

Магнитные свойства кластеров никеля в нанопористом углероде

© В.М. Федосюк, А.М. Данишевский*, Д.А. Курдюков*, В.Б. Шуман*, С.К. Гордеев**

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220018 Минск, Белоруссия
E-mail: Fedosyuk@ifftp.bas-net.by

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

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

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2003 г.)

Описаны магнитные свойства образцов нанопористого углерода, в поры которых был введен никель. Показано, что в том случае, когда значительная доля Ni находится именно в нанопорах, образец при температурах $T < T_C(\text{Ni})$ проявляет свойства суперпарамагнетика. На основании данных магнитных измерений оценен размер нанопор, совпадающий с оценками, полученными ранее по данным малоуглового рентгеновского рассеяния.

Работа поддержана грантом INTAS N 00-761.

Активированные или пористые углеродные материалы могут применяться в качестве адсорбентов, электродов электролитических суперконденсаторов и перезаряжаемых литиевых батарей, контейнеров водорода и лития [1], различного рода низкофрикционных покрытий [2] и т.д. Область применения определяется строением и структурой таких материалов. В свою очередь их структура зависит прежде всего от исходного материала и способа приготовления нанопористого углерода (НПУ). Одним из таких способов является получение углеродного материала из карбидных соединений путем химического удаления карбидообразующих неуглеродных атомов [3,4]. В результате образуется нанопористая углеродная система с высоким (порядка 50% и выше) уровнем пористости. Размеры нанопор могут варьироваться в зависимости от типа исходного карбида в пределах $\sim 1-2.5$ nm, причем однородность их распределения весьма высока. Данные материалы могут быть приготовлены как в виде порошков, так и в виде объемных механически прочных изделий [5,6], практически не изменяющих своих структурных свойств вплоть до достаточно высоких температур. Благодаря их термической и химической стойкости весьма привлекательным является введение в нанопоры различных химических элементов в виде нанокластеров и исследование их свойств. На характеристики полученных таким образом нанокластеров, с одной стороны, могут влиять размерные ограничения в пределах кластера, а с другой — коллективные взаимодействия элементов, введенных в углеродную матрицу. Последнее должно наиболее ярко проявляться для магнитных металлов.

В настоящей работе исследовались магнитные свойства нанокластеров на основе НПУ с введенным в нанопоры никелем. Предполагалось, что если действительно удастся ввести в НПУ никель в виде отдельных нанокластеров размером порядка нескольких нанометров, то в этом случае следует ожидать появления в них

суперпарамагнитных свойств, как в гранулированных сплавах [7,8]. Более того, вероятным является и наличие у таких структур эффекта изотропного гигантского магнетосопротивления [9,10].

1. Методика эксперимента

В работе исследовались образцы НПУ, полученные из порошкообразных поликристаллов карбида молибдена (Mo_2C). При приготовлении НПУ были использованы два способа. В первом случае (получались объемные образцы) порошок Mo_2C прессовался в таблетки и далее в атмосфере метана при высокой температуре проводился их отжиг. При этом в макропорах образцов за счет разложения метана появлялись включения пироуглерода, который играл роль связующего материала. Затем полученные образцы обрабатывались в атмосфере хлора при температуре 600°C . В процессе химической реакции карбида молибдена с хлором возникали газообразные хлориды молибдена, которые удалялись из образцов как в процессе реакции, так и в результате последующей продувки образцов аргоном. В итоге получались объемные углеродные образцы с высокой степенью общей пористости (до $\sim 76\%$) и нанопористости (до $\sim 48\%$). Доля пироуглерода в них не превышала 8 vol.%. Полученные объемные нанопористые углеродные материалы представляли собой круглые пластины диаметром 20 mm и толщиной около 1 mm. Для проведения конкретных исследований из них вырезались образцы необходимой формы и размеров.

Помимо объемных из порошка карбида молибдена готовились также порошкообразные образцы НПУ. В этом случае нанопористость составляла 71%, а макропористость — около 5%.

При введении сторонних химических элементов в нанопоры необходимо преодолеть влияние сил поверхностного натяжения. Введение никеля осуществлялось

двумя способами. В первом из них в объемных образцах поры заполнялись этанольным раствором нитрата никеля при температуре его кипения. Затем образец отжигался при температуре 250°C, в результате чего указанная соль никеля в порах разлагалась и формировался оксид никеля. Далее путем длительного отжига образцов в проточном водороде при температуре 500°C осуществлялось восстановление в порах металлического никеля. При другом способе, опробованном для введения никеля в образцы НПУ, использовалась соль NiCl_2 , имеющая не слишком высокую температуру возгонки. Поскольку данная соль практически всегда гидратирована ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), она предварительно прокаливалась в течение 7–10 h при температуре 230°C в вакууме с откачкой. Затем ампула с солью и образцами НПУ запаивалась и производился отжиг при температуре около 1000°C в течение 20 h. Введение NiCl_2 в поры НПУ осуществлялось двухзонным методом с градиентом температуры. При этом температура на образцах НПУ была выше на 60–100°C, чтобы по возможности избежать осаждения NiCl_2 на поверхности и в макропорах. Давление паров NiCl_2 в ампуле достигало 1 atm. Затем образцы промывались в этаноле, чтобы окончательно смыть осадок с поверхности, и отжигались в водороде с целью восстановления металлического никеля.

