

## Электрофизические исследования нанопористых углеродных материалов, приготовленных из порошков карбида кремния

© А.И. Вейнгер, Б.Д. Шанина\*\*, А.М. Данишевский, В.В. Попов, С.К. Гордеев\*, А.В. Гречинская\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: Alex.D@pop.ioffe.rssi.ru

\* Центральный научно-исследовательский институт материалов,  
191014 Санкт-Петербург, Россия

\*\* Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2002 г.  
В окончательной редакции 2 декабря 2002 г.)

Приводятся результаты измерений электрофизических свойств образцов нанопористого углерода (НПУ) (проводимости и эффекта Холла), а также результаты изучения тех же образцов методом электронного спинового резонанса (ЭСР). Показано, что основную роль в переносе заряда в таких материалах играют свободные дырки, что делает возможной трактовку сигнала ЭСР как сигнала от свободных дырок. В результате анализа формы резонансных линий, а также их зависимости от температуры и технологии изготовления образцов установлено, что сигналы ЭСР состоят из двух наложенных друг на друга резонансных линий, связанных со свободными или в разной степени локализованными носителями заряда, магнитная восприимчивость которых подчиняется законам Паули или Кюри–Вейсса соответственно. Изучены температурные характеристики параметров ЭСР сигналов и из сопоставления экспериментальных зависимостей с теоретическими вычислены определяющие их параметры. Из анализа поведения данных параметров в зависимости от температуры сделан вывод, что исследованные образцы НПУ являются гетерофазными пористыми системами, свойства которых в значительной степени определяются их структурными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Intas (грант N 00-761) и Российской программы „Фуллерены и атомные кластеры“.

Углеродные нанокластерные структуры в последнее время все более привлекают внимание исследователей благодаря широкому разнообразию и возможной вариации их свойств. Активированные нанопористые углеродные системы (активные угли) давно используются в качестве различного рода адсорбентов, фильтров и т.п. Однако в последнее время возник по существу новый класс такого рода материалов, обладающих высокой нанопористостью. Указанные материалы имеют очень большую удельную поверхность ( $\sim 1300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) и кроме традиционных применений могут быть использованы в качестве электродов электролитических конденсаторов двойного слоя и перезаряжаемых литиевых батарей. Один из возможных методов их получения — химическое удаление неуглеродных карбидообразующих атомов из различных кристаллических (поликристаллических) карбидных материалов с образованием нанопористого (кластерного) углерода [1–3]. Позднее были разработаны методы приготовления объемных твердотельных элементов нанопористого углерода (НПУ), обладающих общей пористостью свыше 70% и нанопористостью почти до 50% [4–7]. В них размеры углеродных нанокластеров — мостиков между порами — близки к размерам нанопор. Из данных рентгеновских исследований [8–10], а также рамановской спектроскопии [11] известно, что основным элементом структуры углеродного каркаса в данных материалах являются

малые графеновые листки, как правило, произвольно расположенные в пространстве между порами и образующие, таким образом, квазиаморфную сетку. Установлено также [8–10], что наиболее вероятный размер малых наночастиц варьируется в пределах 0.8–2.0 nm в зависимости от типа исходного карбида. Однако в небольшом количестве имеются и более крупные нанокластеры с более регулярной структурой.

Электрофизические свойства НПУ материалов, которые играют основную роль в их практическом использовании, определяются распределением и концентрацией носителей тока, центров захвата, а также характером протекания тока в системе нанокластеров, у границ которых, по-видимому, имеются потенциальные барьеры. Кроме того, вследствие очень большой и распределенной поверхности материала, а также наличия на ней адсорбатов можно предположить, что существенную роль в протекании тока играет захват носителей поверхностными ловушками. В связи с этим исследование электрофизических свойств НПУ представляет несомненный научный и практический интерес.

В данной работе приводятся результаты измерений проводимости и эффекта Холла в НПУ, а также результаты изучения тех же образцов методом электронного спинового резонанса (ЭСР).

Существование ЭСР в графитной форме углерода известно достаточно давно [12–14]. При этом установлено,

что в монокристаллическом графите сигнал ЭСР определяется в основном свойствами свободных носителей заряда, которые существуют в графите вплоть до самых низких температур, поскольку этот материал является полуметаллом. Значение  $g$ -фактора и его анизотропия в графите зависят от положения уровня Ферми. В последнее время в связи с обнаружением новых соединений углерода (фуллерены, нанотрубки, нанохорны и т.п.), в которых основным типом связей остаются графитовые связи  $sp^2$ , обострился интерес к магнитным свойствам таких структур (см., например, [15,16]). Оказалось, что ЭСР в таких структурах по-прежнему определяется графитовыми связями, но наблюдается ряд особенностей в поведении  $g$ -фактора, ширины и амплитуды линий ЭСР, связанных с изменением концентрации носителей заряда и их взаимодействия при изменении температуры.

## 1. Приготовление образцов

Обсуждаемые в данной работе нанокластерные углеродные материалы готовились из поликристаллических карбидных порошков SiC. Объемные образцы готовились из порошков с размером частиц  $40\ \mu\text{m}$  (70 wt.%) и  $2\text{--}5\ \mu\text{m}$  (30 wt.%), порошок формовался в диск диаметром 20 mm на временном связующем, затем в макропорах проводился синтез пироуглерода для связывания частиц карбида в единый материал, после чего осуществлялось высокотемпературное ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) хлорирование с удалением неуглеродных атомов, в результате чего формировалась высокопористая углеродная система. Далее образцы продувались в потоке аргона для удаления хлора. Полученные таким способом образцы НПУ обозначались буквой *B*, в них оставалась некоторая доля (9–10) wt.% непористого, но модифицированного при хлорировании пироуглерода. Хотя пористость таких образцов, как правило, превышала 65%, объем нанопор в материале типа *B* не превышал 35% общего объема образца.

Часть образцов до хлорирования подвергалась дополнительной операции силицирования с тем, чтобы связать включения пироуглерода с образованием кластеров SiC, а затем уже удалить кремний в реакции с хлором (как из исходных зерен SiC, так и из вновь образованных) и получить углерод с более высокой нанопористостью (46–47 vol.%). Полученные этим путем образцы НПУ обозначены буквой *A*. Следует отметить, что при изготовлении образцов типа *A* осаждение пироуглерода на предварительной стадии было более полным (18–20 wt.%), чем для образцов типа *B*; объем макропор в конечном НПУ материале для образцов типа *A* был существенно меньше по сравнению с образцами типа *B*.

