

О МАГНЕТИЗМЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ В НАНОПОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

Б. Д. Шанина^a, А. М. Данишевский^{b}, А. И. Вейнгер^b, А. А. Ситникова^b,
Р. Н. Кютт^b, А. В. Щукарев^c, С. К. Гордеев^d*

^a *Институт полупроводников Национальной академии наук Украины
03028, Киев, Украина*

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

^c *Department of Chemistry, Environmental and Biogeochemistry, Umeå University
S-90187, Umeå, Sweden*

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

Поступила в редакцию 13 апреля 2009 г.

С целью выяснения электронных свойств металло-углеродных кластеров в образцы нанопористого углерода вводились кластеры палладия. Изучались структурные и магнитные свойства полученного нанокompозита. В спектрах электронного спинового резонанса, измеренных в широком интервале температур, установлено наличие компоненты ферромагнитного резонанса. Выполнены расчеты плотностей электронных состояний кластеров, состоящих из атома палладия в окружении атомов углерода, и показано, что в таком кластере, благодаря взаимодействию электронных термов углерода и металла, должен появляться магнетизм. Исследования структур пористого каркаса нанопористого углерода и кластеров палладия позволили сделать вывод о том, каким образом осуществляется тесный контакт атомов углерода и палладия, результатом которого является наблюдаемый ферромагнетизм.

PACS: 76.30.He, 81.05.Rm, 81.05.Uw, 62.23.Pq, 68.37.Lp

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проявлялся значительный интерес к свойствам малых кластеров переходных металлов. Из группы $4d$ -элементов рутений, родий и палладий являются изоэлектронными аналогами соответственно железа, кобальта и никеля. Однако ни один из них в объемной фазе не является ферромагнетиком. Поэтому в ряде работ обсуждался вопрос о возможности появления магнитных свойств у малых кластеров или тонких пленок указанных металлов.

В частности, палладий является сильным парамагнетиком, и критерий Стонера для появления ферромагнетизма у него не выполняется. Тем не менее, для малых свободных кластеров палладия

возникновение ферромагнетизма признавалось возможным в большом количестве 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

*E-mail: alex.d@mail.ioffe.ru

предсказывалось в работе [6] только в случае увеличения постоянной решетки α на 5.3% при отсутствии спин-орбитального взаимодействия и примерно на 10% при его наличии. В опубликованных экспериментальных работах такого значительного увеличения величины α в кластерах палладия не наблюдалось.

Имеются экспериментальные свидетельства [7] того, что на ранних стадиях процесса роста кластеров палладия его атомы формируют многократно двойникованные частицы с не кристаллографической пятикратной осью симметрии, и это, в конечном счете, приводит к формированию икосаэдрической решетки. В работе [8] эта икосаэдрическая не кристаллографическая симметрия моделировалась с помощью пространственной группы $Im\bar{3}$ (авторы называют ее усеченной *bcc*-структурой) с 13 атомами в примитивной ячейке. В такой структуре электронные *d*-состояния в отличие от аналогичных состояний в ГЦК-симметрии не расщепляются полем решетки и плотность электронных состояний на уровне Ферми в этом случае оказывается существенно большей, что важно для возможного появления магнетизма. В работе [4] проводились расчеты *bcc*-структуры кластеров палладия, состоящих из 13 атомов, и они предсказывают стабильную икосаэдрическую структуру со средним магнитным моментом $0.14\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора) на атом. Расчеты, проведенные в работе [8] другим способом для более крупных (менее 6.8 нм) свободных кластеров палладия, показали, что такие частицы вполне могут иметь симметрию $Im\bar{3}$, и в этом случае должны демонстрировать ферромагнитные свойства со средним магнитным моментом $0.11\mu_B$ на атом.

Первое экспериментальное наблюдение магнетизма свободных палладиевых кластеров с размерами меньшими 6.5 нм было выполнено в работе [9]. Из измерений рентгеновской и электронной дифракции было определено, что кластеры имели ГЦК-структуру и постоянная решетки увеличилась только 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 [10]. В частности, все измерения в работе [10] проводились в высоком вакууме (менее 10^{-8} Торр), причем ферромагнетизм полностью и довольно быстро исчезал при ухудшении вакуума, что было связано с возникновением поверхностного окисла.

Экспериментальное наблюдение квазидвумерных палладиевых наночастиц в графите выполня-

лось в работе [11], а обнаружение их ферромагнитных свойств — в работе [12]. Авторы первоначально интеркалировали чешуйки природного графита хлористым палладием, а затем восстанавливали ионы Pd^{2+} до металла Pd^0 . Латеральные размеры полученных таким образом двумерных слоев палладия составляли в среднем (53 ± 34) нм, а толщина их оценивалась как 2–5 атомных слоев. Авторы связывали возникновение ферромагнитных свойств с двумерностью палладиевых кластеров, предполагая, что в двумерном случае координационное число для палладия может понижаться, и ссылаясь на теории, развитые в работах [2, 3].

Следует, однако, отметить, что авторы работы [12] не учитывали возможности, связанные со взаимодействием палладия с углеродным окружением, что, как будет показано в настоящей работе, также может привести к возникновению магнитных свойств данной системы.

