

УДК 548:537+537.311.31

©1994

**ФОРМА ЛИНИИ ЭПР И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ  
ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ  
В СИЛЬНО АНИЗОТРОПНЫХ ПРОВОДНИКАХ:  
ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫЙ ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ  
ГРАФИТ**

*А.М.Зиятдинов, Н.М.Мищенко*

Представлены результаты исследований зависимости формы линии ЭПР электронов проводимости пластинок высокоориентированного пиролитического графита от размеров образца и условий эксперимента. Реализована новая процедура анализа формы линии ЭПР электронов проводимости пластинок графита, учитывающая выявленную неоднородность микроволнового поля вблизи их поверхности. Из ЭПР-данных определены значения кинетических параметров носителей спина и проводимостей вдоль и перпендикулярно углеродным слоям и оценена плотность состояний на уровне Ферми.

Метод ЭПР электронов проводимости (ЭП) активно используется при изучении графита [1-7] и интеркалированных соединений графита [8-15]. В основном метод используется для определения на основе анализа формы линии ЭПР ЭП значений кинетических параметров носителей спина в этих системах [1,2,5,8-14] и уточнения их электронного строения вблизи уровня Ферми [3,4,6,7]. При этом долгое время анализ формы линии ЭПР ЭП как самого графита [1-7], так и его интеркалированных соединений [8-12] проводился в рамках известной теории Дайсона [16] и Каплан [17] по стандартным методикам Фехера-Кипа [18], Кодера [19] и Пайфера-Магно [20]. Однако, строго говоря, теория Дайсона ЭПР ЭП применима лишь к бесконечным металлическим пластинкам произвольной толщины с изотропной проводимостью и с одним типом носителей тока. Хотя эксперименты показали допустимость использования указанной теории для анализа формы линии ЭПР ЭП металлических пластинок с конечными размерами [18-20], ее применимость к низкоразмерным проводникам с сильной анизотропией проводимости, в частности к графиту и интеркалированным соединениям графита акцепторного типа, характеризуемым отношением проводимости вдоль и перпендикулярно углеродным слоям соответственно  $(1 \div 3) \cdot 10^3$  [21,22] и  $\sim 10^5$  [23,24], не очевидна.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты исследований зависимости формы линии ЭПР ЭП пластинок высокоориентированного пиролитического графита от 1) размеров образца, 2) моды микроволнового поля, 3) ориентации внешнего постоянного

магнитного поля  $\vec{H}_0$  относительно оси  $c$  графита и 4) температуры. Проанализирован характер взаимодействия традиционно используемых в ЭПР-эксперименте мод микроволнового поля с пластинками указанного квазидвумерного проводника. По предложенной в работе процедуре анализа формы линии ЭПР ЭП определены значения кинетических параметров носителей спина и проводимостей вдоль и перпендикулярно углеродным слоям, получены данные о характере проводимости вдоль оси  $c$  и о плотности состояний на уровне Ферми.

### 1. Методика эксперимента

Исследование формы линии ЭПР ЭП пластинок графита проводилось в микроволновом поле  $X$ -диапазона в прямоугольном (цилиндрическом) резонаторе с модой  $TE_{102}$  ( $H_{011}$ ). Конфигурация электромагнитного поля, ориентация векторов электрической  $\vec{E}$  и магнитной  $\vec{H}$  компонент микроволнового поля, Пойнтинга  $\vec{P}$ , модуляционного магнитного поля  $\vec{H}_m$  и  $\vec{H}_0$  в ненагруженном прямоугольном и цилиндрическом резонаторах относительно исследуемой пластинки графита представлены соответственно на рис. 1, *a* и *b*. В обоих случаях  $\vec{H}$  параллельно вертикальной оси резонатора. Влияние частоты  $\vec{H}_m$  на форму линии ЭПР ЭП изучалось при 2.5, 10 и 100 kHz.

Все необходимые для экспериментов пластинки были вырезаны из одного образца пиролютического графита с проводимостью вдоль углеродных слоев, равной  $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , и имели форму прямоугольных параллелепипедов с геометрическими размерами: ширина ( $l$ )  $\times$  высота ( $h$ )  $\times$  толщина ( $d$ ), где  $h \times l$  — площадь базовой грани. Значение базовой проводимости было определено методом бесконтактного индукционного измерения электропроводности на установке, схема которой аналогична описанной в [25]. Точность определения размеров пластинок  $\approx 5 \cdot 10^{-4}$  см.

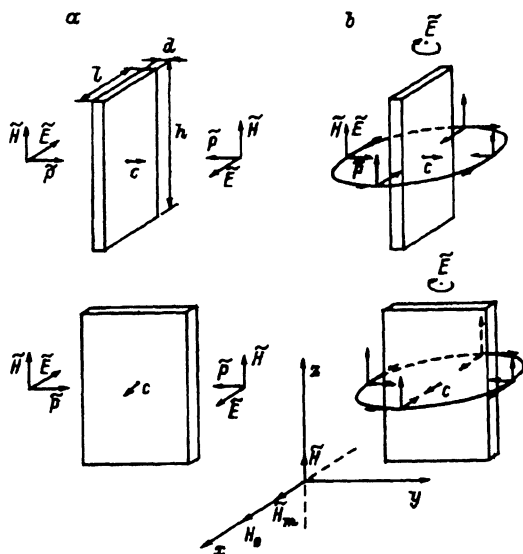


Рис. 1. Ориентация векторов внешнего постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0$ , модуляционного магнитного поля  $\vec{H}_m$ , электрической  $\vec{E}$  и магнитной  $\vec{H}$  составляющих микроволнового поля и поля Пойнтинга  $\vec{P}$  в ненагруженных прямоугольном (*a*) и в цилиндрическом (*b*) резонаторах относительно пластинки графита с геометрическими размерами: ширина ( $l$ )  $\times$  высота ( $h$ )  $\times$  толщина ( $d$ ).

Верхние (нижние) фигуры отвечают  $\vec{H}_0 \perp$  ( $\parallel$ )  $c$ .

