

Магнитные свойства кристаллов молекулярного комплекса фуллерена C₆₀ с органическим донором 9.9'-транс-бис теллуросантини́л

В. В. Кведер¹⁾, Э. А. Штейнман¹⁾, Р. Н. Любовская⁺, С. А. Омельченко*, Ю. А. Осипьян

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

⁺ Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Днепропетровский университет 320625 Днепропетровск, Украина

Поступила в редакцию 14 сентября 2001 г.

Измерены температурные зависимости ЭПР и статической магнитной восприимчивости кристаллического молекулярного комплекса фуллерена C₆₀ с органическим донором 9.9'-транс-бис теллуросантини́л (ВТХ). Обнаружено, что при температуре T выше 130 К образцы имеют аномально большую магнитную восприимчивость, более чем на порядок превышающую значения, рассчитанные в предположении о наличии одного парамагнитного спина $1/2$ на молекулу. В образцах наблюдается также очень интенсивный сигнал магнитного резонанса в области больших g -факторов ($g > 4.5$). Это позволяет предполагать наличие ферромагнетизма (или суперпарамагнетизма) в исследованных образцах. Сигнал ЭПР и магнитная восприимчивость резко падают практически до нуля при понижении температуры ниже 100–120 К. Предполагается, что при температурах выше 110 К происходит перенос электронов с донорных молекул ВТХ на молекулы C₆₀, приводящий к появлению электронных спинов в системе, а аномально большой магнетизм связан с ферромагнитными корреляциями в системе этих спинов.

PACS: 75.25.+z, 81.05.Tr, 81.20.Ka

Обнаружение “мягкого” ферромагнетизма при температуре ниже 17 К в кристаллическом комплексе фуллерена C₆₀ с одним из сильнейших органических доноров TDAE (тетракис-диметиламиноэтилен) [1–4] вызвало очень большой интерес к таким комплексам. Заметим, что обычно ферромагнетизм проявляется в кристаллах, содержащих ионы с незаполненными $3d$ - или $4f$ -оболочками (Fe, Ni и т.д.), и ферромагнетизм в отсутствие таких ионов явление очень редкое.

В кристаллах C₆₀-TDAE донорный уровень TDAE лежит выше незаполненных LUMO орбиталей молекул C₆₀, и электроны с TDAE переходят на молекулы C₆₀, что приводит к появлению неспаренных электронных спинов и, соответственно, к парамагнетизму. Однако механизмы обменного взаимодействия, приводящие к ферромагнетизму этих кристаллов при $T < 17$ К, пока до конца не выяснены. Интересно отметить, что в комплексе C₇₀-TDAE, где также происходит переход электронов с TDAE на C₇₀, приводящий к появлению парамагнитных спинов, никаких отклонений от парамагнитного закона Кюри не наблюдается.

Обнаружение ферромагнетизма в C₆₀-TDAE стимулировало работы по синтезу и исследованию комплексов C₆₀ с другими органическими донорами. Было синтезировано большое число таких комплексов (см., например, [5–10]). В некоторых из них донорный уровень лежит ниже зоны проводимости, сформированной из незаполненных LUMO орбиталей молекул C₆₀, и магнетизм в них отсутствует. В некоторых ситуациях обратная и происходит перенос электронов с доноров на C₆₀, приводящий к парамагнетизму и интенсивному сигналу ЭПР с g -фактором, близким к двум (как и в C₆₀-TDAE), однако никаких признаков ферромагнитных корреляций в них обнаружено не было.

В настоящей работе мы сообщаем об обнаружении необычных магнитных свойств кристаллического молекулярного комплекса C₆₀ с органическим донором 9.9'-транс-бис-теллуросантини́лом (ВТХ). Кристаллическая структура C₆₀-ВТХ, исследованная в [11], характеризуется пространственной группой $P-1$, $Z = 1$ и наличием цепочек молекул C₆₀ вдоль направления “а”, где параметр $a = 1.03$ нм несколько превышает расстояние 1.002 нм между центрами молекул C₆₀ в кристалле C₆₀. При низких температурах ($T < 20$ К) кристаллы C₆₀-ВТХ демонстрируют

¹⁾e-mail: kveder@issp.ac.ru; shteinman@issp.ac.ru

интенсивную фотолюминесценцию [11] в области 1.1–1.5 эВ, связанную с возбужденными состояниями молекул С60. Спектр фотолюминесценции (ФЛ) комплекса сдвинут примерно на 0.16 эВ в низкие энергии по сравнению с ФЛ кристаллов С60. Время спада ФЛ в кристаллах С60-ВТХ составляет 1 мс [12], что на несколько порядков превышает время жизни синглетных экситонов в кристаллах С60. Наличие интенсивной ФЛ молекул в комплексах С60 обычно свидетельствует об отсутствии заряда на С60. В отличие от кристаллов С60, при увеличении температуры ФЛ в С60-ВТХ быстро падает и практически не наблюдается при $T > 60$ К.

