

# Исследования медь-углеродных систем методом ЭПР

© Б.П. Попов<sup>†</sup>

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 июля 2004 г. Принята к печати 30 июля 2004 г.)

Рассмотрены результаты исследований методом электронного парамагнитного резонанса состояний меди, интеркалированной в различные углеродные матрицы: фуллереновую ( $C_{60}$ ), матрицу ультрадисперсного алмаза и аморфного углерода. Показана возможность реакции диспропорционирования меди по схеме:  $2Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ + Cu^{3+}$ . Обнаружено суперпарамагнитное состояние в системе медь — ультрадисперсный алмаз — в интервале температур 10–130 К.

## 1. Введение

Атомная структура всех молекулярных форм углерода обладает уникальной способностью образовывать различные типа гибридизации валентных орбиталей. Это позволяет использовать углеродные системы как матрицы для интеркалирования металлов и металлических кластеров. При этом существенным оказывается вопрос о характере взаимодействия данного металла с углеродной матрицей. Исследовалась серия образцов, полученных как описано в работах [1–3]. Измерения микроволнового поглощения, эффекта Мейснера, а также температурного хода сопротивления показали наличие в образцах  $Cu-C_{60}$  явления сверхпроводимости с высокой критической температурой  $T_c = 120$  К [1]. Природа данного явления связана с образованием в образцах макромолекулярных кластеров фуллеренов, в которые встроена медь через кислородные мостики [3]. В предположении, что медь в такой системе является донором электронов, возможна реализация в процессе легирования реакции диспропорционирования меди по схеме:  $2Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ + Cu^{3+}$  [4]. При этом механизм формирования сверхпроводящего состояния связан с существованием центров с отрицательной эффективной корреляционной энергией ( $U^-$ -центров). Для изучения зарядовых состояний меди были проведены исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) состояний меди, интеркалированной в различные углеродные матрицы: фуллереновую ( $C_{60}$ ), ультрадисперсного алмаза (УДА) и аморфного углерода ( $\alpha-C:H$ ). Измерения проводились на стандартном спектрометре ЭПР „RADIOPAN“ на частоте 9.6 ГГц в температурном интервале 4–300 К.

## 2. Результаты исследований ЭПР

Спектр ЭПР образцов  $Cu-C_{60}$  (рис. 1, *a*) состоял из четырех линий разрешенной сверхтонкой структуры меди в зарядовом состоянии  $Cu^{2+}$  с  $g$ -фактором, равным 1.99, и узкой линии от углеродных радикалов с  $g = 2.003$ . Наблюдался спектр ЭПР поликристаллических (ПК) образцов, затем они измельчались до микронных размеров и измерялся спектр ЭПР порошков (П).

Параметры спектров ЭПР (значение  $g$ -фактора, ширина линии) от образцов ПК и П значительных изменений не претерпевали. Примерно на порядок увеличивалась интенсивность сигнала ЭПР меди в П образцах, что позволяет сделать вывод о том, что в ПК образцах медь находится как в магнитном состоянии —  $3d^9$ , так и в одном из немагнитных состояний —  $3d^8$  или  $3d^{10}$ . Кроме того, в ПК образцах наблюдалось отклонение от закона Кюри в температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР меди. Для определения концентрации парамагнитных центров одновременно с сигналом ЭПР исследуемых образцов записывался сигнал от эталона фирмы „Radiopan“, который имеет концентрацию спинов  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Вычисление спиновой концентрации проводилось сравнением с этим эталоном.

Спектры ЭПР образцов  $Cu$ -УДА при различных температурах приведены на рис. 1, *b*. Наблюдался спектр ЭПР меди в состоянии  $3d^9$  ( $Cu^{2+}$ ) с  $g$ -фактором, равным 2.08, и шириной линии  $\Delta H_{pp} = 400$  Э и узкая линия от углеродных радикалов с  $g = 2.003$ . Характерный спектр ЭПР образцов  $Cu-\alpha-C:H$  приведен на рис. 1, *c*. Из рисунка видно, что спектр ЭПР представляет собой суперпозицию широкой и узкой линий. Узкая линия характеризуется параметрами:  $g = 2.003$  и  $\Delta H = 11$  Э и является хорошо известным спектром ЭПР углеродных радикалов. Широкую компоненту спектра следует рассматривать как результат наложения двух спектров от аксиально-искаженных центров меди. Параметры спектров ЭПР меди приведены в таблице.

