

УДК 548.73

*И.А. БАШМАКОВ, А.Л. ЗБОРОВСКИЙ, Ф.Н. КАПУЦКИЙ, Т.Ф. ТИХОНОВА,
Е.А. ЩЕМЕЛЕВА, М.Г. ЛУКАШЕВИЧ*

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОКЛАСТЕРЫ КОБАЛЬТА

Carbon fibers containing cobalt clusters have been investigated by *X*-ray diffraction. The cluster size obtained by this method is in a good agreement with magnetisation measurements data, contradicting with transmission microscope data. The discrepancy was due to the polycrystalline structure of cobalt clusters. It has been shown that the cluster size distribution can be described using the linear-logarithmic size distribution of the cluster diameters.

В последние годы большое внимание уделяется синтезу и исследованию электрофизических характеристик наноструктурированных композиционных

материалов, в частности представляющих собой изолирующую или проводящую матрицу с включениями нанокластеров магнитного металла. Такие материалы обладают поистине уникальными свойствами (большая коэрцитивная сила, гигантские магниторезистивный, магнитокалориметрический эффекты и др.) и быстро находят применение [1]. В то же время они являются хорошей моделью для проверки современных теоретических представлений о размерно- и спин-зависимых электронных состояниях и процессах в конденсированных средах, открывая перспективы целенаправленного управления спиновыми степенями свободы носителей заряда. Так, открытие туннельного и гигантского магниторезистивных эффектов [2, 3] вызвало бурный интерес к разработке технологии получения и к исследованию разнообразных изолирующих и проводящих матриц с включениями кластеров магнитных металлов в первую очередь из-за больших возможностей их практического применения в устройствах записи, хранения и считывания информации, а также в качестве магнитных сенсоров. Фундаментальный интерес к спин-зависимому туннелированию и рассеянию носителей заряда обусловлен возможностью определения степени поляризации спинов электронов на уровне Ферми в различных магнитоупорядоченных средах.

Ранее нами было показано [4], что при переводе волокон карбоксилированной целлюлозы в кобальтовую солевую форму последующая ее термообработка приводит к формированию в углеродной матрице нанокластеров кобальта. Анализ изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, позволил установить, что при конечной температуре термообработки в вакууме $t = 700$ °С волокна-предшественника средний размер нанокластеров кобальта составляет $d \approx 10$ нм при их достаточно однородном распределении по объему. Повышение температуры отжига до 900 °С приводит к увеличению размеров кластеров до 200 нм и более, а распределение их по волокну становится крайне неравномерным. Изучение магнитных характеристик кобальтосодержащих углеродных волокон [5] показало, что отожженные при более высокой температуре волокна при комнатной температуре проявляют ферромагнитные свойства вследствие образования бесконечного перколяционного магнитного кластера с коэрцитивной силой $B_c = 0,043$ Тл, в то время как отожженные при $t_f = 700$ °С волокна находятся в суперпарамагнитном режиме. Рассчитанный из температурной зависимости намагниченности диаметр нанокластеров оказался в три раза меньше, чем полученный просвечивающей электронной микроскопией. С одной стороны, это может быть связано с многодоменной магнитной структурой нанокластеров, а с другой - с возможным сосуществованием двух (гранецентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной) фаз кластеров кобальта в углеродной матрице.

В связи с этим в данной работе акцентируется внимание на определении размеров нанокластеров кобальта в углеродной матрице и установлении их композиционного фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии.

Методика эксперимента

Синтез кобальтосодержащих углеродных волокон, приготовление образцов для электрофизических измерений, а также методика исследования и определения их структурных и магнитных характеристик представлены в [4-7]. В данной работе размеры и структуру нанокластеров кобальта в углеродных волокнах исследовали рентгеновским дифрактометром Siemens D-500. Измерения проводили в режиме отражения в геометрии Брэгга - Брентано. Размер нанокластеров кобальта определялся по формуле Шеррера, согласно которой диаметр кластера в предположении его псевдосферичности связан с полушириной брэгговского пика и длиной волны рентгеновского излучения следующим соотношением:

$$d = 0,94 \frac{\lambda}{\Delta \cos \theta},$$

где λ - длина волны, θ - брэгговский угол, 0,94 - экспериментально определенный фактор для рентгеновского дифрактометра, Δ - ширина брэгговского пика на полувысоте.