2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Кластеры палладия создавались в пористой матрице углерода. В качестве такой объемной матрицы использовался нанопористый углерод, приготовленный из карбидов (КНПУ) путем химического удаления карбидообразующих элементов в атмосфере хлора. Образцы КНПУ обладают высокой пористостью и имеют однородные по размеру микропоры, несколько различающиеся по размерам в зависимости от типа исходного карбида [13–15]. В данной работе изучались образцы $C(B_4C)$, $C(SiC)$ и $C(TiC)$ с введенными в них кластерами палладия. Для введения палладия указанные образцы КНПУ длительно (около 15 ч) вымачивались в растворе хлористого палладия в этаноле, просушивались (в вакууме при $T = 100^\circ C$) и далее с целью восстановления металлического палладия в порах отжигались в проточном водороде при температуре $450^\circ C$ в течение 2 ч, а затем продувались газообразным азотом. Приведенные циклы описанных процедур для более эффективного введения кластеров палладия повторялись 7 раз. При этом увеличение массы образцов составило около 52%. На указанных образцах осуществлялись исследования по рентгеновской дифракции (РД). Измерения проводились на двухкристальном дифрактометре с высококачественным монохроматором из кристаллического германия. После проведения рентгеновских исследований структура образцов изучалась на просвечивающем элек-

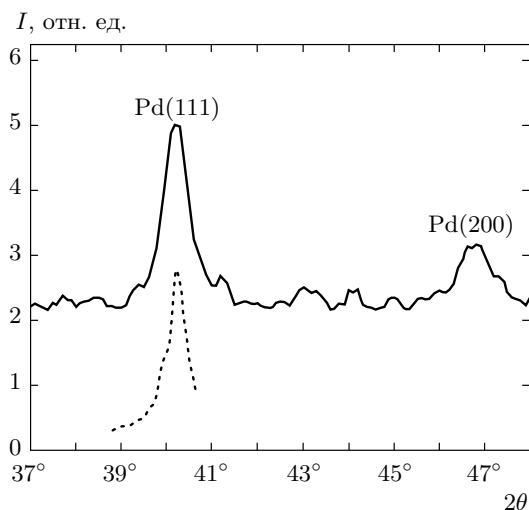


Рис. 1. Картины рентгеновской дифракции, полученные на образцах $C(B_4C):Pd$ (сплошная кривая) и $C(SiC):Pd$ (штриховая кривая)

тронном микроскопе Philips EM-420. Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов были получены на приборе Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd., UK) в университете г. Умеа (Швеция).

2.1. Рентгеновская дифракция

На рентгеновских дифрактограммах объемных образцов КНПУ наблюдаются два широких пика с вершинами при $2\theta_m \approx (25-25.9)^\circ$ и $2\theta_m \approx 44^\circ$ [16]. В работах [16, 17] было показано, что в каркасе образцов КНПУ имеются как sp^2 -, так и sp^3 -фазы углерода. После введения металла добавляются еще два пика с максимумами $2\theta_m \approx 40.12^\circ$ и $2\theta_m \approx 46.7^\circ$ (рис. 1), соответствующих ГЦК-решетке палладия. Из полуширин аппроксимирующих их лоренцианов в соответствии с формулой Шерера можно оценить средние размеры кластеров палладия, дающих вклад в данный дифракционный пик. Так, для образца $C(B_4C):Pd$ средний размер кластеров в направлении (111) оказался равным примерно 16 нм, а в направлении (200) — около 12 нм. Для $C(SiC):Pd$ средний размер в направлении (111) составлял около 21 нм. Конечно, это не означает, что в данных образцах не имеются кластеры палладия значительно меньших размеров, но они не дают сколько-нибудь существенного вклада в рентгеновскую дифракционную картину.

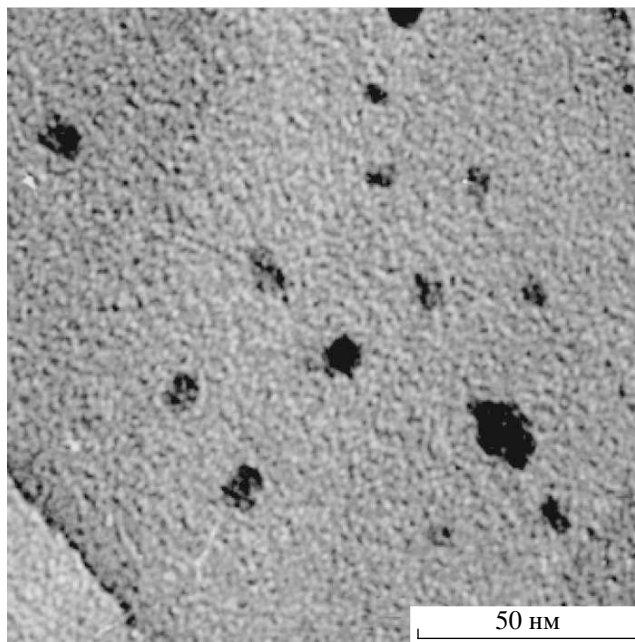


Рис. 2. Структура образца $C(B_4C):Pd$, полученная в ПЭМ

2.2. Электронная микроскопия

Структура образцов $C(SiC):Pd$, $C(B_4C):Pd$ и $C(TiC):Pd$ изучалась с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 2, 3 и 4 показаны изображения указанных образцов, полученные в ПЭМ. Хотя средние размеры микропор для $C(SiC)$, полученные из результатов адсорбционных и рентгеновских (малоугловое рентгеновское рассеяние) измерений [13, 14], равны примерно 0.8 нм, $C(TiC)$ — около 1 нм [14], а для $C(B_4C)$ эти размеры распределены в диапазоне от 0.6 до 2.0 нм [15], на приведенных рисунках видны более крупные объемные кластеры палладия с размерами от 3 до 25 нм. То, что указанные частицы образованы именно палладием с ГЦК-структурой, подтверждается картинами электронной дифракции. На рис. 5 показано изображение кластера палладия в каркасе $C(SiC)$, полученное в высокоразрешающем электронном микроскопе. На данном изображении хорошо видны атомные плоскости с межплоскостными расстояниями $d = 2.25 \text{ \AA}$, соответствующими направлению (111) в ГЦК-структуре палладия.

