

05,12

Характеристики магнетизма в нанопористом углероде с кластерами палладия

© А.М. Данишевский¹, Т.Л. Макарова^{1,2}, А.А. Ситникова¹, Б.Д. Шанина³¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Department of Physics, Umeå University, Umeå, Sweden³ Институт полупроводников НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: Alex.d@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2010 г.)

В окончательной редакции 27 октября 2010 г.)

В широком диапазоне температур изучены магнитные свойства образцов нанопористого углерода с кластерами палладия, приготовленных из поликристаллического SiC. Удельный магнитный момент быстро падает с повышением температуры. Экспериментально полученные кривые намагничивания имеют нелинейный характер, но даже в поле 10 кОе не выходят на насыщение. Построенные в зависимости от H/T , они ложатся на универсальную кривую, что указывает на суперпарамагнетизм системы. Экспериментальные кривые имеют гистерезис, и при этом коэрцитивная сила вначале падает с повышением температуры, а затем (в диапазоне 5–20 К) возрастает, образуя особенность типа провала. Остаточная намагниченность, напротив, быстро спадает с ростом температуры.

Сделан вывод о превалирующем вкладе в магнитную подсистему суперпарамагнитных кластеров.

1. Введение

Металлический палладий является сильным парамагнетиком, хотя критерий Стонера, определяющий возможность появления ферромагнетизма, для него все-таки не выполняется. Тем не менее для малых свободных кластеров, а также двумерных слоев палладия возникновение ферромагнетизма признавалось возможным в ряде теоретических работ [1–5]. Для этого необходимо тем или иным путем увеличить плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Рассматривались различные способы, позволяющие достигнуть таких условий: 1) увеличение локализации электронов за счет понижения координационного числа; 2) увеличение параметра решетки; 3) изменение локальной симметрии. В работах [2,3] обсуждались варианты получения ферромагнетизма в монослоях и пленках из нескольких слоев атомов палладия на различных подложках, возможные вследствие уменьшения координационного числа.

В объемных ГЦК-структурах палладия, включающих тысячи атомов, обнаружение магнетизма предсказывалось в [6] только в случае увеличения постоянной решетки \hat{a} на 5.3% при отсутствии спин-орбитального взаимодействия и на $\sim 10\%$ при его наличии. В опубликованных экспериментальных работах такого значительного увеличения величины \hat{a} в кластерах палладия не наблюдалось.

Первое экспериментальное наблюдение магнетизма свободных палладиевых кластеров с размерами, меньшими ~ 6.5 нм, было выполнено в работе [7]. Из измерений рентгеновской и электронной дифракции было определено, что кластеры имели ГЦК-структуру и постоянная ре-

шетки была увеличена не более чем на 0.25%. Поэтому авторы предположили, что ферромагнетизм наблюдается только в тонкой приповерхностной области кластеров (находившихся в атмосфере чистого аргона), что впоследствии они же убедительно подтвердили в работе [8]. В частности, все измерения в работе [8] проводились в высоком вакууме ($< 10^{-8}$ Торр), причем ферромагнетизм полностью и довольно быстро исчезал при ухудшении вакуума, что было связано с возникновением тонкого поверхностного окисла.

Экспериментальное наблюдение квазидвумерных палладиевых наночастиц в графите осуществлено в работе [9], а обнаружение их ферромагнитных свойств — в [10]. Авторы первоначально интеркалировали чешуйки природного графита хлористым палладием, а затем восстанавливали ионы Pd^{2+} до металла Pd^0 . Латеральные размеры полученных таким способом двумерных слоев палладия составляли в среднем 53 ± 34 нм, а толщина их оценивалась как 2–5 атомных слоев. Авторы связывали возникновение ферромагнитных свойств образцов с двумерностью палладиевых кластеров, предполагая, что в двумерном случае координационное число для палладия может понижаться, и ссылаясь на теории, развитые в работах [2,3].

Авторы [10] не рассматривали возможности, связанные с взаимодействием палладия с углеродным окружением, что в принципе также может привести к возникновению магнитных свойств данной системы.

В работах [11,12] на образцах нанопористого углерода (КНПУ) с кластерами палладия изучался электронный спиновой резонанс (ЭСР). В спектрах ЭСР, измеренных в широком интервале температур, наряду с компонен-

тами, обусловленными наличием парамагнитных подсистем в исследованных образцах, установлено наличие компоненты со свойствами, характерными для ферромагнитного резонанса (ФМР), что указывало на наличие ферромагнитной подсистемы.

В работе [12] приведены также результаты компьютерных расчетов плотностей электронных состояний периодических кластеров, состоящих из атома палладия в окружении 16 атомов углерода. В таком кластере благодаря взаимодействию электронов внешнего d -слоя в атоме палладия и $2p$ -электронов углерода существенно увеличивается плотность электронных состояний на уровне Ферми, в результате чего должен появляться ферромагнетизм. Из расчетов пространственной плотности электронов следовало также, что максимальный магнитный момент возникает не на атоме палладия, а в области между ним и ближайшими атомами углерода, где имеет место наибольшая электронная плотность. Расчеты магнитного момента, приведенные в работе [12], были проведены в нерелятивистском приближении. Более поздние точные расчеты с учетом релятивизма задачи дали следующие результаты: магнитный момент всего кластера из 17 атомов получился равным $28 \mu_B$, а на атоме Pd — $0.88 \mu_B$.