Образцы и методика эксперимента. Образцы С60-ВТХ были синтезированы путем медленного (12 дней) испарения эквимольного раствора С60 и ВТХ в CS_2 в атмосфере аргона. Продукт синтеза представлял собой мелкие (размером порядка 0.1–0.2 мм) кристаллы черного цвета. После синтеза образцы хранились на воздухе без особых предосторожностей. Спектры ЭПР поглощения $d\chi''/dH$ измерялись на частоте 9560 МГц с применением низкочастотной (127 Гц) модуляции магнитного поля. Для калибровки чувствительности использовался парамагнитный эталон $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Магнитная восприимчивость в малых полях измерялась по изменению ЭДС, наведенной в приемной катушке внешним низкочастотным магнитным полем частотой 830 Гц при внесении образца внутрь катушки. Система калибровалась путем измерений образца $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ такого же объема.

Результаты и обсуждение. На рис.1 показаны спектры ЭПР, наблюдаемые в порошке С60-ВТХ при различных температурах. Амплитуда сигнала ЭПР для удобства сравнения отнормирована на линию ЭПР ионов Cu^{+2} в парамагнитном эталоне (узкая линия справа с g -фактором $g = 2.17$). Обращают на себя внимание две важные особенности: во-первых, в отличие от других комплексов С60 с переносом заряда (например С60-ТДАЕ), где наблюдается интенсивный сигнал в районе $g \approx 2$, в С60-ВТХ имеется очень интенсивный сигнал ЭПР в области аномально больших g -факторов, $g > 4.5$. Во-вторых, сигнал ЭПР, слабо меняясь при $T > 130$ К, вдруг быстро падает практически до нуля при понижении температуры от 120 до 100 К. Таких особенностей ни в одном из исследованных ранее комплексов С60 не наблюдалось.

К сожалению, анализ формы линии ЭПР не может дать много информации, поскольку измерения проводились на порошке и большая ширина спектра ЭПР, очевидно, связана с анизотропией g -фактора. В силу

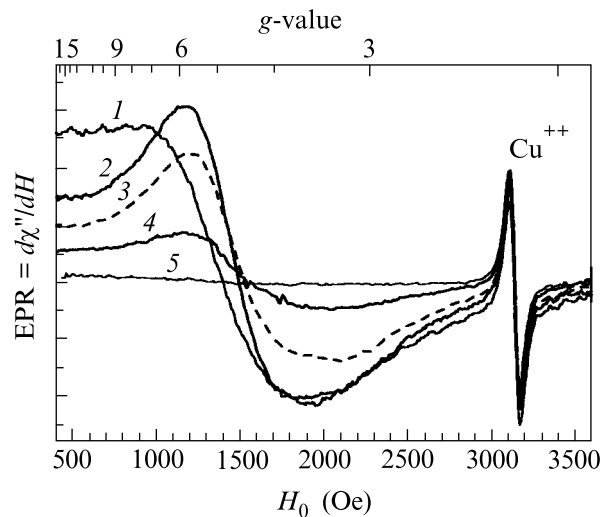


Рис.1. Спектры ЭПР в порошке С60-ВТХ при различных температурах: кривая 1 – $T = 189$ К, 2 – $T = 133$ К, 3 – $T = 115$ К, 4 – $T = 111$ К, 5 – $T = 90$ К. Амплитуды ЭПР отнормированы на ЭПР ионов Cu^{+2} в парамагнитном эталоне

отсутствия достаточно больших монокристаллов исследовать анизотропию и форму линий нам пока не удалось.

Кривая 1 на рис.2 показывает температурную зависимость магнитной восприимчивости образца, вы-

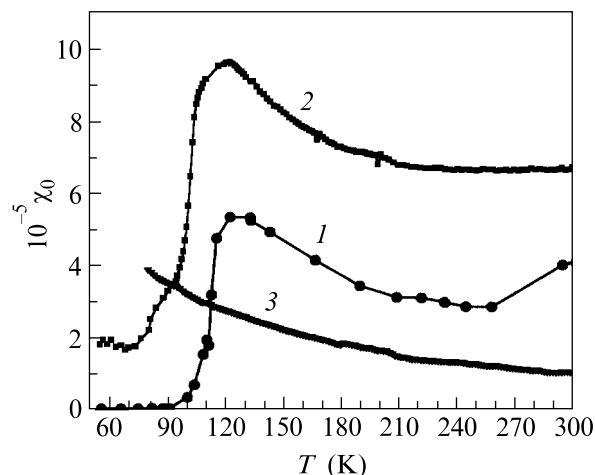


Рис.2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца С60-ВТХ: кривая 1 – вычисленная из интегральной интенсивности спектров ЭПР в интервале 0.5–3 кЭ, 2 – измеренная индукционным методом в поле 0–3 Э, 3 – магнитная восприимчивость $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

численную из интенсивности спектров ЭПР в интервале 0.5–3 кЭ путем их интегрирования по магнитно-

му полю. Кривая 2 на рис.2 показывает температурную зависимость статической магнитной восприимчивости образца в поле 0–3 Э, измеренной индукционным методом. Для сравнения, кривая 3 на рис.2 показывает магнитную восприимчивость парамагнитного эталона (образца $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Заметим, что объемная концентрация парамагнитных ионов меди ($g \approx 2$, $S \approx 1/2$) в эталонном образце примерно в 5 раз превышает концентрацию молекул С60 в образце С60-ВТХ, однако магнитная восприимчивость образца С60-ВТХ при $T > 120\text{ К}$ в 4–5 раз превышает магнитную восприимчивость эталона.