Возникновение таких довольно крупных кластеров определяется, по-видимому, тем, что поскольку микропоры в образцах КНПУ сообщаются между собой, кластеры металла в процессе их введения прорастают между углеродными мостиками, захваты-

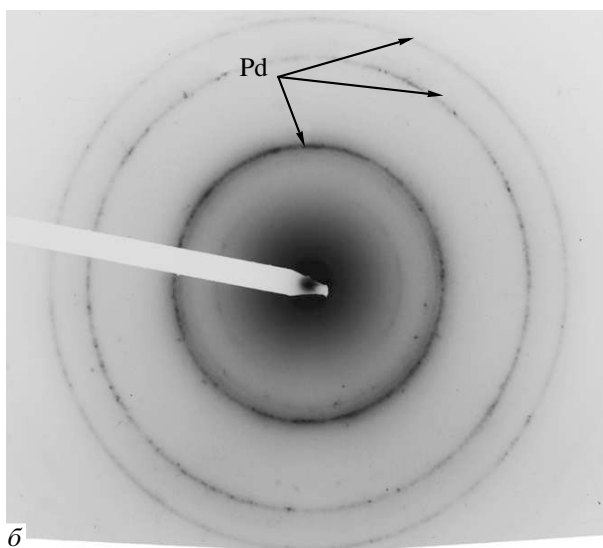
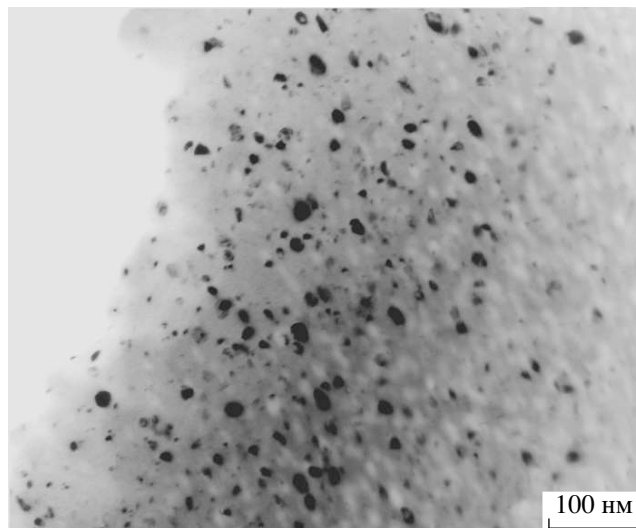
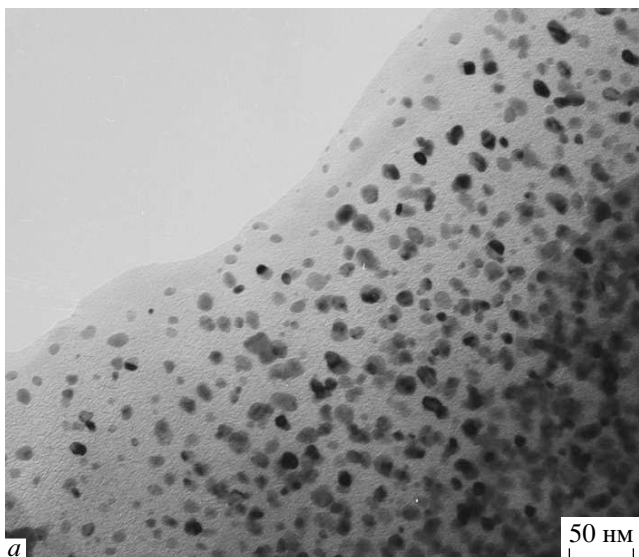


Рис. 4. Структура образца $C(TiC):Pd$, полученная в ПЭМ

Рис. 3. Структура образца $C(SiC):Pd$, полученная в ПЭМ (а); картина электронной дифракции (б)

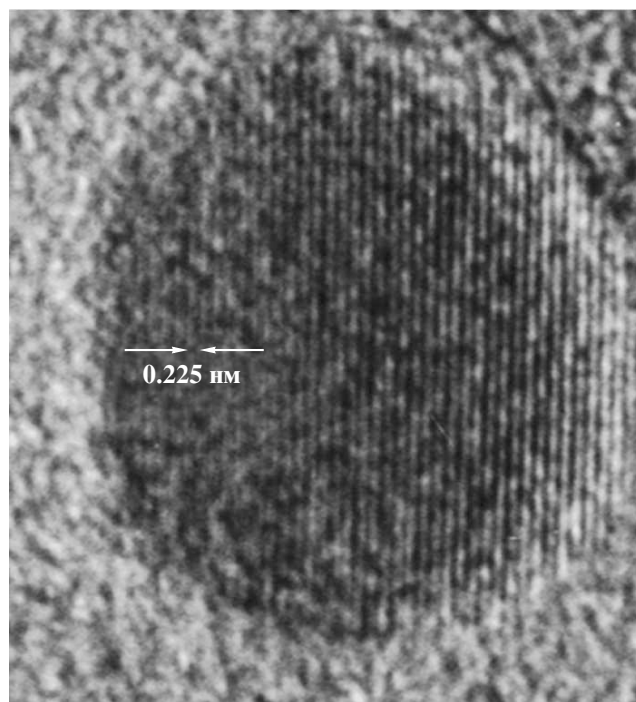


Рис. 5. Изображение кластера палладия в $C(SiC):Pd$, полученное в ПЭМ высокого разрешения

вая довольно много ячеек в углеродном каркасе. В этом случае часть углеродного каркаса оказывается внутри металлического кластера. При этом металл и углерод тесно соприкасаются и поверхность соприкосновения довольно велика. В ряде случаев это как будто видно и на снимках, полученных в ПЭМ. Помимо этих довольно крупных кластеров на изображениях некоторых образцов видны и гораздо более мелкие частицы с размерами порядка или меньшими размеров микропор. Изучение темнопольных микроскопических изображений, полученных в малом телесном угле дифракции от ГЦК-структуры, показало, что в этом случае указанные малые кластеры

практически отсутствуют, что, скорее всего, указывает на то, что они аморфизированы и, как будет показано ниже, вероятно окислены, так как использованные образцы длительное время находились на воздухе.