Известно, что вектор намагниченности \mathbf{M} малых магнитных частиц вследствие термического возбуждения „блуждает“ по многим пространственным ориентациям, соответствующим относительным минимумам свободной энергии, разделенным барьерами [13]. Релаксация намагниченности после выключения магнитного поля характеризуется экспонентой с временем релаксации τ . Если время измерения намагниченности $t_m \ll \tau$, то за время измерения состояние первоначально упорядоченных магнитных подсистем не успевает измениться, и вся система ведет себя как ферромагнетик. Такая ситуация характерна, в частности, в случае измерения намагниченности методом ФМР ($t_m \approx 10^{-10}$ s). В противоположном предельном случае ($t_m \gg \tau$) может наблюдаться существенно меньшая намагниченность, являющаяся результатом сложения произвольных направлений векторов намагниченности отдельных магнитных кластеров, и такая намагниченность может быть даже в некоторых случаях приписана суперпарамагнитному состоянию. В статических магнитных измерениях реализуется как раз подобная ситуация ($t_m \gg \tau$, так как $t_m \approx 10^2$ s). Тем не менее о свойствах тех или иных магнитных материалов обычно судят именно по результатам магнитометрических измерений. Поэтому целесообразно было исследовать магнитные характеристики системы КНПУ: Pd методом статической магнитометрии.

2. Исследуемые образцы и их структурные свойства

В настоящей работе магнитометрические эксперименты были проведены на трех объемных образцах КНПУ,

приготовленных из 2–3 мм гранул ($C(SiC_{gran})$) и порошков поликристаллического карбида α -SiC ($C(SiC)$) путем химического удаления кремния при отжиге в атмосфере хлора. Объемные образцы, сформированные из порошков SiC, предварительно скреплялись пироуглеродом при отжиге в метане, и далее в результате хлорирования тех и других образцов образовывался нанопористый

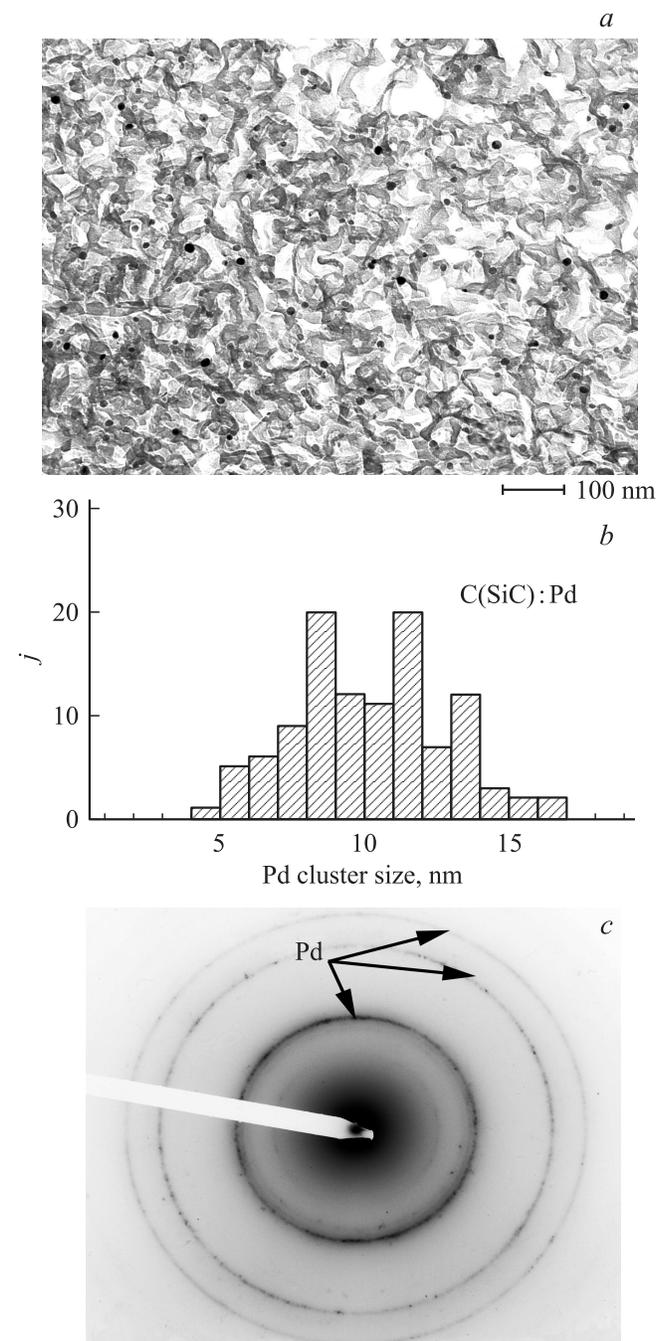


Рис. 1. *a)* Изображение структуры образца $C(SiC_{gran}):Pd$, полученное в ПЭМ-микроскопе. *b)* Гистограмма размеров кластеров Pd (j — количество кластеров данного размера в поле микроскопического изображения). *c)* Картина электронной дифракции, полученная от данного изображения.