При измерениях использовали K_{α} -излучение меди с длиной волны $\lambda = 0,154$ нм.

Результаты и их обсуждение

Детальный анализ полученных ранее просвечивающей электронной микроскопией изображений [4] показал, что наибольшее число кластеров кобальта в отожженном при 700 °С волокне имеют диаметр в пределах 9÷10 нм, а их распределение по диаметру наилучшим образом может быть аппроксимировано линейно-логарифмической зависимостью следующего вида:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma d}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left[\frac{\ln d/d_0}{\sigma} \right]^2\right)$$

с величиной дисперсии $\sigma = 0,18$.

На гистограмме отражены распределение нанокластеров кобальта по диаметру в таких волокнах и ее аппроксимация - сплошная огибающая линия (рис. 1).

На рис. 2 представлены типичные рентгенограммы углеродных волокон $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$, полученных отжигом металлоцеллюлозного предшественника в вакууме при конечной температуре $t_f = 700$ °С, $x = 0,12$ (рис. 2 а) и $t_f = 900$ °С, $x = 0,14$ (рис. 2 б). Стрелками на рисунках обозначены пики, характерные для отражений от обеих модификаций кобальта, его оксида и графита. Так, на рис. 2 а отчетливо виден широкий пик (угол отражения $2\theta \approx 45^\circ$), представляющий собой перекрытие рефлексов от кубической (пик 1) и гексагональной (пик 2) модификаций кобальта. Пик 3 также дает кубическая модификация кобальта, а пик 4 принадлежит оксиду кобальта. Таким образом, рентгенограммы отражают присутствие кластеров кобальта кубической модификации, которая, как известно [8], в объемных кристаллах кобальта существует только при температурах свыше 400 °С.

Увеличение температуры отжига до 900 °С приводит к тому, что в волокнах отчетливо наблюдается отражение от графита (см. пик 1 на рис. 2 б) и большее число пиков отражения от гексагональной (пики 2, 4, 5, 8, 9) и кубической (пики 3, 6, 7) модификаций кобальта соответственно.

Таким образом, кобальтосодержащие углеродные волокна, полученные в результате термообработки кобальтовой солевой формы карбоксилированной целлюлозы, содержат нанокластеры кобальта обеих кристаллографических модификаций независимо от температуры отжига. Отметим, что проведенные в [9] рентгеноструктурные исследования тонкопленочных кобальтосодержащих структур показали, что при толщине слоя менее 40-50 нм кобальт может находиться в метастабильной гранецентрированной кубической фазе, которая уже при толщине более 70 нм трансформируется в гексагональную плотноупакованную решетку.

Как отмечалось ранее на основании данных просвечивающей электронной микроскопии, при температуре отжига 900 °С размер кластеров достаточно велик - 200 нм и более [4]. Вместе с тем наличие отражений от кубической модификации кобальта согласно [9] свидетельствует о присутствии в таких волокнах кластеров кобальта значительно меньшего размера (40÷50 нм). Отметим, что увеличение содержания гранецентрированной кубической фазы