Таблица 1. Энергии связи, полученные разложением спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов C(B₄C) и C(B₄C):Pd

C(B ₄ C)				C(B ₄ C):Pd			
Спектральная полоса	Энергия связи, эВ	Ширина линии на полувысоте, эВ	Содержание в образце, ат. %	Энергия связи, эВ	Ширина линии на полувысоте, эВ	Содержание в образце, ат. %	
C 1s	284.15	0.85	63.26	284.13	0.9	66.96	C, sp ²
	285.2	1.3	11.82	285.3	1.2	8.56	C, sp ³
	286.2	1.2	3.58	286.4	1.55	5.37	
	287.2	2.3	6.74	287.6	2.6	6.28	
	290.3	3.85	13.29	290.5	3.4	11.1	p-p*
Cl 2p 3/2	197.8	1	0.04	—		следы	
	199.1	1.4	0.24	—			
O 1s	532.3	3.4	1.03	530.5	1.85	0.13	PdO
Pd 3d 5/2	—			334.9	0.8	0.55	Pd
	—			336.5	1.75	0.4	PdO

Примечание. Компоненты 1s спектра C при E = 286–287 эВ относятся, скорее всего, к колебательной структуре спектра, а не к специфическим химическим состояниям атомов углерода.

Таблица 2. Энергии связи, полученные разложением спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов C(SiC) и C(SiC):Pd

C(SiC)				C(SiC):Pd			
Спектральная полоса	Энергия связи, эВ	Ширина линии на полувысоте, эВ	Содержание в образце, ат. %	Энергия связи, эВ	Ширина линии на полувысоте, эВ	Содержание в образце, ат. %	
C 1s	284.18	0.75	68.59	284.18	0.75	65.56	C, sp ²
	285.2	1.3	10.83	285.0	1.15	8.36	C, sp ³
	286.2	1.25	4.07	286.1	1.75	9	
	287.4	2.25	5.87	287.6	2.25	3.96	
	290.5	3.25	9.58	290.4	3.4	10.36	p-p*
Cl 2p 3/2	196.9	0.95	0.09	—			
	198.1	1.15	0.12	—		следы	
	199.7	1.8	0.03	—			
O 1s	531.8	2.35	0.57	529.9	1.65	0.52	PdO
	534.1	2.6	0.25	—			
Pd 3d 5/2	—			334.9	0.8	1.23	Pd
	—			336.3	1.45	1.02	PdO

Таблица 3. Энергии связи, полученные разложением спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов C(TiC) и C(TiC):Pd

C(TiC)				C(TiC):Pd			
Спектральная полоса	Энергия связи, эВ	Ширина линии на полувысоте, эВ	Содержание в образце, ат. %	Энергия связи, эВ	Ширина линии на полувысоте, эВ	Содержание в образце, ат. %	
C 1s	284.15	0.75	64.23	284.19	0.8	67.82	C, sp^2
	285.1	1.15	11.49	285.2	1.25	9.9	C, sp^3
	286.1	1.3	4.42	286.4	1.85	7.98	
	287.1	2.65	8.11	288.0	2.05	3.09	
	290.5	3.5	10.51	290.6	3.1	8.83	$p-p^*$
Cl 2p 3/2	197.5	1.2	0.1	—		следы	
	199.9	1.3	0.59	—			
O 1s				530.1	1.95	0.63	PdO
	531.9	3	0.55	—			
Pd 3d 5/2	—			334.9	0.8	0.79	Pd
	—			336.2	1.8	0.95	PdO

2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Образцы КНПУ:Pd изучались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Спектры фотоэлектронных линий 1s углерода, 1s кислорода, 3d палладия и 2p хлора разлагались на компоненты, и определялись значения энергий связи, на основе которых можно было сделать вывод о наличии в образцах тех или иных соединений с помощью базы данных [18]. В табл. 1–3 приведены данные, полученные для образцов C(B₄C):Pd, C(SiC):Pd, C(TiC):Pd. Из таблиц следует, что помимо металлического палладия в образцах регистрируются линии, соответствующие его окислу. По-видимому, внешние поверхности палладиевых кластеров окислены на глубину нескольких атомных слоев. Малые же кластеры палладия (с размерами 0.6–0.7 нм), образовавшиеся в отдельных микропорах (наблюдавшиеся на некоторых снимках в ПЭМ для C(SiC):Pd), скорее всего, окислены полностью.

3. СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА

В наших экспериментах использовались объемные образцы КНПУ:Pd, приготовленные на основе C(B₄C) и C(SiC). На рис. 6 приведены спектры ЭСР этих образцов.

Аналогичные спектры были получены при различных температурах в интервале 3.2–100 К.

Поскольку ширина узкой линии 1 меньше амплитуды модуляции, область спектра, содержащая узкий сигнал, была повторно записана с амплитудой модуляции $H_m = 1$ Э, меньшей ширины узкой линии. Поэтому на рис. 6б представлены обе записи. В спектре C(B₄C):Pd (рис. 6а) видны три линии, наложенные друг на друга: одна узкая и две широких. Спектры обоих образцов были разложены на компоненты и изучены температурные зависимости параметров каждой из компонент [19].

Спектры C(SiC):Pd, показанные на рис. 6б, несколько отличаются от спектров C(B₄C):Pd. Анализ показывает наличие в них тех же трех резонансных линий, но, помимо этого, в более низких полях имеется дополнительная широкая резонансная линия 4, которая с ростом температуры довольно быстро смещается в область более высоких полей и ведет себя как линия ферромагнитного резонанса (ФМР).

