

02;05;12

Электронный парамагнитный резонанс аморфного углерода, модифицированного медью

© Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, Б.П. Попов,
К.Ф. Штельмах

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург
Петербургский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 29 июня 2000 г.

Рассмотрены результаты исследований изохронно отожженных пленок α -C:H, модифицированных медью. При комнатной температуре получены сигналы ЭПР парамагнитных состояний меди и оборванных связей. Анализ зависимостей интенсивности спектров от температуры отжига ($T \leq 300^\circ\text{C}$) и релаксации сигналов ЭПР и ИК-поглощения после отжига показывает, что модификация пленок под действием отжига происходит при участии связанных в матрице водорода и кислорода.

Атомная структура α -C:H благодаря уникальной способности углерода образовывать различные типы гибридизации валентных орбиталей позволяет адаптироваться к посторонним включениям, в том числе нанокластеров металлов. Это обстоятельство позволяет использовать аморфный углерод в качестве среды для инкапсулирования металлических нанокластеров, защищающей их от агрессивного воздействия окружающей среды [1]. При этом существенным оказывается вопрос о характере взаимодействия данного металла с углеродоводородной матрицей, т.е. в конечном счете о возможности его инкапсулирования без образования карбидов.

В данном сообщении приводятся результаты исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) парамагнитных состояний углеродных пленок, образованных распылением графита совместно с медью в аргоноводородной плазме. Детали метода изготовления образцов описаны в работе [2]. Основное внимание уделялось выявлению результатов отжига образцов. Отжиг проводился в вакууме в течение 1 h. Концентрация основных компонент в пленках, определенная по данным обратного резерфордского рассеяния, приведена в таблице.

Концентрация основных компонент пленки α -C:H

Элементы	Cu	O	N	H
Концентрация, at.%	22	18	1	24

Измерения ЭПР проводились при комнатной температуре на спектрометре Se/X-2534. Для увеличения объема образца пленки собирались в ампулу с поверхности $\sim 10 \text{ cm}^2$.

Результаты исследования исходных образцов. Характерный вид спектров ЭПР приведен на рис. 1. Из рисунка видно, что спектр представляет собой суперпозицию широкой и узкой компонент. Узкая линия характеризуется параметрами $g = 2.0027 \pm 0.0006$ и $\Delta H = 11 \text{ Gs}$ и представляет собой хорошо известный спектр ЭПР оборванных связей углерода [3]. Широкая компонента может рассматриваться как наложе-

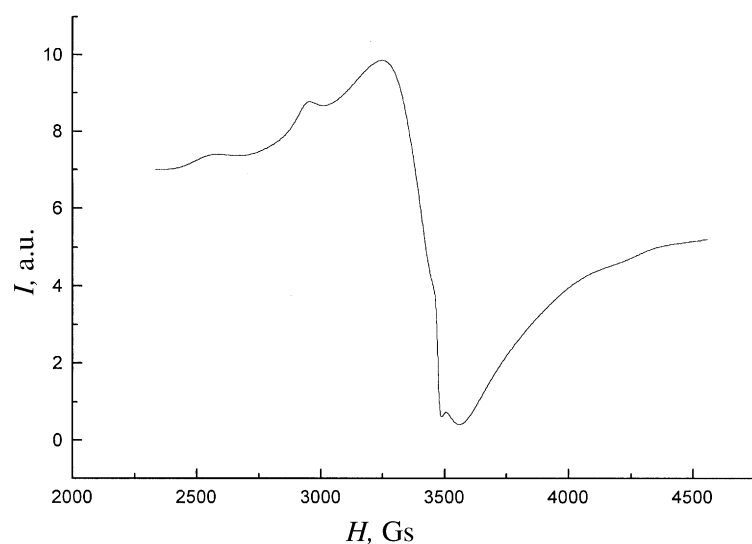


Рис. 1. Вид спектров ЭПР пленок α -C:H, модифицированных медью. Отношение концентраций парамагнитных состояний меди и оборванных связей равно 381.

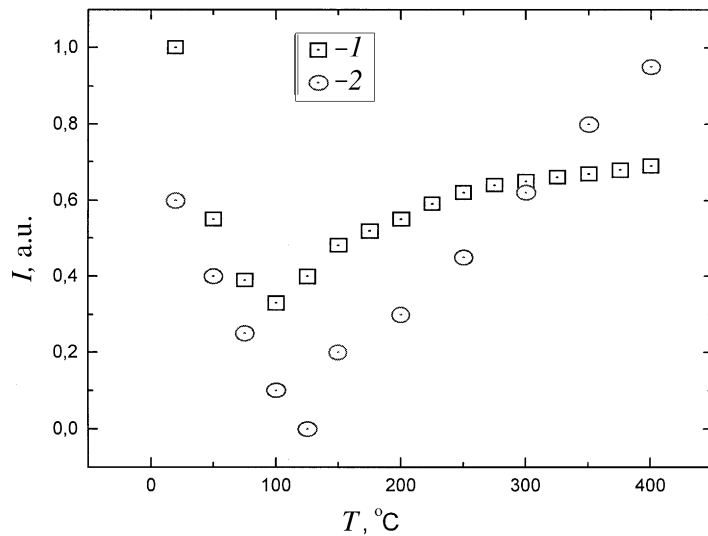


Рис. 2. Изменение интенсивности сигналов ЭПР в зависимости от температуры отжига. Длительность отжига 1 h: 1 — Cu; 2 — C.

ние по крайней мере двух спектров от аксиально искаженных центров меди. Значения g -факторов, соответствующих этим двум магнитным состояниям меди, равны: $g_{\parallel} = 2.36 \pm 0.06$, $g_{\perp} = 1.99 \pm 0.05$ и $g_{\parallel} = 2.71 \pm 0.08$, $g_{\perp} = 1.99 \pm 0.05$. Не претендуя на высокую точность, можно оценить порядок величины локальной концентрации магнитных состояний меди по значению ширины линии ΔH . Последнюю можно определить по высокополюсовому крылу спектра $\Delta H \sim 100$ Gs. Принимая, что ширина наблюдаемой линии определяется неразрешенной сверхтонкой структурой (СТС) ионов меди, с точностью до порядка величины можно определить локальную концентрацию центров меди. При этом предполагается, что скрытая СТС образована четырьмя переходами в соответствии со значением ядерного спина меди $I = 3/2$ без учета изотопного состава, а расстояние между положениями переходов СТС порядка величины дипольного уширения отдельного перехода: $\Delta H_{\text{dip}} \cong g\beta S/r^{-3} \cong g\beta S n_{\text{Cu}}$.

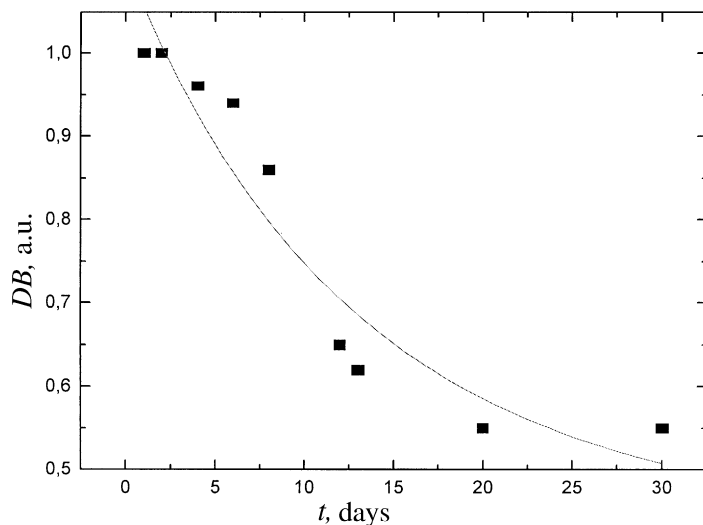


Рис. 3. Релаксация сигнала ЭПР оборванных связей после отжига. Результаты обрабатывались как сумма двух экспоненциальных процессов с характерными временами: a — 7.6 дней, b — 15.9 дней.

Здесь $g \cong 2$ — значение g -фактора состояния меди, β — магнетон Бора, $S = 1/2$ — спин иона меди Cu^{2+} . Полученное таким способом значение локальной концентрации атомов n_{Cu} [5] составляет $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Двойное интегрирование спектра позволяет определить отношение концентраций парамагнитных состояний меди и оборванных связей равным 380 ± 20 .

Результаты исследования влияния отжигов представлены на рис. 2. При увеличении температуры отжига T от комнатной до 100°C интенсивность спектра ионов меди уменьшается. Существенных изменений формы или ширины линии не замечено. Дальнейшее увеличение T приводит к постепенному увеличению интенсивности сигнала ЭПР. При $T = 300^\circ\text{C}$ интенсивность спектра меди стабилизируется на уровне 0.7. Вместе с тем интенсивность сигнала оборванных связей углеродной матрицы при $T > 100^\circ\text{C}$ возрастает с увеличением температуры отжига практически линейно.

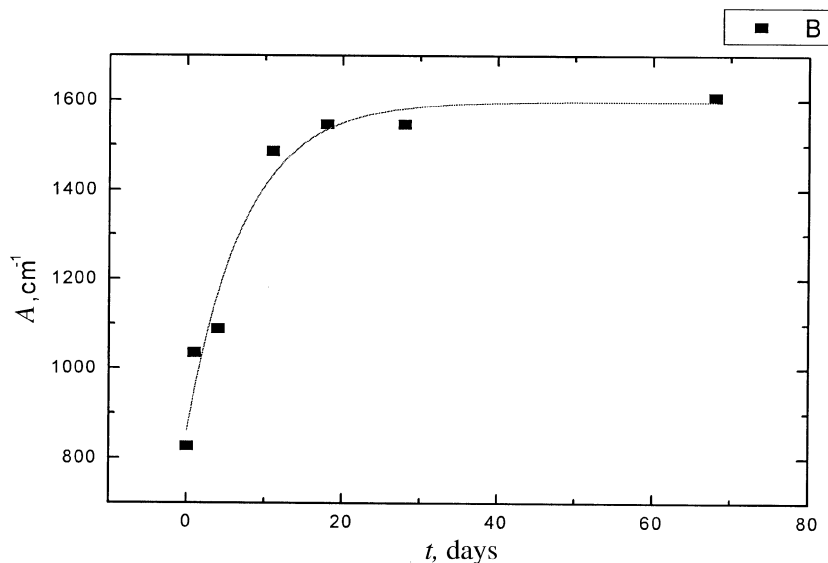


Рис. 4. Релаксация коэффициента ИК-поглощения оборванных связей после отжига. Время релаксации 7.3 дня.

Релаксация парамагнитных состояний после отжига. Последующие измерения ЭПР оборванных связей показывают, что при хранении отожженного до $T = 400^\circ\text{C}$ образца в открытой ампуле при комнатной температуре интенсивность линии уменьшается с характерным временем $\tau \cong 2$ недели до исходной величины (рис. 3). Можно отметить удовлетворительное согласие с результатами исследования релаксации ИК-поглощения оборванных связей, измеренного на аналогичном образце (рис. 4). Релаксации сигнала ионов Cu^{2+} после отжига не наблюдалось.

Обсуждение результатов. Результаты, приведенные выше, показывают, что атомы меди образуют в пленках гидрогенизированного аморфного углерода два типа центров, отличающихся зарядовым и соответственно магнитным состоянием и обладающих электронными конфигурациями $3d^{10}$ (немагнитное состояние) и $3d^9$ (магнитное состояние).

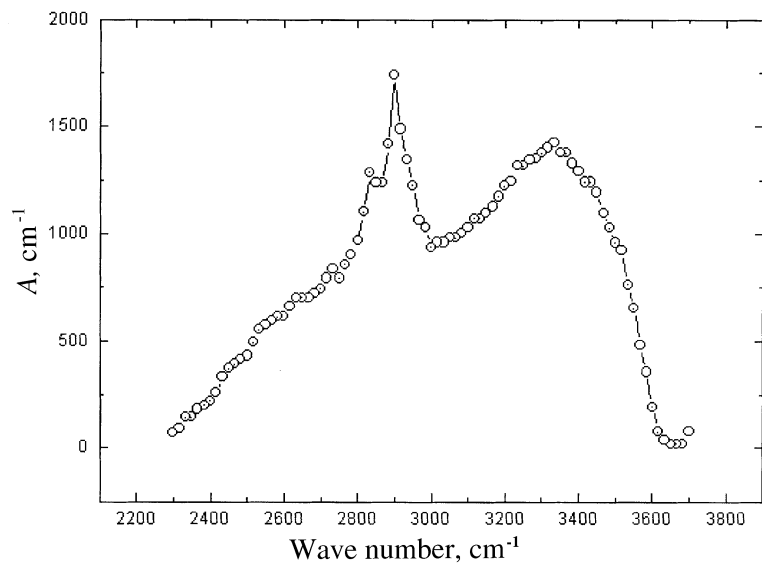


Рис. 5. Спектр ИК-поглощения гидроксильных групп в пленках гидрогенизированного аморфного углерода. (A — коэффициент поглощения).

Обсудим результаты воздействия отжига на магнитное состояние атомов меди и углерода. В первую очередь необходимо отметить, что компонентами, содержащимися в образцах и наиболее активными в химическом смысле являются кислород и водород (см. таблицу). Последний может создавать немагнитные состояния, химически связываясь с атомами углерода, если находится в атомарном состоянии, и, кроме того, может быть связан в матрице ван-дер-ваальсовыми силами в виде искаженной (растянутой) молекулы H_2 [5]. Одновременное существование этих состояний водорода означает, что при комнатной температуре нет заметной разницы в значениях их полной энергии и при определенных условиях они могут преобразовываться друг в друга.

Следует обратить внимание на корреляцию изменений интенсивности с температурой отжига обоих наблюдавшихся сигналов ЭПР

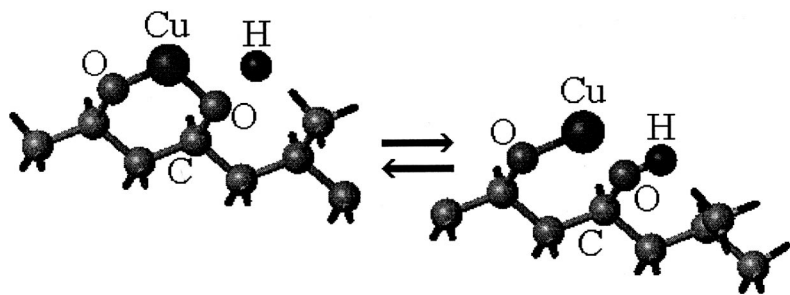


Рис. 6. Схема, иллюстрирующая основные этапы образования парамагнитных и немагнитных состояний с участием атомов меди, кислорода и водорода в процессе отжига и релаксации оборванных связей.

(рис. 2). Это может свидетельствовать о связи концентрации парамагнитных состояний ионов меди с концентрацией оборванных связей углерода.

Слишком малая разница температур хранения образцов и температур, соответствующих спаду сигнала ЭПР (рис. 2), означает, что наиболее вероятной причиной начального уменьшения концентрации оборванных связей является переход водорода из связанного состояния в виде молекулы H_2 в состояние, связанное с концевыми атомами углеродных структур пленки в согласии с [5].

Вопрос о влиянии атомарного водорода на магнитное состояние медных атомов остается неясным, если рассматривать примитивную структуру центра меди, предполагающую непосредственную связь его с атомами углерода. Однако в значительном большинстве результаты исследований меди, входящей в координационные соединения, показывают, что атом меди встраивается в молекулу с помощью мостиков того или иного состава [6]. В частности, такими мостиками могут быть атомы кислорода. В этом случае влияние водорода на магнитное (зарядовое) состояние меди может проявиться как результат его взаимодействия с атомами кислорода с образованием гидроксильных групп, следы которых наблюдаются в ИК-спектрах гидрированного аморфного углерода (рис. 5). Атомы меди становятся немагнитными, приобретая электронную конфигурацию $3d^{10}$. Один из возможных вариантов существования такого состояния рассмотрен в работе [7].

Некоторое увеличение концентрации магнитных состояний меди при увеличении температуры отжига от 100 до 400°С объясняется в связи со сказанным выше активностью кислорода. При этом кислород до некоторой степени восстанавливает разрушенные мостики, связывающие атомы меди, переводя последние в парамагнитное состояние, компенсирует влияние, выделяющегося водорода и взаимодействует с атомами водорода, связанными с концевыми атомами углерода (рис. 6). Это обстоятельство вполне объясняет постоянный рост концентрации магнитных состояний углерода с оборванными связями при увеличении температуры отжига (рис. 2).

Предложенная модель легко объясняет релаксацию сигнала оборванных связей взаимодействием последних с водородом, оставшимся в пленке [5].

Выводы. Результаты исследований влияния отжигов на парамагнитные состояния показывают, что медь в пленках гидргенизированного аморфного углерода может находиться по крайней мере в двух зарядовых состояниях, одно из которых парамагнитно. Модификация состояний меди под влиянием отжига происходит, вероятно, с участием водорода, а также кислорода, присутствующих в пленках.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 00–02–17004.

Список литературы

- [1] *Jiao J., Seraphin S.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83 (5). P. 2442.
- [2] *Иванов-Омский В.И., Сиклицкий В.И., Ястребов С.Г.* // ФТТ. 1998. Т. 40. С. 568–572.
- [3] *Miller D.J., McKenzie D.R.* // Thin Solid Films. 1983. V. 108. P. 257–264.
- [4] *Альтиулер С.А., Козырев Б.М.* ЭПР соединений элементов промежуточных групп. М.; Наука, 1972. 672 с.
- [5] *Ivanov-Omskii V.I., Korobkov M.P., Namozov B.R., Smorgonskaya E.A., Yastrebov S.G.* // J. Non-Crystalline Solids. 1998. P. 627–631.
- [6] *Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В.* Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.: Наука, 1988. 181 с.
- [7] *Иванов-Омский В.И., Сморгонская Э.А.* // ФТП 1998. Т. 32 (8). В. 931.