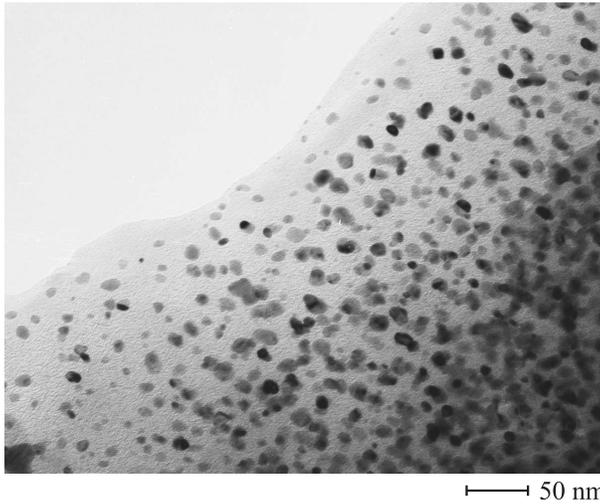


Рис. 2. ПЭМ-изображение структуры образца $C(SiC)B: Pd$, приготовленного по порошковой технологии (скрепленного пироуглеродом).

углерод [14]. Образцы из порошков с пироуглеродом мы обозначаем $C(SiC)B$. Размер щелевых микропор в порошинках и гранулах порядка 0.8 nm [15], но между порошинками имеются макропоры ($> 100 \text{ nm}$), общий объем которых существенно различен в разных сериях образцов. Суммарный объем пор в объемных образцах КНПУ, приготовленных из порошков SiC , $60\text{--}70 \text{ vol.}\%$, объем нанопор (измеряемый по адсорбции бензола) — $22\text{--}32 \text{ vol.}\%$ для разных партий образцов $C(SiC)B$. В образцах из гранул SiC объем макропор заметно меньший ($\sim 15\text{--}25 \text{ vol.}\%$).

Упомянутые образцы КНПУ несколько раз пропитывались растворами H_2PdCl_4 с промежуточными процессами сушки на воздухе при $T = 100^\circ C$, и затем при отжиге в проточном водороде ($400^\circ C$) осуществлялось восстановление металлического палладия в порах углерода. При этом помимо образования металлических кластеров в микропорах (внутри порошинок углерода) могли возникать и относительно крупные частицы металлического Pd в макропорах. На рис. 1, *a* показана структура кластеров палладия, полученная в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Там же (рис. 1, *b*) приведена гистограмма размеров кластеров, полученная от микроскопического изображения. В данном случае приведенное изображение фиксирует кластеры Pd именно в объеме порошинки. Из микрофотограммы на рис. 1 видно, что размеры Pd кластеров ($5\text{--}15 \text{ nm}$) существенно превышают размеры микропор. Это связано с тем обстоятельством, что микропоры соединяются друг с другом, и металлический зародыш, образовавшись в одной из микропор, прорастает в соседние. В результате образуется относительно большой „объединенный“ кластер, внутри которого имеется значительное количество элементов углеродного каркаса — стенок между порами, что благоприятствуют

тесному контакту атомов палладия и углерода внутри этого объединенного металло-углеродного кластера. На микрофотограмме (рис. 2) показаны кластеры металла (Pd) в образце $C(SiC)B: Pd$. Размеры кластеров в этом случае находятся в диапазоне $5\text{--}19 \text{ nm}$.

На рис. 1, *c* показана картина электронной дифракции от ансамбля кластеров на рис. 1, *a*. Анализ ее показывает, что кластеры палладия имеют ГЦК-структуру с обычными для решетки палладия межплоскостными расстояниями.

3. Магнитометрические исследования

Магнитометрические исследования КНПУ: Pd выполнялись на СКВИД-магнитометре MPMS-XL1 (Quantum Design) в диапазоне температур $1.75\text{--}300 \text{ K}$. Образцы после введения кластеров палладия не герметизировались и находились на воздухе. Как показано в [12], на поверхности объединенного кластера в этом случае имеется тонкая ($1\text{--}2$ атомных слоя) пленка окисла PdO , но внутри объединенного кластера (в микропорах) находится металлический Pd в тесном контакте с углеродными стенками микропор. На рис. 3 показаны температурные зависимости удельного магнитного момента M/H одного из образцов (из гранул SiC) — $C(SiC_{gran}): Pd$, измеренные для двух ситуаций: ZFC (охлаждение в нулевом поле) и FC (охлаждение в поле 100 Oe). Резкое падение M/H с температурой напоминает зависимость, определяемую законом Кюри–Вейса для парамагнитной системы. Тем не менее зависимость $M(T)/H$ аппроксимируется как $M(T)/H = 5.02 \cdot 10^{-6} + 3.2 \cdot 10^{-4}/(T + 1.76)$, что не вполне соответствует этому закону. Наличие температурно-независимого члена свидетельствует о том, что, возможно, в образце имеются жесткие моменты, которые ориентируются полем 100 Oe . При этом, хотя момент в поле мал, жесткость закрепления моментов, например на границах, велика и не зависит от температуры.

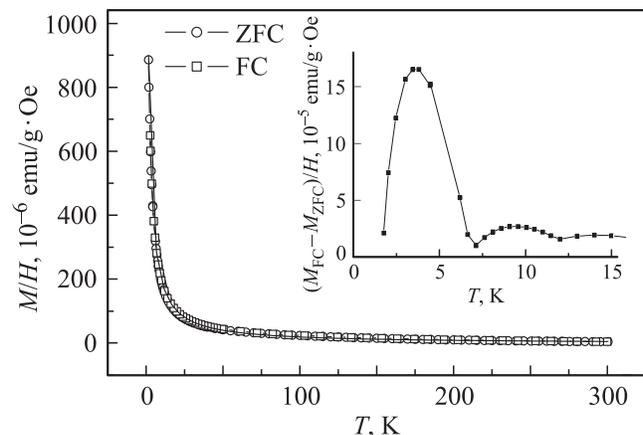


Рис. 3. Зависимость удельного магнитного момента M/H от температуры для образца $C(SiC_{gran}): Pd$; $H = 100 \text{ Oe}$. На вставке показана разностная зависимость $(M_{FC} - M_{ZFC})/H$ от T .