## 2. Исследования проводимости и эффекта Холла

На рис. 1 показаны температурные зависимости электропроводности в координатах  $\Delta\sigma(T^{0.5})$  ( $\Delta\sigma = \sigma(T) - \sigma(0)$ ), а на рис. 2 — коэффициента Холла  $R$  от  $T^{0.5}$  для двух образцов НПУ типов *A* и *B*, использованных также и в исследованиях ЭСР. Характер зависимости  $R(T)$  у образцов одинаковый: наблюдается слабый рост коэффициента Холла с понижением температуры. Знак  $R$  соответствует дырочному механизму проводимости. Знак термоэдс также соответствует дырочному механизму и в этом смысле совпадает со

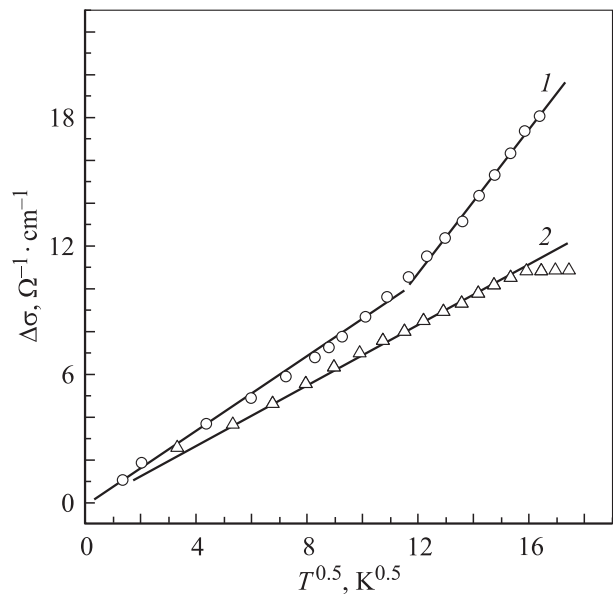


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости образцов НПУ, исследованных методом ЭСР: 1 — C(SiC)A;  $\sigma(0\text{K}) = 25\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 2 — C(SiC)B;  $\sigma(0\text{K}) = 31\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

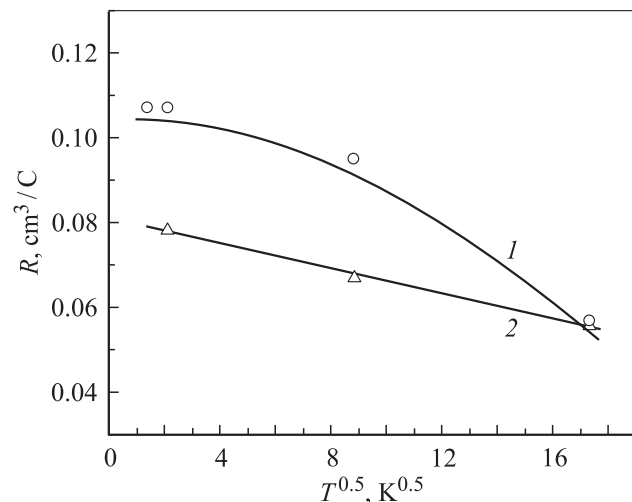


Рис. 2. Температурные зависимости константы Холла в образцах, исследованных методом ЭСР: 1 — C(SiC)A; 2 — C(SiC)B.

знаком коэффициента Холла. Зависимости холловского напряжения от магнитного поля для большинства образцов имеют линейный характер до полей  $H = 30$  кОе. Таким образом, можно предположить, что проводимость имеет в основном однозонный характер. Концентрация дырок  $n_h$  в однозонном случае для разных исследованных образцов описанного типа лежит в пределах  $n_h = 1/eR \sim 5 \cdot 10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [17]. Соответствующая холловская подвижность  $\mu(T = 77 \text{ K})$ , рассчитанная по формуле  $\mu = R/\rho$  ( $\rho$  — удельное сопротивление), составляет величину порядка  $1-3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . С повышением температуры эта величина приблизительно линейно уменьшается.

Как известно, в чистом монокристаллическом графите перекрытие зон приводит к электронно-дырочной анизотропной проводимости с высокой подвижностью носителей. В микрокристаллическом графите имеет место сдвиг уровня Ферми в  $p$ -зону. Рост концентрации дырок при уменьшении размеров кристаллитов обычно связывают с увеличением числа поверхностных состояний на границах, играющих роль центров захвата электронов [18]. Таким образом, высокая концентрация дырок в нанопористом углероде может быть связана с развитой свободной поверхностью и соответственно с большой концентрацией акцепторных состояний. Малая подвижность дырок, по-видимому, обусловлена искажением зонной структуры у границ нанокластеров и ограничением длины свободного пробега их размерами.

Наличие линейного участка на кривых  $\Delta\sigma$  от  $T^{0.5}$  при низких температурах показывает, что температурная зависимость проводимости определяется квантовыми поправками, связанными с электрон-электронным рассеянием [19]. Падение подвижности с температурой указывает на квазиметаллический характер проводимости. Влияние этого падения на температурный ход проводимости при достаточно высоких температурах нивелируется температурной активацией носителей из флуктуаций потенциала.

### 3. Исследование ЭСР в образцах нанопористого углерода

3.1. Эксперимент. Сигналы ЭСР изучались на образцах размером  $4.5 \times 2 \times 1 \text{ mm}$ . Анализировались температурные изменения параметров ЭСР: амплитуды, ширины и формы резонансных линий. Сделан ряд заключений о характере взаимодействия и магнитных свойствах носителей заряда в исследованных образцах.

Для записи спектров ЭСР использовался ЭСР-спектрометр E-112 фирмы „Varian“ с криостатом ESR-9 фирмы „Oxford Instruments“, что позволяло записывать спектры в температурном диапазоне 3.2–300 К. Спектры ЭСР измерялись после охлаждения образцов в процессе подъема температуры в фиксированных температурных точках. Для образца типа А после подъема до 300 К температура вновь была понижена до 25 К и проведен

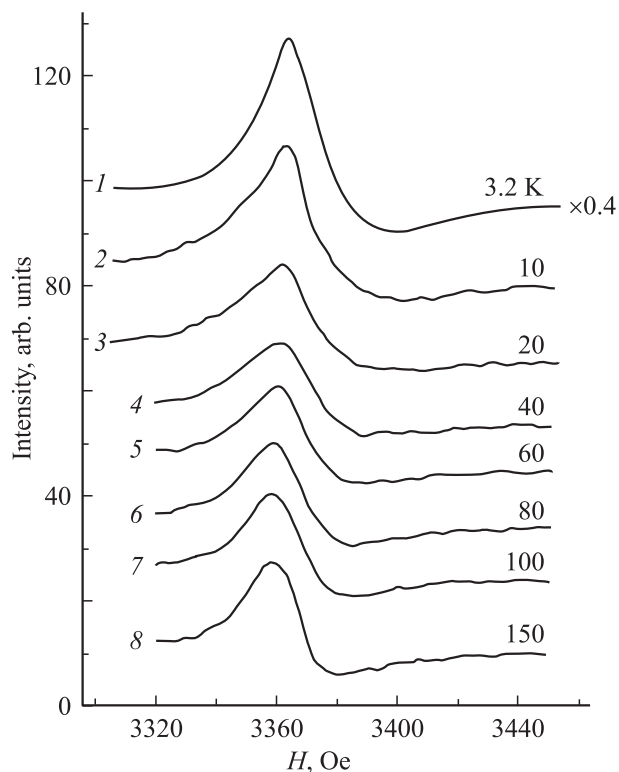


Рис. 3. Сигналы ЭСР образца НПУ типа А<sub>1</sub> при различных значениях температуры.

повторный цикл измерений. Образцы все время находились в атмосфере газообразного гелия.

Вид спектров ЭСР образца типа А для различных температур в интервале 3–150 К представлен на рис. 3. Видно, что при всех температурах сигналы имеют характерную для свободных носителей тока асимметричную форму [20,21]. Это естественно, поскольку образцы имеют удельное сопротивление  $\rho \approx (2-4) \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , т.е. глубину скин-слоя  $\delta \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$ , что значительно меньше размеров образца. Сопротивление образцов уменьшалось не более чем в 1.5 раза при увеличении температуры от гелиевой до комнатной.

Заметим также, что сигналы на рис. 3 представляют собой суперпозицию как минимум двух линий с различными резонансными полями и ширинами. Поскольку температурная зависимость глубины скин-слоя пропорциональна  $\rho^{1/2}$ , нетрудно учесть ее изменение при анализе формы спектра.