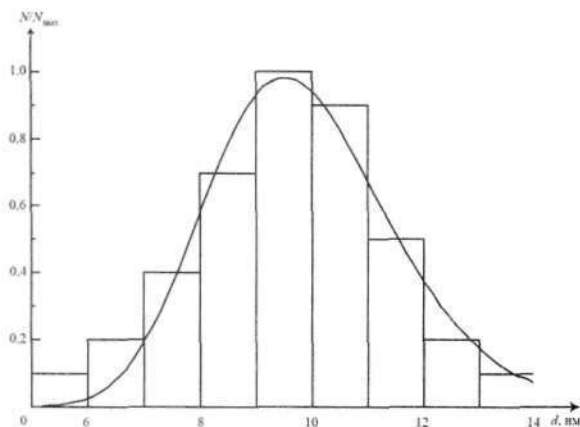


Рис. 1. Распределение нанокластеров кобальта по диаметру в волокне $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$, полученном при $t_f = 700^\circ\text{C}$, и его аппроксимация линейно-логарифмической зависимостью

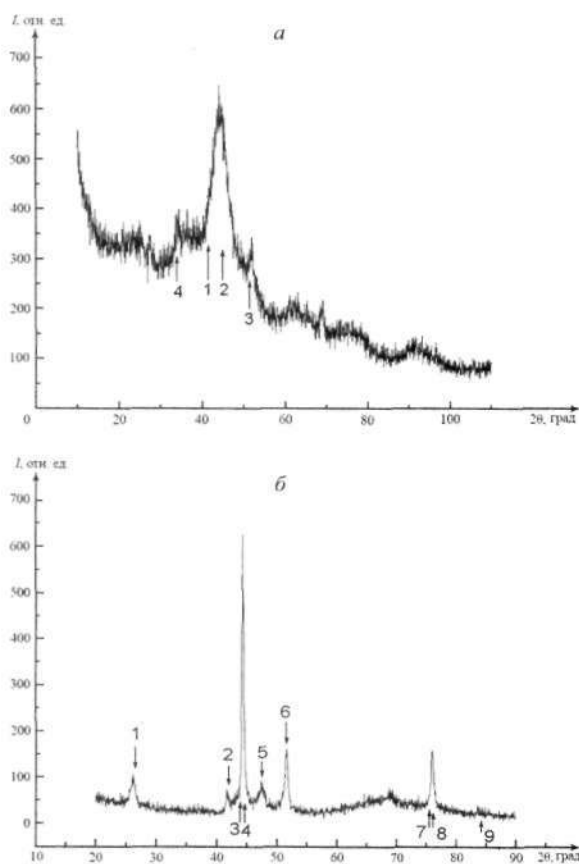


Рис. 2. Рентгенограмма углеродного волокна $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ ($x = 0,12$), полученного при $t_f = 700^\circ\text{C}$ (а) и $t_f = 900^\circ\text{C}$ (б)

при $t_f = 700^\circ\text{C}$ волокон наблюдается достаточно хорошая корреляция размеров нанокластеров кобальта, определенных по данным рентгеноструктурного анализа и магнитных измерений. Несколько завышенная величина диаметра, по данным просвечивающей микроскопии, в первую очередь обусловлена немонокристаллическостью нанокластеров. Так, в ряде изображений с высоким разрешением [4] отдельные нанокластеры с $d \approx 10$ нм состояли, как минимум, из трех монокристаллических областей. В этом случае следует ожидать

кобальта при увеличении температуры отжига наблюдалось также в нанокристаллических пленках [10].

Из приведенных рентгенограмм видно, что вследствие перекрытия ряда пиков (пики 7 и 2 на рис. 2 а, а также 3 и 4, 7 и 8 на рис. 2 б), принадлежащих различным кристаллическим модификациям кобальта, не представляется возможным установить соотношение между двумя фазами его кластеров.

Необходимо отметить, что только в одном из семи исследованных образцов $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ полученных отжигом кобальтосодержащих полимерных волокон при $t_f = 700^\circ\text{C}$, наблюдался слабый пик при $2\theta \approx 26^\circ$, свидетельствующий о структурировании углеродной матрицы, т. е. о начале зарождения кластеров графита уже при минимальной температуре отжига. В то же время этот пик наблюдался во всех образцах, отожженных при температуре 900°C , подтверждая сделанный ранее [6] вывод о каталитическом действии кластеров кобальта на структурирование углерода по типу луковичы («onion-structure») [11], который при данной температуре наиболее интенсивно проходит между двумя кластерами.