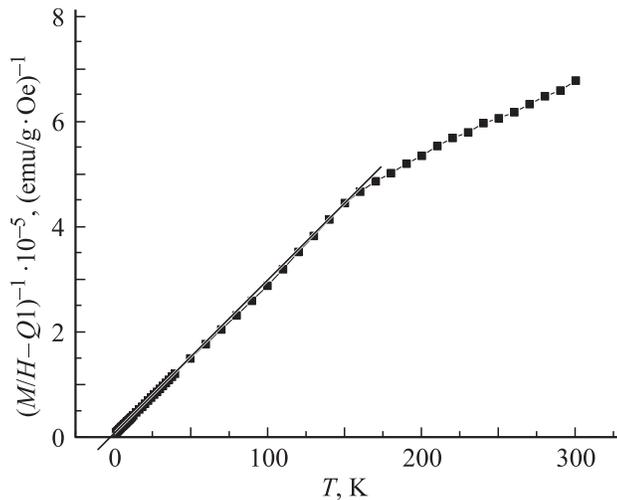


Рис. 4. Зависимость $(M/H - Q1)^{-1} \cdot 10^{-5}$ от температуры образца. $H = 100$ Oe.

Характерно, что обычно измеряемые в системах, имеющих ферромагнитную составляющую, температурные зависимости восприимчивости ZFC и FC в данном случае оказались очень близки одна к другой. Но в области самых низких температур на разностной кривой $M_{FC} - M_{ZFC}$ (показанной на вставке к рис. 3) наблюдается, довольно узкий пик. Такое поведение магнитной восприимчивости не является характерным для ферромагнетиков. Исходя из температуры, при которой регистрируется данный пик, можно предположить, что он связан с особенностью магнитного момента парамагнитного палладия M_{para}^{Pd} , которая проявляется тогда, когда величина kT_m оказывается порядка расстояния по энергии от пика плотности электронных состояний E_m до E_F [16]. Аналогичный низкотемпературный резкий пик намагниченности наблюдался на ультратонких нанопроволоках Pd в работе [17]. Такой пик намагниченности обычно приписывается фазовому переходу парамагнитной системы в состояние спинового стекла. На рис. 4 показана кривая температурной зависимости обратного удельного магнитного момента образца $(M/H - Q1)^{-1}$ с вычтенным температурно-независимым членом $Q1 = 5.0 \cdot 10^{-6}$ emu/g · Oe. В области низких температур (вплоть до 170 K) она представляет собой прямую, пересекающуюся с осью температур в окрестности 0 K, что как бы указывает на общий парамагнетизм системы.

Тем не менее кривые намагничивания, приведенные на рис. 5, оказались нелинейными и имели гистерезис (т.е. наличие коэрцитивной силы и остаточной намагниченности), и это показывает, что в образце все-таки имеется подсистема, обладающая более выраженными магнитными свойствами. Однако отсутствие насыщения на кривых намагничивания даже в поле $H = 10$ kOe при низких температурах (1.75 K) указывает на возможный вклад суперпарамагнитной (СПМ) и парамагнитной (ПМ) под-

систем в намагниченность образца. Наличие гистерезиса в экспериментальных кривых намагничивания возможно и в случае СПМ-кластеров [18]. Нами были определены значения остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы H_c для каждого значения температуры. Температурные зависимости указанных параметров приведены на рис. 6. Коэрцитивная сила H_c относительно невелика (95–117 Oe), она вначале падает с температурой, но затем растет в приведенном температурном интервале и в области низких температур имеет характерную особенность типа провала. В ряде работ, где наблюдался гистерезис кривых намагничивания СПМ-кластеров [19,20], по спаду кривой $H_c(T)$ определялась температура блокирования T_b . Однако в данном случае (рис. 6) указанная зависимость имеет нестандартный характер, и такое определение невозможно.

Остаточная намагниченность M_r довольно мала и быстро спадает с повышением температуры. Наличие малого гистерезиса в данной системе, по-видимому, обусловлено имеющимся распределением размеров кластеров в образце. Так, для малых кластеров поверхностная