Записанные спектры были разделены на отдельные компоненты с „истинной“ формой спинового резонанса (СР). Такое разделение выполнялось путем подгонки к экспериментальному спектру теоретической функции формы сигнала  $F(x) = \sum_j a_j f(x_j)$ , где  $x_j = g(H - H_{\text{res},j})T_{2j}$ ,  $f(x_j)$  — теоретическая форма сигнала СР, которая дана, например, в [19],  $a_j$  — весовой фактор  $j$ -го сигнала. Процедура подгонки выполнялась с помощью FORTRAN-программы для расчета резонансного сигнала и программы ReakFit для

**Таблица 1.** Параметры ЭСР сигналов в образцах  $A_1$ ,  $A_2$  и  $B$ 

Образец	$g_1$	$\Delta H_1, G$	$g_2$	$\Delta H_2, G$
$A_1$	2.0085–2.0128	12–22	2.0180–2.0240	12–25
$A_2$	2.0085–2.0078	30–20	2.0268–2.0078	38–150
$B$	2.0018–2.0032	4–9	2.0024–2.0048	16–26

подбора параметров сигналов, составляющих спектр. В результате подгонки найдены амплитуды, резонансные поля, ширины компонент спектра и величины  $T_{2j}^{-1}$  для  $j$ -й спиновой подсистемы. Следует отметить, что всегда  $T_2 = h(g\beta\Delta H)^{-1}$ , далее будем опускать все константы в этом соотношении и записывать как  $T_2^{-1} = \Delta H$ .

Для оценки концентрации выполнялось интегрирование кривых поглощения, соответствующих найденным компонентам спектра, и сравнение с поглощением эталонного образца „Varian“, приведенного к тем же условиям эксперимента (мощности СВЧ поля, коэффициенту усиления и т.д.).

**3.2. Общая характеристика сигналов.** Все образцы показывают сигналы ЭСР, состоящие из двух резонансных сигналов, у которых сильно изменяются как величины  $g$ -факторов, так и ширины линий. Исходный образец  $A$  обозначим как  $A_1$ , а тот же образец, нагретый до 300 и затем охлажденный до 25 К, обозначим как  $A_2$ . Сигналы ЭСР в  $A_1$  и  $A_2$  отличаются величиной  $g$ -фактора и его температурным ходом (табл. 1). Данный факт может быть связан с тем, что на чрезвычайно развитой поверхности нанопористого углерода всегда адсорбирован кислород (парамагнитный центр) и изменения, произошедшие в образце  $A_2$ , вероятно, связаны с диффузией атомов кислорода и вызванной ею перестройкой межатомных связей. Сильное влияние кислорода на параметры сигналов ЭПР и их температурные зависимости для системы пористого углерода с „нанохорнами“ изучалось в работе [16].

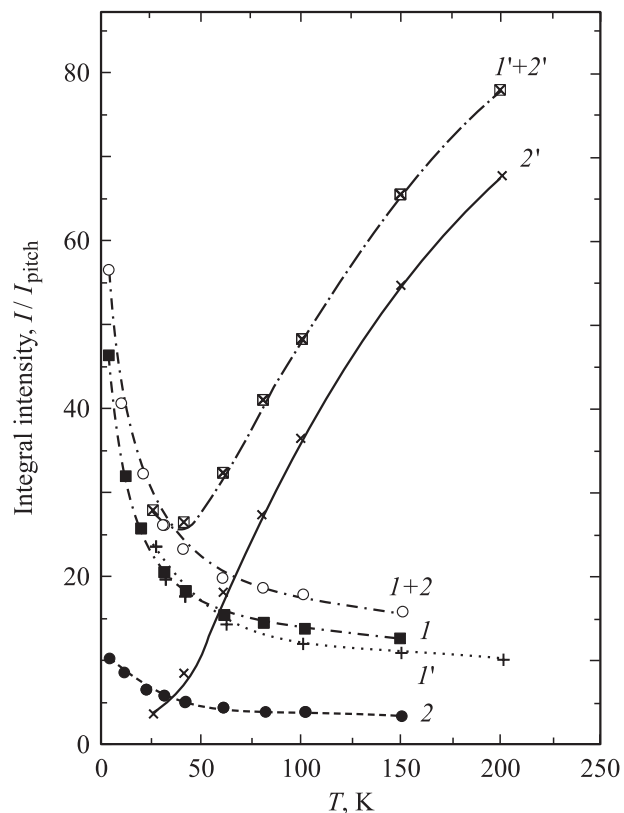
**3.3. Интегральные интенсивности.** Экспериментальные сигналы ЭСР описывались с помощью подгонки теоретически рассчитанных сигналов ЭСР носителей заряда с различными величинами отношения глубины скин-слоя к длине диффузии через скин-слой  $R_1 = d/d_D$  (получены теоретические сигналы для  $R_1$  от 0.1 до 50). Первая оценка  $R_1$  делалась из отношения амплитуд производной сигнала поглощения в точках максимума и минимума (параметр асимметрии формы линии), затем эта оценка варьировалась, поскольку сигнал является комбинацией двух линий. После разделения сигнала на компоненты и их теоретического описания находились интегральные интенсивности, которые представлены на рис. 4 (для  $A_1$  и  $A_2$ ) и 5 (для  $B$ ). Интегральные интенсивности суммарных сигналов за редким исключением представляют собой смесь двух вкладов – от подсистемы с парамагнитной восприимчивостью Кюри–Вейсса  $\chi''_{C-W}$  и от подсистемы с восприимчивостью Паули  $\chi''_p$ , не зависящей от температуры.

В образце  $A_2$  и в значительно меньшей степени в образце  $B$  присутствует также вклад от носителей тока, появляющихся в процессе ионизации мелких центров. Итак, общий вид интегральной интенсивности  $I(T)$  можно записать в виде ( $I(T)$  выражена в относительных единицах интегральной интенсивности реперного образца (pitch) с концентрацией парамагнитных центров  $2.58 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , измеренной в тех же экспериментальных условиях)

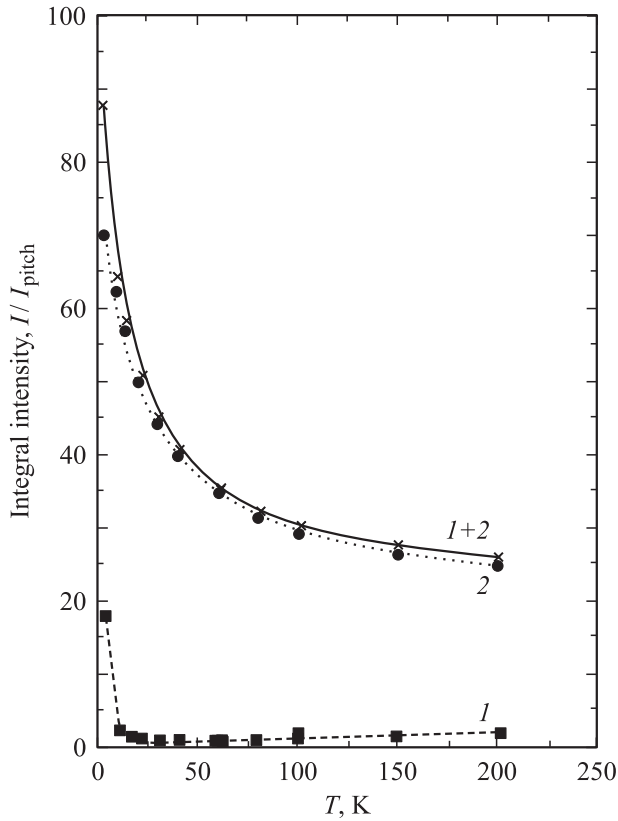
$$I(T) = I_P + C/(T + \theta_p) + I_{\text{ion}} \exp(-E_i/kT), \quad (1)$$

где  $I_P$  — вклад от подсистемы вырожденных носителей тока;  $C$  — константа Кюри в относительных единицах;  $\theta_p$  — парамагнитная температура в законе Кюри–Вейсса, характеризующая знак и величину обменного взаимодействия между локализованными спинами;  $E_i$  — энергия ионизации. Табл. 2 дает величины констант, входящих в (1), для интегральных интенсивностей суммарного сигнала и его компонентов.

С использованием полученных интегральных интенсивностей найдены концентрации (табл. 3): локализованных центров, ответственных за восприимчивость Кюри–Вейсса  $N_{\text{loc}}$ , вырожденных носителей тока, вносящих вклад в восприимчивость Паули  $n_c$ , а также мелких



**Рис. 4.** Температурные зависимости интегральных интенсивностей суммарного сигнала ЭСР и составляющих его компонент, для образцов  $A_1$  и  $A_2$ :  $I, 2$  — данные для  $I$  и  $2$  линии в первоначальном ( $A_1$ ) измерении;  $I', 2'$  — данные для  $I$  и  $2$  линии в повторном ( $A_2$ ) измерении;  $I+2$  — зависимость суммарного сигнала  $A_1$ ;  $I'+2'$  — зависимость суммарного сигнала  $A_2$ . Линии на рисунке — результат расчета.



**Рис. 5.** Температурные зависимости интегральных интенсивностей суммарного сигнала ЭСР и составляющих его компонент для образца *B*: 1 — для первой составляющей сигнала; 2 — для второй; 1 + 2 — суммарная зависимость. Линии на рисунке — результат расчета.

ловушек для носителей тока  $N_{ion}$ , вносящих вклад в ионизационную добавку к интегральной интенсивности.

Табл. 2 показывает, что локализованные центры в исходных образцах  $A_1$  и  $B$  взаимодействуют друг с другом антиферромагнитно ( $\theta_p > 0$ ), и только центры с резонансной линией 1 в образце  $B$  взаимодействуют ферромагнитно, хотя их концентрация мала, а взаимодействие невелико. Поскольку концентрация локализованных центров мала, обменное взаимодействие между ними является косвенным обменным взаимодействием через дырки.<sup>1</sup>

3.4. *g*-факторы. Рис. 6, *a* и 7, *a* показывают температурную зависимость *g*-факторов двух линий, составляющих сигнал ЭСР для образцов  $A_1$ ,  $A_2$  и  $B$ . Прежде

<sup>1</sup> Следует отметить, что, если в широко исследованных полупроводниках ЭСР обычно не наблюдается для дырочной компоненты свободных носителей вследствие малого времени спин-решеточной релаксации, для графита, у которого минимальный межзонный зазор расположен не в точке высокой симметрии в центре зоны Бриллюэна, вырождение зон отсутствует и времена спиновой релаксации электронов и дырок могут быть одного порядка. Поскольку знаки эффекта Холла и термоэдс показывают, что в данных материалах эффекты переноса связаны с дырочной компонентой, можно полагать, что наблюдаемые характеристики ЭСР также в основном связаны со свободными либо слабо связанными дырками.

чем обсуждать температурное поведение *g*-факторов, заметим, что из анализа интегральных интенсивностей разделенных линий ЭПР следует тесная связь подсистем локализованных и свободных спинов. При этом сигналы всегда имеют форму линии спинового резонанса свободных носителей. Эти факты свидетельствуют о сильном обменном взаимодействии носителей тока с локализованными состояниями и наличию „фонного горла“, при котором кросс-релаксация между подсистемами значительно быстрее спин-решеточной релаксации либо релаксации через спин-орбитальную связь. В условиях „фонного горла“ магнитные моменты обеих подсистем прецессируют вместе, так что амплитуда резонансного сигнала содержит вклады от восприимчивостей  $\chi''$  обеих подсистем (см., например, [22]). Если при этом локализованные спины и носители тока имеют различные *g*-факторы, резонансное поле и его температурная зависимость для результирующей резонансной линии описывается формулой, предложенной впервые в [23]

$$H^{res} = (\chi''_P H_{c,res} + \chi''_{C-W} H_{1,res}) / (\chi''_P + \chi''_{C-W}). \quad (2)$$

Из формулы (2) нетрудно написать выражение для *g*-факторов

$$g = (1 + \chi''_{C-W} / \chi''_P) [g_c^{-1} + g_{loc}^{-1} (\chi''_{C-W} / \chi''_P)]^{-1}. \quad (3)$$

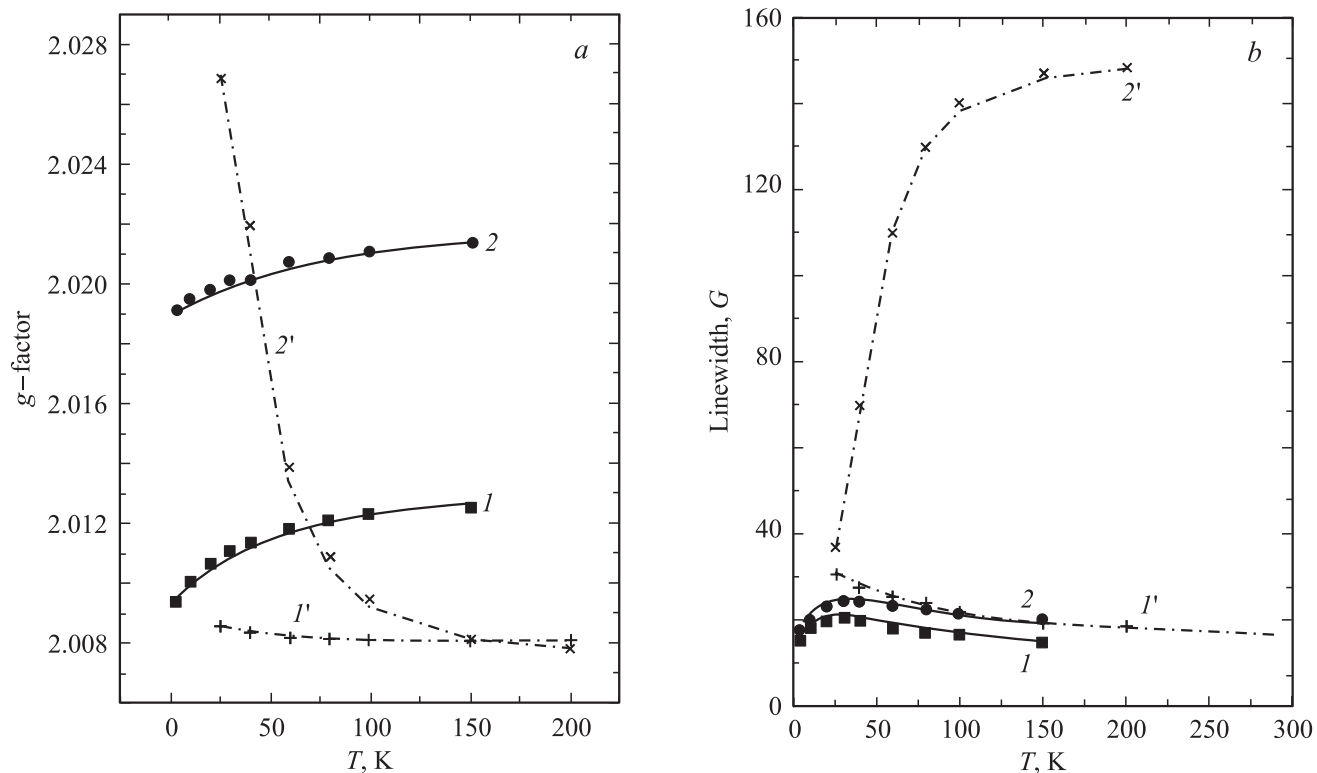
Заметим, что температурная зависимость *g*-фактора в формуле (3) определяется не только температурным фактором в законе Кюри–Вейсса, но и изменением концентрации свободных носителей за счет ионизации, которая имеет место в образцах  $B$  и  $A_2$ . Условия фонного горла играют роль в определении  $g(T)$  для