Пластинки крепились базовой гранью на плоскую площадку штока гониометра, вырезанной по его оси таким образом, чтобы две его боковые грани ( $h \times d$ ) были параллельны указанной оси (и  $\vec{H}$ ). При такой установке пластинок их ось  $z$  находится в горизонтальной плоскости. Образцы располагались в пучности  $\vec{H}$ .

Температурные исследования спектров ЭПР ЭП пластинок графита проводились в прямоугольном резонаторе в интервале температур 100–600 К. Изменение температуры осуществлялось путем регулирования скорости и температуры потока газообразного азота, протекающего через кварцевый дюар с образцом. Точность поддержания температуры была  $\sim 0.1$  deg/h.

## 2. Эксперимент

При 300 К от пластинок графита наблюдается сигнал ЭПР ЭП с аксиальной относительно оси  $z$  с угловой зависимостью. Главные значения  $g$ -тензора спекта ЭПР ЭП пластинки с максимальными среди

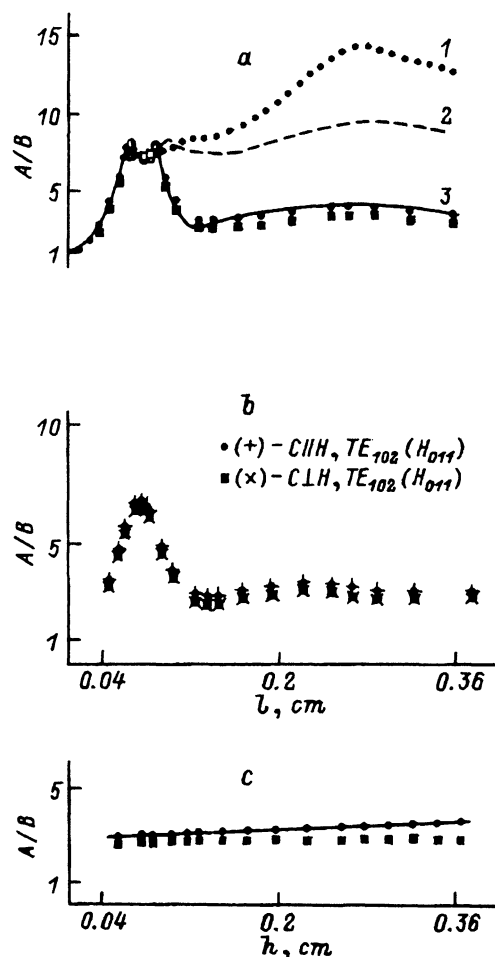


Рис. 2. Зависимость параметра асимметрии  $A/B$  линии ЭПР пластинок графита от  $l$  (a, b) и  $h$  (c).

Зависимости a и c относятся к «толстым» образцам с размерами соответственно  $l \times 0.355 \times 0.072$  и  $0.260 \times h \times 0.072$  см. Зависимость b относится к «тонким» пластинкам с размерами  $l \times 0.355 \times 0.035$  см. Темные, светлые и полужаженные точки отвечают форме линии соответственно с «нормальной», «перевернутой» и с симметричной относительно пика  $A$  фазой.  $\nu = 9.52$  GHz,  $T = 300$  К. Кривая 1 на верхнем рисунке рассчитана по уравнению формы линии Дайсона [16] с  $R = 0.2$ . Кривые 2 и 3 рассчитаны по уравнению формы линии (1) с  $R_a = 0.2$ ,  $R_c = 2$  и  $T_2 = 1.42 \cdot 10^{-8}$  с соответственно при однородном ( $k = 1$ ) и неоднородном (при  $k$ , задаваемом уравнением (2)) распределении  $\vec{H}$  около образца. Сплошная кривая на нижнем рисунке рассчитана по уравнению формы линии (1) с  $R_a = 0.2$ ,  $R_c = 2$ ,  $T_2 = 1.42 \cdot 10^{-8}$  с и  $k$ , задаваемым уравнением (2').

изученных образцов I и *d*, определенных по номограммам Фехера-Кипа [18] или Кодера [19], равны  $g_{\parallel} = 2.0474 \pm 0.0002$ ,  $g_{\perp} = 2.0029 \pm 0.0002$ . Параметр асимметрии  $A/B$  первой производной линии поглощения ЭПР ЭП указанной пластинки, равный отношению пиковых интенсивностей ее более интенсивного крыла *A* к менее интенсивному крылу *B*, при всех ориентациях оси *c* относительно  $H_0$  больше 2.55 — значения, характерного для локализованных спинов в изотропных металлах [18–20]. Форма линии «нормальная» в том смысле, что пик *A* находится в меньших, чем пик *B*, магнитных полях. Интегральная интенсивность сигнала, вычисленная по формуле

$$I = (A + B)\Delta H^2,$$

где  $\Delta H$  — ширина на полувысоте пика *A*, слабо зависит от ориентации пластинки относительно  $H_0$ , и, в частности, при  $H_0 \perp$  и  $\parallel$  с в обоих резонаторах интенсивности относятся соответственно как 10:11.

Как в прямоугольном, так и в цилиндрическом резонаторах качественные виды кривых  $A/B(t)$  ( $t = 1, h$  и  $d$ ) не зависят от ориентации оси *c* относительно  $H_0$  (рис. 2, 3). По характеру зависимостей  $A/B(l)$  пластинки с различными *d* можно условно разделить на «толстые» ( $d > 0.045$  см) и «тонкие» ( $d < 0.045$  см). Типичный для «толстых» пластинок вид трехпиковой зависимости  $A/B(l)$  представлен на рис. 2, *a*. В интервале  $l_{1m} < l < l_{2m}$ , где  $l_{1m}$  ( $l_{2m}$ ) — координата первого (второго) максимума (здесь и далее со стороны меньших *l*), линия имеет «перевернутую» фазу формы линии — пик *A* находится в больших,