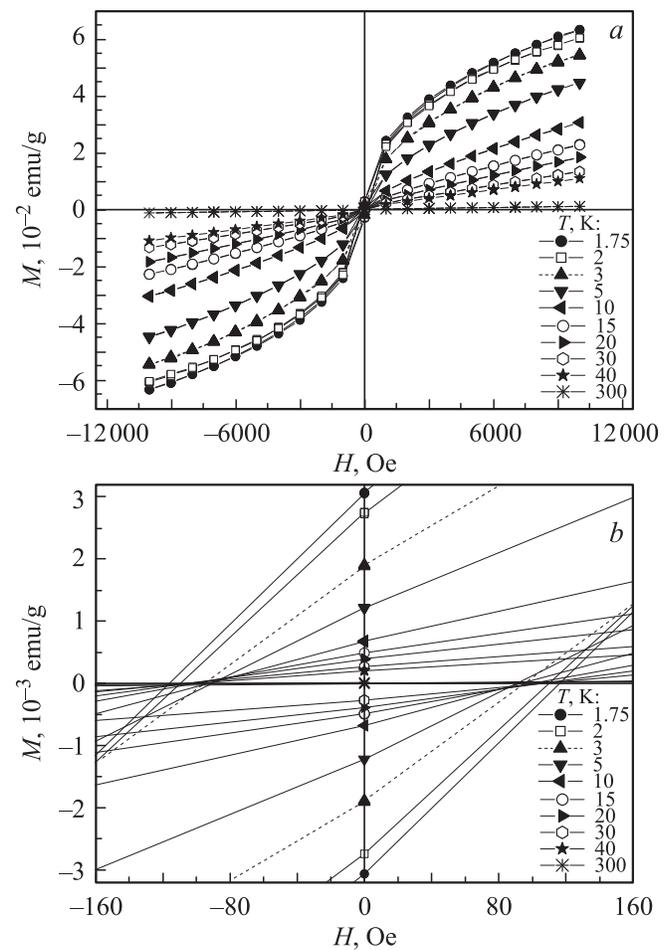


Рис. 5. Экспериментальные кривые намагничивания, полученные при различных температурах в диапазоне 1.75–300 K для образца C(SiC_{gran}):Pd (a), и те же кривые намагничивания в малых полях (b).

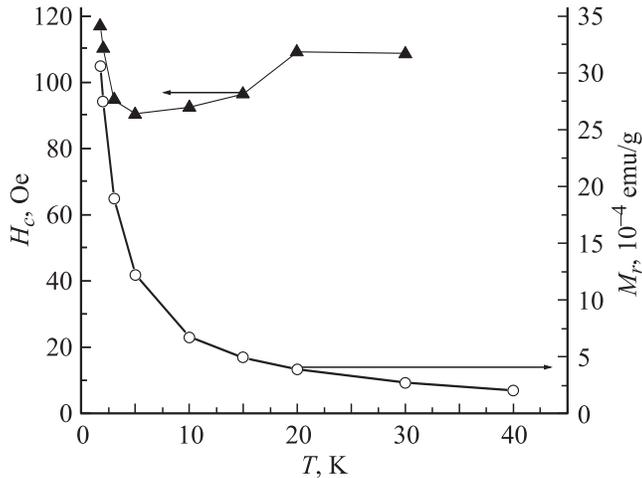


Рис. 6. Коэрцитивная сила H_c и остаточная намагниченность M_r в зависимости от температуры для образца $C(\text{SiC}_{\text{gran}}):\text{Pd}$.

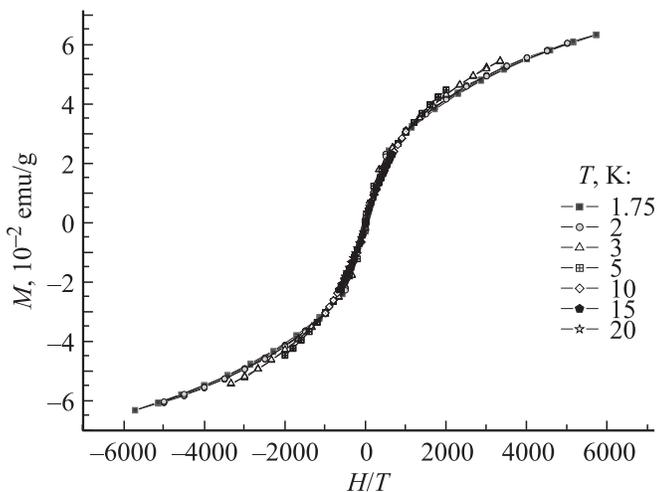


Рис. 7. Кривые намагничивания, построенные в зависимости от H/T .

энергия велика в сравнении с объемной, и спины на их поверхности имеют ориентацию, отличную от таковой на поверхности больших кластеров. Закрепление спинов на границах, возможно, и приводит к гистерезису.

Выше были приведены результаты для образца $C(\text{SiC}_{\text{gran}}):\text{Pd}$. Однако аналогичные результаты были получены и на образцах КНПУ, приготовленных из порошков $C(\text{SiC})\text{B}:\text{Pd}$, с той лишь разницей, что вследствие большего объема макропор в этих образцах и большего количества крупных зерен палладия в них вклад парамагнитной подсистемы, связанной в основном с металлическим Pd, оказался заметно большим.

Магнитные измерения, проведенные на исходных образцах КНПУ без введенного палладия, показали наличие только парамагнетизма, т.е. линейную зависимость $M(H)$.

На рис. 7 показаны кривые намагничивания (рис. 5), перестроенные в координатах $M = f(H/T)$. Видно, что все точки, измеренные при разных температурах, неплохо ложатся на универсальную кривую, что как раз характерно для намагниченности суперпарамагнитных кластеров. Несколько выделяется только кривая намагничивания, полученная при $T = 3$ К. По-видимому, это связано с электронным резонансом, отмеченным на вставке к рис. 3. Поэтому целесообразно сопоставить форму экспериментальных кривых намагничивания с функцией, являющейся комбинацией функции Ланжевена L (СПМ-кластеры) и линейной функции (ПМ-подсистема) магнитной индукции B

$$M = P1[\coth(P2 \cdot B) - 1/(P2 \cdot B)] + P3 \cdot B. \quad (1)$$

Такое сопоставление позволяет оценить коэффициенты указанной функции и вычислить параметры магнитной системы. На рис. 8 приведены для примера аппроксимации экспериментальных кривых намагниченности