Магнитные свойства углеродных наноконструкций с кластерами никеля исследовались на квантовом СКВИД-магнитометре, калиброванном в значениях магнитного момента, в области температур 5–300 K и в полях до 55 kOe. Точность установки поля ~ 10 G, температуры — $\pm 10^{-2}$ K. Кроме обычных измерений петли гистерезиса использовалось также измерение магнитного момента после охлаждения образца в нулевом (ZFC) и малом (FC) магнитных полях [11,12]. Это позволяет оценить размер и характер распределения магнитных кластеров в немагнитной матрице [13].

2. Результаты и обсуждение

В объемных образцах НПУ сохранялось определенное количество макропор — пустот между порошинками. Полностью заполнить их пироуглеродом нельзя, так как необходимо обеспечить свободный выход реакционных газов. При заполнении объемных нанопористых углеродных материалов магнитными металлами в указанных макропорах с размерами 1–3 μm (в зависимости от размеров порошинок) в ряде случаев могли образовываться достаточно массивные металлические кристаллиты, обладающие магнитными свойствами обычного массивного никеля. Исследования магнитных свойств малых никелевых нанокластеров на их фоне вызывает определенные затруднения. В связи с изложенным выше для введения Ni использовались также порошкообразные нанопористые углеродные материалы.

На каждом этапе описанных технологических процессов производилось тщательное взвешивание образ-

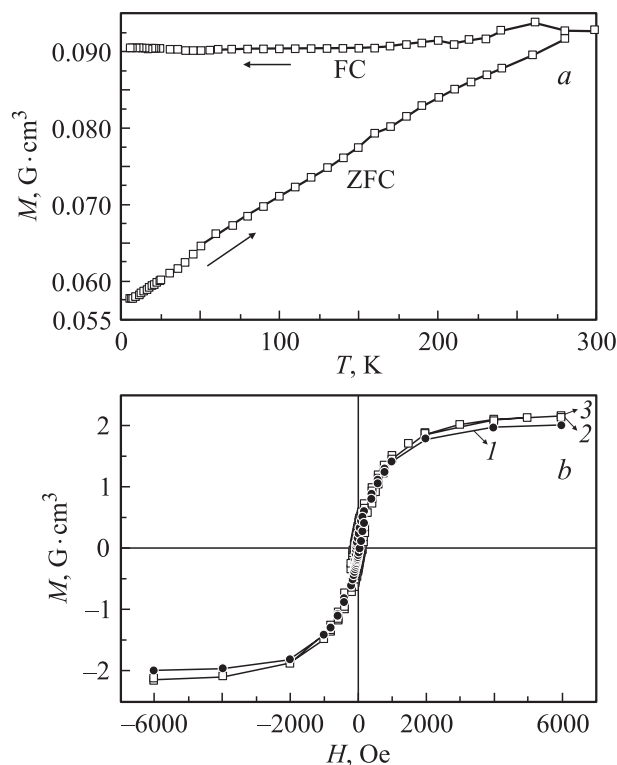


Рис. 1. Магнитные свойства образца НПУ–Ni (введение в НПУ этанольного раствора нитрата никеля с последующим восстановлением металлического никеля в водороде). *a* — зависимость магнитного момента объемного наноконструкта НПУ–Ni от температуры после охлаждения в нулевом (ZFC) и малом (50 Oe) (FC) полях; *b* — кривые перемагничивания объемного наноконструкта НПУ–Ni при температурах 50 (1), 150 (2) и 300 K (3).

цов, что позволяло оценить окончательный вес никеля, введенного в поры, и, зная пористость и плотность исходных образцов, определить относительный объем НПУ, заполненный никелем.

На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитного момента объемного образца НПУ (рис. 1, *a*) с введенным в поры никелем (из этанольного раствора нитрата никеля) и кривые перемагничивания при трех значениях температуры (рис. 1, *b*). Как видно, для образцов, приготовленных первым способом, вид ZFC–FC-кривых типичный для обычных ферромагнетиков: магнитный момент образца с никелем после охлаждения в нулевом внешнем магнитном поле возрастает по мере увеличения температуры и остается практически постоянным при последующем охлаждении. Более того, если измеренный при насыщении магнитный момент (рис. 1, *b*) с учетом веса образца сравнить с удельным магнитным моментом чистого никеля $\sim 55.37 \text{ G} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (намагниченность $\sim 484.1 \text{ G}$), то получается значение, близкое к упомянутому, характерному для массивного никеля. Таким образом, видно, что при приготовлении НПУ с нанокластерами Ni первым способом существенная часть никеля находится в ма-

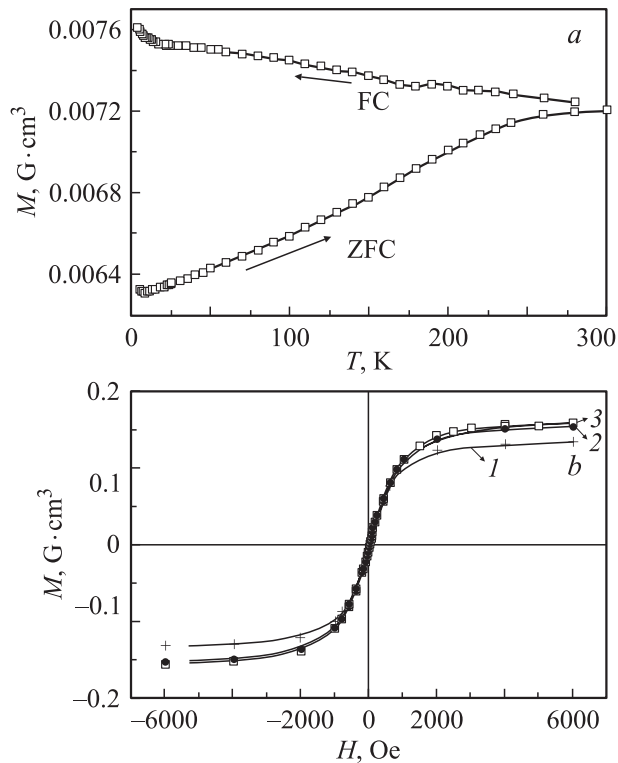


Рис. 2. Магнитные свойства порошкового образца НПУ–Ni (введение в НПУ $NiCl_2$ путем его возгонки с последующим восстановлением металлического Ni в водороде). *a* — зависимость магнитного момента порошкового наноконкомпозита НПУ–Ni от температуры после охлаждения в нулевом (ZFC) и малом (50 Oe) (FC) полях; *b* — кривые перемагничивания порошкового наноконкомпозита НПУ–Ni при температурах 50 (1), 150 (2) и 300 K (3).

кропорах, что приводит к типичным свойствам обычного ферромагнетика.

Для порошкообразных образцов НПУ–Ni (введение Ni вторым способом) данные магнитных исследований (рис. 2) свидетельствуют о том, что, несомненно, значительная часть Ni содержится именно в нанопорах. ZFC–FC-кривые образца являются типичными для смеси суперпара- и ферромагнетиков, причем доля суперпарамагнетика в образце достаточно велика. Об этом свидетельствует ход кривой ZFC: видно, что она стремится к максимуму в области ~ 300 – 350 K. В соответствии с формулой Бина–Ливенстона [14], связывающей средний размер ферромагнитных включений в диэлектрической матрице с константой анизотропии и критической температурой,

$$K_A V = k T_B$$

(K_A — константа анизотропии магнитного кластера, V — его средний объем, k — постоянная Больцмана, T_B — средняя температура блокирования (максимум по ZFC-кривой)) можно оценить средний размер нанокластеров никеля в матрице НПУ. Если предположить, что

никель в НПУ входит как микрокристалл с ГЦК-типом кристаллической решетки и константой анизотропии $K_A \sim 5 \cdot 10^5$ erg/cm³, оценка среднего размера кластеров никеля дает величину 2–3 nm. Эта величина близка к размеру нанопор в НПУ, приготовленном из Mo_2C [15]. Таким образом, подтверждается одно из исходных предположений, что при удачном введении в нанопоры НПУ магнитных металлов следует ожидать их перехода в суперпарамагнитное состояние при определенных температурах $T < T_C(Ni)$ ($T_C(Ni)$ — температура Кюри массивного никеля) в случае достаточно малых размеров нанопор.