В спектрах ЭПР меди в УДА и аморфном углероде сверхтонкая структура не наблюдалась. Константа сверхтонкой структуры (СТС) оценивалась по величине дипольного уширения отдельного перехода:  $\Delta H_{pp} \approx g\beta S/r^3 \approx g\beta S n_{Cu}$ , где  $g$  — значение  $g$ -фактора  $Cu$ ,  $\beta$  — магнетрон Бора,  $S = 1/2$  — спин иона  $Cu^{2+}$ ,

Параметры спектров ЭПР

Образец	$g$ -фактор	$\Delta H_{pp}$ , Э	$A_{\text{нрг}}$ , $10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$n_{Cu}$ , $\text{см}^{-3}$ (по спинам)
ПК $Cu-C_{60}$	1.99	420	131	$10^{17}$
П $Cu-C_{60}$	1.99	420	131	$10^{18}$
$Cu$ -УДА	2.08	300	93	$10^{19}$
$Cu-\alpha-C:H$	$g_{\parallel}=2.36, g_{\perp}=1.99$ $g_{\parallel}=2.71, g_{\perp}=1.99$	300	93	$10^{19}$

<sup>†</sup> E-mail: popov@tuexph.stu.neva.ru

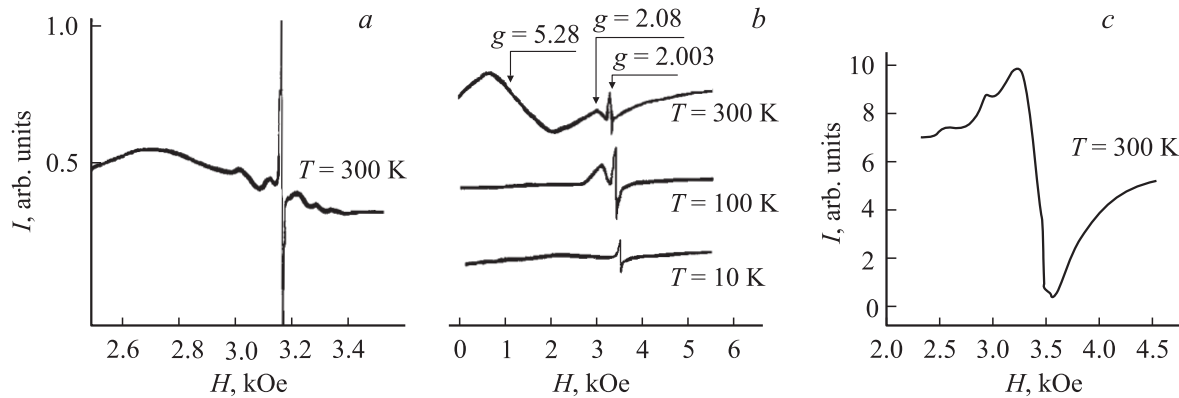


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов Cu-C<sub>60</sub> (а), Cu-УДА (b) и Cu-α-C:H (c).

$n_{\text{Cu}}$  — концентрация ионов Cu. При экспериментальном значении ширины линии ЭПР ионов меди  $\Delta H_{pp} = 100 \text{ Э}$ , локальная концентрация ионов Cu<sup>2+</sup> в этих образцах составила  $n_{\text{Cu}} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

### 3. Обсуждение результатов

Особый интерес вызывает наличие разрешенной сверхтонкой структуры и величина константы СТС меди в фуллереновых матрицах —  $A_{\text{hpf}} = 131 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Известно [5], что сверхтонкое расщепление изменяется в зависимости от ковалентности связи: чем сильнее ионность связи в кристалле, тем больше расщепление. В случае ковалентной связи электроны переходят на 4s-оболочку Cu, что приводит к уменьшению вклада конфигурационного взаимодействия в константу СТС внутри конфигурации  $3s^2 3d^9$ . Таким образом, медь, интеркалированная в фуллереновую матрицу, находится в переходной области от ионной связи (область Cu<sup>2+</sup>) к ковалентной (область Cu<sup>+</sup> + Cu<sup>3+</sup>), что и обеспечивает реакцию диспропорционирования. Необходимо отметить одно важное обстоятельство, связанное с перераспределением электронной плотности при возрастании ковалентности связи. Если связь Cu-O имеет ионный характер, то ионы Cu<sup>2+</sup> ведут себя как локализованные  $3d^9$ -ионы. Однако когда расстояние Cu-O уменьшается, ковалентность возрастает, при этом увеличивается перекрытие волновых функций меди с орбиталями кислорода, и в концентрированной системе электронные уровни расширяются, превращаясь в примесные зоны. Когда система находится в пределах ионной связи, цепочки Cu-O-Cu линейны. С уменьшением длины связи, при переходе в ковалентную связь, изменяется характер s-p-гибридизации, что приводит к смещению электронной плотности от линии связи. В области, соответствующей диспропорционированию, связь Cu-O-Cu становится зигзагообразной. Наличие вакансий кислорода понижает координационное число катионов меди. Можно полагать [4], что в системе медь-фуллерен существует переходная область переменной валентности меди, в которой будет наблюдаться сверхпроводимость.

