

05

## Влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линий ЭПР в полупроводящих веществах

© А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,  
Саранск, Россия

E-mail: zyuzin.am@rambler.ru

Поступила в Редакцию 24 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 4 октября 2019 г.

Принята к публикации 8 октября 2019 г.

Исследовано влияние скин-эффекта и активных потерь в образцах полупроводящего композита с широким диапазоном значений проводимости на интенсивность линии поглощения ЭПР. Предложен подход, позволяющий получить удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных результатов. Показано, что в зависимости от проводимости исследуемого вещества, интенсивность линии поглощения, соответствующая единице объема, может в разы уменьшаться с увеличением объема исследуемого образца.

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, скин-эффект, полупроводящие вещества.

DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48875.590

### 1. Введение

Важное место в ряду веществ, исследуемых методом ЭПР, занимают материалы, обладающие заметной электрической проводимостью. К числу последних относятся, в частности, углеродосодержащие полимерные композиты [1,2], которые находят все более широкое практическое применение в различных областях, например при изготовлении экранных оболочек высоковольтных кабелей, саморегулирующихся нагревательных кабелей, электромагнитных экранирующих и поглощающих покрытий и ряде других. В качестве наполнителей, используемых для обеспечения электропроводящих свойств таких композитов чаще всего используется технический углерод и углеродные нанотрубки [3–5]. Присутствие последних в составе полимерного композита обуславливает не только электропроводность, но и достаточно интенсивный сигнал ЭПР, что свидетельствует о наличии неспаренных электронов в структуре частиц технического углерода и углеродных нанотрубок [6–9]. Это может быть использовано для исследования электронного состояния, механизмов проводимости и, например, определения концентраций технического углерода или углеродных нанотрубок в составе композита. Для определения концентрации  $N$  парамагнитных центров используется методика, основанная на сопоставлении площади под кривой поглощения (интегральной интенсивности) исследуемого и эталонного образцов. В качестве последнего обычно выбирают диэлектрическое парамагнитное вещество. Если линии поглощения ЭПР аппроксимируются одной формой, например лоренцевой или гауссовой, и спектры регистрируются при одинаковых условиях, то концентрацию парамагнитных центров можно определить с

помощью соотношения [10]:

$$N = N_0 \frac{V_0 I' \Delta H_{pp}^2}{V_0 I'_0 \Delta H_{pp0}^2},$$

где  $N_0$  — концентрация парамагнитных центров для эталонного образца,  $V$  — объем образца,  $I'$  — амплитуда производной линии поглощения,  $\Delta H_{pp}$  — ширина линии (расстояние по шкале полей между пиками этой производной).

По интенсивности и ширине линий ферромагнитного резонанса можно определять и намагниченность насыщения ферромагнетика, в том числе и анизотропного [11,12].

На интенсивность линии поглощения в полупроводящих веществах, кроме резонансного значения мнимой части высокочастотной восприимчивости и объема образца, большое влияние оказывают следующие факторы: скин-эффект, активные и диэлектрические потери, которые приводят к дополнительному вкладу в добротность системы резонатор-образец, а также потери, связанными с резонансным поглощением. Для обеспечения необходимой точности измерений, а также корректной интерпретации зависимостей концентрации парамагнитных центров в веществах, в которых имеет место достаточно сильная зависимость удельного сопротивления, например от температуры или иных параметров, весьма важным является учет влияния вышеперечисленных факторов на интенсивность линии поглощения. Влияние скин-эффекта в металлических образцах на спектры ЭПР изучено достаточно подробно [13,14], однако в полупроводящих веществах со специфическими механизмами проводимости, к которым относятся и углеродосодержащие композиты, влияние скин-эффекта на характеристики ЭПР остается малоизученным.

## 2. Влияние скин-эффекта на интенсивность линии ЭПР

Влияние скин-эффекта начинает существенно проявляться когда вещество обладает достаточно заметной электропроводностью (удельное сопротивление  $\rho \lesssim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ). В этом случае микроволновое поле  $h$  не будет однородным по всему объему образца, а будет уменьшаться внутрь от его поверхности. Это эквивалентно тому, что объем образца эффективно взаимодействующий с полем  $h$  уменьшается. Такое уменьшение можно рассматривать как уменьшение коэффициента заполнения образцом объема резонатора спектрометра  $\eta$ , значению которого пропорциональна амплитуда сигнала ЭПР [10,15].

$$I \propto \eta \chi_r'' Q_u, \quad (2)$$

где  $Q_u$  — добротность системы резонатор-образец.

Таким образом влияние скин-эффекта ведет к уменьшению интенсивности линии поглощения ЭПР  $I$ , амплитуды ее производной  $I'$  и интегральной интенсивности (площади под кривой поглощения), которые прямо связаны между собой. По этой причине величина интенсивности, соответствующая единице объема образца (удельная интенсивность)  $J = I/V$ , будет зависеть от объема этого образца и глубины скин-слоя  $\Delta$

$$\Delta = \sqrt{2\rho/\omega\mu\mu_0}, \quad (3)$$

где  $\rho$  — удельное объемное сопротивление,  $\omega$  — круговая частота,  $\mu$  — магнитная проницаемость,  $\mu_0$  — магнитная постоянная. С увеличением  $V \propto l^3$  ( $l$  — линейные размеры образца) влияние скин-эффекта на удельную интенсивность линии поглощения ЭПР будет сказываться во все большей степени.

Проявление скин-эффекта при воздействии стоячей электромагнитной волны на образец, находящийся в резонаторе радиоспектрометра и его влияние на величину сигнала ЭПР будет на наш взгляд обладать определенной спецификой по сравнению, например, с классическим случаем возрастания сопротивления проводника с переменным током, когда плотность тока уменьшается с расстоянием  $x$  от его поверхности как  $j = j_0 \exp(-x/\Delta)$ . Таким же образом изменяется и напряженность  $E$  электрического поля внутри образца, поскольку  $\mathbf{j} = \mathbf{E}/\rho$ .

Будем рассматривать стоячую электромагнитную волну в резонаторе как суперпозицию падающей и отраженной волн. Пусть поле  $h(x)$  волны, распространяющейся внутрь образца, из-за действия скин-эффекта затухает с расстоянием  $x$  от поверхности как  $h(x) = h_0 \exp(-x/\Delta)$ . Поле сигнала, отраженного от элемента объема  $dV$ , находящегося на глубине  $x$ , а следовательно и величина его изменения, обусловленного резонансным поглощением, в результате обратного прохождения к поверхности образца будет также затухать как  $\exp(-x/\Delta)$ . Таким образом, результирующее ослабление величины изменения поля  $h_0$ , обусловленное резонансным поглощением

системой парамагнитных центров в объеме образца  $dV$  на глубине  $x$  от его поверхности будет определяться множителем  $\exp(-2x/\Delta)$ . Это эквивалентно тому, что путь, на котором происходит затухание, удваивается.

Плотность мощности микроволнового поля, поглощаемой в образце при резонансе можно выразить как [10,15,16]:

$$w = \frac{\omega}{2} \chi_r'' \cdot h^2, \quad (4)$$

где  $\omega$  — круговая частота микроволнового поля.

В результате интенсивность сигнала ЭПР можно представить, как

$$I \propto \frac{\omega}{2} \chi_r'' \cdot h_0^2 \cdot \int_{surf}^0 \exp(-4x/\Delta) dV = \frac{\omega}{2} \chi_r'' \cdot h_0^2 \cdot V \cdot \beta(V), \quad (5)$$

где  $\beta(V) = \frac{1}{V} \int_{surf}^0 \exp(-4x/\Delta) dV$  — коэффициент учитывающий влияние скин-эффекта на удельную интенсивность линии поглощения ЭПР и зависящий от объема образца, точка  $O$  соответствует геометрическому центру образца.

Нами был проведен расчет коэффициента  $\beta(V)$  для часто используемых форм образцов — шарообразной и кубической. Подобный расчет легко может быть сделан и для образцов (в том числе и жидких) имеющих, например, форму параллелепипеда (пластинка или жидкость в кювете), цилиндра (капилляр) или других.

Для образцов шарообразной формы расчет коэффициента  $\beta(V)$ , производили с помощью выражения

$$\beta(V) = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R 4\pi r^2 \exp\left[\frac{-4(R-r)}{\Delta}\right] dr, \quad (6)$$

где  $R$  — радиус шара.

Для образцов кубической формы

$$\beta(V) = \frac{24}{a^3} \int_0^{a/2} x^2 \exp\left[\frac{-4(\frac{a}{2}-x)}{\Delta}\right] dx, \quad (7)$$

где  $a$  — длина ребра куба. Понятно, что при одинаковом объеме  $V$ , значения  $\beta$  будут несколько большими для образцов кубической формы по сравнению с шарообразными.

Поскольку в экспериментах и при расчете  $N$  или намагниченности иногда более удобно оперировать не объемом, а массой образца, то выражения (6) и (7) могут быть легко преобразованы в зависимости  $\beta(m)$ .

## 3. Влияние активных потерь на интенсивность линии ЭПР

Другой важный фактор, влияющий на интенсивность линии ЭПР, связан с зависимостью от объема образца

величины вклада в добротность  $Q_u$  системы резонатор-образец, обусловленного диэлектрическими и активными потерями в образце, а также резонансным поглощением. Это следует из выражения (2) в соответствии с которым интенсивность сигнала поглощения пропорциональна добротности системы резонатор-образец  $Q_u$ . Последняя связана с добротностью ненагруженного резонатора с держателем образца  $Q_0$ , и вкладом в величину добротности, обусловленным диэлектрическими и активными потерями в образце  $Q_s$ , как

$$\frac{1}{Q_u} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_s}. \tag{8}$$

Как следует из результатов эксперимента, диэлектрические потери матрицы исследуемого композита (этиленвинилацетата) на частоте 9.3 GHz являются весьма малыми и, поэтому, в расчетах ими пренебрегали. Также, ввиду малости, не учитывался вклад в добротность, обусловленный резонансным поглощением. Отметим, что влияние этого вклада обратно пропорционально ширине линии поглощения, которая составляла 38 Oe.

Вклад в величину добротности, обусловленный активными потерями в образце, можно в первом приближении представить, как

$$Q_s = \frac{K}{V}, \tag{9}$$

где  $K$  — некоторый параметр, зависящий в основном от проводимости образца,  $V$  — объем образца. Понятно, что величина активных потерь будет зависеть и от скин-эффекта. Из (8) и (9) следует, что коэффициент, учитывающий влияние изменения добротности  $Q_u$  из-за действия активных потерь в образце на амплитуду сигнала поглощения, будет равен

$$\lambda(V) = \frac{Q_u}{Q_0} = \frac{K}{K + Q_0 V}. \tag{10}$$

В расчетах значение  $Q_0$  принималось равным 3000.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что регистрируемая интенсивность линии поглощения ЭПР полупроводящего вещества будет пропорциональна следующему выражению

$$I \propto \frac{\omega}{2} \chi_r'' \cdot h_0^2 \cdot V \cdot \beta(V) \cdot \lambda(V), \tag{11}$$

а удельная соответственно

$$I \propto \frac{\omega}{2} \chi_r'' \cdot h_0^2 \cdot \beta(V) \cdot \lambda(V). \tag{12}$$

#### 4. Эксперимент

Эксперимент проводился на образцах полупроводящего композита матрицей которого являлся этиленвинилацетат, а наполнителем обеспечивающим электропроводность технический углерод. Объемная плотность образцов зависела от содержания технического углерода и была близка к значению  $1 \text{ г/см}^3$ . Различные значения

Параметры образцов

№ образца	Содержание тех. углерода, %	$\rho, \Omega \cdot \text{m}$	$\Delta, \text{m}$
1	10	$4 \cdot 10^6$	10.385
2	15	25	0.026
3	23	1.34	$6.011 \cdot 10^{-3}$
4	25	0.68	$4.282 \cdot 10^{-3}$
5	30	0.06	$1.272 \cdot 10^{-3}$
6	35	0.03	$0.9 \cdot 10^{-3}$

удельного сопротивления  $\rho$  достигали изменением содержания технического углерода в составе композита. Варьирование  $\rho$  производилось в области перколяции. Удельное сопротивление измеряли четырехзондовым методом на образцах с размерами  $2 \times 10 \times 120 \text{ mm}$ . Образцы используемые для регистрации спектров ЭПР имели форму, близкую к кубической. Их масса измерялась с помощью электронных весов, с точностью 3%. По значениям массы и плотности определяли объем образцов. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре PS 100.X при комнатной температуре на частоте 9.3 GHz.

Значения удельного объемного сопротивления  $\rho$  образцов и глубина скин-слоя  $\Delta$ , рассчитанная по формуле (3), а также содержание технического углерода в массовых долях (%), представлены в таблице.

#### 5. Результаты и их обсуждения

Необходимо отметить, что значение g-фактора для всех образцов было равным 2.0. С увеличением содержания технического углерода в составе композита интенсивность линии поглощения возрастала. Изменение спектра ЭПР при увеличении  $V$  для образца № 5

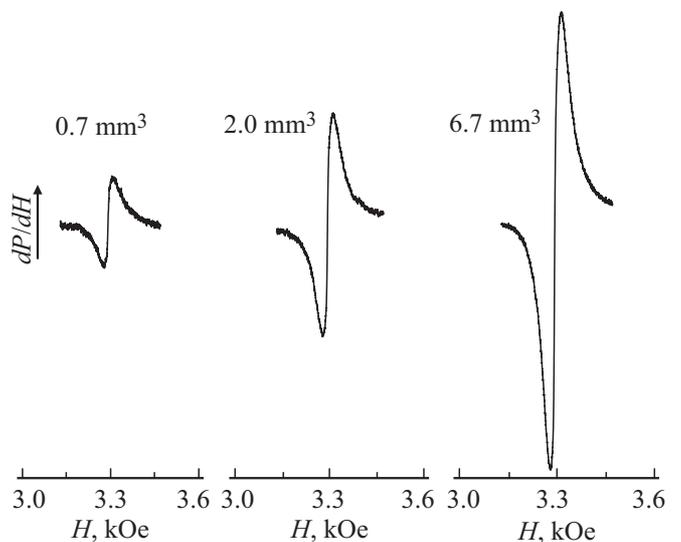


Рис. 1. Изменение спектра ЭПР при увеличении объема образца № 5.

представлено на рис. 1. Видно, что интенсивность линии поглощения ЭПР с увеличением объема образца возрастает не пропорционально его значению.

Для определения влияния активных потерь в исследуемом образце на значение  $\lambda$  использовался контрольный образец, спектр ЭПР которого был обусловлен ионами  $Mn^{2+}$  и имел сверхтонкую структуру. Вместе с контрольным, который был диэлектрическим и имел

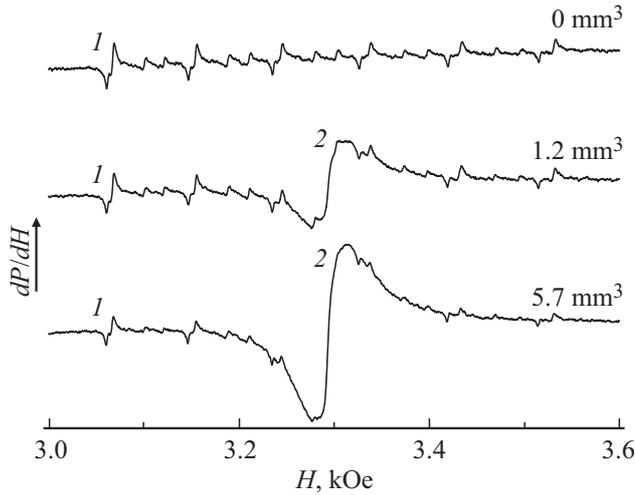


Рис. 2. Спектр линий поглощения контрольного (1) и исследуемого № 5 (2) образцов при различных объемах последнего.

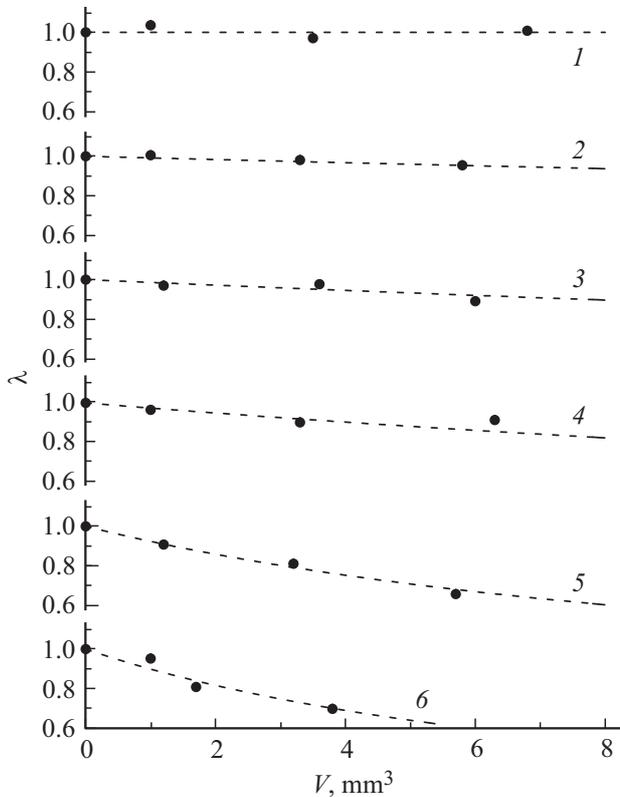


Рис. 3. Зависимости относительной интенсивности  $I/I_0 = \lambda$  контрольного образца от объема исследуемого. Точки — эксперимент. Цифры у кривых — номера образцов.

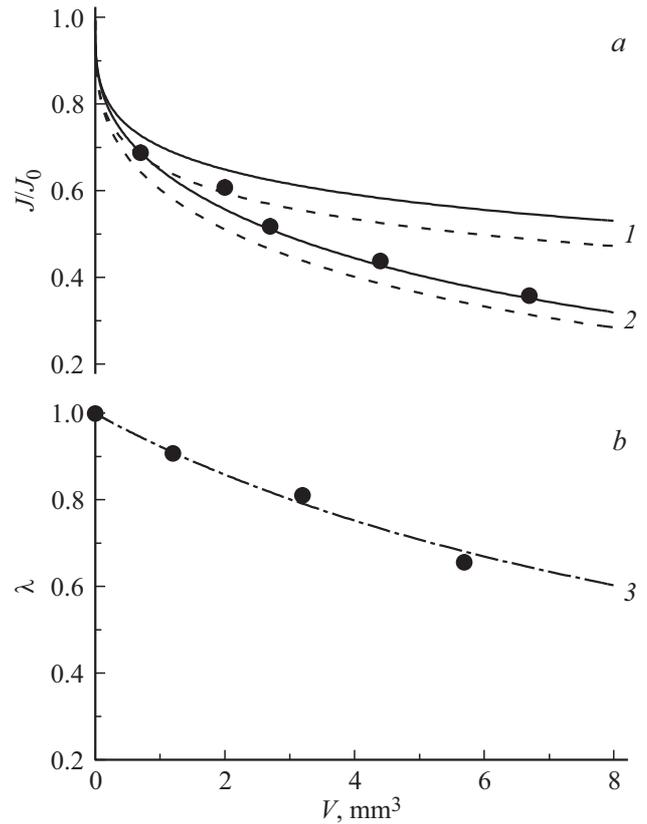
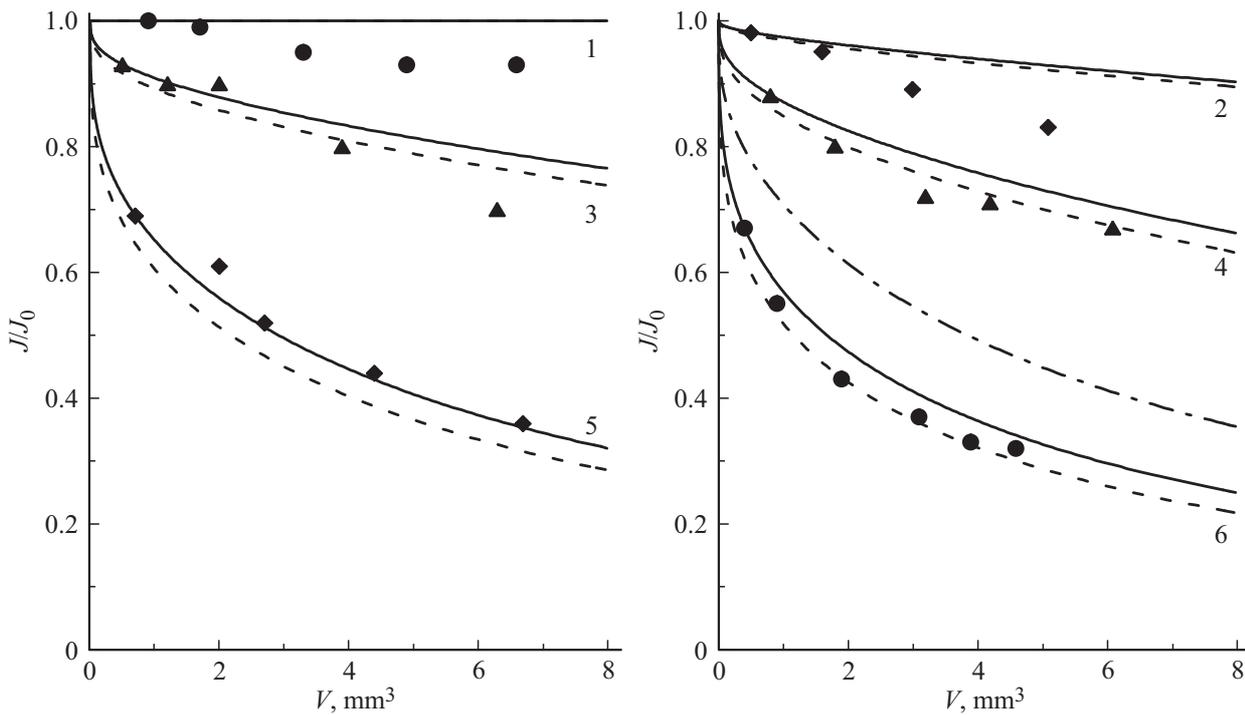


Рис. 4. *a* — зависимость удельной интенсивности линии поглощения от объема для образца № 5: точки — эксперимент, кривые (1) и (2) — расчет без учета и с учетом активных потерь соответственно. Сплошная кривая — образец кубической формы, штриховая — шарообразной. *b* — экспериментальная зависимость  $I/I_0 = \lambda$  контрольного образца от  $V$  исследуемого.

весьма малый объем, в резонатор поочередно помещались исследуемые образцы с разными значениями объема. Ряд линий сверхтонкой структуры спектра слева и справа от линии поглощения исследуемого образца хорошо разрешались (рис. 2). Это позволяло получить зависимости интенсивности линии поглощения ЭПР контрольного образца  $I_c$  от объема исследуемых образцов с различными значениями удельного сопротивления. Значение  $\lambda(V)$  принималось равным отношению  $I_c$ , когда в резонаторе вместе с контрольным находился исследуемый образец объемом  $V$ , к интенсивности  $I_{c0}$ , в отсутствие последнего  $\lambda(V) = I_c/I_{c0} = I'_c/I'_{c0}$ . Из рис. 2. видно, что увеличение объема исследуемого образца приводит к уменьшению амплитуды сигнала контрольного. Это обусловлено возрастанием влияния активных потерь в исследуемом образце на добротность  $Q_s$ , а следовательно и на  $Q_u$ .

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости коэффициента  $\lambda$  от объема исследуемых образцов с разным значением удельного сопротивления. Штриховые линии являются аппроксимацией экспериментальных зависимостей  $\lambda(V)$  зависимостью (10) при значении параметра  $K$ , обеспечивающем наилучшее согласование.



**Рис. 5.** Экспериментальные (точки) и расчетные зависимости удельной интенсивности от объема образца для различных значений  $\rho$ . Сплошная кривая — образец кубической формы, штриховая — шарообразной, штрих-пунктирная — расчет для образца № 6 без учета затухания сигнала при обратном прохождении. Цифры у кривых — номера образцов.

По этим значениям строились и расчетные зависимости  $J/J_0 = \beta(V) \cdot \lambda(V)$ .

Из рис. 3 видно, что для образца № 1, имеющего большое значение  $\rho$ , величина  $\lambda$  практически не зависит от  $V$  и остается близкой к единице. С уменьшением  $\rho$  влияние активных потерь на добротность системы резонатор-образец  $Q_u$ , а следовательно, и на интенсивность линии поглощения становится все более существенным. Заметим, что для образца № 6 с  $\rho = 0.03 \Omega \cdot m$ , при объеме  $V$ , большем чем  $4 \text{ mm}^3$  происходил срыв автоматической подстройки на резонансную частоту резонатора с образцом, вследствие чего спектр ЭПР зарегистрировать не удалось.

На рис. 4, а для образца № 5 приведены экспериментальные зависимости удельной интенсивности от объема и расчетные  $J/J_0$  учитывающие влияние лишь скин-эффекта (кривые 1) и расчетные, учитывающие также и влияние активных потерь (кривые 2). Видно, что учет одновременного влияния скин-эффекта и вклада в изменение добротности  $Q_u$ , обусловленного активными потерями в образце приводит к достаточно хорошему согласованию экспериментальных и расчетных результатов. На рис. 4, б приведена экспериментальная зависимость от объема исследуемого образца, коэффициента  $\lambda$ , учитывающего влияние активных потерь.

На рис. 5. приведены экспериментальные  $J/J_0$  (точки) и расчетные  $J/J_0 = \beta(V) \cdot \lambda(V)$  зависимости удельной интенсивности от объема образца для различных значений удельного объемного сопротивления. Расчетные

зависимости получали, используя соответствующие значения  $\lambda(V)$  (рис. 3) и  $\beta(V)$ , рассчитанные с помощью (6) или (7). Построение экспериментальных зависимостей производилось следующим образом. Значение удельной интенсивности для наименьшего измеренного объема образца ставилось в соответствие расчетному  $J/J_0$  для такого же объема и, затем, в пересчете на данное значение наносились экспериментальные результаты относительной интенсивности для других значений  $V$ . Из рис. 5. следует, что если при больших значениях  $\rho$  расчетные значения удельной интенсивности слабо зависят от объема образца, то с уменьшением  $\rho$  влияние скин-эффекта и изменения добротности системы  $Q_u$ , обусловленное влиянием активных потерь на интенсивность линии поглощения становится весьма существенным. Видно, что экспериментальные и расчетные результаты достаточно хорошо согласуются между собой.

Нами также был проведен расчет  $\beta(V)$ , не учитывающий затухание сигнала поглощения при обратном прохождении от элемента объема  $dV$  на глубине  $x$  к поверхности образца. Зависимость удельной интенсивности  $J/J_0 = \beta(V) \cdot \lambda(V)$  для образца № 6 кубической формы, когда значения  $\beta(V)$  рассчитывались как

$$\beta(V) = \frac{24}{a^3} \int_0^{a/2} x^2 \exp \left[ \frac{-2(\frac{a}{2} - x)}{\Delta} \right] dx, \quad (13)$$

представлена на рис. 5 (штрих-пунктирная кривая). Видно, что расчет  $\beta(V)$  согласно выражению (7), то

есть с учетом затухания сигнала поглощения при обратном прохождении, гораздо лучше согласуется с экспериментом.

Некоторое несоответствие расчетных и экспериментальных результатов, наиболее заметно проявляющееся в образцах с малым значением  $\rho$  может быть обусловлено дополнительным влиянием на поглощение и отражение микроволнового поля агломератов технического углерода в структуре композита. Такие агломераты обладают заметной электропроводностью в их внутренней области, но не участвуют в образовании цепочек проводимости, а следовательно не влияют на значение  $\rho$ . Они начинают оказывать влияние на удельную интенсивность уже при концентрациях 5–10% технического углерода, то есть достаточно далеких от области перколяции и при которых удельное сопротивление велико.

## 6. Выводы

Таким образом, на основе результатов полученных в настоящей работе можно сделать следующие выводы.

1. Предложен подход, позволяющий учитывать влияние скин-эффекта на интенсивность линии ЭПР в полупроводящих веществах. Показано, что в веществах с заметной проводимостью удельная интенсивность линии поглощения может в разы уменьшаться в результате действия скин-эффекта.

2. Большое влияние на интенсивность линий поглощения ЭПР оказывают активные потери в образце, величина которых существенно зависит от его объема.

3. Получено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных результатов по зависимости удельной интенсивности линий поглощения ЭПР от объема образца в широком интервале значений удельного объемного сопротивления в углеродсодержащих полимерных композитах.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Мордовия в рамках научного проекта № 18-48-130015 р\_а.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J. Aneli, G. Zaikov, O. Mukbaniani. Chem. Chem. Tech. **5**, 1, 75 (2011).
- [2] M. Rahaman, T.K. Chaki, D. Khastgir. J. Mater. Sci. **48**, 7466 (2013).
- [3] В.А. Марков, Л.Б. Кандырин, А.В. Марков. Вестник МИТХТ **8**, 6, 103 (2013).
- [4] Т.А. Борукаев, Д.С. Гасв. Прикл. физика **5**, 76 (2017).

- [5] W. Zhang, A.A. Dehghani-Saniij, R.S. Blackburn. J. Mater. Sci. **42**, 3408 (2007).
- [6] В.Е. Живулин, Л.А. Песин, Д.В. Иванов. ФТТ **58**, 87 (2016).
- [7] M. Chipara, W.J. Brittain, K.T. Lau, M.D. Chipara. Adv. Mater. Res. **45–50**, 1165 (2008).
- [8] A.A. Monge, N. Ferrer-Anglada, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, S. Roth. Phys. Status Solidi B **248**, 2564 (2011).
- [9] M. Chipara, J.M. Zaleski, D. Hui, C. Du, N. Pan. J. Polym. Sci. Pol. Phys. **43**, 3406 (2005).
- [10] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Мир, М. (1975). 552 с.
- [11] А.М. Зюзин, В.Н. Ваньков, В.В. Радайкин. Письма в ЖТФ **17**, 23, 65 (1991).
- [12] А.М. Зюзин, С.Н. Сабаев, А.В. Куляпин. ФТТ **45**, 2208 (2003).
- [13] Ж. Вингер. Магнитный резонанс в металлах. Мир, М. (1976). 288 с.
- [14] F.J. Dyson. Phys. Rev. **98**, 349 (1955).
- [15] Ч. Пул. Техника ЭПР-спектроскопии. Мир, М. (1970). 435 с.
- [16] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 670 с.

Редактор Т.Н. Василевская