Из данных магнитных измерений (рис. 2) видно также, что образцы, приготовленные из порошка НПУ–Ni, представляют собой смесь суперпарамагнитного и ферромагнитного состояний. Последнее является неизбежным следствием наличия макропор для вывода продуктов химической реакции и, возможно, наличия зерен Ni на поверхности порошинок. Наличие некоторого количества мезопор, например вследствие возможного объединения соседних нанопор друг с другом, возникающего благодаря механическим напряжениям при хлорировании исходных карбидов, должно приводить к увеличению объема и усилению обменного взаимодействия атомов в Ni-кластерах и соответственно к смещению перехода ферромагнетик–суперпарамагнетик в них в область более высоких температур. Отметим еще один интересный факт (рис. 2, *a*) — заметное возрастание магнитного момента как на ZFC-, так и на FC-кривых в области очень низких (порядка 15–5 K) температур. Это свидетельствует о наличии в матрице НПУ никелевых нанокластеров чрезвычайно малых размеров, вплоть до мелких групп атомов Ni. В соответствии с технологией получения НПУ с Ni это может быть связано с наличием очень малых пор (< 1 nm).

Кривые перемагничивания наноконкомпозитов углерода с никелем (рис. 2, *b*) также состоят из необратимой и обратимой ветвей. Этот факт, а также то, что намагниченность не выходит на насыщение даже в достаточно больших (~ 6000 Oe) полях, позволяет еще раз сделать тот же вывод: Ni находится как в суперпарамагнитном, так и в ферромагнитном состоянии. Причем их соотношение примерно соответствует 30 и 70%. На основании сопоставления веса образца и его магнитного момента можно уточнить, что никеля в нанопорах находится примерно 17–20%. Намагниченность чистого никеля, имеющего такой же вес, как и исходный образец, должна быть ~ 0.94 G, в нашем случае она составляет только 0.162 G, что соответствует приведенным данным.

Таким образом, в настоящей работе приведены результаты магнитных исследований НПУ с кластерами никеля и подтверждена гипотеза о том, что в случае нахождения включений Ni в нанопорах они должны обладать суперпарамагнитными свойствами. Введение Ni в НПУ, приготовленные из других карбидов (например, SiC, TiC, V_4C) и имеющие размеры нанопор меньшие или большие по сравнению с исследованным в данной работе

НПУ из Mo_2C [15], дает возможность изменять величину T_B в широких пределах, что может представлять интерес для применений указанных материалов. Принимая это во внимание, можно сделать вывод, что НПУ с Ni представляют собой новый класс так называемых гранулированных сплавов [16]. Можно полагать, что они должны обладать эффектом гигантского магнетосопротивления. В настоящее время проводятся исследования транспортных свойств наноккомпозитов, результаты которых будут проанализированы в отдельной работе.

Список литературы

- [1] I.M. Kotina, V.M. Lebedev, G.V. Pasekina, L.M. Tuhkonen, A.G. Ilves, M.A. Yagovkina, S.K. Gordeev. *J. Non-Cryst. Sol.* **299–302** (Pt 2), 820 (2002).
- [2] Y. Gogotsi. In: *Nanostructured Films and Coatings* / Ed. Gan-Moon Chow, I.A. Ovid'ko, T. Tsalalagos. Kluwer Academic Publ., Dordrecht–Boston–London (1999). P. 25.
- [3] Патент США N 3066099 (1962); Патент ФРГ N 1185163 (1966).
- [4] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. *ЖПХ* **55**, 1, 272 (1982).
- [5] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. *ЖПХ* **64**, 1178 (1991); **67**, 1080; 1375 (1994).
- [6] С.К. Гордеев, А.В. Варганова, С.Г. Жуков, И.Н. Грань, В.В. Соколов, Т.И. Мазаева, Р.Г. Аварбэ. Патент Российской Федерации № 2026735. МКлб В01J20/20. Бюл. № 2 (1995).
- [7] Р.Г. Аварбэ, С.К. Гордеев, А.В. Варганова и др. Патент Российской Федерации № 2084036. МКлб Н0169/00. Бюл. № 19 (1997).
- [8] В.М. Федосюк, Т.А. Точицкий. *Электролитически осажденные наноструктуры*. Белорус. ун-т, Минск (2002). 353 с.
- [9] V.M. Fedosyuk, T.A. Tochitskii, H.J. Blyhte. *J. Magn. Magn. Mater.* **224**, 221 (2002).
- [10] V.M. Fedosyuk. In: *Atomistic Aspects of Epitaxial Growth*. NATO ASI Series. Mathematics, Physics, Chemistry. Kluwer Academic Publ. (2002). V. 65. P. 535.
- [11] В.М. Федосюк. *Зарубеж. радиоэлектрон. Успехи соврем. радиотехники* **5**, 3 (2002).
- [12] K. O'Grady, M. El-Hilo, R.W. Chantrel. *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 123 (1994).
- [13] R.W. Chantrel, M. El-Hilo, K. O'Grady. *IEEE Trans. Magn.* **124**, 3570 (1991).
- [14] C.P. Bean, J.D. Livingstone. *Appl. Phys.* **30**, S120 (1959).
- [15] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **41** 5, 891; 8, 1484 (1999).
- [16] V.M. Fedosyuk. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publ. (2003). V. 10. P. 1–24.