Исследование микроволнового поглощения (МВП) образцов УДА, интеркалированных медью, показало отсутствие сигнала МВП, характерного для сверхпроводящих образцов. Наблюдалась линейная зависимость поглощаемой мощности от величины магнитного поля [2]. В спектрах ЭПР образцов Cu-УДА, кроме линий, обусловленных ионами Cu<sup>2+</sup> и углеродными радикалами, наблюдалась широкая линия с  $g = 5.28$ . Эта линия, очевидно, обусловлена взаимодействующими парамагнитными центрами (однодоменными магнитными кластерами) неизвестной природы, но скорее всего содержащими медь. При понижении температуры широкая линия уширяется и затем исчезает, а проявление ее g-фактора сдвигается в область слабых полей. При  $T < 130 \text{ К}$  эта линия исчезает полностью. В области слабых магнитных полей ( $H = 40 \text{ Э}$ ) в зависимости  $dP/dH$  от величины магнитного поля наблюдается наклон, обусловленный нелинейностью зависимости намагниченности  $M(H)$ . По температурной зависимости этого наклона (рис. 2) были определены температура и ширина магнитного фазового перехода:  $T_{1c} = 130 \text{ К}$  и  $\Delta T = 30 \text{ К}$ .

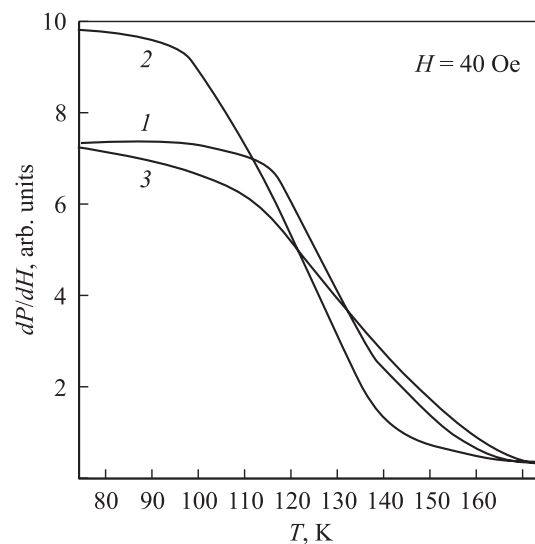
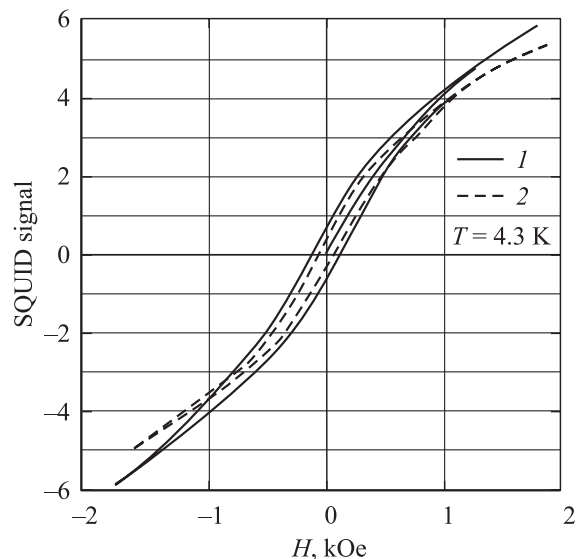


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности сигнала ЭПР в слабом магнитном поле для образцов Cu-УДА, отожженных при температуре  $T_{\text{ann}}$ , К: 1 — 700, 2 — 800, 3 — 900.



**Рис. 3.** Кривые намагниченности, измеренные на СКВИД-магнитометре. Сплошная (1) и штриховая (2) кривые — разные образцы. Температура измерений  $T = 4.3$  К.