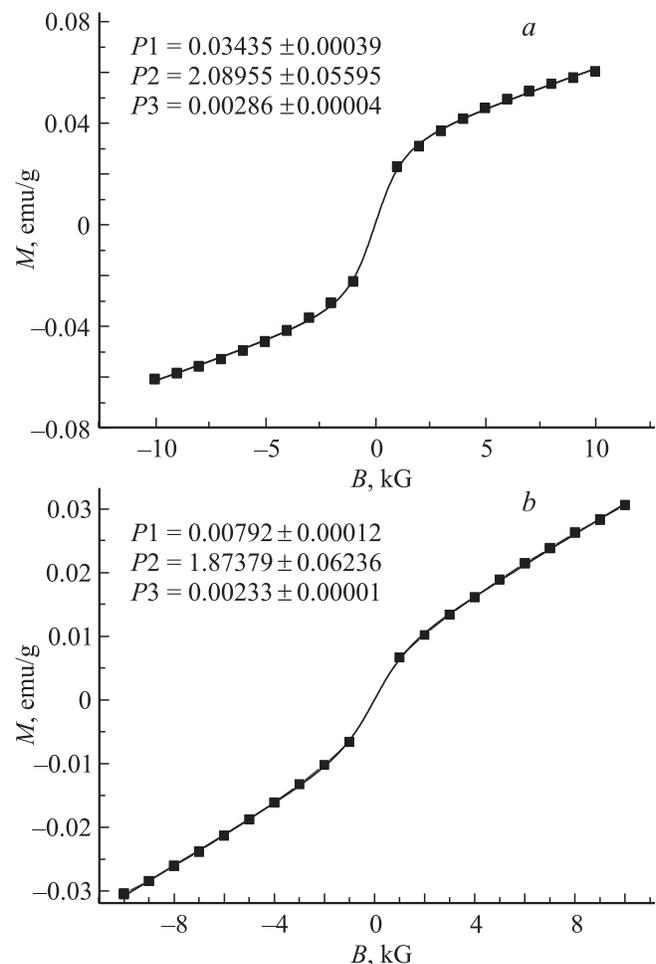


Рис. 8. Аппроксимация экспериментальных кривых намагничивания при температурах 2 (a) и 10 К (b) функцией (1), где значения B даны в kG.

Коэффициенты, полученные при аппроксимации кривых намагничивания функцией (1) при разных температурах.

T, K	kT, meV	$P1 \cdot 10^2$	$P2 \cdot 10^3$	$P3 \cdot 10^6$	Погрешность аппроксимации кривых намагничивания χ^2/DoF
1.75	0.148	$3.549 \pm 3.8 \cdot 10^{-2}$	$2.1632 \pm 5.66 \cdot 10^{-2}$	$3.03 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$4.894 \cdot 10^{-7}$
2.0	0.1712	$3.435 \pm 3.9 \cdot 10^{-2}$	$2.0893 \pm 5.59 \cdot 10^{-2}$	$2.86 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$4.878 \cdot 10^{-7}$
3.0	0.257	$2.745 \pm 3.5 \cdot 10^{-2}$	$1.8906 \pm 5.3 \cdot 10^{-2}$	$2.91 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$3.646 \cdot 10^{-7}$
5.0	0.428	$1.721 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$1.7916 \pm 6.17 \cdot 10^{-2}$	$2.84 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$2.286 \cdot 10^{-7}$
10	0.856	$0.792 \pm 1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.8739 \pm 6.24 \cdot 10^{-2}$	$2.33 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$4.15 \cdot 10^{-8}$
15	1.284	$0.429 \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$2.1458 \pm 7.88 \cdot 10^{-3}$	$1.89 \pm 7.2 \cdot 10^{-3}$	$1.413 \cdot 10^{-8}$
20	1.7124	$0.264 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	$2.686 \pm 10.6 \cdot 10^{-2}$	$1.59 \pm 4 \cdot 10^{-3}$	$5.116 \cdot 10^{-9}$
30	2.569	$0.153 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$3.348 \pm 15 \cdot 10^{-2}$	$1.19 \pm 2.19 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-9}$

при температурах 2 и 10 К. Но в действительности кривые, полученные при аппроксимации функцией (1), с достаточно высокой точностью совпадают с экспериментальными точками для всех использованных в эксперименте температур. В таблице приведены значения коэффициентов $P1, P2, P3$ функции (1) при различных температурах для значений B в Г.

Коэффициент $P1$ перед функцией $L(P2 \cdot B)$ пропорционален числу кластеров в cm^3 . В малых полях функция $L(P2 \cdot B)$ с коэффициентом $P1$ представляет собой намагниченность, зависящую от поля по закону Кюри $N g^2 \mu_B^2 B / 3kT$, где $N = n_{cl} n_s$ — полное число парамагнитных спинов в единице объема, равное произведению числа кластеров на число спинов в кластере. Если $n_s \mu_B / 3kT$ приходит из разложения функции Ланжевена, то $n_{cl} g^2 \mu_B$ и есть коэффициент при функции Ланжевена и представляет собой намагниченность (в гауссах) системы кластеров, если каждый кластер имеет момент $1 \mu_B$. На рис. 9 показана температурная зависимость концентрации суперпарамагнитных кластеров, по-