На рис. 7 представлены температурные зависимости величины резонансного магнитного поля (рис. 7а) и интегральной интенсивности (рис. 7б) для каждой компоненты спектра для образца C(B₄C):Pd. Аналогичные кривые для C(SiC):Pd представлены на рис. 8. Величина резонансного

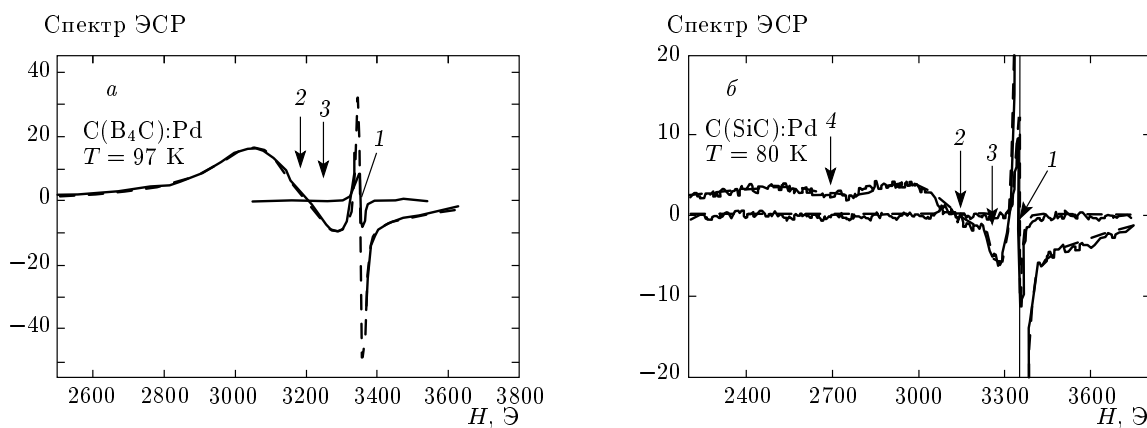


Рис. 6. Спектры ЭСР образцов C(B₄C):Pd (а) и C(SiC):Pd (б)

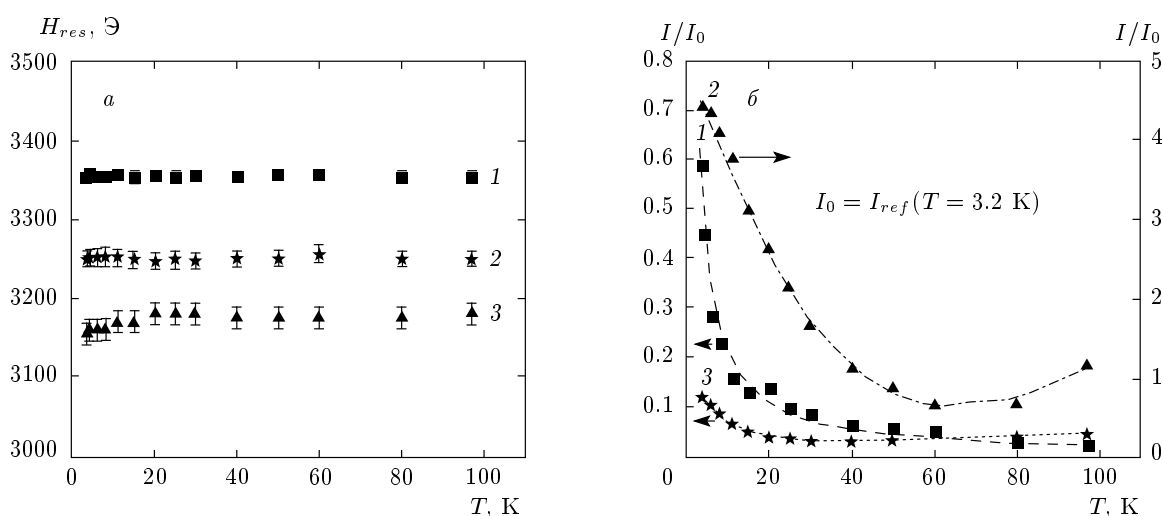


Рис. 7. Температурные зависимости резонансных полей (а) и интегральных интенсивностей (б) сигналов 1, 2, 3 для образца C(B₄C):Pd. На рис. б точки — эксперимент, линии — теория

поля у двух сигналов от температуры не зависит, а для широкого сигнала имеет тенденцию смещаться к низким полям при $T < 20$ К.

Ранее в образцах КНПУ без палладия также изучались спектры электронного спинового резонанса [20, 21] в широком интервале температур, что позволяло проводить сравнения наличия спектральных компонент в тех и других спектрах, а также температурных характеристик отдельных компонент.

В образцах КНПУ:Pd узкая линия 1 симметрична и имеет лоренцеву форму, а температурная зависимость ее интегральной интенсивности подчиняется закону Кюри–Вейсса, т.е. $I_1(T) \propto T^{-1}$. Вычисленные кривые для данной компоненты спектра показаны на рис. 7б и 8б штриховыми линия-

ми и демонстрируют хорошее согласие с экспериментом. Это означает, что данный сигнал, отсутствующий в образцах без палладия, обусловлен полностью локализованными спинами, т.е. можно полагать, что присутствие палладия уменьшает концентрацию свободных дырок, определяющих высокую проводимость образцов КНПУ без кластеров металла.

Сигнал 2, имеющий большую ширину, обязан присутствию палладия, он отсутствует в нелегированных образцах КНПУ. Попытка описать теоретически экспериментальную кривую температурной зависимости интегральной интенсивности для сигнала 2 ($I_2(T)$), представленную на рис. 7б и 8б темными треугольниками, оказалась успешной только для

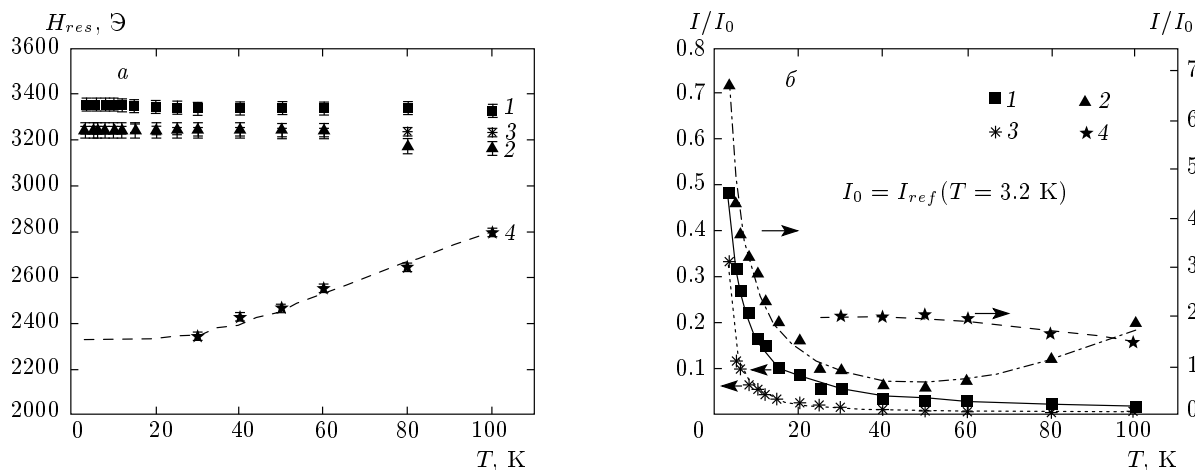


Рис. 8. Температурные зависимости резонансных полей (а) и интегральных интенсивностей (б) сигналов 1, 2, 3, 4 для образца C(SiC):Pd; точки — эксперимент, линии — теория

образца C(SiC):Pd в области температур $T < 40$ К. Выше этой температуры наблюдается рост интегральной интенсивности. Для образца C(B₄C):Pd зависимость $I_2(T)$ также не подчиняется закону Кюри–Вейсса. Мы предположили [19], что сигнал представляет собой парамагнитное поглощение на относительно малых кластерах палладия.

Слабая широкая линия 3, по-видимому, имеет ту же природу, что и линии в различных исходных образцах КНПУ (локальные центры) с несколько варьирующимися g -факторами и ширинами линий [20, 21]. Ее g -фактор примерно соответствует усредненному по углам значению g -фактора для оборванных углеродных sp^2 -связей графита. Ширины линий также типичны для углеродных связей в неупорядоченной среде. Интегральная интенсивность линии 3 подчиняется закону Кюри–Вейсса, как для локализованных парамагнитных центров, связанных между собой обменным взаимодействием.

Как уже отмечалось, линия 4 для C(SiC) обусловлена ФМР. Этот сигнал не наблюдается при $T < 30$ К, поскольку его амплитуда становится слишком малой вследствие уширения. При $T > 30$ К резонансное поле этого сигнала растет с температурой. Вместе с тем наблюдается влияние данной спиновой подсистемы на сигналы остальных трех подсистем: их резонансные поля с ростом температуры смещаются в область более низких полей.

Для линии 4 наблюдается также характерный эффект: с повышением температуры, $T > 40$ К, интегральная интенсивность этой линии несколько уменьшается, а линии 2 увеличиваются по тому же

закону. Эта корреляция может быть объяснена тем, что при энергии обменного взаимодействия $J < k_B T$ часть атомов палладия оказывается исключенной из ферромагнитного кластера и включенной в парамагнитную систему.

Как показывает детальный анализ температурной зависимости $I_2(T)$ [19], в образце C(B₄C):Pd также имеются ферромагнитные включения, но, очевидно, их меньше, чем в C(SiC):Pd, поскольку сигнал, соответствующий ФМР, для этого образца не наблюдается. Присутствие ферромагнитных включений в C(B₄C):Pd подтверждается также уменьшением величины резонансного поля сигнала 2 при низких температурах на рис. 7а.

В результате анализа температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала от кластеров палладия как в образцах C(B₄C):Pd, так и в образцах C(SiC):Pd была найдена величина обменного взаимодействия между ближайшими магнитными моментами равная 51.8 мэВ [19].

4. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ С АТОМАМИ ПАЛЛАДИЯ

Для выяснения природы магнетизма, возникающего в КНПУ:Pd, были выполнены теоретические релятивистские расчеты методом FLAPW (полноэлектронный расчет на основе линейной комбинации присоединенных плоских волн) на ЭВМ (с программой Wien-2K) плотностей электронных состояний системы периодических кластеров с микропорами,

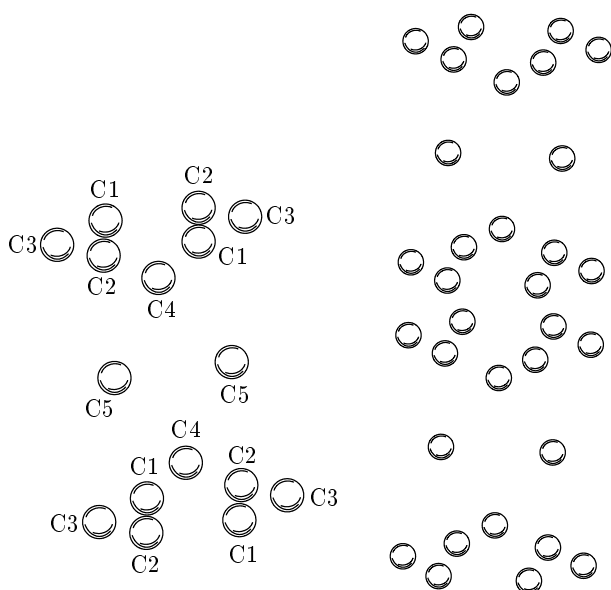


Рис. 9. Слева показан углеродный кластер с одной порой, справа показан расширенный кластер с двумя порами

включающих 16 атомов углерода и атом палладия в микропоре. Для расчета была выбрана структура углеродного кластера, показанная на рис. 9. Структура кластера в расчете выбиралась из следующих соображений (построение исходило из структуры углеродных атомов в 6H-SiC после химического удаления кремния).