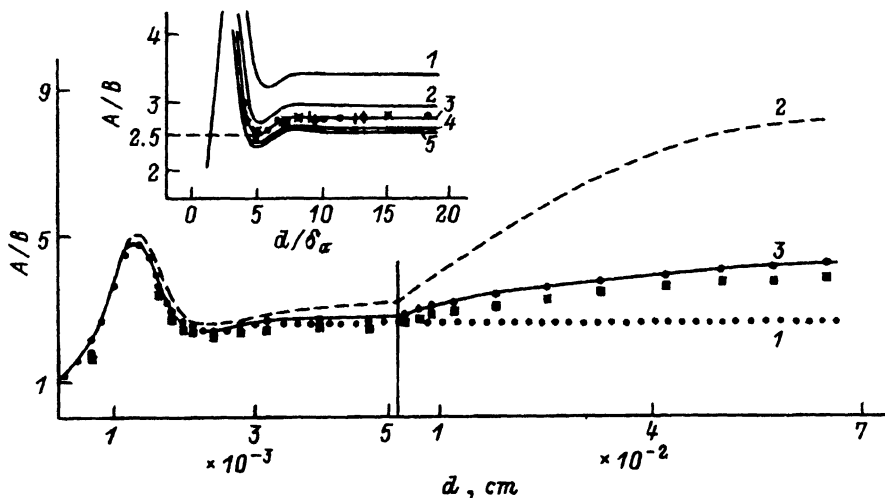


Рис. 3. Зависимость параметра асимметрии  $A/B$  линии ЭПР пластинок графита с размерами  $0.262 \times 0.351 \times d$  см от *d*.

Кривая 1 рассчитана по уравнению формы линии Дайсона [16] с  $R = 2$ . Кривые 2 и 3 рассчитаны по уравнению формы линии (1) с  $R_a = 0.2$ ,  $R_c = 2$  и  $T_2 = 1.42 \cdot 10^{-8}$  с соответственно при однородном ( $k = 1$ ) и неоднородном (при  $k$ , задаваемом уравнением (2)) распределении  $\dot{H}$  около образца. На вставке представлены теоретические кривые  $A/B(d/\delta_a)$ , рассчитанные по уравнению формы линии Дайсона [16] при различных  $R$ , в области минимума соответствующей экспериментальной зависимости. Различные геометрические фигуры соответствуют данным различных экспериментов при  $H_0 \perp$  с.  $R = 1$  (1), 1.5 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5),  $\nu = 9.52$  GHz,  $T = 300$  K.

чем пик  $B$ , магнитных полях. При  $l_{1m}$  и  $l_{2m}$  форма линии симметрична относительно пика  $A$ , а значения  $A/B$  максимальны. Третий, пологий, максимум с координатой  $l_{3m}$  не связан с изменением фазы формы линии. При  $l \rightarrow 0$  форма линий стремится к лоренциану.

Типичный для «тонких» пластинок вид двухпиковой зависимости  $A/B(l)$  представлен на рис. 2, *b*. У этих пластинок область с «перевернутой» фазой формы линии отсутствует. Координата первого максимума находится между  $l_{1m}$  и  $l_{2m}$  «толстых» пластинок. Координата второго максимума несколько меньше  $l_{3m}$  «толстых» пластинок.

При постоянных  $d$  и  $l$  зависимость  $A/B(h)$  при  $h \rightarrow 0$  линейно и с «нормальной» фазой формы линии стремится к некоторому, зависящему от  $d$  и  $l$  значению больше 2.55. Типичный для исследуемых пластинок вид зависимости  $A/B(h)$  представлен на рис. 2, *c*.

При постоянных  $l$  и  $h$  зависимость  $A/B(d)$  при  $d \rightarrow 0$  сначала убывает, достигая своего минимума, равного  $2.5 \pm 0.1$  при  $d_m^* = 2.5 \cdot 10^{-3}$  см (рис. 3). Дальнейший характер изменения  $A/B$  позволяет предположить наличие приблизительно при координате  $d_m = 1.3 \cdot 10^{-3}$  см, равной среднему значению толщин первых двух образцов (здесь и далее со стороны меньших  $d$ ), максимума зависимости  $A/B(d)$ . У всех изученных пластинок фаза формы линий «нормальная».

Координаты всех максимумов  $A/B(l)$  зависят от температуры. На рис. 4 представлены результаты исследований температурной зависимости координаты первого максимума  $l_{1m}$  «толстых» пластинок с одинаковыми  $d$  и  $h$ , ширины которых были несколько больше или меньше  $l_{1m}$  при 300 К. Симметричная относительно пика  $A$  форма линии ЭПР ЭП указанных пластинок находилась вариацией температуры.

При уменьшении  $l(d)$  вплоть до  $l_{2m}(d_m^*)$   $\Delta H$  независимо от ориентации  $H_0$  относительно оси  $c$  в пределах точности эксперимента остается постоянной (рис. 5). При дальнейшем уменьшении  $l(d)$  наблюдается некоторое увеличение  $\Delta H$ , объяснимое трансформацией формы линии к лоренциану.

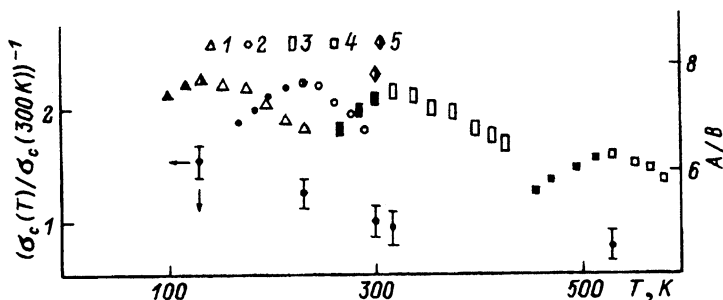


Рис. 4. Зависимость параметра асимметрии  $A/B$  линии ЭПР поглощения (1-5) и  $(\sigma_c(T)/\sigma_c(300\text{K}))^{-1}$  пластинок графита с размерами  $(l_{1m} + \delta l) \times 0.405 \times 0.072$  см от температуры.

$\sigma_c(300\text{K}) = 7.7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  — проводимость вдоль оси  $c$  при 300 К,  $l_{1m} = 0.061$  см — координата первого максимума при 300 К. Зависимости 1-5 отвечают пластинкам с  $\delta l$ , равными соответственно (в  $10^{-2}$  см) 1.07, 0.81, -0.32, -1.12 и 0. Темные, светлые и полужаженные точки отвечают форме линии соответственно с «нормальной», «перевернутой» и с симметричной относительно пика  $A$  фазой.  $H_0 \parallel c$ ,  $\nu = 9.52$  GHz.

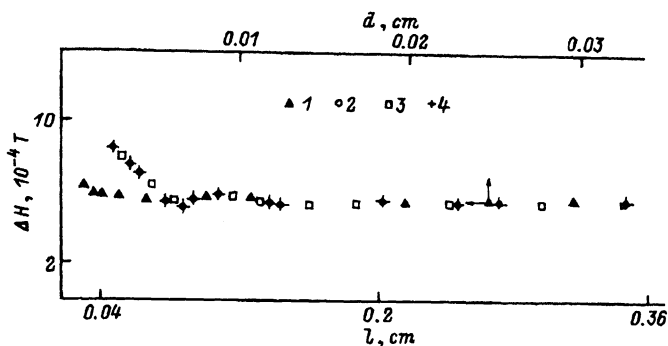


Рис. 5. Зависимость ширины на полувысоте пика  $A$  первой производной линии ЭПР поглощения  $\Delta H$  от  $d$  (1) и  $l$  «толстых» (2) и «тонких» (3, 4) пластинок графита соответственно с размерами  $0.247 \times 0.338 \times d$ ,  $1 \times 0.338 \times 0.075$  и  $1 \times 0.338 \times 0.035$  см в прямоугольном (1–3) и в цилиндрическом (4) резонаторах.  $H_0 \parallel c$ ,  $\nu = 9.52$  GHz,  $T = 300$  K.

Изучение влияния конфигурации микроволнового поля на форму линии ЭПР ЭП проводилось в прямоугольном и цилиндрическом резонаторах на «тонких» образцах. При одинаковой температуре и установке пластинок относительно  $\vec{H}$  и  $H_0$  параметры формы линии ЭПР ЭП всех изученных пластинок в обоих резонаторах совпадают (рис. 2, б и 5). Заметим, что наличие слабых угловых зависимостей значений  $A/B$  и  $I$  от ориентации пластинок относительно  $H_0$  и в цилиндрическом резонаторе означает, что их причиной является взаимодействие электронной подсистемы графита с  $H_0$ , а не с микроволновым полем. Влияния частоты  $\vec{H}_m$  и амплитуды  $\vec{H}$  на форму линии ЭПР ЭП не наблюдалось.

### 3. Обсуждение

В графите носителями тока являются электроны и дырки, концентрации и подвижности которых близки [21–24]. Однако в шкале времени ЭПР из-за полного динамического усреднения состояний электронов и дырок последние не различимы [1–7]. Это позволяет рассматривать графит в ЭПР-эксперименте как проводник с одним типом носителей тока.

В изотропных металлах с одним типом носителей тока, если средняя длина свободного пробега электронов намного меньше толщины скин-слоя  $\delta$  (так называемый «нормальный» скин-эффект), последний связан с проводимостью  $\sigma$  на частоте известным соотношением  $\delta = c/(2\pi\sigma\omega)^{1/2}$ , где  $c$  — скорость света. Семейство кривых зависимости параметра асимметрии  $A/B$  линии ЭПР ЭП от приведенной к  $\delta$  толщины  $L$  металлической пластинки для различных значений отношения  $R = (T_D/T_2)^{1/2}$  ( $T_D$  — время диффузии носителей спина сквозь скин-слой  $\delta$ ,  $T_2$  — время спин-решеточной релаксации), вычисленных авторами для этого случая исходя из уравнения формы линии Дайсона  $F(\sigma, T_2, R, L)$  [16] и используемых в последующей интерпретации эксперимента, представлено на рис. 6. Эти кривые можно условно раз-

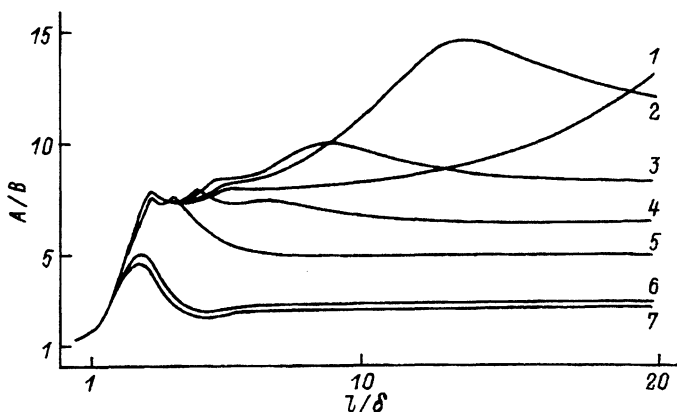


Рис. 6. Теоретические кривые зависимости параметра асимметрии  $A/B$  линии ЭПР подвижных носителей спина от приведенной к скин-слою  $\delta$  толщины пластинок  $l$  при различных значениях  $R = (T_D/T_2)^{1/2}$ , рассчитанные по уравнению формы линии Дайсона [16].

$R = 0.1$  (1),  $0.2$  (2),  $0.3$  (3),  $0.4$  (4),  $0.55$  (5),  $2.0$  (6),  $4.0$  (7).