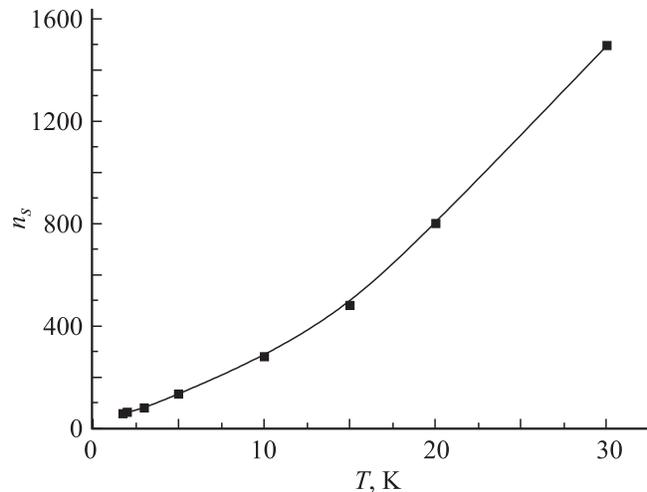


Рис. 10. Среднее количество спинов в суперпарамагнитном кластере в зависимости от температуры образца, полученное из коэффициента $P2$ функции (1) в результате аппроксимации экспериментальных кривых намагничивания.

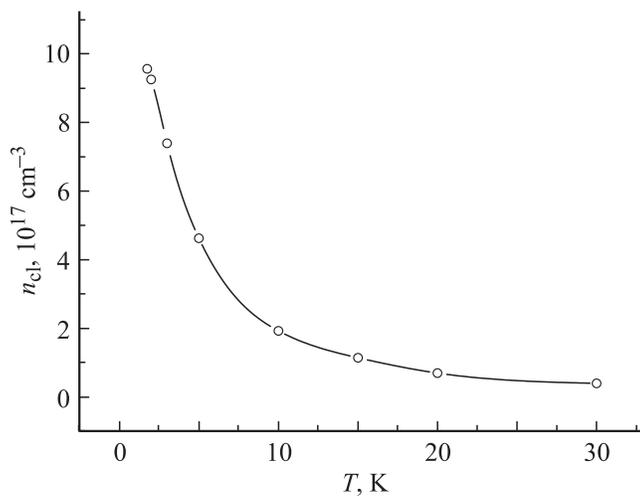


Рис. 9. Зависимость концентрации суперпарамагнитных кластеров от температуры образца, полученная из коэффициентов $P1$ функции (1) в результате аппроксимации экспериментальных кривых намагничивания.

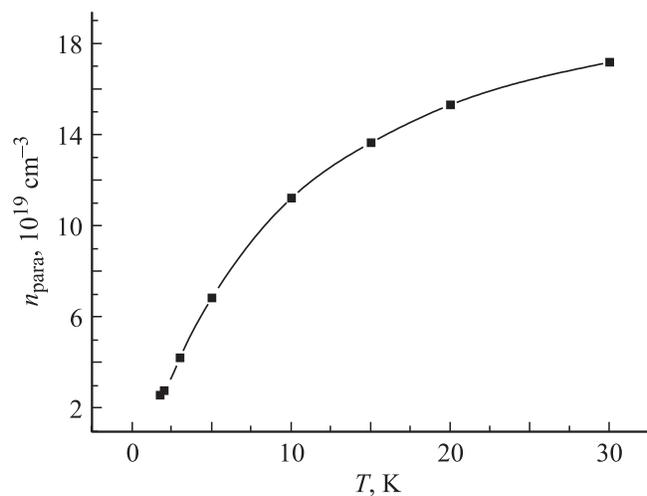


Рис. 11. Концентрация неспаренных спинов в парамагнитной подсистеме в зависимости от температуры образца, полученная из коэффициентов $P3$ функции (1) в результате аппроксимации экспериментальных кривых намагничивания.

лученная из значений коэффициента $P1$ ($n_{cl} = P1/g^2\mu_B$; $g = 2$).

Из коэффициента $P2 = n_s\mu_B/kT$ в аргументе функции Ланжевена можно определить количество спинов n_s в СПМ-кластере. На рис. 10 показана полученная зависимость $n_s(T)$. Коэффициент $P3 = n_{para}g^2\mu_B^2/3kT$ позволяет определить концентрацию неспаренных спинов в парамагнитной подсистеме. Зависимость $n_{para}(T)$ приведена на рис. 11.

4. Обсуждение результатов магнитометрии

Основным механизмом обменного взаимодействия в случае палладиево-углеродных кластеров является обмен через электроны проводимости. Это был бы известный механизм РККИ, если бы система была кристаллографически упорядоченной. Однако для данной неупорядоченной системы зависимость обменного интеграла от расстояния r между малыми магнитными кластерами, которая в механизме РККИ пропорциональна $1/r^3$, отсутствует, а остается только обмен, экспоненциально спадающий с расстоянием. Этот тип обмена от магнитного поля не зависит, и кривая намагничивания для ферромагнитной подсистемы в достаточно больших полях должна иметь участок насыщения. Для реальной же системы, включающей парамагнитную и суперпарамагнитную подсистемы, на кривых намагничивания такого участка не имеется. Разделить точно ПМ- и СПМ-вклады при имеющемся наборе данных достаточно сложно.