**Таблица 2.** Относительные величины вкладов в интегральные интенсивности сигналов ЭСР от паулиевской, кюри-вейссовской и ионизационной подсистем

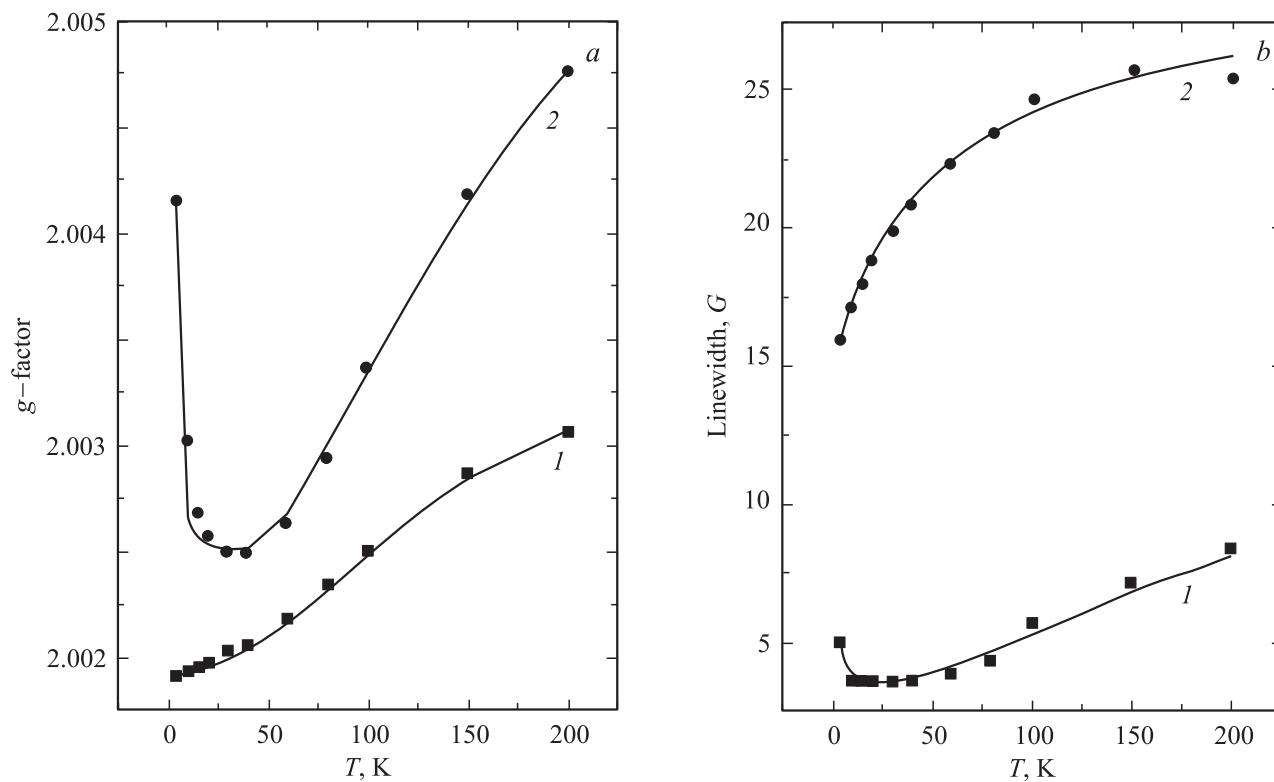
Образец	Сигнал ЭПР	$I_p$ , arb. units	$C$ , К	$\theta_p$ , К	$I_{ion}$ , arb. units	$E_i$ , К
$A_1$	1	10.15	383.7	7.5	—	—
	2	1.98	210	23.82	—	—
	суммарный	12.1	632	11	—	—
$A_2$	1	8.42	383.7	0	—	—
	2	0.31	61.9	0	127	127.7
	суммарный	8.7	445.6	0	127	127.7
$B$	1	0.03	14.38	-2.39	4.7	197
	2	18.8	1282	22	—	—
	суммарный	18.8	967.3	11.43	4.7	197

**Таблица 3.** Концентрация спинов в образцах

Образец	$A_1$	$A_2$	$B$
$N_{loc}$ , $cm^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{15}$	$3.8 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{15}$
$n_c$ , $cm^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{19}$	$10^{19}$	$2.1 \cdot 10^{19}$
$N_{ion}$ , $cm^{-3}$	0	$0.95 \cdot 10^{20}$	$0.27 \cdot 10^{19}$



**Рис. 6.** Температурные зависимости  $g$ -фактора и ширины линий ЭСР для образцов  $A_1$  и  $A_2$ . (a) 1, 2 — данные для линий — составляющих сигнала в первоначальном ( $A_1$ ) измерении; 1', 2' — во втором ( $A_2$ ) измерении; (b) 1, 2 — данные для линий 1, 2 ( $A_1$ ); 1', 2' — для линий 1, 2 ( $A_2$ ). Линии на рисунке — результат расчета.



**Рис. 7.** Температурные зависимости  $g$ -фактора и ширины линий ЭСР для образца  $B$ ; обозначения кривых те же, что и на рис. 6.



**Таблица 4.** Величины  $g$ -факторов для парамагнитных подсистем, вносящих резонансное поглощение

Образец	$A_1$		$A_2$		$B$	
	1	2	1	2	1	2
$g_c$	2.0141	2.0232	2.0080	2.0070	2.0037	2.0114
$g_{loc}$	2.0088	2.0171	—	2.0280	2.0018	2.0024

обеих резонансных линий 1 и 2 в образцах  $A_1$  и  $B$ , а также для линии 2 в случае образца  $A_2$ . Для линии 1 в образце  $A_2$  „фононное горло“ отсутствует и  $g$ -фактор определяется только  $g$ -фактором свободных носителей тока с учетом малой поправки на обменное взаимодействие с локальными спинами [22]

$$g_{1A_2} = g_c / (1 + \alpha \chi''_{C-W}), \quad \alpha = -4.2 \cdot 10^{-4}, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — безразмерная константа обменного взаимодействия, причем для  $\alpha < 0$  взаимодействие носит ферромагнитный характер. Из подгонки формул (3), (4) к экспериментальным кривым рис. 6, а и 7, а найдены  $g_{loc}$  и  $g_c$  для локальных центров и для носителей тока. Эти величины представлены в табл. 4.