Таким образом, новыми и необычными фактами являются:

1) аномально большая магнитная восприимчивость кристаллов С60-ВТХ при температурах выше 120 К и аномально большой g -фактор сигнала ЭПР в этих образцах;

2) резкое падение магнитной восприимчивости и исчезновение сигнала ЭПР при понижении температуры T ниже 110 К.

Существуют две возможные причины резкого падения магнитной восприимчивости при $T < 110\text{ К}$: включение антиферромагнитного взаимодействия в системе спинов или уменьшение числа спинов. На наш взгляд, более простым и правдоподобным объяснением является уменьшение числа спинов. Предположим, что при низкой температуре донорный уровень ВТХ лежит немного ниже дна зоны проводимости, сформированной из незаполненных LUMO орбиталей молекул С60. Тогда концентрация свободных электронов на С60 и парамагнитных дырок на молекулах ВТХ при низких температурах мала, и как магнитная восприимчивость, так и сигнал ЭПР, практически отсутствуют. Можно предположить, что при повышении температуры край зоны проводимости смещается вниз по энергии относительно донорного уровня ВТХ. В какой-то момент донорный уровень ВТХ может пересечь край зоны проводимости, что приведет к появлению свободных электронов в зоне проводимости (на С60) и неспаренных парамагнитных спинов (дырок) на молекулах ВТХ. В рамках этой модели можно объяснить возникновение парамагнетизма при повышении температуры. Однако для объяснения аномально большого g -фактора и аномально большой магнитной восприимчивости необходимо предположить наличие ферромагнитного взаимодействия между электронными спинами.

Следует отметить, что измерения, выполненные на образцах С60-ВТХ из разных партий, дают качественно похожие результаты, но абсолютные величины сигнала ЭПР и магнитной восприимчивости в раз-

ных образцах сильно (в несколько раз) отличаются. Это наводит на мысль, что образцы неоднородны по магнитным свойствам и только часть кристаллов обладает ферромагнитными свойствами. Аналогичный сильный разброс магнитных свойств наблюдается и в случае С60-TDAE (см. [1–4]). Причины сильного разброса магнитных свойств кристаллов С60-TDAE были недавно исследованы в работе [13]. Согласно [13], взаимная ориентация молекул С60 в кристалле является очень важным параметром, определяющим наличие ферромагнетизма. Ориентационное упорядочение молекул С60 сильно зависит от условий синтеза и термической предыстории образцов, что объясняет наблюдающееся сильное отличие магнитных свойств кристаллов С60-TDAE. Так, образцы С60-TDAE, синтезированные при низкой температуре ($8\text{ }^\circ\text{C}$), не проявляют никаких следов ферромагнетизма вплоть до 2 К, но в них появляется ферромагнитный переход при 16 К после отжига в течение 6 ч при $70\text{ }^\circ\text{C}$. Возможно, наблюдающийся в наших экспериментах разброс магнитных свойств образцов из разных партий обусловлен аналогичными причинами.

Для выяснения природы наблюдаемых необычных свойств кристаллов С60-ВТХ требуются дополнительные исследования. В частности, было бы интересно исследовать анизотропию магнитной восприимчивости и g -фактора, зависимость магнитного момента от магнитного поля в больших полях и температурные зависимости спектров оптического поглощения. Для проведения этих исследований желательно иметь достаточно большие монокристаллы, которые, к сожалению, пока не получены.

1. P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch et al., *Science* **253**, 301 (1991).
2. K. Tanaka, A. A. Zakhidov, K. Yoshizawa et al., *Phys. Rev.* **B47**, 7554 (1993).
3. B. Gotschy, *Phys. Rev.* **B52**, 7378 (1995).
4. D. Arcon, P. Cevc, A. Omerzu, and R. Blinc, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1529 (1998).
5. A. Izuoka, T. Tashikawa, T. Sugawara et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1472 (1992).
6. A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara et al., *Chem. Letts.* 1049 (1992).
7. P. Wang, W.-J. Lee, I. Shcherbakova et al., *Synth. Metals* **64**, 319 (1994).
8. A. Penicaud, A. Perez-Benitez, V. R. Gleason et al., *JACS* **115**, 10392 (1993).
9. U. Bilow and M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 403 (1994).

10. W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, and W. E. Broderick, *JACS* **117**, 9580 (1995).
11. V. V. Kveder, E. A. Steinman, B. Zh. Narymbetov et al., *Chem. Phys.* **216**, 407 (1997).
12. E. A. Steinman, V. V. Kveder, D. V. Konarev et al., *Chem. Phys. Lett.* **319**, 1 (2000).
13. B. Narymbetov, A. Omerzu, V. Kabanov et al., *Nature* **407**, 883 (2000).