Аппроксимация кривых функцией (1), хотя и достаточно точная (см. таблицу), приводит к значениям аргумента $P2 \cdot B$ в функции Ланжевена, при которых в используемых полях, несмотря на повышение температуры, при всех ее значениях должен возникать участок насыщения, а это в свою очередь обуславливает очень значительное увеличение количества спинов n_s в кластере с ростом температуры (рис. 10). При этом количество кластеров, полученное из коэффициентов $P1$, с ростом температуры существенно уменьшается (рис. 9). Возможно, такое изменение $P2$ с температурой (в рамках данной аппроксимации) отчасти связано с наличием гистерезиса, благодаря которому полевая зависимость намагниченности в малых полях приобретает большую крутизну. Функция (1), которая используется для аппроксимации экспериментальных кривых намагничивания, наличия гистерезиса не учитывает.

Следует отметить, что погрешность коэффициентов $P2$, полученных при аппроксимации (см. таблицу), не слишком мала. Однако попытки изменения этих коэффициентов в ту или другую сторону во всех случаях приводят к увеличению среднеквадратичной погрешности аппроксимации кривых намагничивания. Таким образом, рост $n_s(T)$ в рамках данной модели есть объективная реальность. С учетом этого, принимая во внимание

сложную структуру объединенных палладиево-углеродных кластеров, нельзя отрицать возможность объединения мелких магнитных кластеров с ростом температуры, что и приводит к росту $n_s(T)$.

5. Заключение

Проведенные исследования показали, что введение в нанопористый углерод кластеров палладия приводит к появлению у образцов магнитных свойств. Поскольку магнитометрические измерения исходных образцов (без кластеров Pd), проведенные в той же экспериментальной установке, показали только наличие парамагнетизма (линейная зависимость $M(H)$), можно было сделать вывод о том, что наличие суперпарамагнитных кластеров в образцах с введенным Pd связано с тесным взаимодействием части атомов палладия с атомами углерода внутри объединенных структурных кластеров. Объединенные кластеры Pd снаружи покрыты тонким слоем окисла. Поэтому причиной возникновения магнетизма данных образцов может быть только взаимодействие электронных подсистем атомов палладия и углерода внутри объединенных структурных кластеров, содержащих в своем объеме множество элементов углеродного каркаса (стенок между микропорами). В пределах данных объединенных кластеров малые магнитные палладиево-углеродные кластеры связаны обменным взаимодействием. Как следует из расчетов электронных связей палладиево-углеродных кластеров, приведенных в [12], данный тип магнетизма в основном обусловлен флуктуациями электронных спинов, т.е. имеет зонный характер (itinerant magnetism). Малая величина наблюдаемого магнитного момента связана с „рыхлостью“ магнитной структуры кластеров, отсутствием взаимодействия части палладиевых атомов с атомами углерода.

Авторы благодарны А.Е. Кравчику и С.К. Гордееву за предоставленные для экспериментов образцы КНПУ.

Список литературы

- [1] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus. Phys. Rev. B **39**, 471 (1989).
- [2] M.J. Zhu, D.M. Bylander, M. Kleinman. Phys. Rev. B **42**, 2874 (1990).
- [3] S. Bourab, C. Demangeat, A. Mokrani, M. Dreysse. Phys. Lett. A **151**, 103 (1990).
- [4] B.V. Reddy, S.N. Khanna, B.I. Dunlap. Phys. Rev. Lett. **70**, 3323 (1993).
- [5] K. Lee. Phys. Rev. B **58**, 2391 (1998).
- [6] L. Fritsche, J. Noffke, H. Eckardt. J. Phys. F **17**, 943 (1987).
- [7] T. Taniyama, E. Ohta, T. Sato. Europhys. Lett. **38**, 3, 195 (1997).
- [8] T. Shinohara, T. Sato, T. Taniyama. Phys. Rev. Lett. **91**, 19, 197201-1 (2003).
- [9] J. Walter, H. Shinoyama. Phys. Lett. A **254**, 65 (1999).
- [10] D. Mendoza, F. Morales, R. Escuderos, J. Walter. J. Phys.: Cond. Matter **11**, L317 (1999).

- [11] Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский, А.И. Вейнгер, Д.А. Курдюков, С.К. Гордеев. ФТТ **51**, 3, 596 (2009).
- [12] Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский, А.И. Вейнгер, А.А. Ситникова, Р.Н. Кютт, А.В. Шукарев, С.К. Гордеев. ЖЭТФ **136**, 4 (10), 711 (2009).
- [13] Ю.И. Петров. Кластеры и малые частицы. Наука, М. (1986). 367с.
- [14] W.A. Mohun. Proc. 4th Biennial Conf. Carbon. Pergamon, Oxford (1959). P. 443; W.A. Mohun. US Patent 3066099 (1962); 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).
- [15] 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. Florida (1997).
- [16] Физика металлов. Т. 1. Электроны / Под ред. Дж. Займана. Мир, М. (1972). С. 427.
- [17] X. Teng, W.Q. Han, M. Hucker. Angew. Chem. Int. **47**, 2055 (2008).
- [18] N.A. Usov, Yu.B. Grebenshchikov. J. Appl. Phys. **106**, 023 917 (2009).
- [19] M.E. McHenry, S.A. Majetich, J.O. Artman, M. CeGraef, S.W. Staley. Phys. Rev. B **49**, 16, 113 58 (1994).
- [20] F.C. Fonseca, G.F. Goya, R.F. Jardim, R. Muccillo, N.L.V. Carreño, E. Longo, E.R. Leite. Phys. Rev. B **66**, 104 406 (2002).