В соединении SiC плоскости Si и C чередуются. Для того чтобы получить кластер размером 1 нм, нужно взять четыре межслоевых пространства в карбиде кремния и удалить две плоскости Si. При этом, однако, между двумя графеновыми плоскостями имеется еще один углеродный слой, атомы которого должны как-то сместиться, чтобы, во-первых, решетка отрелаксировала после такого возмущения, а во-вторых, образовалась пора размером 1 нм. Поэтому предполагалось, что пара атомов C4 (рис. 9) сместится ближе к графеновым плоскостям с атомами (C1, C2, C3) вдоль центральной оси. В кристаллическом графите между двумя идентичными графеновыми плоскостями располагается графеновая плоскость, смещенная вдоль радиуса гексагона так, что ее узел с тремя связями проецируется в центр соседних, верхнего и нижнего, гексагона. Поэтому предположение о существовании атомов типа C4 в модельном углеродном кластере является естественным. Два других атома остаются в промежуточном слое, сместившись слегка от оси C3–C3

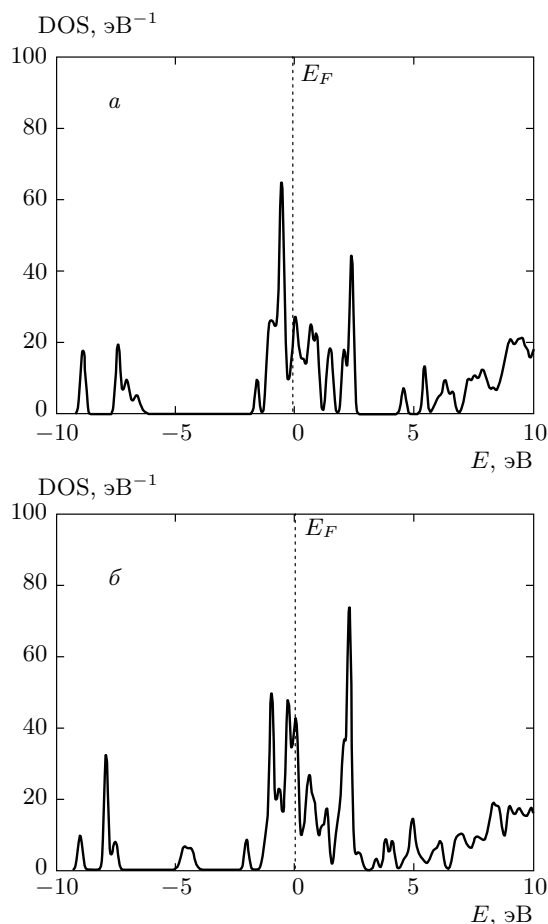


Рис. 10. Плотность электронных состояний DOS для C₁₆ (а), C₁₆:Pd (б)

внутри поры. Атом металла располагается в центре поры и сильнее всего взаимодействует с атомами C5, так как они ближе всех. Атомы C1 и C2 полностью эквивалентны, а C3 отличается от C1 и C2 тем, что имеет неподалеку соседа C5.

Рассчитанная средняя энергия одной связи C–C равна $E = -0.416 \text{ Ry} = -5.7 \text{ эВ}$. Рассчитанная средняя энергия одной связи Pd–C равна $E = -0.644 \text{ Ry} = -8.76 \text{ эВ}$. Вычисление приведенной плотности электронных состояний (DOS) проводилось в релятивистском расчете для плотностей со спином вверх и вниз отдельно. Суммарная плотность состояний представлена на рис. 10 соответственно для C₁₆ и (C₁₆:Pd). Пики плотности электронных состояний на рис. 10 соответствуют следующим электронным зонам: в области от -8 эВ до -10 эВ находятся углеродные *s*-состояния, широкая полоса выше -3 эВ представляет собой углеродную *p*-полосу. Отметим, что такая картина

реализуется для электронов с двумерными связями. Атом C5, сдвинутый в межплоскостное положение и имеющий трехмерные связи, не дает вклада в полосу возле уровня Ферми, его s -состояния находятся в области антисвязывающих состояний выше уровня Ферми, т. е. опустошаются, а p -состояния локализованы в области энергий от -5 эВ до -7 эВ и гибридизуются с s -состояниями других атомов. Эти данные получены нами из расчета парциальных DOS для s - и p -состояний.

Положение уровня Ферми на рис. 10 показано пунктирной линией. Энергии отсчитываются от уровня Ферми. Все состояния ниже уровня Ферми заполнены, выше — пусты. Пики плотности состояний со спином вверх и спином вниз на рис. 10а совпадают (они не показаны, так как изображена суммарная плотность состояний); на рис. 10б (для C₁₆:Pd) они слабо расщеплены, поэтому ферромагнетизм определяется спиновыми флуктуациями состояний вблизи уровня Ферми. При этом плотность состояний на уровне Ферми повышается в присутствии атомов палладия.

Что касается магнитных моментов рассчитанных ячеек, то в кластере C₁₆ магнитный момент нигде не появляется. В случае C₁₆:Pd расчет показал, что в сфере атома палладия магнитный момент равен $0.1\mu_B$, тогда как в сфере атомов углерода его окружающих формируется магнитный момент, равный $0.9\mu_B$. Таким образом, в кластере углерода с палладием намагниченность возникает как следствие взаимодействия атомов углерода и палладия в области перекрытия их электронных плотностей.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных результатов расчета видно, что атомы палладия в углеродном окружении индуцируют появление ферромагнитных свойств в такой ячейке. Таким образом, обращаясь к описанным выше экспериментальным структурам, можно сделать вывод, что чем больше поверхность соприкосновения металлического палладия и углерода, тем большие магнитные моменты могут возникать в такой системе. Исходя из результатов исследований образцов КНПУ:Pd методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, можно заключить, что на внешней поверхности кластеров палладия имеется тонкий окисный слой. Но поскольку металлические кластеры прорастают через поры, объединяя большое количество ячеек, внутри таких образований имеются все условия для тесного взаимодействия

атомов палладия и углерода, что, как показывают расчеты углеродных кластеров с атомами палладия, создает возможность появления магнетизма в данной системе.