делить на две группы. К первой группе относятся кривые с  $R < 0.55$ , отвечающие в шкале времени ЭПР быстро диффундирующим спинам. Указанные кривые имеют трехпиковый вид зависимости  $A/B(L/\delta)$  с областью «перевернутой» фазы формы линии при значениях  $L/\delta$  между координатами первых двух максимумов и при больших  $L/\delta$  выходят на «плато» с  $A/B > 5$ . Следует отметить, что у рассматриваемых кривых координата первого максимума не зависит от  $R$  и равна  $\pi$ . Ко второй группе относятся кривые с  $R > 0.55$ , отвечающие в шкале времени ЭПР медленно диффундирующим спинам. Эти кривые имеют однопиковый вид зависимости  $A/B(L/\delta)$  и при больших  $L/\delta$  также выходят на «плато» с  $2.55 < A/B < 5$ . При  $L \rightarrow 0$  указанные кривые проходят через предшествующий максимуму минимум. Начиная с  $R > 2$  значение  $A/B$  в минимуме (максимуме), достигаемом при  $L/\delta = 5$  (2.72), меньше 2.55 (5.1).

В цилиндрическом резонаторе с модой  $H_{011}$  в допущении слабого возмущения образцом конфигурации и плотности силовых линий ненагруженного резонатора микроволновое поле должно поглощаться пластиной графита через все грани, параллельные  $\vec{H}$  (рис. 1, б). При этом отношение вкладов в резонанс областей, прилегающих к различным граням, не должно зависеть от ориентации оси  $c$  относительно  $\vec{H}_0$ . В прямоугольном резонаторе с модой  $TE_{102}$  при том же, что и выше, допущении микроволновое поле при  $\vec{H}_0 \parallel c$  ( $\perp c$ ) через вертикальные грани, перпендикулярные (параллельные) оси  $c$ , не должно поглощаться (рис. 1, а). Однако из фактов 1) совпадения координат экстремумов и вида зависимостей  $A/B(t)$  ( $t = l$  и  $d$ ) в прямоугольном резонаторе при  $\vec{H}_0 \parallel$  и  $\perp c$  (рис. 2, а и 3), 2) совпадения зависимости  $A/B(l)$  в прямоугольном и цилиндрическом резонаторах (рис. 2, б) и 3) слабой зависимости  $I$  от ориентации пластинок относительно  $\vec{H}_0$  можно сделать вывод о том, что в нагруженном резонаторе структура и плотность силовых линий микроволнового поля вблизи пластинки не

зависят от плотности и конфигурации силовых линий микроволнового поля ненагруженного резонатора у граней воображаемой пластинки с теми же размерами, расположенной так же и в том же месте резонатора, что и изучаемые пластинки, а определяются в первую очередь свойствами самого образца. Из всего сказанного также следует, что а priori нет оснований считать  $\vec{H}$  вблизи вертикальных граней пластинки графита однородным.

Наличие у экспериментальных зависимостей  $A/B(l)$  линий ЭПР ЭП «толстых» пластинок графита области с «перевернутой» фазой формы линии и третьего максимума (рис. 2, а) являются характерными признаками теоретических кривых  $A/B(L/\delta)$  для быстро диффундирующих спинов (рис. 6). Следовательно, для этого ряда пластинок можно воспользоваться соотношением  $l_{1m}/\delta_c = \pi$ , откуда находим  $\delta_c = (1.94 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$  см и  $\sigma_c = 7.7 \pm 0.15 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Найденное значение проводимости хорошо коррелирует со значением проводимости пластинок графита вдоль оси  $c$  ( $\approx 7 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), определенным методом четырехконтактного измерения электропроводности [26]. Поэтому  $\sigma_c$  можно идентифицировать как проводимость исследуемых пластинок вдоль оси  $c$ . Далее с учетом слабого влияния высоты пластинок на форму линии ЭПР ЭП, а также независимости значения  $l_{1m}$  от ориентации оси  $c$  относительно  $\vec{H}_0$  можно считать, что при  $l < l_{1m}$  при всех ориентациях пластинок относительно  $\vec{H}_0$  микроволновое поле поглощается ими преимущественно через грани, параллельные оси  $c$  и  $\vec{H}$ . В таком случае контуры линий ЭПР ЭП пластинок с  $l < l_{1m}$  в первом приближении должны описываться одномерной формулой Дайсона  $F'(\sigma_c, T_2, R_a, l)$  [16], где  $R_a = (T_{Da}/T_2)^{1/2}$ ;  $T_{Da}$  — время диффузии спина вдоль базовой плоскости сквозь скин-слой  $\delta_c$ , определяемый проводимостью  $\sigma_c$ .

Отсутствие у экспериментальной зависимости  $A/B(d)$  третьего максимума и наличие при  $d \rightarrow 0$  предшествующего максимуму минимума с  $A/B = 2.5$  (рис. 3) являются характерными признаками соответствующих теоретических кривых для медленно диффундирующих спинов (рис. 6). Поэтому для этого ряда пластинок можно воспользоваться соотношениями  $d_m^*/\delta_a = 5$  и  $d_m/\delta_a = 2.72$ . Из первого (второго) соотношения находим  $\delta_a = 5 \pm 0.6$  ( $4.8 \pm 0.6$ )  $\cdot 10^{-4}$  см и  $\sigma_a = 1.2 \pm 0.3$  ( $1.3 \pm 0.3$ )  $\cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Как видим, найденные значения  $\sigma_a$  близки к значению проводимости вдоль базовой плоскости исходной пластинки графита, а  $\sigma_a/\sigma_c \approx 1.6 \cdot 10^3$  одного порядка величины с известными литературными данными анизотропии проводимости пиролитического графита [21, 22]. Приведенные результаты позволяют идентифицировать  $\sigma_a$  как проводимость исследуемых пластинок вдоль базовой плоскости. Далее, опираясь на рассуждения, аналогичные использованным при анализе зависимости  $A/B(l)$ , можно заключить, что микроволновое поле поглощается пластинками графита с  $d < d_m$  независимо от их ориентации относительно  $\vec{H}_0$  преимущественно через базовые грани. Значит, контуры линий ЭПР ЭП пластинок с  $d < d_m$  в первом приближении должны описываться одномерной формулой Дайсона  $F''(\sigma_a, T_2, R_c, d)$  [16], где  $R_c = (T_{Dc}/T_2)^{1/2}$ ;  $T_{Dc}$  — время диффузии спина вдоль оси  $c$  сквозь скин-слой  $\delta_a$ , определяемый проводимостью  $\sigma_a$ .



