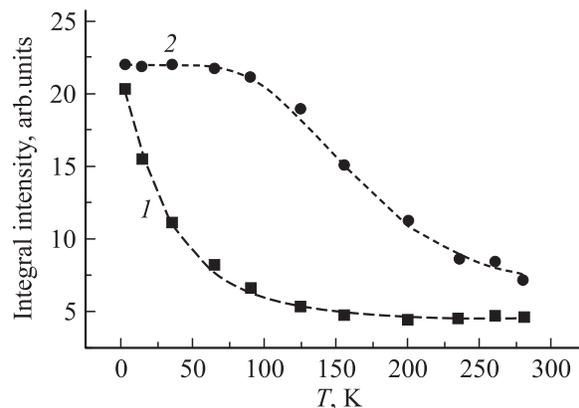


Рис. 2. Температурные зависимости интегральных интенсивностей линий ЭСР. Точки — эксперимент, штриховые кривые — расчет: по формуле (1) — кривая 2, по формуле (2) — кривая 1.

да (парамагнетизм Паули, практически не зависящий от температуры).

Была проведена подгонка всех упомянутых теоретических моделей к экспериментальным зависимостям. Как видно, кривая 2 (для высокополевой линии) на рис. 2 прекрасно описывается функцией, соответствующей ферромагнетизму неупорядоченной среды [6]

$$I_2 = 7 + 15M(T)/M_s,$$

$$M(T)/M_s = 1 - \exp(-\nu(\ln(J/T))^3) \quad (1)$$

при $\nu = 0.9$, $J = 400$ К, где $M(T) = \chi H$ — намагниченность ферромагнитного неупорядоченного твердого тела, χ — магнитная восприимчивость, H — внешнее магнитное поле, M_s — намагниченность насыщения, J — константа обменного взаимодействия между ближайшими магнитными моментами кластеров кобальта, $\nu = 4\pi nR^3/3$, где n — концентрация спинов, R — радиус действия обменного взаимодействия (в дальнейшем предполагается не зависящим от температуры).

Кривая 1 (для низкополевой линии) может быть описана двумя моделями, причем приведенная на рис. 2 теоретическая кривая соответствует ферромагнетизму неупорядоченной среды

$$I_1 = 4.5 + 15.5 \left(1 - \exp(-0.04(\ln(380/T))^3) \right). \quad (2)$$

Другая возможная модель, которая могла бы быть использована для сопоставления с экспериментальной кривой, описывает парамагнетизм свободных носителей и локализованных центров, восприимчивость которых подчиняется закону Кюри-Вейсса

$$I_2 = 2.8 + 430.5/(T + \Theta), \quad \Theta = 22 \text{ К}. \quad (3)$$

Она хуже соответствует экспериментальной температурной зависимости. Поскольку другие характеристики линии 1 в рамках парамагнитной модели последовательно описать не удастся, в дальнейшем она не используется.

3.2. Температурная зависимость резонансных полей. На рис. 3 показана температурная зависимость резонансных полей для резонансных линий 1 и 2, при этом точки соответствуют экспериментальным данным, штриховые линии — вычисленным значениям согласно принятым теоретическим моделям. Резонансное поле высокополевой линии 2 слабо зависит от температуры и подчиняется известному уравнению

$$H_{\text{res}} - H_i = (\Omega/\gamma), \quad (4)$$

где $\gamma = \hbar^{-1}g\beta$,

$$H_i = kM(T) - A,$$

$$M(T) = M_s \left(1 - \exp(-\nu(\ln(J/T))^3) \right), \quad (5)$$

где H_i — внутреннее магнитное поле в домене; k — численный коэффициент, связанный с факторами размагничивания; $A = A_1 + A_2$ — поле анизотропии кобальта с $A_1 = 2K_1/M$, $A_2 = 4K_2/M$, где K_1, K_2 — коэффициенты анизотропии первого и второго порядков.

Таким образом, резонансное поле высокополевой линии в гауссах описывается следующим выражением:

$$H_{\text{res}} = 3350 + 2100 \left(1 - \exp(-0.95(\ln(850/T))^3) \right). \quad (6)$$

Низкополевая линия в этой модели, очевидно, относится к ферромагнитным доменам другой ориентации. Для анизотропного ферромагнетика в ортогональной ориентации внешнего магнитного поля относительно легкой оси намагниченности магнитного домена резонансное поле выражается через намагниченность следующим образом:

$$\begin{aligned} H_{\text{res}}(H_{\text{res}} + H_i) &= (\Omega/\gamma)^2, \\ H_i &= k_1 M(T) - A_1. \end{aligned} \quad (7)$$

Порошковый образец содержит одновременно все ориентации, но можно показать в предположении $k = k_1$ и $A_2 = 0$, что максимальную плотность имеют домены с параллельной и перпендикулярной полю ориентациями (при невыполнении названных условий выделенными

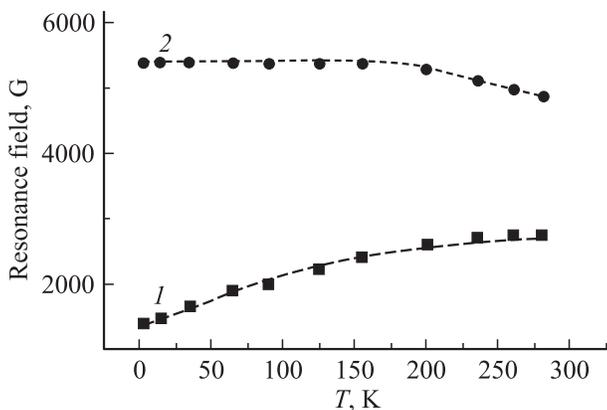


Рис. 3. Температурные зависимости резонансных полей линий ЭСР. Точки — эксперимент, штриховые кривые — расчет: по формуле (8) — кривая 1, по формуле (6) — кривая 2.

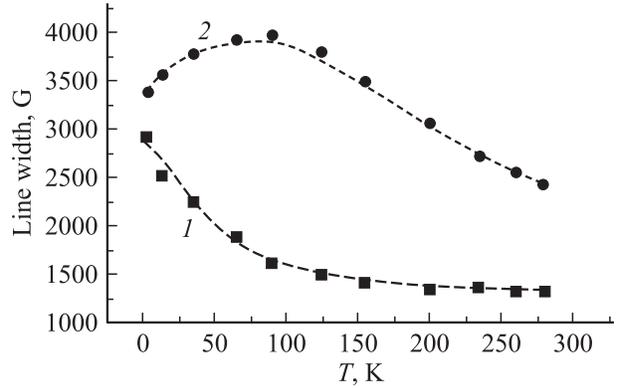


Рис. 4. Температурные зависимости ширины линий ЭСР; точки — эксперимент, кривые 1 и 2 вычисленные согласно формулам (8) и (9) соответственно.

ориентациями в спектре будут параллельная полю и некоторая промежуточная). Первое условие предполагает плоскую либо линейную форму домена, второе основано на том, что с уменьшением размеров доменов кобальта уменьшается величина K_2 относительно K_1 , как это наблюдалось на тонких кобальтовых пленках. По этой причине в спектре присутствуют два сигнала. Подставляя в (7) температурную зависимость намагниченности (5), мы описали $H_{\text{res}}(T)$ для низкополевой линии следующим образом:

$$H_{\text{res}}(T) = -0.5H_i + (3350^2 + 0.25H_i^2)^{1/2},$$

$$H_i(T) = 1200 + 5000 \left(1 - \exp(-0.065(\ln(680/T))^3) \right). \quad (8)$$

Таким образом, наблюдаемые линии принадлежат взаимно перпендикулярным ферромагнитным доменам.

3.3. Температурная зависимость ширины линий. Ширины сигналов также зависят от температуры. Понятно, что, если ширина резонансного сигнала обусловлена разбросом локальных полей, температурная зависимость отсутствует. Однако в случае магнетизма неупорядоченной среды локальные магнитные поля очень неоднородны и, конечно, вносят главный вклад в ширину линии. Температурная зависимость такого вклада определяется тем же механизмом, что и температурная зависимость намагниченности образца.

Рис. 4 показывает зависимость ширины линий 1 и 2 от температуры. Теоретическое описание этих зависимостей показало, что спад ширины для обеих линий связан с температурным расходом намагниченности. Экспериментальные кривые описываются следующими выражениями:

$$\Delta H_1(T) = 1350 + 1500 \left(1 - \exp(-0.05(\ln(480/T))^3) \right), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2(T) &= 260 + 80T^{1/2} \\ &+ 3050 \left(1 - \exp(-0.29(\ln(800/T))^3) \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Высокополевая линия в области низких температур демонстрирует спин-фононное температурное уширение.

Это говорит о том, что в соответствующей системе доменов наступило насыщение намагниченности, и в этой области температур решающее значение приобретает тепловая энергия электрона в его рассеянии на магнитных моментах. У низкополевой линии такое уширение отсутствует, поскольку вплоть до 3 К магнитные кластеры еще не объединены в единый ферромагнитный кластер. Об этом же свидетельствует малая величина ν во всех температурных функциях для параметров низкополевой линии. Если $\nu \ll 1$, обменное взаимодействие связывает только небольшую часть спинов, расположенных на расстоянии $r < r_1 = \nu^{-1/3}R$, которое гораздо меньше среднего расстояния между спинами. В этом случае намагниченность обеспечивается только косвенным обменом, который может происходить через систему свободных спинов.

4. Обсуждение результатов

Параметры теории, полученные из сопоставления температурных зависимостей характеристик резонансных линий с теорией ферромагнетизма неупорядоченной среды [6], представлены в таблице. Из нее следует, что значения ν и J , полученные из различных характерных параметров одной и той же линии, заметно различаются.

Причина этого, по-видимому, состоит в том, что в соответствии с теорией неупорядоченного ферромагнетизма магнитные моменты сильно различаются своим ближайшим окружением и соответственно разной величиной спин-спиновых взаимодействий.

Действительно, рассмотрим более интенсивную высокополевую линию 2. Для нее, впрочем, как и для низкополевой, резонансное поглощение происходит на тех спинах, которые находятся в шаровом слое от r до $r + R$ от своих соседей и могут поворачиваться во внешнем поле. Этот слой расположен на расстоянии от данного спина, близком к среднему, так что $\nu \approx 1$. С другой стороны, в создании резонансного поля в той точке, где находится резонирующий спин, участвуют все спины, в том числе и находящиеся внутри сферы радиусом r . Такие спины сами не участвуют в резонансном поглощении, но создают магнитное поле на резонирующем спине. Естественно, что для них энергия взаимодействия должна быть больше, что и видно на эксперименте: величина J , полученная из температурной зависимости резонансного поля, оказалась более чем в 2 раза больше, чем аналогичная, полученная из

магнитной восприимчивости. В то же время в соотношении для описания зависимости резонансного поля от температуры, по-видимому, входит расстояние между резонирующими спинами. На это указывает близость ν для первого и второго параметров.

Теперь обратимся к выражениям, полученным для ширины линий. Ширина линии в данном случае определяется флуктуациями магнитного поля в той точке, где находится данный спин. Наибольшие флуктуации создает наличие или отсутствие взаимодействия с наиболее близкими соседями. Поэтому в параметры линии в этом случае входит концентрация близких соседей, которые, как видно из полученных результатов, в среднем располагаются на расстояниях приблизительно в 3 раза меньших, чем те соседи, которые вносят основной вклад в поле в точке расположения данного спина. При этом интеграл взаимодействия определяется по-прежнему тем же полем в данной точке. Поэтому значение J для линии 2, вычисленное из величины резонансного поля и из его флуктуаций, получается приблизительно одним и тем же.

Для низкополевой линии соотношения оказываются теми же, но для них величина ν оказалась существенно меньшей. Поскольку значение J для этой линии остается того же порядка, то и величина R должна быть того же порядка, что и для линии 2, откуда приходится предположить, что концентрация таких спинов мала. Возможно, поэтому наблюдается более сильное различие между концентрацией спинов в шаровом слое и в объеме шара, но средняя энергия взаимодействия, полученная из магнитной восприимчивости и резонансного поля, различается по-прежнему приблизительно в 2 раза. И в этом случае флуктуации поля в точке расположения данного спина создаются более близкими соседями, но поскольку взаимодействующих спинов мало, в возникновении флуктуаций участвуют и более далекие соседи. Возможно, в связи с этим низкополевая линия оказалась заметно более узкой по сравнению с высокополевой. Не вполне ясно большое различие в энергиях взаимодействия, полученных для низкополевой линии из резонансного поля и его флуктуаций. Возможно, что удаление одного из близких соседей, создавая флуктуацию, одновременно уменьшает и полную энергию взаимодействия между данным спином и остальными соседями. Это видно и на высокополевой линии, но на низкополевой из-за малой концентрации таких спинов любая флуктуация должна влиять на параметры гораздо сильнее, чем на высокополевой линии.

Следует обсудить принадлежность наблюдаемых резонансных линий. Они могут возникать либо как результат резонансного поглощения в различных спиновых подсистемах, либо как результат резонансного поглощения в одной спиновой системе, обладающей магнитной анизотропией. Действительно, известно [8], что в порошках с анизотропным g -фактором, в которых $g_1 = g_{\parallel}$, а $g_2 = g_3 = g_{\perp}$, амплитуда резонансной линии такова, что она имеет два максимума: при g_{\parallel} и при g_{\perp} , причем с

Величины, определяющие количество спинов в сфере радиуса R и параметр обменного взаимодействия, полученные из различных характеристик сигналов ЭСР

Параметры линий 1, 2 спектра ЭСР	ν_1	ν_2	J_1 , К	J_2 , К
Интегральные интенсивности линий	0.04	0.9	380	400
Резонансные поля для линий	0.065	0.95	680	850
Ширина линий	0.05	0.29	480	800

разными амплитудами. В то же время анализ параметров наблюдаемых резонансных линий показывает, что они, скорее всего, принадлежат двум различным системам спинов, которые различаются плотностью: например, это могут быть атомы Со, находящиеся в микропорах, в более крупных порах или на поверхности порошинок. Против единой системы спинов говорит и форма спектра. Более узкая низкополевая линия располагается на фоне широкой высокополевой, в то время как в случае единой системы спинов в порошке — это одна линия с двумя максимумами.

В более плотной системе, которая проявляется в высокополевой линии, практически все спины объединены обменным взаимодействием, так что при низких температурах отсутствует температурная зависимость как интенсивности сигнала, так и положения резонансного поля. Они начинают проявляться только при достаточно высоких температурах (выше 100 К). Низкополевая линия соответствует более рыхлой системе спинов. В ней обменными взаимодействиями объединена только малая часть спинов, расстояние между которыми гораздо меньше среднего, и изменение параметров наблюдается вплоть до самых низких температур.

5. Заключение

1) Введение атомов Со в поры НПУ создает новый материал — ферромагнитную неупорядоченную среду, свойства которой проявляются в особенностях температурных зависимостей спектров ЭСР.

2) Свойства ферромагнитной неупорядоченной среды проявляются в температурных зависимостях интегральной интенсивности линий, положения резонансного поля и ширины линий, причем температурная зависимость каждого параметра описывается присущими только ему значениями энергии и радиуса обменного взаимодействия.

3) Анализ температурных зависимостей параметров резонансных линий позволяет считать, что введенные в материал атомы Со создают две системы взаимодействующих спинов: плотную и рыхлую.

4) Плотная система характеризуется тем, что в ней при низких температурах практически все спины связаны обменным взаимодействием, и только при температурах выше 100 К начинается фазовый переход ферромагнитной системы в парамагнитное состояние.

5) В рыхлой системе большинство спинов являются изолированными, и только малая их часть проявляет ферромагнитные свойства.

Список литературы

- [1] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, В.В. Тетенов, Г.В. Матюхин. ЖПХ **54**, 7, 1464 (1981); Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. ЖПХ **55**, 1, 46 (1981); **55**, 1, 272 (1981).
- [2] А.И. Вейнгер, Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский, В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. ФТТ **45**, 6, 1141 (2003).

- [3] B.D. Shanina, A.A. Konchits, S.P. Kolesnik, A.I. Veinger, A.M. Danishevskii, V.V. Popov, S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya. Carbon **41**, 3027 (2003).
- [4] В.М. Федосюк, А.М. Данишевский, Д.А. Курдюков, В.Б. Шуман, С.К. Гордеев. ФТТ **45**, 9, 1667 (2003).
- [5] B.D. Shanina, A.I. Veinger, V.V. Popov, A.M. Danishevskii, V.B. Shuman, D.A. Kurdyukov, S.K. Gordeev. J. Magn. Magn. Mater. (in press).
- [6] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. УФН **126**, 233 (1978).
- [7] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **44**, 4, 758 (2002).
- [8] Ч. Пул. Техника ЭПР спектроскопии. Мир, М. (1970). 557 с.