Отношение  $\chi''_{C-W}/\chi''_P$  в формуле (3) равно

$$\chi''_{C-W}/\chi''_P = (C/T) [I_P + I_i \exp(-E_i/T)]^{-1} \quad (5)$$

и, казалось бы, для каждой линии ЭСР-сигнала константы в (5) должны совпадать с соответствующими константами в табл. 2. Однако, как показала подгонка теоретических зависимостей к экспериментальным в  $A_1$  и  $A_2$ , для линий 1 действительны константы линий 1, а для линий 2 необходимо подставлять параметры суммарных интенсивностей. В образце  $B$  роль локализованной системы играет в обоих случаях система с  $C = 1282$  и  $\theta_p = 22$  К из табл. 2, а роль обменно-взаимодействующих носителей тока играют носители, термоактивированные из хвостов плотности состояний (с энергией активации  $E_i = 197$  К).

3.5. Ширина сигнала. В условиях „фононного горла“ ширина сигнала ЭСР определяется формулой, аналогичной (2) [22],

$$\Delta H_{eff} = (\chi''_P \Delta H_c + \chi''_{C-W} \Delta H_{loc}) / (\chi''_P + \chi''_{C-W}), \quad (6)$$

здесь  $\Delta H_c$  — ширина линии ЭПР носителей тока,  $\Delta H_{loc}$  — ширина линии ЭПР локальных центров;  $\chi''_P$ ,  $\chi''_{C-W}$  — значения соответствующих восприимчивостей с учетом обменного взаимодействия между двумя подсистемами

$$\chi''_P = \chi''_P (1 + \alpha \chi''_{C-W}), \quad \chi''_{C-W} = \chi''_{C-W} (1 + \alpha \chi''_P). \quad (7)$$

При малой концентрации локальных центров  $T_{2c}^{-1} = \Delta H_c \gg \Delta H_{loc}$ . В этом случае ширина сигнала определяется главным образом обратным временем

жизни спина носителя тока, т.е. в неупорядоченной среде — скоростью рассеяния носителя на дефектах, и с учетом (7) ширину сигнала можно описать выражением

$$\Delta H_{eff} = \Delta H_c / (1 + \alpha \chi''_{C-W}) + \Delta H'_c(T). \quad (8)$$

Второе слагаемое здесь связано с изменением свойств подсистем, например, с появлением носителей в образце  $A_2$  при более высоких температурах. С учетом этого ширины линий для образцов  $A_2$  (линия 2) и  $B$  на рис. 6, б и 7, б описаны следующими теоретическими выражениями.

Образец  $A_2$ ,

$$\text{линия 2: } \Delta H_{A22} = (152 + 32C_{A22}T^{-1}\delta\chi''_i) / (1 + CT^{-1}\delta\chi''_i^{-1}),$$

где  $C_{A22}$  и  $\delta\chi''_i = I_{ion} \exp(-E_i/T)$  взяты из табл. 2 для линии 2 образца  $A_2$ .

Образец  $B$ ,

$$\text{линия 1: } \Delta H_{B1} = 1.6 / (1 + \alpha_{B1}C_{B1}/(T - 2.3)) + 2 + 12 \exp(-197/T), \quad \alpha_{B1} = -0.75,$$

$$\text{линия 2: } \Delta H_{B2} = 5 + 24 / (1 + \alpha_{B2}C_{B2}/(T + 22)), \quad \alpha_{B2} = 0.58.$$

Можно видеть, что линия 2 в образце  $A_2$  уширяется согласно формуле (6) в условиях „фононного горла“. Напротив, в образце  $B$  локальные центры в ширину линии вклада не вносят, но обменное взаимодействие между носителями и локальными центрами определяет температурную зависимость и уменьшает ширину линии, если взаимодействие ферромагнитное (линия 1), или увеличивает ее, если взаимодействие антиферромагнитное (линия 2). В области  $T > 80$  К линия 1 дополнительно уширяется экспоненциально флуктуациями концентрации носителей тока при активации последних из хвостов плотности состояний.

Иная картина наблюдается для температурной зависимости ширины линий 1 и 2 в образце  $A_1$  и линии 1 в  $A_2$  (последняя осталась практически неизменной после процедуры нагрева—охлаждения). Ширина здесь определяется главным образом рассеянием носителей тока. С ростом температуры скорость рассеяния при низких температурах слегка растет, поскольку растет тепловая скорость носителей тока, но затем происходит сужение линии, возможно, за счет движения дырки с переменной длиной прыжка между соседними областями, разделенными потенциальным барьером. Для этих трех линий эксперимент описывается следующей функцией:

$$\Delta H = (\Delta H_c^{(0)} + s\sqrt{T}) \times \left[ 1 + (w/\Delta H_c^{(0)})^2 \exp(-2(T_0/T)^{1/4}) \right]^{-1}. \quad (9)$$

Здесь  $w$  — вероятность прыжка между ближайшими акцепторными состояниями,  $T_0$  — энергия активации

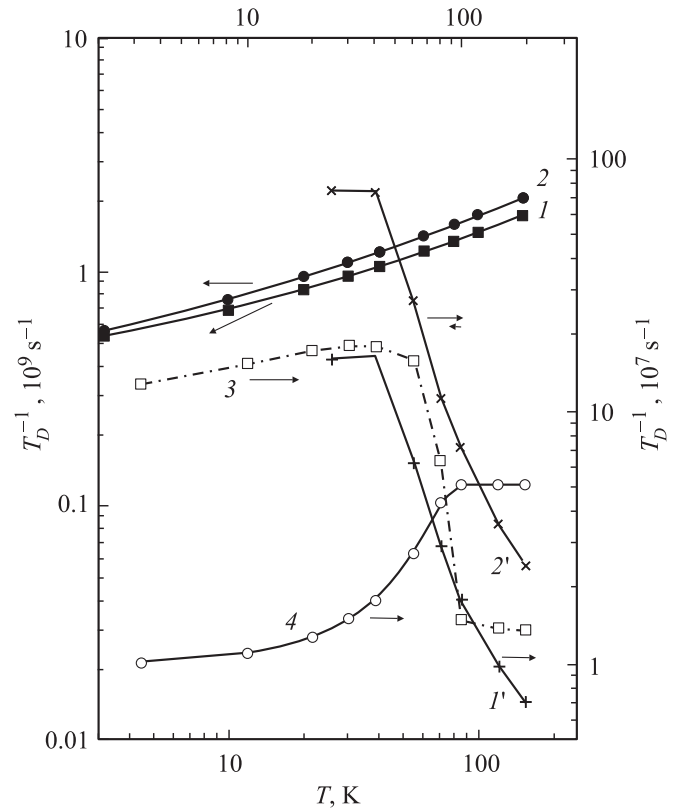
прыжка,  $s$  — коэффициент при тепловом ускорении рассеяния носителей,  $\Delta H_c^{(0)}$  — исходная скорость спиновой релаксации носителей тока. Численные результаты подгонки даны в табл. 5.