Спектры ионов  $\text{Cu}^{+2}$  и углеродных радикалов не обнаруживали драматических изменений до 10 К, что свидетельствует о неизменности системы С–Cu. Однако при понижении температуры до  $T_{2c} = 8–10$  К произошло резкое увеличение ширины линии ЭПР ионов  $\text{Cu}^{+2}$ , так что она практически переставала наблюдаться. Это может быть связано как с магнитным упорядочением меди, не вошедшей в магнитные кластеры [6], так и с магнитным взаимодействием между нанокластерами [7]. Подобные изменения в спектре ЭПР аналогичны поведению суперпарамагнитных (СП) областей. В этом случае ансамбль макромолекулярных кластеров при температурах выше  $T_{2c}$  ведет себя подобно газу парамагнитных молекул с большим магнитным моментом, а при  $T < T_{2c}$  система переходит в состояние кооперативного магнитного упорядочения. Подтверждением данного предположения являются измерения образцов Cu–УДА, выполненные на СКВИД-магнитометре в интервале температур 4–10 К. Кривая намагничивания  $M(H)$  имеет характерный для ферромагнетиков вид петли гистерезиса (рис. 3), что свидетельствует о наличии магнитного порядка в этом температурном диапазоне. Определенная по петле гистерезиса коэрцитивная сила образцов Cu–УДА составила величину:  $H_c = 40$  Э. Таким образом, в системе С–Cu, приготовленной на основе УДА с медью, наблюдаются два фазовых магнитных перехода при  $T_{1c} = 130$  К и  $T_{2c} = 10$  К.

Исследования меди в пленках гидрогенизированного аморфного углерода указывают на образование по крайней мере двух типов центров, которые обусловлены различными зарядовыми и соответственно магнитными состояниями меди: немагнитное состояние меди в конфигурации  $3d^{10}$  ( $\text{Cu}^+$ ) и магнитное состояние  $3d^9$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Ион меди встраивается в углеродную матрицу

с помощью мостиков кислорода, образуя магнитное состояние  $\text{Cu}^{2+}$ . Влияние водорода на зарядовое состояние меди проявляется как результат его взаимодействия с атомами кислорода с образованием гидроксильных групп. В этом случае ионы меди переходят в немагнитную конфигурацию  $3d^{10}$  (зарядовое состояние  $\text{Cu}^+$ ). Следы гидроксильных групп наблюдались в спектрах ИК поглощения [3]. Модель образования двух зарядовых состояний меди ( $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ) в матрице аморфного углерода приведена в работах [3,8].

## 4. Заключение

Результаты исследований ЭПР показывают, что медь, интеркалированная в углеродные матрицы, образует два типа центров, отличающихся магнитным и зарядовым состояниями и обладающих электронными конфигурациями  $3d^9$  (магнитное состояние) и  $3d^{10}$  (немагнитное состояние). Модификация состояний меди происходит с непосредственным участием кислорода, через который она встраивается в углеродную матрицу. Большая величина константы СТС меди ( $A_{\text{hpf}} = 131 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) указывает на то, что связь Cu–O находится в промежуточной области перехода от ионной связи ( $\text{Cu}^{2+}$ ) к ковалентной ( $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{3+}$ ), следовательно, возможна реакция диспропорционирования меди по схеме  $2\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Cu}^{+3}$ . Результаты данной работы дают повод для дальнейшего более глубокого исследования физического состояния медь-углеродных систем.

## Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, О.И. Коньков, А.В. Приходько, Е.И. Теруков, Б.П. Попов, С.Г. Ястребов. Письма ЖТФ, **20**, 614 (1994).
- [2] V.F. Masterov, V.P. Popov, A.Ya. Aleksenskiy, E.I. Terukov, A.Ya. Vul. Proc. Int. Workshop. „Fullerenes and Atomic clusters“ IWFAC’97 (St. Petersburg, Russia, 1995) p. 127.
- [3] Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, Б.П. Попов, К.Ф. Штельмах. Письма ЖТФ, **26**, 56 (2000).
- [4] K.D. Tsendin, V.P. Popov. Supercond. Sci. Technol., **12**, 255 (1999).
- [5] А. Абрагам, Б. Блيني. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов* (М., Мир, 1972).
- [6] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. УФН, **126**, 233 (1978).
- [7] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto. Phys. Rev. B, **64**, 14420 (2001).
- [8] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. ФТП, **32**, 931 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

## Investigation by method of EPR of cuprum-carbon systems

V.P. Popov

St. Petersburg Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia