



*Рейдесу*

Международная ассоциация академий наук  
Национальная академия наук Украины  
Министерство науки и технологий Украины  
Отделение физики и астрономии НАН Украины  
Институт физики полупроводников  
Институт физики  
Институт проблем материаловедения  
Институт сверхтвердых материалов  
Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
Институт химии поверхности

## **Радиоспектроскопия конденсированных сред**

(коллективная монография в двух частях)  
часть II

Киев, 2000

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

### СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС НА ЭЛЕКТРОНАХ ПРОВОДИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА И ФУЛЛЕРЕНА СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

А.М.Зиатдинов

Институт химии ДВО РАН  
690013, Владивосток, Россия

Дан обзор современного состояния экспериментальных и теоретических исследований явления спинового резонанса на электронах проводимости (СРЭП) интеркалированных соединений графита и соединений фуллерена со щелочными металлами. Основное внимание уделено проблеме корректного анализа формы линии СРЭП анизотропных проводников, рассмотрению возможных механизмов спиновой релаксации и факторов, определяющих значение  $g$ -фактора носителей тока. Приводятся примеры использования данных СРЭП для вычисления электропроводности, кинетических параметров носителей тока, спиновой восприимчивости, плотности электронных состояний на поверхности Ферми и некоторых других характеристик рассматриваемых проводников.

#### 1. Введение

Спиновый резонанс на электронах проводимости (СРЭП) является одним из мощных методов изучения динамических свойств носителей тока в проводниках. Из анализа спектров СРЭП можно извлечь информацию о физических характеристиках как самого резонанса, так и проводников: о временах объемной и поверхностной спиновой релаксации, гиромангнитном отношении для электронов проводимости, плотно-

сти электронных состояний на поверхности Ферми, электропроводности, константе диффузии носителей тока и т.д. [1-7]. Поэтому вполне естественно, что эта техника была применена и в настоящее время успешно используется для изучения различных электропроводящих углеродных материалов, например, графита, интеркалированных соединений графита (ИСГ), соединений фуллерена со щелочными металлами, углеродных волокон и нанотрубок.

В данном обзоре основное внимание уделено достижениям в области изучения явления СРЭП в ИСГ, с акцентом на проблемы а) анализа формы линии СРЭП, б) интерпретации стадийной и температурной зависимости  $g$ -фактора и в) выбора физических процессов, определяющих ширину резонансной линии и скорость спиновой релаксации носителей тока. Рассмотрены также имеющиеся немногочисленные данные по СРЭП соединений фуллерена со щелочными металлами.

#### 2. Спиновый резонанс на электронах проводимости интеркалированных соединений графита

Графит имеет простую гексагональную решетку Браве с четырьмя атомами на элементарную ячейку [8]. В плоскостях решетки, перпендикулярных оси  $c$ , атомы расположены в узлах "пчелиных сот" и связаны между собой сильными ковалентными связями, образованными  $sp^2$ -гибридными орбиталями. Слои связаны друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовскими силами за счет остающихся, по одной на атом углерода,  $p_z$ -орбиталей.

Благодаря тому, что в ряду электроотрицательности элементов в периодической системе элементов углерод занимает промежуточное положение, графит может включать в себя, в качестве гостя или интеркалята, многие химические вещества, что делает возможным получение большого числа новых электропроводящих материалов, известных в литературе под названием ИСГ [9, 10]. Процесс интеркаляции обычно сопровождается переносом заряда между интеркалируемым веществом и слоями графита. По аналогии с примесными полупроводниками ИСГ условно делятся на "донорные" и "акцепторные", в зависимости от того, отдает или получает электрон внедряемое в графит вещество. Как правило, процесс интеркаляции протекает без нарушения целостности углеродных слоев, однако при этом очень слабые межплоскостные связи легко разрываются.

ИСГ состоят из чередующейся последовательности  $p$ -

гексагональных графитовых монослоев ( $n=1,2,3...$  так называемая стадия соединения) и монослоя гостевых атомов или молекул (интеркалята) (рис.1). Возможность вариации силы межслоевого взаимодействия интеркалята на синтетическом уровне путем изменения стадии соединения открывает широкие возможности для систематического исследования уникальных свойств двумерных систем, как, например, аномалий фазовых переходов (включая плавление и кристаллизацию интеркалята), сильно-анизотропных электрон-фононных взаимодействий, решеточной неустойчивости, обусловленной особенностями поверхности Ферми ИСГ и т.д. [9, 10].

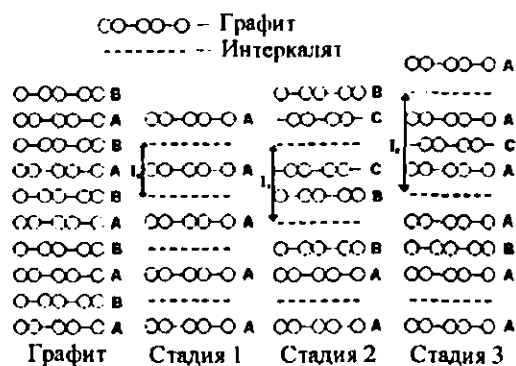


Рис.1. Диаграмма стадий интеркалированного соединения графита.  $I_c$  – расстояние между ближайшими слоями интеркалята.

Впервые ЭПР в ИСГ наблюдали Хениг и др. [11] в порошкообразном бисульфате графита в 1954 г. Ими была выявлена и изучена зависимость ширины линии ЭПР этого соединения от концентрации окислителя. Одновременно они сообщили об отсутствии микроволнового резонансного поглощения в ИСГ с  $Vg_2$ ,  $UCl_4$  и  $ICl$ . Годом позже эта же группа исследователей опубликовала результаты наблюдений ЭПР в донорных соединениях графита с  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Ba$  и в трехкомпонентных соединениях графита типа "графит-аммиак-металл (щелочной или щелочноземельный)" [12]. Среди первых исследователей, проявивших интерес к ЭПР ИСГ, были также Мюллер и Кляйнер [13], которые наблюдали резонанс в ИСГ  $C_8K$ ,  $C_{24}K$  и  $C_{24}Rb$ . Долгое время из-за неоднозначности интерпретации спектров ЭПР порошков ИСГ и недоступности для широкого круга исследователей природных кристаллов графита и киш-графита ЭПР исследования ИСГ были редким событием. И только с середины 70-х годов, когда стал возможным синтез ИСГ на пластинках искусственных квазикристаллов графита, ЭПР исследования

слоистых соединений внедрения графита вышли на качественно новый уровень. За прошедшие с тех пор десятилетия метод ЭПР неоднократно применялся различными группами исследователей для изучения многих вопросов физики и химии ИСГ. Ниже рассмотрим вкратце различные аспекты явления СРЭП в ИСГ и основные проблемы, с которыми сталкиваются исследователи, использующие для изучения ИСГ технику СРЭП.

**А. Форма линии СРЭП ИСГ.** Как и в других металлических системах, резонансное поглощение в ИСГ сопровождается иным процессом поглощения, благодаря вихревым токам, индуцированным высокочастотным электромагнитным полем. Оба поглощения связаны друг с другом и определяют распределение токов и полей в среде. Прямое магнитное резонансное поглощение ведет к характерной для металлов асимметричной форме линии первой производной сигнала поглощения (рис.2). Несмотря на то, что все изученные на сегодняшний день ИСГ являются анизотропными проводниками, до появления в 1985 г. теоретической работы Блиновского и др. [14], посвященной анализу формы линии СРЭП анизотропного проводника ИСГ, в подавляющем большинстве исследований, например в [15-26], анализ формы линии СРЭП ИСГ проводился в терминах одномерной теории Дайсона [1] и Каплан [2], опираясь на интуитивные представления о характере взаимодействия микроволнового поля с пластинкой ИСГ. А именно, авторы всех этих работ считали, что в условиях типичного ЭПР-эксперимента, когда пластинка ИСГ в форме прямоугольного параллелепипеда размещается в пучности магнитной компоненты  $H_z$  микроволнового поля таким образом, чтобы ее базовые и две другие вертикальные грани были параллельны этой компоненте, микроволновое поле проникает в образец преимущественно в направлении оси  $c$  на глубину порядка скин-слоя  $\delta_c$ , определяемого электропроводностью вдоль базовой плоскости  $\sigma_a$ . Поэтому все они анализ формы линии СРЭП ИСГ проводили с помощью известного одномерного выражения Дайсона [1], в котором за проводимость  $\sigma$  принимали значение  $\sigma_a$ . Кроме того, они предполагали, что время диффузии электрона сквозь скин-слой не зависит от направления его движения. Придерживаясь указанных взглядов на характер взаимодействия микроволнового поля с пластинкой ИСГ и диффузии спинов вдоль различных направлений, из экспериментальных кривых СРЭП по номограммам Фехера-Кипа [3] определялись значения  $g$ -фактора, времени спиновой релаксации в объеме ИСГ  $T_2$  и диффузии спина сквозь скин-слой  $T_D$  [15, 17, 18, 21, 22, 24, 26]. В некоторых случаях, опираясь

на найденные таким способом значения кинетических параметров носителей спина, были оценены значения  $\sigma_a$  [15,18], электропроводности перпендикулярно углеродным слоям  $\sigma_c$  [15, 18, 22] и средней длины свободного пробега  $\Lambda_c$  электронов вдоль оси  $c$  [15, 18]. В [15, 18, 22], опираясь на вычисленные из ЭПР-данных значения  $\sigma_c$  и  $T_D$ , была оценена концентрация  $N(E_F)$  носителей тока вблизи уровня Ферми  $E_F$ . В [21, 23, 26], полагая, что  $N(E_F)$  в ИСГ не зависит от температуры, из температурной зависимости квадрата относительной интенсивности сигнала СРЭП ИСГ с  $AlCl_3$  были вычислены относительная температурная зависимость  $\sigma_a$  и далее, с учетом последней и относительной температурной зависимости  $T_D$ , определена относительная температурная зависимость  $\sigma_c$ .

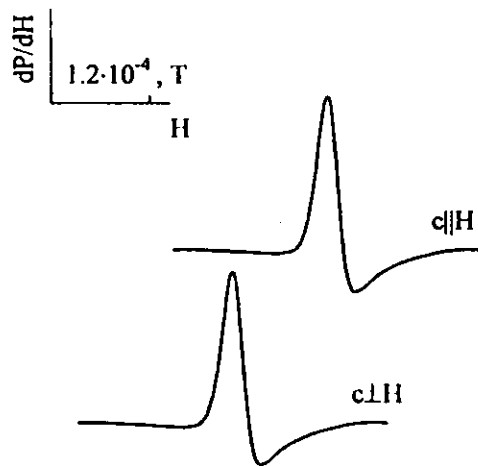


Рис.2. Типичный вид кривой первой производной спин-резонансного поглощения в интеркалированных соединениях графита: пластинка  $C_{10}HNO_3$  с размерами  $0,4 \times 0,4 \times 0,35 \text{ см}^3$ , где  $0,4 \times 0,4 \text{ см}^2$  – площадь базовой грани.  $\nu = 9,52 \text{ ГГц}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ .

На несколько иные представления о характере взаимодействия микроволнового поля с пластинкой анизотропного проводника в прямоугольном микроволновом резонаторе в условиях традиционного ЭПР-эксперимента опирались Палчан и др. [27], Мюллер и др. [28], Акривос и др. [29]. Все эти авторы правильно указали на двумерность задачи СРЭП ИСГ. В то же время качественный анализ формы линии СРЭП ИСГ был выполнен ими также в терминах одномерной теории Дайсона [1], поскольку они считали, что при внешнем постоянном магнитном поле  $H \perp$  и  $\parallel c$  микроволновая мощность поглощается пластинкой ИСГ преимущественно через ее вертикальные грани соответственно перпендикулярные и параллельные оси  $c$ . Иначе говоря, они полагали, что

пластинка ИСГ практически не искажает силовые линии микроволнового поля ненагруженного резонатора, так как только при выполнении этого условия можно считать, что микроволновая мощность проникает в пластинку ИСГ преимущественно вдоль направления вектора Пойнтинга микроволнового поля ненагруженного резонатора.

Первый теоретический анализ формы линии СРЭП анизотропного проводника на примере бесконечного стержня ИСГ с прямоугольным сечением, ось  $c$  которой перпендикулярна оси стержня, был выполнен Блиновским и др. [14] в 1985 г.. Годом позже эта же группа исследователей под руководством Сент Джейн [17] опубликовала результаты более детальных расчетов формы линии СРЭП ИСГ для той же модели ЭПР-эксперимента, которая была рассмотрена ранее Блиновским и др. [14]. В обеих работах распределение  $H_{eff}$  вблизи стержня ИСГ полагалось однородным, а ориентация вектора Пойнтинга микроволнового поля по отношению ко всем ее граням считалась одинаковой. Для описания движения намагниченности в бесконечном стержне ИСГ авторы, опираясь на идеи Каплана [2], предложили следующее, модифицированное уравнение Блоха

$$dM/dt = (2\pi g\beta/h)[(M+M_0) \times (H+H_{eff})] - (M_w/T_1) - (M_{\perp}/T_2) + D_x(d^2M/dy^2) + D_c(d^2M/dz^2), \quad (1)$$

где  $M_{\parallel}$  и  $M_{\perp}$  - соответственно продольная и поперечная компоненты намагниченности  $M$ ; осциллирующее с частотой  $\omega$  магнитное поле  $H_{eff} \exp(-i\omega t)$  и связанная с ним осциллирующая намагниченность  $M \exp(-i\omega t)$  параллельны оси  $x$  (оси  $x$  и  $y$  расположены в базовой плоскости, ось  $z$  параллельна ребрам стержня,  $H$  и ось  $z$  параллельны оси  $c$ ),  $D_c$  и  $D_x$ , соответственно, константы диффузии спина вдоль оси  $c$  и в базовой плоскости. Пренебрегая квадратичными и более высокого порядка членами в разложении  $M_x$  и, полагая, что на поверхности образца нормальные компоненты градиентов отсутствуют, можно найти общее решение уравнения (1) и уравнений Максвелла для выбранной модели ЭПР-эксперимента. Опираясь на найденное таким путем выражение для поперечной компоненты намагниченности  $M_x$ , авторы вычислили микроволновую мощность  $P$ , поглощаемую единицей поверхности ИСГ, и затем из выражения для производной  $dP/dH$  определили параметр асимметрии формы линии  $A/B$ , равный отношению пиковых интенсивностей низкополевого и высокополевого крыльев линии, как функцию безразмерных параметров  $q = d/\delta_a$  и  $p = l/\delta_c$  ( $d$  и  $l$  - размеры прямо-

угольного сечения стержня соответственно вдоль и перпендикулярно оси  $c$ ) для следующих трех предельных случаев:

1) Приближение очень медленной диффузии спинов:  $T_{Dc} \gg T_2$  и  $T_{Da} \gg T_2$ . ( $T_{Dc}$  - и  $T_{Da}$  - времена диффузии спина соответственно сквозь скин-слои  $\delta_c$  и  $\delta_a$ ). При этом по аналогии с изотропными металлами полагалось, что в ИСГ верны соотношения  $T_{Dc} = \delta_a^2/2D_c$  и  $T_{Da} = \delta_c^2/2D_a$ .

2) Приближение очень быстрой диффузии спинов вдоль оси  $c$  и в базовой плоскости:  $T_2 \gg T_{Da}$  и  $T_2 \gg T_{Dc}$ .

3) Смешанный предельный случай: а)  $T_{Dc} \gg T_2$  и  $T_{Da} \ll T_2$  и б)  $T_{Dc} \ll T_2$  и  $T_{Da} \gg T_2$ . (В данном случае следует обратить внимание на следующий аспект рассматриваемой задачи. Если механизмы электропроводности вдоль оси  $c$  и в базовой плоскости одинаковые, тогда, очевидно,  $T_{Da} = T_{Dc}$ , и они оба обратно пропорциональны произведению  $(\sigma_a \cdot \sigma_c)$ . Т.е. смешанный случай может реализоваться только в тех ИСГ, в которых электропроводности вдоль и перпендикулярно базовой плоскости имеют различное происхождение).

Анализ решения задачи формы линии СРЭП бесконечного стержня ИСГ для вышеперечисленных предельных случаев показал [14, 17], что, за исключением очень тонких пластинок ( $q \ll 1$ ), параметр  $A/B$  очень чувствителен к значению  $p$ . Если  $p$  ненамного больше  $q$ , тогда поглощением микроволновой мощности через грани образца, параллельные оси  $c$ , нельзя пренебрегать, а при  $p < q$  это направление поглощения может стать даже доминирующим.

Изучение работ, посвященных ЭПР-исследованию акцепторных ИСГ, например, [8, 21-26] показывает, что размеры и значения электропроводности пластинок ИСГ, использовавшихся в этих опытах, удовлетворяют неравенству  $p/q < 0,01$ . Следовательно, во всех ЭПР-экспериментах, выполненных с пластинками акцепторных ИСГ, практически вся микроволновая мощность поглощалась через грани, параллельные оси  $c$ , а не через базовые грани, как считали сами исследователи. Поэтому анализ  $A/B$  акцепторных ИСГ в условиях типичного ЭПР-эксперимента следовало проводить, используя одномерное выражение Дайсона [1], сделав в нем следующую перестановку:  $\sigma = \sigma_c$  (а не  $\sigma = \sigma_a$ !) и  $T_D = T_{Da}$ . Относительно последней перестановки еще раз отметим, что она сделана для учета возможного различия механизмов электропроводности вдоль оси  $c$  и в базовой плоскости. До Сент Джейн и др. [17] при анализе формы линии СРЭП ИСГ эта важная особенность электропроводности в анизотропных проводниках не учитывалась.

Во всех ЭПР экспериментах с пластинками донорных ИСГ, на-

пример, [15, 18-20, 28, 31] отношение  $p/q$  было примерно на два порядка больше, чем в аналогичных экспериментах с пластинками акцепторных ИСГ. Поэтому при анализе формы линии СРЭП донорных ИСГ необходимо учитывать вклад в резонанс областей пластинки, прилегающих ко всем ее вертикальным граням, т.е. в этом случае задача вычисления формы линии СРЭП является существенно двумерной, а  $A/B$  результирующего сигнала ЭПР представляет собой сложную функцию  $\sigma_a$ ,  $\sigma_c$ ,  $T_{Da}$  и  $T_{Dc}$ .

В последующей работе Сент Джейн и др. [32] обобщили анализ формы линии СРЭП ИСГ для случая, когда  $H$  и ось  $c$  образуют между собой некоторый произвольный угол. Качественный анализ этой задачи позволяет сделать вывод, что основные результаты расчетов, выполненных для частной ориентации  $H \parallel c$  [14, 17], должны иметь силу и при других ориентациях  $H$ .

Таким образом, теоретический анализ формы линии СРЭП бесконечного стержня ИСГ [14, 17, 32] высветил принципиально новые аспекты проблемы анализа формы линии СРЭП ИСГ, ускользавшие ранее из поля зрения исследователей. Вместе с тем следует отметить, что в рассмотренной выше модели ЭПР-эксперимента имеются и спорные предположения. В частности, такими являются предположения об однородном распределении  $H_{rf}$  вблизи образца и об одинаковой ориентации вектора Пойнтинга микроволнового поля по отношению ко всем граням стержня. Первое из этих допущений фактически равносильно утверждению, что в области пучности  $H_{rf}$  плотность и распределение силовых линий микроволнового поля существенно не изменяются и после введения в эту зону резонатора анизотропной пластинки ИСГ, что, конечно же, маловероятно. Второе допущение, вообще говоря, справедливо только для хороших изотропных проводников, находящихся в однородном микроволновом поле [33]. Поэтому его выполнение в ЭПР-эксперименте со стержнем анизотропного проводника, особенно со стержнем акцепторного ИСГ, у которого  $\sigma_a/\sigma_c$  может достигать  $10^5$ , также не очевидно.

Первые экспериментальные данные, доказывающие выводы вышеизложенной теории формы линии СРЭП ИСГ, были приведены в работе Сент Джейн и др. [17]. Эти исследования были выполнены в  $X$ -диапазоне частот на пластинках 1-ой стадии акцепторного ИСГ  $C_8AsF_5$  в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами: высота ( $h$ )  $\times$  толщина ( $d$ )  $\times$  ширина ( $l$ ), где  $l \times h$  - площадь базовой грани. Предварительные исследования показали, что форма линии СРЭП указанных

ИСГ сильно зависит от частоты  $\nu_m$  модуляции  $H$  и мощности микроволнового поля [17]. Поэтому запись спектров СРЭП производилась на низкой частоте ( $\nu_m = 35$  Гц) и при малой мощности микроволнового поля. Температурные исследования охватывали интервал от 4,2 К до 300 К. В результате было установлено, что в этом ИСГ форма линии СРЭП не зависит от толщины пластинки ИСГ при изменении последней от 0,042 до 0,011 см. В то же время в пластинках с  $l = 0,02$  и 0,015 см значения  $A/B$  оказались различными и равными соответственно 3 и 7,5. Тем самым была доказана чувствительность  $A/B$  к параметру  $p$  и его независимость от параметра  $q$ . На основании этих данных авторами был сделан вывод, что исследуемые пластинки ИСГ поглощают микроволновую мощность преимущественно через вертикальные грани, параллельные оси  $c$ . Несколько позже аналогичные исследования были повторены на трех пластинках ИСГ  $C_8AsF_5$ , которые имели одинаковые  $h = 1$  см и  $d = 0,04$  см, но различные ширины  $l = l_1$  ( $=0,05$  см),  $l_2$  ( $=0,1$  см) и  $l_3$  ( $=0,2$  см) [32]. Запись спектров производилась на двух частотах микроволнового поля: 9 и 4 ГГц при температурах 4,2 + 300 К. На частоте 9 ГГц отношение  $A/B$ , равное 3 для пластинки с шириной  $l_1$ , увеличивается до 8 для пластинки с шириной  $l_2$  и уменьшается до 3,5 для пластинки с шириной  $l_3$ . На частоте 4 ГГц эти же пластинки показывают противоположную зависимость  $A/B$  от  $l$ : при увеличении ширины пластинок от  $l_2$  до  $l_3$  параметр  $A/B$  увеличивается от 3 до 6. По мнению авторов причиной немоного изменения  $A/B$  от  $l$  на частоте 9 ГГц является наличие у этой зависимости между  $l_1$  и  $l_3$  максимума. На меньшей частоте из-за смещения указанного максимума в сторону больших  $l$  пластинкам с  $l_2$  и  $l_3$  отвечают значения  $A/B$ , расположенные по одну и ту же сторону от нее. Эти результаты исследований подтвердили сделанный ранее вывод [17] о поглощении микроволновой мощности преимущественно через вертикальные грани пластинки  $C_8AsF_5$ , параллельные ее оси  $c$ .

Опираясь на изложенные выше результаты исследований зависимости формы линии СРЭП от размеров пластинки ИСГ  $C_8AsF_5$ , Сент Джейн и др. [32] описали форму линии СРЭП всех изученных пластинок с помощью одномерного усеченного (не содержащего членов, учитывающих вклад в форму линии эффектов поверхностной релаксации) выражения Дайсона [1] с  $\sigma = \sigma_c$  и  $T_D = T_{Dc}$ . Выбор усеченного выражения Дайсона для анализа формы линии СРЭП экспериментально не был обоснован, и это несмотря на то, что на частоте 9 ГГц у образцов с шириной  $l_2$  значение  $A/B$  ( $=8$ ) значительно больше теоретического макси-

муму кривой  $A/B(l)$  ( $=4,8$ ) для медленно диффундирующих спинов, вычисленного при пренебрежении эффектами поверхностной релаксации. Отметим также, что при анализе формы линии СРЭП пластинки ИСГ, выполненной без знания всей экспериментальной зависимости  $A/B(l)$ , исследователи не застрахованы и от ошибок, вызванных пренебрежением вклада в резонанс локализованных спинов.

В акцепторных ИСГ наиболее полное и детальное исследование формы линии СРЭП на проверку выводов теории Блиновского-Сент Джейн [7, 14, 32] было проведено на соединениях  $\alpha$ -модификации ИСГ с азотной кислотой, описываемых общей формулой  $C_nHNO_3$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) [34-36]. Были изучены обширные ряды соединений 2, 3 и 4-ой стадий с различными  $l$ ,  $d$  и  $h$  при ориентации оси  $c$  пластинок вдоль и перпендикулярно  $H$  при температурах как выше так и ниже температуры кристаллизации интеркалята ( $\sim 250$  К). В соединениях 2-ой стадии были также изучены зависимости формы линии СРЭП от концентрации окислителя и частоты модуляции  $H$ . В результате было установлено, что во всех случаях, за исключением образцов 2-ой стадии, синтезированных в высококонцентрированной азотной кислоте, форма линии СРЭП и зависимость  $A/B$  от размеров образца в базовой плоскости хорошо описываются в терминах теории Дайсона [1] с  $\sigma = \sigma_c$  и  $T_D = T_{Dc}$  (рис.3). Т.е. данные этих исследований согласуются с выводами расчетов Сент Джейн и др. [17, 32] для случая сильноанизотропных пластинок с  $p/q < 0,01$ . В пластинках ИСГ, синтезированных в концентрированной азотной кислоте, для описания экспериментальной формы линии ЭПР необходимо дополнительно учесть эффекты поверхностной релаксации и наличие в образце небольшого количества локализованных спинов. Причем выявить наличие этих двух новых факторов, вносящих вклад в форму линии ЭПР ИСГ, стало возможным только на основе анализа всей экспериментальной кривой  $A/B(l)$ . Последний результат позволил также впервые уяснить и некоторые границы применимости расчетов Блиновского-Сент Джейн [14, 17, 32].

С донорными ИСГ эксперименты по проверке выводов теории Блиновского-Сент Джейн [14, 17, 32] не проводились. В то же время, очевидно, что именно донорные ИСГ являются наиболее подходящими объектами для этих целей, поскольку в этом случае форма линии СРЭП даже не слишком тонких пластинок должна зависеть не только от  $\sigma_c$  и  $T_{Dc}$ , но и от  $\sigma_a$  и  $T_{Da}$ .

Кроме температуры, размеров пластинки ИСГ и ориентации образца относительно  $H$  значение  $A/B$  может зависеть и от частоты моду-

ляции Н. Качественное исследование причин влияния  $v_m$  на форму и интенсивность линии СРЭП ИСГ было выполнено на пластинках ИСГ с  $AlCl_3$  и  $SbCl_5$  [37]. Эти исследования были инициированы сообщением Сент Джейн и др. [17] об обнаружении сильной зависимости формы линии СРЭП пластинок ИСГ  $C_8AsF_6$  от этого параметра эксперимента. Было установлено, что влияние  $v_m$  на форму линии СРЭП пластинок с  $l > 4 \delta_c$  при  $H \parallel c$  на качественном уровне легко можно объяснить, если принять во внимание наличие скин-эффекта для модуляционного магнитного поля. Величина модуляционного искажения формы линии СРЭП ИСГ зависит от ориентации вектора модуляционного поля относительно оси  $c$  и исчезает при ее изменении от параллельной к перпендикулярной.

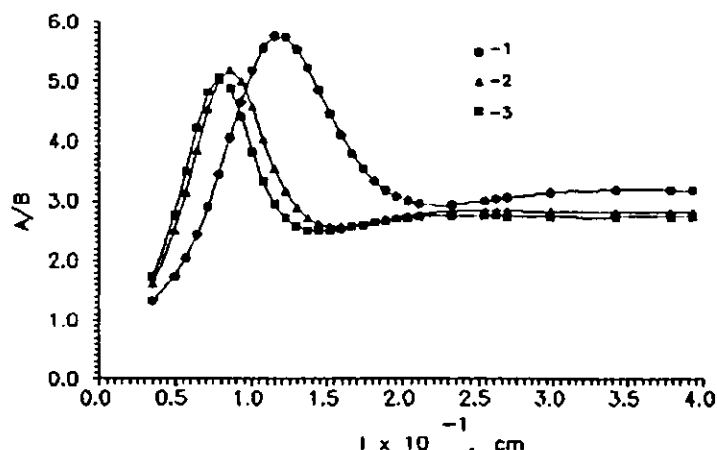


Рис.3. Экспериментальные (закрашенные символы) и теоретические (сплошные линии) значения параметра асимметрии  $A/B$  первой производной сигнала спин-резонансного поглощения в  $ICl^- C_{20}HNO_3$  с размерами  $l \times 0,4 \times 0,02$  см<sup>3</sup>, где  $l \times 0,4$  см<sup>2</sup> – площадь базовой грани, от ширины пластинок  $l$ . Экспериментальные данные 1, 2 и 3 соответствуют 300 К, 220 К и 174 К.  $\nu = 9,52$  ГГц, НЛс. Теоретические кривые при 300 К, 220 К и 174 К вычислены из одномерных выражений Дайсона [1] для формы линии СРЭП с  $\sigma_c = 1,6; 2,74$  и  $3,13$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>;  $R_1 = 1,2; 1,8$  и  $2,1$  и  $T_2 = 2,84; 2,1$  и  $1,97$ , в единицах  $10^{-8}$  с, соответственно.

Как уже отмечалось выше, при записи модифицированного уравнения Блоха (1) предполагалось, что в общем случае механизмы элек-

тропроводности вдоль и перпендикулярно базовой плоскости ИСГ могут не совпадать. В [38] есть упоминание, что Вихнин с коллегами изучили эту проблему на опытах с пластинкой ИСГ со фтором. Значение  $T_{D_0}$  в этом исследовании было определено из данных СРЭП по стандартной процедуре Фехера-Кипа [3], т.е. в пренебрежении эффектами поверхностной релаксации. Значения  $\sigma_a$  и  $\sigma_c$  были определены из данных измерения электропроводности соответственно бесконтактным индукционным и четырехконтактным методами. Корреляция температурных зависимостей  $T_{D_0}$  и  $(\sigma_a \sigma_c)$  не была обнаружена. Если только в этом ИСГ эффекты поверхностной релаксации электронов проводимости не являются существенными, то из этого результата, очевидно, следует вывод о различии механизмов электропроводности вдоль и перпендикулярно базовой плоскости.

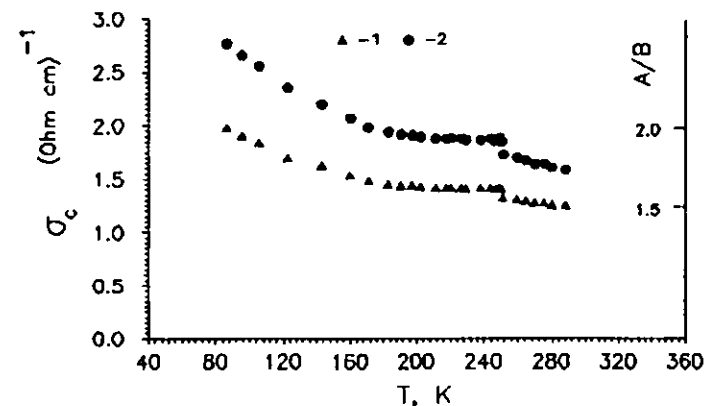


Рис.4. Температурная зависимость электропроводности  $\sigma_c$  (1) вдоль оси  $c$  в ИСГ  $C_{10}HNO_3$ . Значения  $\sigma_c$  вычислены по значениям  $A/B$  (2) узких пластинок с размерами  $0,04 \times 0,4 \times 0,02$  см<sup>3</sup>, где  $0,04 \times 0,4$  см<sup>2</sup> – размеры пластинки в базовой плоскости, с помощью номограмм зависимости  $A/B$  от приведенной к скин-слою ширины пластинок  $l$  [32].  $\nu = 9,52$  ГГц, НЛс.

Детальное исследование температурной зависимости  $\sigma_c$  по значению  $A/B$  узких пластинок ИСГ  $C_{10}HNO_3$  ( $c \parallel \delta_c < 2,5$ ) позволило выявить важную особенность электропроводности вдоль оси  $c$  [39]. Было установлено, что вне пределов температурного интервала существования несоразмерной фазы, от 210 К до 250 К, температурная зависимость проводимости вдоль оси  $c$  является "металлической", а в несоразмерной фазе соединений она отсутствует (рис.4). В терминах незонных меха-

низмов электропроводности этому интересному результату нельзя дать физически правдоподобное объяснение. В то же время в терминах зонного механизма электропроводности его можно легко объяснить исчезновением в несоразмерной фазе соединений гофрировки цилиндрической поверхности Ферми, являющейся в зонной модели ИСГ причиной рассматриваемой проводимости. Этот результат указывает также, что вне интервала существования несоразмерной фазы вклад в проводимость вдоль оси с вносят как зонные, так и незонные механизмы электропроводности. Т.е. и в этом ИСГ механизмы электропроводности вдоль и перпендикулярно оси с не совпадают и, следовательно, нет оснований считать, что  $T_{Dc} = T_{Dn}$ .

**Б. g-фактор электронов проводимости ИСГ.** Во всех изученных образцах ИСГ главные значения g-фактора сигнала спинового резонанса, отнесенного к электронам проводимости, мало отличаются от значения g-фактора свободных электронов  $g_e = 2,0023$  [15-38]. При  $H \perp c$  значения сдвига g-фактора  $\Delta g_a = g_a - g_e$  в различных ИСГ близки к сдвигу соответствующей компоненты g-фактора графита [9]. При  $H \parallel c$  значение сдвига g-фактора ( $\Delta g_c = g_c - g_e$ ) зависит от стадии ИСГ и природы интеркалята [9]. На качественном уровне малое абсолютное значение  $\Delta g_c$  можно объяснить тем, что при интеркаляции графита уровень Ферми вследствие передачи некоторого количества заряда углеродной сетке смещается за интервал энергий, где имеет место перекрывание валентной зоны и зоны проводимости. В результате существенно уменьшается вклад орбитального магнетизма в g-фактор электронов проводимости, что в свою очередь ведет к уменьшению  $\Delta g_c$ . По этой же причине в ИСГ значительно упрощается по сравнению с графитом расчет  $\Delta g_i$  ( $i=a,c$ ). Тем не менее, число работ, посвященных теоретической оценке сдвига g-фактора электронов проводимости ИСГ, невелико.

Впервые теоретические выражения сдвигов  $\Delta g_i$  ( $i=a,c$ ) были рассчитаны Сугихарой [40] для 2-ой стадии донорных ИСГ и Сугихарой с сотр. [41] для 4-ой стадии донорных ИСГ. Было показано, что в ИСГ 2-ой стадии, если  $E_F$  пересекает обе  $\pi$ -зоны, то после усреднения по поверхности Ферми сдвиг g-фактора равен нулю. Если же хотя бы одна из  $\pi$ -зон лежит ниже  $E_F$ , тогда сдвиг g-фактора после усреднения по поверхности Ферми остается малой конечной величиной. Аналогичные результаты были получены и для 4-ой стадии: если  $E_F$  пересекает все четыре  $\pi$ -зоны, тогда сдвиг g-фактора после усреднения по поверхности Ферми равен нулю; если же хотя бы одна из  $\pi$ -зон лежит ниже  $E_F$ , тогда сдвиг g-фактора после усреднения по поверхности Ферми остается ма-

лой конечной величиной. Однако, вышеназванная модель в приложении к ИСГ 1-ой стадии, в которых  $E_F$  всегда пересекает  $\pi$ -зону, приводит к нулевому сдвигу g-фактора, что противоречит как теоретическим расчетам для двумерного графита [42], так и экспериментальным данным для ИСГ 1-ой стадии [15-17].

Модель Сугихары [40,41] была уточнена и расширена в [43]. В приближении невзаимодействующих подсистем графита и интеркалята были получены теоретические выражения для  $\Delta g_i$  ( $i=a,c$ ) для подвижных носителей спина в ИСГ 1-ой и 2-ой стадий. Согласно этим расчетам в обеих рассмотренных стадиях  $\Delta g_c$  пропорционально константе спин-орбитальной связи, вероятности межзонных переходов и обратно пропорционально  $E_F$ . Данная модель предсказывает отрицательные и положительные значения  $\Delta g_c$  соответственно для акцепторных и донорных ИСГ. Для акцепторных ИСГ теоретически предсказанный знак  $\Delta g_c$  согласуется с экспериментальными данными [15-17]. В случае донорных ИСГ отсутствие надежных экспериментальных данных не позволяет пока проверить этот вывод расчетов. Другой вывод расчетов о наличии обратно пропорциональной зависимости между  $\Delta g_c$  и  $E_F$  не согласуется с некоторыми последними экспериментальными данными. В частности, исследования различных стадий  $\alpha$ -модификации ИСГ с азотной кислотой показали, что  $\Delta g_i$  ( $i=a,c$ ) не зависит от индекса стадии соединения при изменении последнего от 1 до 7 [34,44]. В то же время увеличение интегральной интенсивности сигнала СРЭП при стадийных фазовых превращениях, связанных с уменьшением индекса стадии, указывает на происходящее при этом увеличение концентрации носителей тока [44]. Т.е. в терминах модели жестких зон акцепторных ИСГ [9] при стадийных переходах понижение уровня Ферми действительно происходит, однако, оно не сопровождается изменением значения g-фактора электронов проводимости.

**В. Ширина линии СРЭП и спиновая релаксация в ИСГ.** В ИСГ ширина линии СРЭП определяется различными факторами, как, например, стадией соединения, атомным номером и агрегатным состоянием интеркалята, температурой и т.д. [15-17, 45].

В настоящее время имеются убедительные доказательства того, что ширина линии СРЭП ИСГ увеличивается вместе с атомным номером интеркалируемого вещества. Впервые на это обратили внимание Мюллер и др. [13, 28], исследуя ИСГ со щелочными металлами. Несколько позже подобное наблюдение было сделано и в ИСГ со фторидами  $XF_3$  ( $X=P, As, Sb$  и  $I$  [46]) и  $GeF_4$  [46]. Данный результат показы-



вает, что носители тока в ИСГ взаимодействуют не только с углеродными слоями, но и с интеркалятом, рассеяние на котором играет существенную роль в процессе спин-решеточной релаксации.

Практически во всех ИСГ ширина линии СРЭП минимальная у образцов 2-ой стадии и монотонно увеличивается вместе с индексом стадии. Пластинки 2-ой, 3-ей, 4-ой и 7-ой стадий ИСГ с  $\text{AlCl}_3$  при комнатной температуре имеют близкие значения ширины линии ( $\sim 0,2 \pm 0,4$  мТ) [21, 26].

В акцепторных ИСГ, в том числе в пластинках 2-ой, 3-ей и 4-ой стадий ИСГ с  $\text{SbCl}_3$  [25, 47], 2-ой, 3-ей, 4-ой и 7-ой стадий ИСГ с  $\text{AlCl}_3$  [21, 25, 48], 1-ой, 2-ой и 3-ей стадий ИСГ с  $\text{AsF}_5$  [22, 49], 1-ой, 2-ой [22] и смешанной (2-ой с 3-ей) стадии [50]  $\alpha$ -модификации ИСГ с  $\text{HNO}_3$  и 2-ой стадии ИСГ с  $\text{F}_2$  [51] ширина линии СРЭП при понижении температуры увеличивается. Только в образцах 1-ой стадии ИСГ с  $\text{AlCl}_3$  ширина линии СРЭП уменьшается с температурой [21, 30].

По данным Кхана и др. [22] в пластинках 1-ой и 2-ой стадий ИСГ с  $\text{AsF}_5$  соответственно ниже 150 К и 100 К зависимость ширины линии СРЭП от температуры выходит на "плато". Однако, при повторном исследовании образцов 1-ой стадии указанных ИСГ [49] такое "плато" не было обнаружено: вплоть до гелиевых температур ширина линии СРЭП монотонно увеличивается.

В некоторых ИСГ при понижении температуры наблюдается ступенчатое увеличение ширины линии. Такого рода уширение линии СРЭП было зафиксировано в пластинках 1-ой [21], 2-ой [21, 48] и 7-ой [30] стадий ИСГ с  $\text{AlCl}_3$  соответственно при 210, 200, и 168 К, в пластинках 3-ей [25] и 4-ой [25, 52] стадий ИСГ с  $\text{SbCl}_3$ , соответственно при 225 и 210 К, в ИСГ 1-ой и 2-ой [22] стадий с  $\text{HNO}_3$  при 250 К, в пластинках 1-ой стадии ИСГ с  $\text{AsF}_5$  при  $\sim 240$  и 200 К [49].

В [34-36, 44, 45] в результате детальных исследований температурной зависимости ширины линии СРЭП  $\alpha$ -модификации ИСГ с азотной кислотой  $\text{C}_{5n}\text{HNO}_3$  с  $n = 2, 3$  и 4 были выявлены ранее неизвестные особенности температурной зависимости ширины линии в этих системах (рис.5). Во-первых, ширина линии вплоть до начала кристаллизации интеркалята ( $\sim 250$  К) практически не зависит от температуры. Во-вторых, при кристаллизации интеркалята ширина линии возрастает, причем, двухступенчато. В-третьих, при увеличении температуры ширина линии изменяется в обратной последовательности, однако, с глобальным температурным гистерезисом. И наконец, независимо от направления изменения температуры переходы между различными участ-

ками рассматриваемой зависимости (ее "изломы") реализуются при одних и тех же значениях ширины линии.

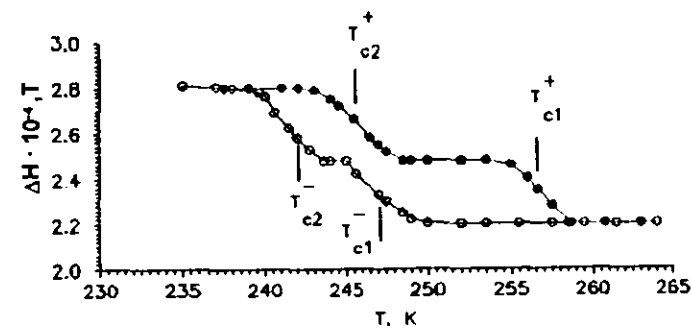


Рис.5. Температурная зависимость ширины  $\Delta H$  линии СРЭП пластинки  $\text{C}_{20}\text{HNO}_3$  с размерами  $0,4 \times 0,4 \times 0,02$  см<sup>3</sup>, где  $0,4 \times 0,4$  см<sup>2</sup> – площадь базовой грани, при кристаллизации (незакрашенные символы) и плавлении (закрашенные символы) интеркалята.  $T_{c1}^+$  ( $T_{c1}^-$ ) и  $T_{c2}^+$  ( $T_{c2}^-$ ) – значения температуры, отвечающие первому и второму пикам производной  $d(\Delta H)/dT$  при охлаждении (нагревании) образца, соответственно.  $\nu = 9,52$  ГГц,  $\text{H.L.c.}$

В донорных ИСГ температурная зависимость ширины линии СРЭП более разнообразная, чем в акцепторных соединениях.

Температурная зависимость ширины СРЭП ИСГ  $\text{C}_{12n}\text{Rb}$  с  $n=3, 4$  и 5 в температурном интервале от 300 К до  $\sim 30$  К качественно такая же, как и в акцепторных соединениях графита [19]. В образцах с  $n=4$  и 5 ширина линии ниже  $\sim 30$  К убывает с температурой. Для образцов 3-ей стадии данные о характере температурной зависимости ширины линии ниже  $\sim 30$  К отсутствуют. В пластинках 2-ой стадии ширина линии СРЭП в температурном интервале от 300 до 4,2 К медленно уменьшается с температурой. В ИСГ 1-ой стадии  $\text{C}_8\text{Rb}$  ширина линии в температурном интервале от  $\sim 40$  К до  $\sim 200$  К увеличивается с температурой. При  $\sim 200$  К температурная зависимость ширины линии проходит через пологий максимум и далее, вплоть до комнатной температуры, линия медленно сужается.

Температурная зависимость ширины линии СРЭП ИСГ  $\text{C}_{12n}\text{K}$  с  $n=3, 4$  [20] и 7 [40] проходит в направлении увеличения температуры, начиная с 4,2 К через максимум, минимум и область линейного роста. Ширина линии СРЭП образцов 2-ой стадии в интервале температур от 300 К до  $\sim 100$  К практически не изменяется [20]. В интервале температур от 4,2 до  $\sim 100$  К температурная зависимость ширины линии имеет

колоколообразный вид с максимумом при  $\sim 50$  К [20]. В ИСГ 1-ой стадии  $C_8K$  ширина линии от комнатной температуры до  $\sim 40$  К убывает приблизительно по линейному закону [40]. При дальнейшем охлаждении образцов линия СРЭП вплоть до 4,2 К быстро уширяется [40]. Следует отметить, что между данными Дел Хаиса и др. [20] и Мурата с Суематсу (см. в [40]), исследовавших эти соединения, имеются некоторые расхождения. В частности, Мурата и Суематсу не наблюдали низкотемпературный максимум в температурной зависимости ширины линии образцов 2-ой и 3-ей стадий.

В ИСГ с Li, за исключением пластинок 2-ой стадии, ширина линии практически не зависит от температуры [20, 22]. В соединениях 2-ой стадии  $C_{12}Li$  зафиксировано лишь небольшое увеличение ширины линии ниже  $\sim 50$  К [20, 22].

Во всех экспериментах с ИСГ, в которых изучалась угловая зависимость ширины линии СРЭП, она при  $H \perp c$  была несколько больше, чем при  $H \parallel c$  [18-20, 28]. Характер температурной зависимости ширины линии не зависит от ориентации  $H$  относительно оси  $c$  [18-20, 22, 30].

От некоторых ИСГ, например,  $XF_6$  ( $X = Ir, Os$  и  $Pt$ ) [38],  $Brg_2$ ,  $UCl_4$  и  $ICl$  [11, 22], сигнал ЭПР не наблюдается. Полагают, что это связано с укорочением времени спин-решеточной релаксации электронов проводимости, вызванным сильным спин-орбитальным взаимодействием на молекулах интеркалята.

В ИСГ 1-ой стадии  $C_8AsF_5$  при 10 и 100 К была выявлена необычная корреляция между шириной линии и  $\sigma_a$ : образцы с большей проводимостью имеют и большую ширину линии СРЭП [17].

Теоретическое исследование природы ширины линии СРЭП в донорных ИСГ было выполнено Сугихарой [40]. Для объяснения экспериментальных значений и температурной зависимости ширины линии СРЭП ИСГ 1-ой стадии с K и Rb он ввел в рассмотрение обменное взаимодействие между электронами двух различных  $\pi$ -зон и механизм двигательного усреднения, вызванного переходами носителей тока между этими зонами. Обменное взаимодействие между электронами различных зон приводит к неоднородному уширению линии, поскольку значения обменных полей в различных зонах не совпадают друг с другом. Межзонные переходы приводят к двигательному сужению указанной неоднородно уширенной линии. Согласно Сугихаре [40], заметный вклад в ширину линии СРЭП ИСГ вносят две компоненты: одна из них обусловлена спин-решеточной релаксацией, а появление другой связано

с неполным двигательным усреднением неоднородно уширенной линии. Эти компоненты ширины линии имеют различные температурные зависимости: вклад первой из них при понижении температуры уменьшается, а вклад второй компоненты, наоборот, увеличивается. По мнению автора наблюдаемое в ИСГ  $C_8K$  и  $C_8Rb$  выше  $\sim 40$  К увеличение ширины линии СРЭП с температурой связано с тем, что при этих температурах доминируют процессы спин-решеточной релаксации. При более низких температурах возрастает значение межзонных переходов электронов. Как полагает Сугихара [40], наблюдаемое в  $C_8K$  резкое уширение линии ниже  $\sim 40$  К, связано с уменьшением скорости этих переходов.

Из расчетов Сугихары [40] следует важный вывод о пропорциональности ширины линии СРЭП квадрату константы спин-орбитальной связи щелочного металла или  $Z^4$ , где  $Z$  - заряд ядра щелочного металла. В частности, поскольку  $Z(Rb) > Z(K)$ , это означает, что ширина линии СРЭП ИСГ с Rb должна быть существенно больше, чем в соответствующей стадии ИСГ с K. Как отмечалось ранее, именно так соотносятся экспериментальные значения ширины линий СРЭП ИСГ с K и Rb [19].

Таким образом, предложенная Сугихарой [40] модель происхождения ширины линии СРЭП в ИСГ, правильно предсказывает некоторые характерные особенности ее температурной зависимости и ее увеличение с атомным номером щелочного металла в донорных ИСГ. В то же время некоторые другие важные следствия, вытекающие из расчетов Сугихары [40], пока экспериментально не подтверждены. В частности, если, как это полагает Сугихара [40], значение ширины линии при низких температурах определяется в основном механизмом двигательного усреднения, то она, очевидно, должна зависеть от частоты микроволнового поля, а максимум температурной зависимости ширины линии должен смещаться при увеличении частоты в область более низких температур.

О физическом происхождении ширины линии СРЭП в донорных ИСГ были высказаны и другие соображения.

Еще до теоретической работы Сугихары [40], Дел Хаис и др. [20] предприняли попытку интерпретировать температурную зависимость ширины линии СРЭП в пластинках 1+4 стадий ИСГ с K и 1-ой и 2-ой стадий ИСГ с Li в терминах теории спин-решеточной релаксации Эллиота [53], предложенной им для щелочных металлов. Согласно расчетам Эллиота при температурах значительно выше температуры Дебая ( $\theta_D$ ):

$$\Delta H \sim (\Delta g)^2 / \gamma m^* \mu(T) \quad (2)$$

где  $\Delta H$  ширина линии СРЭП,  $\Delta g$  - сдвиг g-фактора,  $\gamma$ -электронное гиромагнитное отношение,  $m^*$  и  $\mu(T)$  - соответственно эффективная масса и подвижность носителей тока в базовой плоскости. Выражение (2) предсказывает простое соотношение между шириной линии СРЭП и электропроводностью в базовой плоскости ( $\Delta H \propto \sigma_a^{-1}$ ). На этом пути, однако, возникают принципиальные трудности, связанные с тем, что в терминах указанной теории нельзя объяснить наблюдаемое в некоторых донорных ИСГ уширение линии СРЭП при их охлаждении ниже температуры жидкого азота.

Для акцепторных ИСГ подробные теоретические расчеты природы ширины линии СРЭП и ее температурной зависимости не проводились. В литературе имеются лишь попытки качественной интерпретации, основанные на интуитивных догадках.

Кханна и др. [22] высказали мнение, что уширение линии СРЭП, наблюдаемое при охлаждении акцепторных ИСГ с  $AsF_3$  и  $HNO_3$ , обусловлено "замораживанием" движений в подсистеме интеркалята. Однако, свою точку зрения авторы ничем не обосновали.

Стейн и др. [21] интерпретировали температурную зависимость ширины линии СРЭП акцепторных ИСГ с  $AlCl_3$  в терминах классической теории Эллиота [53]. Линейный рост ширины линии с температурой, наблюдаемый в пластинках 1-ой стадии ИСГ с  $AlCl_3$ , они объяснили на качественном уровне с помощью выражения (2), т.е. в допущении, что эти исследования были выполнены при  $T \gg \theta_D$ . В то же время уширение линии СРЭП, наблюдаемое в пластинках ИСГ с этим же интеркалятом, но с большим индексом стадии, они объясняли также на качественном уровне, используя выражение:

$$\Delta H \sim (\Delta g)^2 \theta_D / \gamma m^* \mu(T) \cdot T^2, \quad (3)$$

вычисленное Эллиотом [53] для щелочных металлов при  $T \ll \theta_D$ .

Однако, и в акцепторных ИСГ интерпретация природы температурной зависимости ширины линии в терминах теории Эллиота не согласуется с некоторыми экспериментальными данными. В частности, с помощью выражений (2) и (3) нельзя объяснить обнаруженную в  $C_4AsF_5$  корреляцию значений  $\Delta H$  и  $\sigma_a$  [17].

Луски и др. [49] высказали предположение, что в пластинках 1-ой и 2-ой стадий акцепторного ИСГ с  $AsF_3$  линия СРЭП при низких температурах, возможно, неоднородно уширена. По их мнению к такому

уширению может привести отличие значений g-тензора различных по размерам доменов ИСГ. Свою версию происхождения ширины линии СРЭП этих ИСГ авторы экспериментально не обосновали. Более поздние исследования этих же веществ [32] показали отсутствие частотной зависимости ширины линии СРЭП, что указывает на ее однородное уширение.

Таким образом, из всего сказанного в данном разделе видно, что, несмотря на наличие большого числа экспериментальных данных по явлению спинового резонанса на электронах проводимости ИСГ, общепризнанная теория самого этого явления, объясняющая все экспериментальные данные хотя бы на качественном уровне, пока еще отсутствует.

### 3. Спиновый резонанс на электронах проводимости соединений фуллерена со щелочными металлами

В настоящее время соединения фуллерена со щелочными металлами оказались в центре внимания исследователей. Причиной этому послужило обнаружение в некоторых из них фазового перехода в сверхпроводящее состояние при относительно высоких температурах ( $T_c \sim 10 \div 30$  К [54, 55]). Метод СРЭП и в приложении к соединениям фуллерена уже показал себя, как сильный инструмент [56-61], в частности, при идентификации спиновых возбуждений от различных фаз соединений [56, 61], при решении вопроса о наличии (или отсутствии) сильного кулоновского взаимодействия между электронами проводимости [56] и при изучении фазовых переходов типа металл-изолятор [61]. Ниже рассмотрены основные характеристики СРЭП соединений фуллерена с некоторыми щелочными металлами и приведены примеры их использования для определения важных электронных характеристик соединений.

*А.  $Rb_3C_{60}$*  Методом СРЭП были изучены порошки  $Rb_3C_{60}$  [56-59]. При комнатной температуре от этого вещества наблюдается широкий резонансный сигнал с  $g \cong 2.0$ . Ширина сигнала, равная  $\sim 60$  мТ при 300 К, увеличивается до  $\sim 130$  мТ при 50 К. Значение спиновой восприимчивости, определенное по данным СРЭП, не зависит от температуры и хорошо согласуется с данными измерения статической магнитной восприимчивости. Независимость спиновой восприимчивости от температуры позволяет рассматривать сигнал ЭПР от  $Rb_3C_{60}$ , как обусловленный электронами проводимости. По значению спиновой восприимчивости, определенному из данных СРЭП этого соединения, было оце-

нено значение  $N(E_F) = 38$  состояний/эВ на одну молекулу  $Rb_3C_{60}$  [56]. Данное значение  $N(E_F)$  почти в три раза больше соответствующего значения, вычисленного, опираясь на результаты зонных расчетов [62]. По мнению авторов, это указывает на наличие сильной электрон-электронной корреляции.

**Б.  $RbC_{60}$ .** Спектр ЭПР порошка  $RbC_{60}$  представляет собой одиночный узкий сигнал с лоренцевой формой линии [56, 59]. При комнатной температуре  $g$ -фактор и ширина линии равны 2,008 и 0,6 мТ соответственно. В температурном интервале от  $\sim 50$  К до  $\sim 400$  К оба параметра резонанса слабо зависят от температуры. При  $\sim 50$  К и  $\sim 400$  К  $g$ -фактор и ширина линии ступенчатообразно уменьшаются и увеличиваются, соответственно. Ниже  $\sim 50$  К спиновая восприимчивость, вычисленная по данным СРЭП, резко уменьшается почти на порядок. Выше  $\sim 400$  К восприимчивость обратно пропорциональна температуре, что является характерным для локализованных спинов. Между  $\sim 50$  К и  $\sim 400$  К восприимчивость очень незначительно зависит от температуры и на этом основании может быть отнесена к восприимчивости типа Паули.

Изменения  $g$ -фактора, ширины линии и спиновой восприимчивости в  $RbC_{60}$  при и ниже  $\sim 50$  К являются характерными для фазовых переходов типа металл-антиферромагнитный изолятор с волной спиновой плотности в основном состоянии. В пользу такой интерпретации природы фазового перехода при  $\sim 50$  К говорят и данные ЯМР-исследований [63]. Изменения параметров сигнала СРЭП при и ниже  $\sim 400$  К не противоречат установленному ранее факту формирования в этом соединении одномерных полимерных металлических цепочек при его плавном охлаждении ниже этой температуры [64].

**В.  $K_3C_{60}$  и  $NH_3K_3C_{60}$ .** Спектры ЭПР порошка  $K_3C_{60}$  [60, 61] и его интеркалированного аммонием соединения  $NH_3K_3C_{60}$  [61] при комнатной температуре имеют близкие характеристики. В обоих соединениях наблюдается одиночный симметричный сигнал резонанса с лоренцевой формой линии с  $g \cong 2,004$  и с шириной  $\sim 1,4$  мТ. Однако, наблюдаемые при понижении температуры изменения спектров ЭПР этих двух соединений существенно различаются.

В  $NH_3K_3C_{60}$  ниже  $\sim 150$  К в дополнение к основной линии с шириной  $\sim 1,4$  мТ появляется узкий сигнал резонанса с шириной  $\sim 0,1$  мТ. Температурная зависимость интегральной интенсивности этого сигнала следует закону Кюри. Концентрация отвечающих ему локализованных спинов не превышает 2 % на одну молекулу  $C_{60}$ . Ниже  $\sim 40$  К широкий

основной сигнал резко убывает по интенсивности и перестает наблюдаться ниже  $\sim 20$  К. При более низких температурах в спектре присутствует только узкий примесный сигнал. В  $K_3C_{60}$  примесный сигнал также наблюдается, однако, его интенсивность на порядок меньше, чем в  $NH_3K_3C_{60}$ .

Ширина линии ЭПР в  $NH_3K_3C_{60}$  не зависит от температуры, в то время, как в  $K_3C_{60}$ , она слабо уменьшается вместе с температурой. И наоборот, интенсивность сигнала ЭПР в  $NH_3K_3C_{60}$  не зависит от температуры, тогда как в  $K_3C_{60}$  она по мере понижения температуры слабо увеличивается вплоть до последующего резкого спада при  $\sim 40$  К.

Данные ЭПР высокотемпературной фазы  $NH_3K_3C_{60}$ , с учетом результатов измерения восприимчивости [61] и ЯМР [61] этого соединения позволяют заключить, что при температурах выше  $\sim 40$  К основной широкий сигнал резонанса отвечает электронам проводимости, а само соединение представляет собой узкозонный металл. Относительно природы низкотемпературной фазы пока нет однозначного мнения. Наличие определенной схожести в температурных зависимостях интегральной интенсивности сигнала ЭПР (и магнитной восприимчивости) в  $NH_3K_3C_{60}$  ниже  $\sim 40$  К и в  $K_3C_{60}$  ниже  $\sim 50$  К позволяет предположить, что и в первом из этих соединений фазовый переход при  $\sim 40$  К относится к типу металл-антиферромагнитный изолятор.

В заключение обзора отметим, что быстрый рост экспериментальных результатов в области физики и химии новых форм углерода (тройных ИСГ, фуллеренов, нанотрубок и т.д.) позволяет надеяться на новые успехи и особенно на долгожданные прорывы в области обобщающих теоретических исследований явления СРЭП в этих необычных синтетических проводниках.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32610).

#### Литература

1. F.J.Dyson, Phys. Rev. 98, 349 (1955).
2. J.I.Kaplan, Phys. Rev. 115, 575 (1959).
3. G.Feher, A.F.Kip, Phys. Rev. 98, 337 (1955).
4. H.Kodera, J. Phys. Soc. Jpn. 28, 89 (1970).
5. J.H.Pifer, R.Magno, Phys. Rev. 83, 663 (1971).

6. M.B.Walker, Phys. Rev. **83**, 30 (1971).
7. V.G.Gavriljuk, S.P.Efimenko, Ye.E.Smuk, S.Yu.Smuk, B.D.Shanina, N.P.Baran, V.M.Maksimenko, Phys. Rev. **B48**, 3224 (1993).
8. A.R.Ubbelohde, F.A.Lewis, *Graphite and its Crystal Compounds*, Clarendon Press, Oxford (1960).
9. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, Adv. Phys. **30**, 139 (1981).
10. S.A.Solin, H.Zabel, Adv. Phys. **37**, 87 (1988).
11. G.R.Hennig, B.Smaller, E.L.Yasaitis, Phys. Rev. **95**, 1088 (1954).
12. B.Smaller, G.R.Hennig, E.L.Yasaitis, Phys. Rev. **97**, 239 (1955).
13. K.A.Muller, R.Kleiner, Phys. Lett. **1**, 98 (1962).
14. J.Blinowski, P.Kachman, C.Rigaux, M.Saint Jean, Synth. Met. **12**, 419 (1985).
15. H.Estrade-Szwarckopf, Helvetica Phys. Acta **58**, 139 (1985).
16. J.Conard, Ann. Phys. (France) **11**, 235 (1986).
17. M.Saint Jean, C.Rigaux, R.Clerjaud, J.Blinowski, P.Kacman, G.Furdin, Ann. Phys. (France) **11**, 215 (1986).
18. P.Lauginie, H.Estrade, J.Conard, D.Guerard, P.Lagrange, M.El.Makrini, Physica **99B**, 514 (1980).
19. M.Murata, H.Suematsu, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1337 (1982).
20. P.Del Haes, J.Amiell, K.Ohnashi, J.F.Mareche, D.Guerard, A.Herold, Synth. Met. **8**, 269 (1983).
21. R.M.Stein, L.Walmsley, S.Rolla, C.Rettori, Synth. Met. **12**, 407 (1985).
22. S.K.Khanna, E.R.Falardeau, A.J.Heeger, J.E.Fischer, Solid St. Comm. **25**, 1059 (1978).
23. R.M.Stein, L.Walmsley, C.Rettori, Phys. Rev. **B32**, 4134 (1985).
24. R.M.Stein, L.Walmsley, S.Rolla, C.Rettori, Phys. Rev. **B33**, 6524 (1986).
25. S.Rolla, L.Walmsley, H.Suematsu, T.Torriani, C.Rettori, Y.Yosida, Solid St. Comm. **58**, 333 (1986).
26. R.M.Stein, L.Walmsley, S.Rolla, C.Rettori, Bull. Magn. Reson. **9**, 76 (1987).
27. I.Palchan, D.Davidov, V.Zevin, G.Polatsek, H.Selig, Phys. Rev. **B32**, 5554 (1985).
28. K.A.Muller, W.Berlinger, P.Pflugger, V.Geizer, H.J.Guntherodt, Solid St. Comm. **55**, 803 (1985).
29. J.V.Acrivos, J.R.Reynolds, H.Kurosaki, L.Esparsa, Chem. Scripta **17**, 185 (1981).
30. R.M.Stein, L.Walmsley, G.M.Gualberto, C.Rettori, Phys. Rev. **B32**, 4774 (1985).

31. P.Pflugger, K.A.Muller, W.Berlinger, V.Geizer, H.J.Guntherodt, Synth. Met. **8**, 15 (1983).
32. M.Saint Jean, C.Rigaux, J.Blinowski, J.Phys. (France) **51**, 1193 (1990).
33. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
34. А.М.Зиятдинов, N.M.Mishenko, Yu.M.Nikolenko, Synth. Met. **59**, 253 (1993).
35. А.М.Зиятдинов, N.M.Mishenko, Solid St. Comm. **97**, 1085 (1996).
36. А.М.Зиятдинов, N.M.Mishenko, J. Phys. Chem. Solids **58**, 1161 (1997).
37. L.Walmsley, G.Geotto, J.H.Castilho, C. Retorri, Synth. Met. **30**, 97 (1989).
38. D.Davidov, H.Selig, *Intercalation in Layered materials*, Plenum Press, New York (1986).
39. А.М.Зиятдинов, in *The 9<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity. Abstract Book* (Seoul, 1997), ed. by Korean Physical Society, Korea, Seoul (1997), p. 32.
40. K.Sugihara, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 393 (1984).
41. K.Sugihara, K.Matsubara, T.Tsuzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 795 (1984).
42. J.W.Mc Clure, in *Extended Abstract of the International Symposium on Carbon* (Toyohashi, 1982), ed. by S.Otani, Japan, Tokio (1982), p. 390.
43. M.Saint Jean, C.Fretigny, Phys. Rev. **B44**, 4028 (1991).
44. А.М.Зиятдинов, N.M.Mishenko, J. Phys. Chem. Solids **58**, 1167 (1997).
45. А.М.Зиятдинов, Mol. Phys. Rep. **18/19**, 149 (1997).
46. R.Davidov, O.Milo, I.Palchan, H.Selig, Synth. Met. **8**, 83 (1983).
47. S.Rolla, L.Walmsley, H.Suematsu, S.Rettori, Phys. Rev. **B36**, 2893 (1987).
48. G.Geotto, G.E.Barberis, C.Rettori, Synth. Met. **34**, 557 (1989).
49. S.Luski, C.Rettori, L.D.Fellow, D.Davidov, H.Selig, Synth. Met. **34**, 549 (1989).
50. M.Nakajima, K.Kawamura, T.Tsuzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 1572 (1988).
51. I.Palchan, F.Mustachi, D.Davidov, H.Selig, Synth. Met. **10**, 101 (1984/85).
52. S.Rolla, L.Walmsley, H.Suematsu, S.Rettori, Phys. Rev. **B36**, 2893 (1987).
53. R.J.Elliot, Phys. Rev. **96**, 266 (1954).
54. A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.S.Hadon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palstra, A.P.Ramires, A.R.Kortan, Nature **35**, 6 (1991).
55. A.P.Ramires, Superconductivity Review **1**, 115 (1994).

56. O.Chaulet, L.Forro, J.R.Cooper, G.Mihaly, A.Jonossy, *Synth. Met.* **70**, 1333 (1995).
57. A.Janossy, R.Chicault, *Physica C* **192**, 399 (1992).
58. A.Jonossy, O.Chaulet, S.Pekker, J.R.Cooper, L.Forro, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1091 (1993).
59. O.Chaulet, A.Jonossy, S.Pekker, J.R.Cooper, L.Forro, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2721 (1994).
60. K.Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 627 (1995).
61. Y.Iwasa, H.Shimoda, T.T.M.Palstra, Y.Maniwa, O.Zhou, T.Mitani, *Phys. Rev.* **B53**, 8836 (1996).
62. S.Saito, A.Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
63. R.Tycko, *Phys. Rev.* **B48**, 9097 (1993).
64. S.Pekker, L.Forro, L.Mihaly, A.Janossy, *Solid. St. Comm.* **90**, 349 (1994).