3.6. Асимметрия линий. Еще одним параметром, несущим полезную информацию о проводящих образцах, является мера асимметрии резонансной линии. Как известно [20], асимметрия линии ЭСР при ее „дайсоновской“ форме определяется отношением времени диффузии  $T_D$  свободного электрона через скин-слой к времени спин-решеточной релаксации  $T_2$ . Это искажение выражается через отношение амплитуды слабополевого положительного крыла производной линии поглощения  $a$  к амплитуде сильнополевого отрицательного крыла  $b$ . Тогда  $T_D/T_2 \gg 1$ ,  $a/b = 2.7$ . Это справедливо для металлов, когда уровень Ферми находится высоко в зоне проводимости. Однако, как обнаружено при исследовании слабо вырожденного Ge [24], свободные спины, находящиеся вблизи дна зоны проводимости, взаимодействуют с флуктуациями потенциала дна зоны проводимости, что создает дополнительное переменное электрическое поле. Характерная частота его обратна времени, которое требуется носителю, чтобы пройти расстояние порядка корреляционной длины флуктуаций потенциала. В связи с этим в соотношении между  $T_D$  и  $T_2$  вместо времени прохождения носителя через скин-слой входит время прохождения носителем указанной корреляционной длины. С ростом температуры она может увеличиваться, если флуктуации потенциала достаточно малы. Тогда при высокой температуре носитель перестает их замечать. Но в нанопористой системе может получиться и так, что флуктуации потенциала будут гораздо больше  $kT$ . Например, это могут быть границы пор. В таком случае частота внутреннего поля, воздействующего на движущийся носитель, будет расти с ростом температуры за счет увеличения тепловой скорости носителя.

Поскольку из подгонки сигналов определяются как величина  $R_1 = T_D/T_2$ , так и величины  $T_2^{-1}$ , нетрудно получить температурную зависимость  $T_D$ . Рис. 8 показывает температурное изменение скорости диффузии носителя тока. Видно, что в исходном образце  $A_1$  скорость диффузии при высоких температурах на 2 порядка выше, чем в  $A_2$  и образце  $B$ , и она очень плавно возрастает с температурой. Это вполне возможно, если флуктуации потенциала гораздо больше  $kT$ , поскольку понятно, что с ростом температуры скорость носителя увеличивается.

**Таблица 5.** Параметры, определяющие  $\Delta H(T)$  для линий 1, 2 в образце  $A_1$  и линии 1 в образце  $A_2$

Образец	Линия	$\Delta H_c^{(0)}$ , G	$s$ , G · K <sup>-1/2</sup>	$w$ , 10 <sup>9</sup> s <sup>-1</sup>	$T_0$ , K
$A_1$	1	9.14	3.28	2.10	3309
$A_1$	2	8.46	4.11	1.83	3309
$A_2$	1	33	0	2.63	1430



**Рис. 8.** Температурные зависимости скорости диффузии носителей тока для образцов: 1, 2 — данные для линий 1 и 2 ( $A_1$ ); 1', 2' — для линий 1 и 2 ( $A_2$ ) и 3, 4 — для линий 1 и 2 сигнала в образце ( $B$ ).

В образце  $B$  для системы, описываемой линией 1 и в образце  $A_2$  наблюдается резкое уменьшение  $T_D^{-1}$  в области  $T > 80$  K, связанное с появлением „дополнительных“ носителей (табл. 2). Уменьшение скорости диффузии в образце  $B$  (для линии 1), видимо, связано с большой неоднородностью структуры образца, а в образце  $A_2$  — с ролью атомов кислорода, освобожденных в процессе термоциклирования.

При более высоких температурах в образце  $B$  и отчасти в  $A_2$  уменьшение  $T_D^{-1}$  существенно замедляется. Это можно объяснить, если считать, что амплитуды флуктуаций потенциала имеют некоторое распределение, и с ростом температуры носители постепенно перестают с некоторыми из них взаимодействовать. Носители при этом взаимодействуют с все более крупными флуктуациями. Тогда эффективные размеры пространственной неоднородности увеличиваются с ростом температуры, и носителю необходимо большее время для прохождения такой флуктуации.

## 4. Обсуждение

В образце  $A$  в процессе первого измерения ( $A_1$ ) обе компоненты сигнала представляют собой сигналы спинового резонанса свободных носителей тока, которые



сильно связаны обменным взаимодействием с локальными центрами. Вклад паулиевской восприимчивости уже при 40 К сравним с вкладом восприимчивости Кюри–Вейсса. Это свидетельствует о более высокой концентрации свободных носителей по сравнению с концентрацией локализованных центров. Ширины обоих сигналов имеют одинаковую температурную зависимость и близкие величины. В области температур  $T < 40$  К эти ширины растут с температурой, т.е. времена релаксации носителей тока уменьшаются за счет увеличения тепловой скорости, которая растет с температурой как  $T^{0.5}$ . При  $T > 40$  К линии сужаются из-за уменьшения сечения взаимодействия свободных спинов с центрами релаксации.

Из анализа температурной зависимости интегральной интенсивности следует, что локальные центры, вносящие вклад в линии 1 и 2, относятся к различным областям образца. Для центров одного типа парамагнитная температура равна 7.5 К, а для центров другого 23.8 К. Это означает, что косвенное обменное взаимодействие между центрами первого типа значительно слабее, чем между центрами второго типа. По-видимому, последние находятся в более пористой среде, т.е. отделены друг от друга более широкими потенциальными барьерами.

Второе измерение для образца *A* показало значительные изменения в структуре образца, но не во всем образце, поскольку  $g$ -фактор, ширина линии и интегральная интенсивность линии 1 ведут себя так же, как для линий 1 и 2 в образце *A*<sub>1</sub>. Вторая же линия обнаруживает колоссальное изменение всех параметров с ростом температуры. Анализ показал, что это связано с увеличением плотности состояний в хвостах вблизи уровня Ферми и температурной ионизацией с характерной энергией 11 meV. При этом концентрация носителей тока возрастает на порядок при  $T = 300$  К. Второе примечательное изменение связано с тем, что парамагнитная температура  $\theta_p = 0$ , т.е. исчезает косвенный обмен между локализованными парамагнитными центрами. Как уже отмечено выше, можно предположить, что в этих процессах играет роль диффузия атомов кислорода, обусловленная изменением парциального давления кислорода при изменении температуры. Анализ характеристик сигналов ЭСР в образце *B* свидетельствуют о большой неоднородности образца. В температурную зависимость интегральной интенсивности линии 1 вносят вклады взаимодействующие между собой свободные и локализованные спины с очень большой долей локализованных состояний и их сильным антиферромагнитным взаимодействием (линия 2). В то же время есть локальные центры (линия 1), взаимодействующие ферромагнитно с  $\theta_p = 2.39$  К. Доля таких центров мала — на 2 порядка меньше, чем концентрация центров типа 2. Такое поведение парамагнитной восприимчивости, как и поведение времени спин-решеточной релаксации, указывает на гетерогенность спиновой системы.

В образце *A* сигнала непосредственно от свободных вырожденных носителей не наблюдается вследствие сильного обменного смешивания свободных и связанных носителей. Наблюдаемые линии ЭСР возникают от таких смешанных систем. Это показывает, что различие в концентрациях носителей заряда в различных частях гетерогенной системы значительно меньше, чем в образце *B*.

Сравнивая температурные зависимости  $\chi''(T)$  этих двух образцов, можно сделать вывод, что при использовании технологии *A* образцы получаются более объемно-однородными в отношении концентрации свободных носителей заряда, чем при использовании технологии *B*.

Как следует из данных высокоразрешающей электронной микроскопии [25], в образцах НПУ значительная часть углеродного каркаса построена из малых графеновых листков. Кроме того, имеются и более крупные образования, большинство которых представляет собой углеродные „онионы“ („луковичные“ формы углерода) или „квазионионы“. В образцах типа *B* с включениями пироуглерода их оказалось заметно больше. Возможно, довольно рыхлый и не очень упорядоченный пироуглерод в образцах типа *B* трансформируется в процессе высокотемпературного хлорирования, в результате чего частично образуются онионные, а частично произвольно изогнутые квазиграфитовые структуры. Размер этих структур 30–50 nm, что гораздо больше размеров графеновых листков (1–2 nm). Исходя из этого, обнаруженные из анализа данных ЭСР две системы спинов можно с большой вероятностью связывать именно с упомянутыми двумя типами элементов структурной сетки в образцах НПУ. Поскольку структура онионов и квазиграфитовых включений более совершенна, можно думать, что концентрация свободных носителей заряда в них меньше, чем в сетке неупорядоченных графеновых листков. Это подтверждается данными работы [26], где изучался транспорт носителей заряда в системе практически чистых онионов. Проводимость образцов, изученных в [26], даже при высоких температурах была заметно меньшей, чем в образцах НПУ. С понижением температуры она уменьшалась экспоненциально. Учитывая, что подвижность носителей по оболочкам в пределах одного ониона или квазиграфитового кластера должна быть гораздо больше, чем  $1-3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  (эта величина получается из данных проводимости и константы Холла в образцах НПУ), можно полагать, что концентрация подвижных носителей заряда в онионах на порядки меньше, чем та, которая оценивается по эффекту Холла в этих образцах.

В таком случае наблюдаемые сигналы ЭСР с меньшим  $g$ -фактором, возможно, следует связывать с онионной частью НПУ, а сигналы с  $g > 2.01$  — с сеткой неупорядоченных графеновых листков.

Таким образом, анализ экспериментальных зависимостей параметров линий ЭСР образцов НПУ, изготовленных по технологиям *A* и *B*, позволяет сделать ряд

выводов о магнитных свойствах свободных носителей заряда и микроструктуре самих образцов.

1. Структура НПУ является гетерофазной. Экспериментально наблюдаются по крайней мере две фазы, различающиеся поведением спинов свободных дырок, а также концентрациями локализованных центров (по-видимому, оборванных связей).

2. Фазы отличаются температурными зависимостями парамагнитной восприимчивости и времени спин-решеточной релаксации, а также величиной обменного взаимодействия между локализованными парамагнитными центрами. При этом свойства фаз зависят от технологии приготовления НПУ.

2.1. При низких температурах в образце типа *B* на фоне большого вклада локализованных парамагнитных центров проявляется фаза с меньшей концентрацией как свободных спинов с  $\chi''$ , изменяющейся с температурой согласно закону Паули, так и локальных центров, взаимодействующих между собой ферромагнитно. Скорость спин-решеточной релаксации в этой фазе слабо зависит от температуры. Сделан предположительный вывод о связи указанной фазы с обнаруженными в [25] онионными и изогнутыми квазиграфитовыми фрагментами в структуре образцов типа *B*. В образце типа *A* обнаруженные две фазы отличаются друг от друга существенно слабее. Это позволяет заключить, что два типа структурных элементов углеродного каркаса в данном случае мало различаются между собой как в отношении размеров, так и типа упорядочения.

2.2. При достаточно высоких температурах как для образца типа *B*, так и для образца типа *A* температурное поведение  $\chi''$  подчиняется закону Паули, так как восприимчивость локализованных центров уменьшается с температурой достаточно быстро согласно закону Кюри–Вейсса. Спин-решеточная релаксация для образцов *A* и *B* определяется обменным взаимодействием с центрами релаксации.

Фаза, являющаяся источником высокотемпературного вклада в сигналы ЭСР, может быть связана с квазиморфной сеткой произвольно расположенных в пространстве между порами графеновых листов. В образцах *B* и *A*<sub>2</sub>, который получается из *A*<sub>1</sub> путем нагрева и охлаждения, при  $T > 80$  К появляются дополнительные носители, термоактивированные из хвостов плотности состояний, с энергиями ионизации 11 meV в образце *A*<sub>2</sub> и 16.9 meV в образце *B*.

2.3. Обнаружено существенно различное поведение *g*-фактора с температурой в образцах с различной технологией приготовления. Главная причина различия состоит в величине обменного взаимодействия между свободными и связанными носителями заряда. В образце *A* это взаимодействие значительно сильнее, из чего можно сделать вывод о преобладании двумерных фрагментов в углеродном каркасе данных образцов НПУ.

3. В целом из данных ЭСР можно заключить, что при использовании технологии *A* в структуре каркаса НПУ больше однородных в отношении концентрации носителей заряда элементов, чем в образцах типа *B*.

## Список литературы

- [1] Патент США N 3066099 (1962); Патент ФРГ N 1185163 (1966).
- [2] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, В.В. Тетенов, Г.В. Матюхин. ЖПХ **54**, 7, 1464 (1981); Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. ЖПХ **55**, 1, 46 (1981); Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. ЖПХ **55**, 1, 272 (1981).
- [3] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов и др. Углеродные адсорбенты из неорганических соединений углерода. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М. (1983). С. 20.
- [4] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ. **63**, 6, 1178 (1991).
- [5] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ. **66**, 8, 1375 (1994).
- [6] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. ЖПХ. **66**, 7, 1080 (1994).
- [7] С.К. Гордеев, А.В. Варганова, С.Г. Жуков, И.Н. Грань, В.В. Соколов, Т.И. Мазаева, Р.Г. Аварбэ. Патент № 2026735, Мкл6 В 01 J 20/20. Бюл. № 2 (1995); Р.Г. Аварбэ, С.К. Гордеев, А.В. Варганова и др. Патент Российской Федерации № 2084036, Мкл6 H0169/00. Бюл. № 19 (1997).
- [8] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 891 (1999).
- [9] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 1484 (1999).
- [10] Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **42**, 1141 (2000).
- [11] А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. ФТТ **43**, 132 (2001).
- [12] J.G. Castle. Phys. Rev. **92**, 1063 (1953).
- [13] G.R. Henning, B. Smaller, E.L. Yasaitis. Phys. Rev. **95**, 1088 (1954).
- [14] G. Wagoner. Phys. Rev. **118**, 647 (1960).
- [15] A.S. Kosotonov, D.V. Shilo. Carbon **36**, 1649 (1998).
- [16] S. Garaj, L. Thien-Nga, R. Gaal et al. Phys. Rev. B **62**, 17 115 (2000).
- [17] В.В. Попов, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **44**, 758 (2002).
- [18] M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B **15**, 3181 (1977).
- [19] Т.А. Полянская, Ю.В. Шмарцев. ФТП **23**, 3 (1989).
- [20] F.G. Dyson. Phys. Rev. **98**, 349 (1955).
- [21] C.P. Poole. Electron Spin Resonance. John Wiley & Sons, N.Y.–London–Sydney (1967).
- [22] J.H. Pifer, R.T. Longo. Phys. Rev. B **4**, 3797 (1971).
- [23] S. Schultz, M.R. Shanaberger, P.M. Platzman. Phys. Rev. Lett. **19**, 749 (1967).
- [24] А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек. ФТП **34**, 46 (2000).
- [25] E.A. Smorgonskaya, A.M. Danishevskii, R.N. Kyutt, G.N. Moshina, C. Jardin, R. Meaudre, O. Marty, S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya. J. Non-Crystalline Sol. **299-302**, pt. 2, 810 (2002).
- [26] V.L. Kuznetsov, Yu.V. Butenko, A.L. Chuvilin, A.I. Romanenko, A.V. Okotrub. Chemical Phys. Lett. **336**, 397 (2001).