С учетом установленного факта поглощения микроволнового поля прямоугольного резонатора через все вертикальные грани пластинки графита наблюдаемый при  $d > d_m^*$  рост  $A/B$  (рис. 3) вместо ожидаемого по теории для медленно диффундирующих спинов «плато» (рис. 3 и 6) можно объяснить нарастающим по мере увеличения  $d$  вкладом в резонанс областей, прилегающих к их вертикальным граням, параллельным оси  $c$ . Аналогично наблюдаемое при  $l > l_{2m}$  расхождение значений  $A/B(l)$  от ожидаемых по теории для быстро диффундирующих спинов (рис. 2 и 6) можно объяснить нарастающим по мере увеличения  $l$  вкладом в резонанс областей, прилегающих к базовым граням. И наконец, отсутствие среди «тонких» пластинок при  $l \rightarrow 0$  образцов, имеющих «перевернутую» фазу формы линии, очевидно, указывает на больший, чем в «толстых» пластинках, вклад в резонанс областей, прилегающих к их базовым граням.

С учетом результатов качественного анализа экспериментальных данных количественный анализ контуров линии ЭПР ЭП пластинок графита был проведен в рамках модели двух независимых плоских электромагнитных волн, падающих на различные вертикальные грани пластинки графита, имеющей форму прямоугольного параллелепипеда, ось  $c$  которой лежит в горизонтальной плоскости. Микроволновые магнитные поля волн полагались ориентированными параллельно вертикальным ребрам пластинки. Наблюдаемый сигнал ЭПР ЭП с уравнением формы линии  $F(\sigma_c, \sigma_a, R_a, R_c, T_2, l, d, k^2 = c_1^2/c_2^2)$  рассматривался как результат сложения сигнала, обусловленного электромагнитной волной, падающей только на вертикальные грани, параллельные оси  $c$ , и описываемого одномерной формулой Дайсона  $F'(\sigma_c, R_a, T_2, l)$ , с сигналом, обусловленным волной, падающей только на вертикальные грани, перпендикулярные оси  $c$ , и описываемые одномерной формулой Дайсона  $F''(\sigma_a, R_c, T_2, d)$

$$F(\sigma_c, \sigma_a, R_a, R_c, T_2, l, d, k^2 = c_1^2/c_2^2) = c_1^2 d F'(\sigma_c, R_a, T_2, l) + c_2^2 l F''(\sigma_a, R_c, T_2, d), \quad (1)$$

где коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$  удовлетворяют соотношению  $c_1^2 + c_2^2 = 1$  и отражают различие средних значений (неоднородность)  $\vec{H}$  около краев с различной проводимостью. Поскольку функции  $F'$  и  $F''$  нормированы на единичную площадку, то в правой части уравнения (1) каждый из них умножен на соответствующий со стороны падающей волны размерный параметр. Очевидно, представление решения двумерной задачи в виде суммы двух одномерных решений Дайсона правомерно только в том случае, когда вклад в резонанс от областей наложения взаимно перпендикулярных волн намного меньше вклада в резонанс от остальных областей, т.е.

$$\delta_a \delta_c \ll 1/2 \cdot [k(d - 2\delta_a)\delta_c + k^{-1}(1 - 2\delta_c)\delta_a].$$

При аппроксимации контуров линий ЭПР ЭП пластинок графита выражением (1) за  $\sigma_c$  и  $\sigma_a$  принимались их значения, определенные ранее соответственно из соотношений  $1/\delta_c = \pi$  и  $d_m^*/\delta_a = 5$ . Затравочное значение  $R_a$  в (1) принималось равным 0.2 — значению  $R$  одномерной

теоретической кривой  $A/B(1/\delta_c)$ , у которой третий максимум совпадает по координате с  $l_{3m}$  «толстых» пластинок (рис. 2,а). Отметим, что предложенный способ оценки  $R_a$  отличается от общепринятой процедуры его вычисления по номограммам Фехера-Кипа [18] или Кодера [19], опираясь на значение  $A/B$  линий ЭПР ЭП пластинок с  $l \gg l_{2m}$ . Затравочное значение  $R_c$  в (1) полагалось равным 2 — значению  $R_c$  одномерной теоретической кривой  $A/B(d/\delta_a)$ , которая наилучшим образом описывает экспериментальные данные в области  $d_m^*$  (рис. 3). Затравочное значение  $T_2 = 1.42 \cdot 10^{-8}$  s было оценено из соотношения

$$T_2^{-1} = (g_{\parallel} \beta / \hbar) \Delta H,$$

где  $\beta$  — магнетон Бора,  $\Delta H$  — ширина линии ЭПР ЭП пластинок с  $l > l_{2m}$  и  $d > d_m$ .

Далее, подставляя в (1) найденные из ЭПР-эксперимента значения входящих в него параметров, посредством вариации  $k$  добивались совпадения  $A/B$  теоретической линии (1) со значением соответствующего параметра экспериментальной линии. При постоянных  $l$  и  $h$  подобная аппроксимация  $A/B$  пластинок с различными  $d$  оказалась возможной с одним и тем же  $k = 0.45$ . При постоянных  $d$  и  $h$  ( $d$  и  $l$ ) аппроксимацию  $A/B$  пластинок с различными  $l(h)$  удалось осуществить только со своим для каждого  $l(h)$  значением  $k$ . Заметим, что вычисленные таким образом значения  $k$  для различных  $l(h)$  можно приближенно описать функцией вида

$$k(l) = A \exp(-\alpha l) + B l^m + C l + D, \quad (2)$$

$$(k(h) = A' h^n + B'), \quad (2')$$

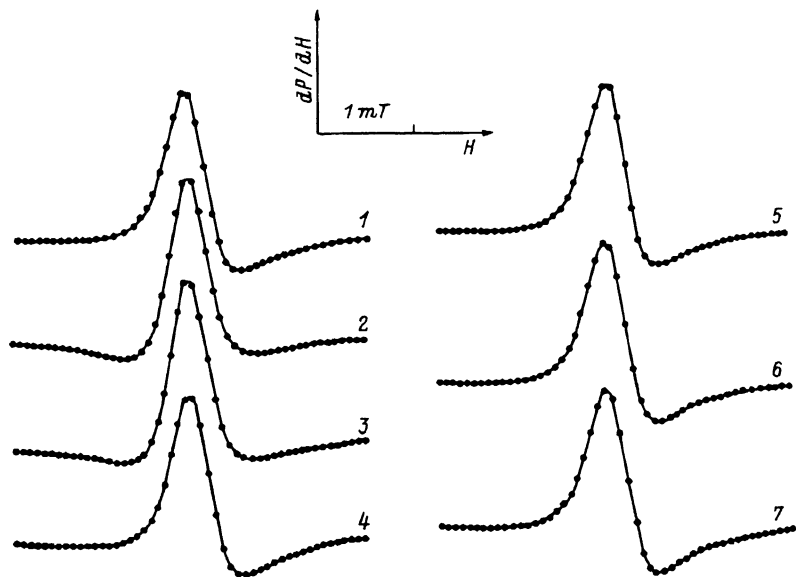
где

$$\lambda = 1/\delta_c, \quad A = 9.79 \cdot 10^5, \quad B = 1.13, \quad C = -0.55, \quad D = -1.42, \quad \alpha = 3$$

и

$$m = 0.81 \quad (A' = 0.18, \quad B' = 0.38, \quad n = 0.8, \quad h — \text{в см}).$$

Затем, подставляя в (1) отвечающее размерами данной пластинки значение  $k$ , т.е. с учетом вклада в резонанс областей, прилегающих ко всем вертикальным граням, были определены уточненные (одинаковые для рассматриваемых рядов) значения параметров  $R_a = 0.22$ ,  $R_c > 4$  и  $T_2 = 1.3 \cdot 10^{-8}$  s, которым отвечают  $T_{D_a} = 6.3 \cdot 10^{-10}$  и  $T_{D_c} > 2.1 \cdot 10^{-7}$  s. Уточненное значение  $R_c$  более чем в 2 раза превышает затравочное. Однако при  $R_c > 2$   $A/B$  линии слабо зависят от значения этого параметра и отвечающие  $R_c > 4$  значения  $A/B$  меньше исходного всего на  $\sim 8\%$  (рис. 3). И наконец, подставляя в (1) уточненные значения параметров и соответствующее размерам рассматриваемой пластинки значение  $k$ , мы вычислили теоретические контуры линий ЭПР ЭП (рис. 7). Как видим, они находятся в хорошем соответствии с экспериментом. Из полученных представлений о характере взаимодействия микроволнового поля с пластинками графита следует, что «толстыми» («тонкими») являются образцы, у которых  $d > k^{-2} l (\delta_a / \delta_c)$  ( $d < k^{-2} l (\delta_a / \delta_c)$ ).



**Рис. 7.** Сравнение экспериментальных (сплошная линия) и теоретических (точечная линия) контуров первой производной ЭПР поглощения пластинок графита с размерами  $1 \times 0.355 \times 0.075$  (1-4) и  $0.355 \times 0.246 \times d$  см (5-7).

Теоретические кривые вычислены по уравнению формы линии (1) с  $R_a = 0.22$ ,  $R_c = 4$ ,  $T_2 = 1.3 \cdot 10^{-8}$  с и  $k$ , задаваемым уравнением (2). Экспериментальные спектры 1-4 и 5-7 принадлежат пластинкам соответственно с  $l = 0.288, 0.083, 0.062$  и  $0.094$  см и  $d = 0.065, 0.031$  и  $0.015$  см.  $H_0 \parallel c$ ,  $\nu = 9.52$  ГГц,  $T = 300$  К.

Из-за поглощения микроволнового поля пластинкой графита через все вертикальные грани, параллельные  $\vec{H}$ , применение к анализу его формы линии ЭПР ЭП общепринятой для изотропных металлов процедуры Фехера-Кипа [18] или Кодера [19] является некорректным и приводит к большой ошибке. Более того, выявленная неоднородность  $\vec{H}$  около вертикальных граней пластинок означает, что анализ формы линии нельзя проводить и по процедуре, предложенной Сент-Джейн и Блиновски [13,14,27], так как последняя основана на допущениях об однородном распределении  $\vec{H}$  вблизи образца и одинаковой ориентации  $\vec{P}$  по отношению к вертикальным граням пластинки анизотропного проводника интеркалированного графита. Действительно, значения параметров  $R_a$  и  $T_{Da}$ , вычисленных по процедуре Фехера-Кипа [18] исходя из параметров спектра ЭПР ЭП пластинки графита с максимальными среди изученных образцов  $l$  и  $d$ , соответственно равны 1 и  $1.3 \cdot 10^{-8}$  с. В допущении однородного распределения  $\vec{H}$  вблизи вертикальных граней указанной пластинки значения этих же параметров, полученных подгонкой посредством вариации  $R_a$  теоретической формы линии, задаваемой выражением (1) с  $k = 1$  при  $R_c > 4$ , к экспериментальной, равны 0.88 и  $1 \cdot 10^{-8}$  с. Как видим, значения  $T_{Da}$ , вычисленные упомянутыми двумя способами, более чем на порядок превышают ее значение, вычисленное по процедуре, реализованной в данной работе (рис. 2, 3). Следует также отметить, что при вычислении  $R_a$  без учета неоднород-

ности  $\dot{H}$  вблизи вертикальных граней образца его значение зависит от размеров пластинки. С другой стороны, расчеты показывают, что значения  $g$ -тензора, вычисленные по известным из литературы процедурам [13,18], отличаются друг от друга и от значения, вычисленного с учетом неоднородности  $\dot{H}$  вблизи вертикальных граней пластинок графита, менее чем на  $10^{-4}$ .

Из результатов изучения температурной зависимости  $I_{1m}(T)$  ( $= \pi \delta_c(T)$ ) (рис. 4) видно, что с ростом температуры проводимость вдоль оси  $c$  растет, т.е. в этом направлении пластинки графита имеют неметаллическую проводимость. Полагая, что перенос вдоль оси  $c$  является чисто диффузионным, из соотношения Дайсона для константы диффузии  $D = \delta^2/2T_D$  [16] можно оценить значение константы диффузии носителей спина в графите вдоль оси  $c$   $D_c = \delta_c^2/2T_{Dc} < < 0.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Отметим, что в приближении независимых электронов по аналогии с  $D_c$  можно ввести и константу двумерной диффузии носителей спина вдоль углеродных слоев  $D_a = \delta_a^2/2T_{Da} = 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Константа диффузии связана с подвижностью известным соотношением Эйнштейна  $\mu = eD/kT$ . В свою очередь подвижность связана с проводимостью соотношением  $\sigma = Ne\mu$ , т.е.  $\sigma = Ne^2D/kT$ , где  $N$  — количество носителей тока в единице объема. В вырожденных металлах только носители заряда в интервале  $\sim kT$  вблизи энергии Ферми могут совершать прыжки от слоя к слою. Следовательно,  $N = N(E_F)kT$ , где  $N(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $\sigma = N(E_F)e^2D$ . Из последнего соотношения, подставляя в него вместо  $\sigma$  и  $D$  соответственно определенные из ЭПР-эксперимента значения  $\sigma_c$  и  $D_c$ , находим, что в пиролитическом графите плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F) > 1.1 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Данная оценка значения  $N(E_F)$  коррелирует с результатами вычисления плотности электронных состояний в графите исходя из данных метода измерения дифференциальной емкости:  $N(E_F) = 2.5 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$  [28].

Таким образом, основным результатом данной работы является экспериментальное обоснование и реализация новой процедуры анализа формы линии ЭПР ЭП и расчета кинетических параметров носителей спина в пластинках графита. Можно предположить, что трудности, возникающие при попытке теоретического предсказания конфигурации и плотности силовых линий микроволнового поля вблизи поверхности пластинок анизотропного проводника, приведут в будущем к пониманию целесообразности анализа их формы линии ЭПР ЭП по предложенной в данной работе схеме.

Авторы выражают признательность Л.Б. Непомнящему (НИИ Графит) за предоставленные для исследований образцы пиролитического графита.

#### Список литературы

- [1] Wagoner G. // Phys. Rev. 1960. V. 118. N 3. P. 647-633.
- [2] Singer L.S., Wagoner G. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. N 8. P. 1812-1817.
- [3] Котосонов А.С. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 29. № 11. С. 341-345.
- [4] Kawamura K., Kaneko S., Tsuzuku T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. N 11. P. 3936-3942.

- [5] Зиятдинов А.М., Мищенко Н.М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 2849–2852.
- [6] Kotosonov A.S. // Carbon. 1988. Т. 26. N 2. P. 189–195.
- [7] Matsubara K., Tsudzuku T., Sigihara K. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 21. P. 11845–11851.
- [8] Khanna S.K., Falardeau E.R., Heeger A.J., Fischer J.E. // Sol. St. Comm. 1978. V. 25. N 12. P. 1059–1065.
- [9] Lauginie P., Estrade H., Conard J., Guerard D., Lagrange P., El Makrini M. // Physica. 1980. V. 99B. N 3. P. 514–520.
- [10] Davidov R., Milo O., Palchan I., Selig H. // Synth. Met. 1983. V. 8. N 1. P. 83–87.
- [11] Palchan I., Davidov D., Zevin V., Polatsek G., Selig H. // Synth. Met. 1985. V. 12. N 5. P. 413–418.
- [12] Stein R.M., Walmsley L., Rettori C. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 6. P. 4134–4142.
- [13] Saint-Jean M., Rigaux C., Clerjand B., Blinowski J., Kacman P., Furdin G. // Ann. Phys. Fr. 1986. V. 11. N 2. P. 215–233.
- [14] Saint-Jean M., McRae E. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 5. P. 3969–3973.
- [15] Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. // Synth. Met. 1993. V. 59. N 2. P. 253–258.
- [16] Dyson F.J. // Phys. Rev. 1955. V. 98. N 2. P. 349–359.
- [17] Kaplan J.I. // Phys. Rev. 1959. V. 115. N 3. P. 575–577.
- [18] Feher G., Kip A.F. // Phys. Rev. 1955. V. 98. N 2. P. 337–348.
- [19] Kodera H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 28. N 1. P. 89–98.
- [20] Pifer J.H., Magno R. // Phys. Rev. 1971. V. 3. N 3. P. 663–673.
- [21] Spain I.L. // Chemistry and Physics of Carbon / Ed. Jr. Walker and P.L., Thrower P.A. Marcel Dekker: New York, 1973. V. 8. P. 119–305.
- [22] Tsuzuku T. // Carbon. 1979. V. 17. N 2. P. 293–301.
- [23] Ubbelohde A.R. // Proc. R. Soc. A. 1972. V. 321. N 3. P. 445–456.
- [24] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 1981. V. 30. N 2. P. 139–326.
- [25] Pendry L.A., Zeller C., Vogel F.L. // J. Mat. Sci. 1980. V. 15. N 11. P. 2103–2112.
- [26] Fischer J.E., Fuerst C.D., Kim H.J. // J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1983. V. 20. N 1. P. 169–172.
- [27] Blinowski J., Kacman P., Rigaux C., Saint-Jean M. // Synth. Met. 1985. V. 12. N 3. P. 419–423.
- [28] Gerischer H., McIntyre R., Scherson D., Stork W. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 9. P. 1930–1935.

Институт химии ДВО РАН  
Владивосток

Поступило в Редакцию  
2 февраля 1994 г.