Таблицы 1, 2, а также микрофотограммы на рис. 2, 3 свидетельствуют о том, что в образце C(SiC):Pd палладия значительно больше, чем в образце C(B₄C):Pd. Кроме того, металлические кластеры в образце C(SiC):Pd в среднем оказались крупнее, а расстояния между ними меньшие. Поэтому в них заключено больше элементов углеродного каркаса, чем в кластерах, имеющихся в образце C(B₄C):Pd. Кроме того, и обменное взаимодействие между кластерами палладия в этом случае эффективнее. Этим, по-видимому, и объясняется различие их магнитных свойств.

Образец КНПУ:Pd представляет из себя неупорядоченную систему. В отдельном кластере может сформироваться спонтанная намагниченность. Тем не менее, ориентации магнитных моментов разных кластеров могут быть произвольными. Однако в образцах КНПУ имеется большая концентрация свободных носителей [22], через которые осуществляется обменное взаимодействие ферромагнитных кластеров, что дает возможность подстраиваться магнитным моментам разных кластеров, образующих магнитную систему образца.

Размеры палладиевых кластеров, сформированных в каркасе КНПУ, существенно различаются. Поэтому с ростом температуры из магнитной системы выпадают отдельные парамагнитные атомы или конгломераты атомов (кластеры), и фазовый переход происходит плавно, без скачка.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Появление магнетизма в углеродно-палладиевой системе оказалось возможным наблюдать в условиях, не требующих понижения размерности или симметрии кластеров палладия. Проведенные расчеты углеродных кластеров с атомами палладия в поре показали, что магнитные свойства такой системы возникают благодаря взаимодействию электронных термов углерода и палладия.

Благодаря тому, что поры в КНПУ соединяются между собой, кластеры металла могут вырастать, охватывая много пористых ячеек углеродного каркаса. В этом случае имеется тесное соприкосновение металла с углеродными мостиками между порами, что и определяет возможность взаимодействия электронных подсистем углерода и

палладия, приводящее к появлению магнетизма в такой системе. Длина обменного взаимодействия, как следует из анализа экспериментов по ЭСР, оказывается порядка расстояния между пористыми ячейками углеродного каркаса, что обуславливает намагниченность всего палладиевого кластера, вмещающего в себя сотни таких ячеек. Наличие обмена через свободные носители обуславливает создание спонтанной намагниченности всего образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00546).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **39**, 471 (1989).
2. M. J. Zhu, D. M. Bylander, and M. Kleinman, *Phys. Rev. B* **42**, 2874 (1990).
3. S. Bourab, C. Demangeat, A. Mokrani, and M. Dreyse, *Phys. Lett. A* **151**, 103 (1990).
4. B. V. Reddy, S. N. Khanna, and B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3323 (1993).
5. K. Lee, *Phys. Rev. B* **58**, 2391 (1998).
6. L. Fritsche, J. Noffke, and H. Eckardt, *J. Phys. F* **17**, 943 (1987).
7. A. Renou and M. Jillet, *Surf. Sci.* **106**, 27 (1981).
8. L. Vitos and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **62**, R11957 (2000).
9. T. Taniyama, E. Ohta, and T. Sato, *Europhys. Lett.* **38**, 195 (1997).
10. T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197201-1 (2003).
11. J. Walter and H. Shinoyama, *Phys. Lett. A* **254**, 65 (1999).
12. D. Mendoza, F. Morales, R. Escuderos, and J. Walter, *J. Phys.: Condens. Matter.* **11**, L317 (1999).
13. V. Kuznetsov, S. Gordeev, and T. Ekstrom, *Proc. 6th Int. Semin. on Double Layer Capacitors and Similar Energy Devices*, Florida (1996); T. Ekstrom, S. Gordeev, V. Kuznetsov, and J. Cederstrom, *Proc. 7th Int. Semin. on Double Layer Capacitors and Similar Energy Devices* (1997).
14. Р. Н. Кютт, Э. А. Сморгонская, С. К. Гордеев, А. В. Гречинская, А. М. Данишевский, *ФТТ* **41**, 1484 (1999).
15. R. K. Dash, A. Nikitin, and Yu. Gogotsi, *Micropor. Mesopor. Mater.* **72**, 203 (2004).
16. Р. Н. Кютт, А. М. Данишевский, Э. А. Сморгонская, С. К. Гордеев, *ФТП* **37**, 811 (2003).
17. А. М. Данишевский, G. N. Mosina, E. A. Smorgon-skaya, S. K. Gordeev, A. V. Grechinskaya, C. Jardin, R. Meadre, and O. Marty, *Diam. Relat. Mater.* **12**, 378 (2003).
18. C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, Ju. W. Allison, C. J. Powell, and J. R. Rumble, *NIST Standard Reference Database 20*, online version 3.5.
19. Б. Д. Шанина, А. М. Данишевский, А. И. Вейнгер, Д. А. Курдюков, С. К. Гордеев, *ФТТ* **51**, 596 (2009).
20. А. И. Вейнгер, Б. Д. Шанина, А. М. Данишевский, В. В. Попов, С. К. Гордеев, А. В. Гречинская, *ФТТ* **45**, 1141 (2003).
21. В. Д. Шанина, А. А. Konchits, S. P. Kolesnik, A. I. Veynger, A. M. Danishevskii, V. V. Popov, S. K. Gordeev, and A. V. Grechinskaya, *Carbon* **41**, 3027 (2003).
22. В. В. Попов, С. К. Гордеев, А. В. Гречинская, А. М. Данишевский, *ФТТ* **44**, 758 (2002).