В таблице приведено сравнение результатов определения размеров нанокластеров кобальта, полученных разными экспериментальными методами. Как видно из таблицы, для отожженных

многодоменную структуру кластера и, следовательно, в несколько раз меньший диаметр как по данным рентгеноструктурного анализа, так и магнитных исследований.

Диаметры нанокластеров кобальта в углеродных волокнах, полученных при разных температурах отжига

Температура термообработки, t_f , °C	Диаметр нанокластера, нм		
	Просвечивающая электронная микроскопия	Подгонка температурной зависимости намагниченности	Дифракция рентгеновских лучей
700	≈ 10	≈ 3	≈ 3
900	$\approx (20-200)$	Неограниченный кластер	$\approx (24-34)$

Наличие бесконечного магнитного кластера в волокнах, отожженных при $t_f = 900$ °C (магнитные измерения [5]), может быть обусловлено прямым или косвенным межкластерным взаимодействием через π -электроны графитизированной углеродной матрицы. Значительно меньшая величина диаметра кластера, по данным рентгеноструктурных исследований, обусловлена крайне широким разбросом кластеров по диаметру и сильным отклонением их формы от сферической.

Таким образом, результаты рентгеновской дифрактометрии по определению размеров нанокластеров кобальта в углеродной матрице достаточно хорошо коррелируют с данными магнитных измерений. В то же время просвечивающая электронная микроскопия дает, как минимум, в три раза большую величину нанокластера, что, по нашему мнению, связано с поликристалличностью и многодоменностью магнитной структуры кластеров, а также с отклонением их формы от сферической, что особенно характерно для высокотемпературного отжига. Распределение кластеров по диаметру при низкотемпературном отжиге достаточно хорошо аппроксимируется линейно-логарифмической зависимостью с величиной дисперсии $\sigma = 0,18$.

Авторы выражают благодарность профессору К. Батлле из университета г. Барселоны за плодотворные дискуссии и предоставленную возможность проведения измерений.

1. Batlle X., Labarta A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35. P. R15.
2. Jul Here M. // Phys. Lett. 1975. Vol. 54 A. № 3. P. 225.
3. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. № 21. P. 2472.
4. Bashmakov I.A., Dorosinez V.A., Lukashevich M.G. et al. // J. Mat. Res. 2001. Vol. 16. № 10. P. 2832.
5. Башмаков И.А., Лукашевич С.М., Тихонова Т.Ф., Лукашевич М.Г. // ФММ. 2005. Т. 100. № 1. С. 24.
6. Башмаков И.А., Доросинец В.А., Лукашевич М.Г. и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 9. С. 1614.
7. Башмаков И.А., Доросинец В.А., Лукашевич М.Г., Тихонова Т.Ф. // Вести. Белорус. ун-та. Сер. 1. 2003. № 1. С. 33.
8. Lin X.M., Sirensen C.M., Klabunde K.J., Hajipanayis G. C. // J. Mat. Res. 1999. Vol. 14. № 4. P. 1542.
9. Федосюк В.М. Многослойные магнитные структуры. Мн., 2000.
10. Фролов Г.И., Жигалов В.С., Мальцев В.К. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 2. С. 326.
11. Banhart F. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 3. С. 388.

Поступила в редакцию 03.04.06.

Игорь Аркадьевич Башмаков - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии и модификации целлюлозы (ЛФХМЦ) НИИФХП БГУ.

Андрей Павлович Зборовский - студент 4-го курса физического факультета.

Федор Николаевич Капуцкий - академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий ЛФХМЦ НИИФХП БГУ.

Татьяна Федоровна Тихонова - научный сотрудник ЛФХМЦ НИИФХП БГУ.

Екатерина Анатольевна Щемелева - студентка 4-го курса физического факультета.

Михаил Григорьевич Лукашевич - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники.