

**BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 1991-3494

Volume 54, Number 357 (2015), 33 – 36

**ANALYSIS METHOD INHOMOGENEOUS LINE BROADENING
ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTRA
CARBON FILM**

**Y. A. Ryabikin, V. V. Klimenov, V. B. Glazman,
B. A. Rakymetov, A. T. Isova, S. Z. Tokmoldin**

Physico-Technical Institute, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: yuar-39@mail.ru

Keywords: film, carbon, bend, installation (device), power, thickness, analysis window, the spectrum line width.

Abstract. The spectrum of electron paramagnetic resonance (EPR) inhomogeneously broadened lines often contains significant information about the nature of paramagnetic centers and the structure of matter, which they enter. Despite the large number of works devoted to the production of unique information about the structure of paramagnetic centers and facilities, which are included, this issue is not resolved. The article deals with a simple method for the analysis of these spectra. EPR, which is due to the broadening of the EPR lines by adding the individual having different intensity values, g-values and the widths of the EPR lines. This method allows you to partially solve this problem. Examination conducted by the example of an inhomogeneously broadened EPR line of a thin carbon film deposited on glass. The assay is based on the consideration of the line connecting the maximum and minimum of the EPR spectrum of this sample. On this line, three detected kink dividing this line into three sections, each of which is characterized by the value of the g-factor and size. The magnitude of the value of g-factors of the average values of the three portions of the first section can be argued due to the graphenes and its compounds, with the second portion of a responsible carbon nanotubes, the third portion is required in the determination of the carbon film of graphite with a certain degree of crystallinity.

УДК 535.34

**МЕТОД АНАЛИЗА НЕОДНОРОДНО УШИРЕННОЙ ЛИНИИ
СПЕКТРА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
УГЛЕРОДНОЙ ПЛЕНКИ**

**Ю. А. Рябикин, В. В. Клименов, В. Б. Глазман,
Б. А. Ракыметов, А. Т. Исова, С. Ж. Токмодин**

Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: пленка, углерод, изгиб, установка (прибор), мощность, толщина, анализ, стекло, спектр, ширина линии.

Аннотация. Спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) неоднородно-уширенных линий часто содержит значительную информацию о природе парамагнитных центров и структуре вещества, в состав которого они входят. Несмотря на большое количество работ, посвященных получению однозначной информации о строении парамагнитных центров и объектах, в состав которых они входят, этот вопрос окончательно не решен. В статье рассматривается простой метод анализа таких спектров ЭПР, уширение которых обусловлено сложением отдельных линий ЭПР, имеющих различные значения интенсивности, величин g-факторов и ширин линий ЭПР. Этот метод позволяет частично решить этот вопрос. Рассмотрение проведено на примере неоднородно уширенной линии ЭПР тонкой углеродной пленки, нанесенной на

стекло. Анализ основан на рассмотрении линии, соединяющей максимум и минимум спектра ЭПР этого образца. На этой линии обнаружены три излома, делящих эту линию на три части, каждая из которых характеризуется своим значением g-фактора и размерами. По величине средних значений g-факторов этих трех участков можно утверждать, что первый участок обусловлен графенами и его соединениями, за второй участок ответствен углеродные нанотрубки, трубы, третий участок обязан нахождению в углеродной пленке графита с некоторой степенью кристалличности.

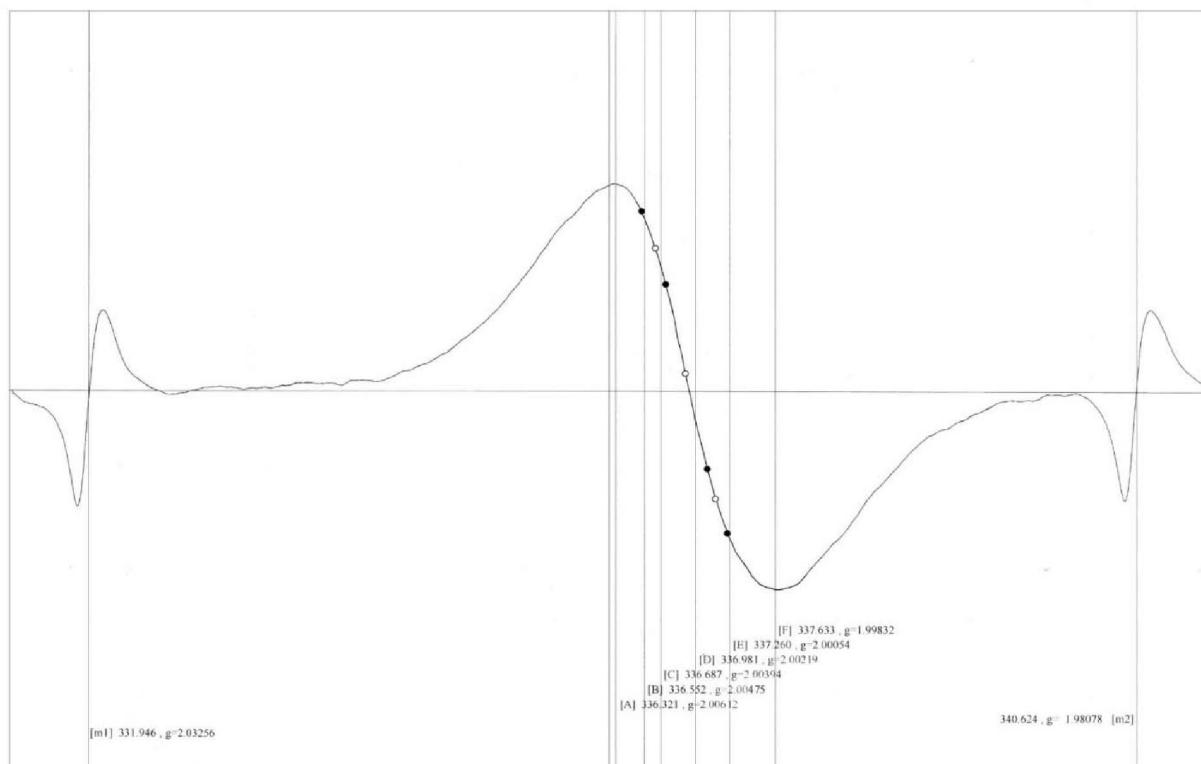
Неоднородно уширенные линии спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) зачастую содержат большую и полезную информацию как об изучаемых парамагнитных центрах (ПЦ) как таковых, так и о структуре изучаемого объекта, в состав которого они входят. Рассмотрению природы неоднородно уширенных линий ЭПР и их анализу посвящен ряд работ теоретического и экспериментального плана, например: [1-3]. К сожалению, на основании использования этих работ не всегда удается получить полную и однозначную информацию о природе парамагнитных центров, входящих в состав изучаемого объекта – значений их g-факторов и относительного их вклада в суммарный спектр ЭПР. К тому же, эти методы требуют проведения дополнительных непростых экспериментов, связанных с насыщением спектра ЭПР микроволновой мощностью при различных ее уровнях. А обработка полученных результатов является чрезвычайно кропотливой работой, занимающей много времени.

В статье предлагается простой и информативный метод анализа неоднородно уширенных линий ЭПР, уширение которых обусловлено сложением отдельных линий ЭПР изучаемого образца, имеющих различные значения интенсивности, величин g-факторов и ширин линий ЭПР. Он устраняет отмеченные недостатки, позволяя получить технический результат, состоящий в том, что на основе рассмотрения проведенной линии, соединяющей максимум и минимум спектра ЭПР изучаемого образца, анализируются на ней точки перегиба, что позволяет определить количество компонент, составляющих спектр, их соотношения и величины их g-факторов. Вообще, метод ЭПР широко используется при изучении углеродных систем, например, [4-8].

В данном случае рассмотрение проведено на примере неоднородно уширенной линии ЭПР тонкой углеродной пленки, нанесенной на стеклянную подложку. Вообще, пленка может наноситься на различные подложки, в частности на кварц, кремний, стекло и др. Тонкие углеродные пленки различной структуры находят самое широкое применение во многих областях науки и техники. Это обусловлено рядом их полезных свойств, таких как высокая твердость, диэлектрические характеристики, теплопроводность и др. Свойства тонких углеродных пленок в значительной степени определяются способом их получения. В данном случае пленки получали на установке AX5200S-ECR фирмы Seku Technotron Corp., оснащенной микроволновым излучателем для возбуждения плазмы. При плазменном разложении смеси CH_4 и H_2 и осаждении углерода на различные подложки (стекло, кварц, кремний и др.) на них образуются углеродные пленки светло-желтого цвета. В нашем случае время осаждения углерода на подложку с образованием пленки было два часа при возбуждении плазмы в смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ при давлении $3,8 \cdot 10^{-2}$ торр. Подводимая микроволновая мощность в камеру составляла 500 Вт, а отраженная – 84 Вт, натекание CH_4 и H_2 было одинаковым и равно $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Измерение толщины пленки на микроскопе показали, что исходная пленка имеет толщину 1,2 мкм, а после отжига полученной углеродной пленки, например, до 800°C , ее толщина уменьшилась до 0,8 мкм. Отжиг образцов, полученных углеродных пленок проводился на этой же установке в атмосфере различных газов, а также в вакууме с остаточным давлением $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ торр.

В ЭПР-спектроскопии в качестве вторичного образца часто используются ионы двухвалентного марганца в решетке окиси магния (Mn^{2+} в MgO). Спектр ЭПР этого образца состоит из 6 линий ЭПР, между 3^{ей} и 4^{ой} компонентой которого обычно записывается спектр изучаемого образца. Анализ третьей линии ЭПР, как и всех остальных линий спектра двухвалентного марганца показывает, что на прямой, соединяющей ее максимум и минимум, отсутствуют какие-либо изгибы (изломы). Эта линия является идеально прямой.

Но другая картина может наблюдаться на подобной линии исследуемого образца. Так в случае изучаемого нами образца тонкой углеродной пленки на поверхности стекла (кстати, аналогичная картина наблюдается и при использовании подложек из других материалов: кварц, кремний и т. д.)



Спектр ЭПР тонкой углеродной пленки на стекле при напылении 2 часа

на этой прямой обнаружены три излома (рисунок). На рисунке приведен спектр ЭПР углеродной пленки, полученной при плазменном разложении смеси CH_4 и H_2 в Ar и осаждении образующегося при этом углерода на стекло. Темные точки на прямой, соединяющей максимум и минимум этого спектра, соответствуют началу и концу каждого из трех участков, образующихся в результате изломов на этой линии. Светлые точки характеризуют середину каждого участка, т.е. средние значения их интенсивностей и величин их g-факторов. Таким образом, эти изломы делят эту линию на три части, каждая из которых характеризуется своим значением g-фактора и размером. Как это следует из рисунка, соотношение между величинами участков определяется как 3:5,8:4. Это свидетельствует о том, что получаемая тонкая углеродная пленка обусловлена тремя составляющими. Первый участок имеет $g = 2,00420$, что характерно для спектра ЭПР графена и его соединений. Второй участок имеет $g = 2,0031$. С таким g-фактором могут быть углеродные компоненты, обусловленные углеродными нанотрубками. Третья компонента углеродной пленки имеет g-фактор, равный $2,00118 \div 2,00164$ в зависимости от угла вращения образца в магнитном поле. Это свидетельствует о наличии в составе углеродных пленок разных форм графита с некоторой степенью его кристалличности.

Таким образом, предлагаемая методика анализа неоднородно уширенной линии ЭПР, рассмотренная на примере тонкой углеродной пленки, позволяет определить количество составляющих сложного спектра ЭПР, их относительные значения интенсивностей и величины их g-факторов. Конечно, эта методика может быть использована и при анализе неоднородно уширенных линий ЭПР, соответствующих другими парамагнитными системами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Братиковский О.И., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б., Шелимов Б.Н. // Теоретическая и Экспериментальная Химия. 1971. Т7. В2. С.245.
- [2] Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Лебедев Я.С. // ДАН СССР. 1971. Т 196. №3. С. 627-629.
- [3] Basu S., McIeneyehlm K.A. // J. Magn. Res. 1983. №2. Р. 335
- [4] Королева Н.В. Физико-химические методы исследования углей и продуктов их переработки М. изд-во МХТИ, 1984, 48 с.

- [5] Kosaka M., Ebbesen T.W., Hiura H., Tanigakia K. // Chemical Physics Letters 1995. V. 233. Issues 1–2. P. 47-51.
[6] Рябикин Ю.А., Мансурова Р.М., Зашквара О.В. // Вестник КазНУ сер. хим. 2001. №3(20). С.164-182.
[7] Васильев Л.М., Шкляев А.Н., Ануфриенко В.С. Исследование бурых углей методом ЭПР. В кн Пиролиз бурых углей. Новосибирск 1973. С. 44.
[8] Рябикин Ю.А., Каирбеков Ж.К., Зашквара О.В., Ешова Ж.Т. // Химия твердого топлива. 2011. № 2. С. 53-59.

REFERENCES

- [1] Brotikovsky O.I., Zhidomirov G.M., Kazan V.B., Shelimov B.N. *Theoretical and experimental chemistry*. 1971 T7. AT 2. P.245.
[2] Greenberg O.J., Dubinsky A.A., Lebedev J.S. Dokl. 1971 T 196. №3. Pp 627-629.
[3] Basu S., McIeneyhilm K.A. J. Magn. Rez. 1983. №2. P. 335
[4] Queen N.V. Physical and chemical research methods of coal and products M. Publishing House MChTI, 1984, 48 p.
[5] Kosaka M., Ebbesen T.W., Hiura H., Tanigakia K. *Chemical Physics Letters* 1995. V. 233. Issues 1-2. P. 47-51.
[6] Ryabikin J.A., Mansurov R.M., Zashkvara O.V. *Herald TREASURY Ser. chemical*. 2001. №3 (20). S.164-182.
[7] Vasiliyev L.M., Shklyayev A.N., Anufrienko V.S. The study of brown coal by ESR. In the book *The pyrolysis of brown coal*. Novosibirsk, 1973. 44 pp.
[8] Ryabikin J.A., Kairbekov J.C., Zashkvara O.V., Eshova Z.T. *Chemistry solid fuel*. 2011. № 2. pp 53-59.

КӨМІРТЕГІ ПЛЕНКАСЫНЫҢ ЭЛЕКТРОНДЫ ПАРАМАГНИТТІ РЕЗОНАНСЫНЫҢ ӘРТЕКТІ ҰЛҒАЙҒАН СПЕКТР СЫЗЫҒЫН ТАЛДАУ ӘДІСІ

**Ю. А. Рябикин, В. В. Клименов, В. Б. Глазман,
Б. А. Ракыметов, А. Т. Исова, С. Ж. Токмоддин**

Физика-технологиялық институт, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қабықша, көміртек, иілу, кондырғы (аспап), қуат, қалыңдық, сараптама, шыны, спектр, сызық ені.

Аннотация. Әртекті ұлғайған сызықтардың электронды парамагнитті резонанс спектрі (ЭПР) көбінесе парамагнитті орталықтар және өзі құрамына енетін заттардың құрылымы туралы маңызды ақпаратқа ие. Парамагнитті орталықтардың құрылымы және өздері құрамына енетін объектілер туралы бір мәнді ақпарат алуға арналған енбектердің көптігіне қарамастан, бұл мәселе нақты шешімін тапқан жоқ. Мақалада ұлғаю шартты ЭПР-нің жекелеген сызықтарын қосу болып табылатын, қарқындылық, g-факторлар шамасы және ЭПР сызығы енінің мәндері әр түрлі болатын ЭПР спектрлерін талдаудың қаралайым талдау әдісі қарастырылған. Бұл әдіс бұл мәселе ішінәра шешуге мүмкіндік береді. Қарастыру әйнекке жұқа етіп жағылған көміртегі пленкасының әртекті ұлғайған ЭПР сызығының мысалы негізінде жүргізілді. Талдау бұл ұлғінің ЭПР-нің максимум және минимум спектрлерін біріктіріп сызықты қарастыруға негізделген. Бұл сызықтың бойында сызықты үшке бөлөтін, әркайсысы өзінің g-фактор және көлемімен сипатталатын үш сынық табылды. Бұл үш бөліктің g-факторларының орта мәнінің шамасынан бірінші бөлік графендер және олардың бірігуімен қамтамасыз етілгенін, екінші бөлікке көміртек нанотрубкалары, трубкалар жауапты екенін, үшінші бөлік көміртек пленкасынан біраз деңгейде кристалданған графитті табуға жауапты екенін бекітуге болады.

Поступила 02.10.2015 г.