

На рис. 2 представлены два спектра ХПЭ, соответствующие свежеприготовленной поверхности BaF_2 и поверхности, на которой уже визуально наблюдается пятно бария. Сопоставление этих спектров с литературными данными [3, 4] позволяет связать основной пик потерь со сложной структурой при 24.9 эВ с плазменными колебаниями в объеме BaF_2 (пик b_1). При длительном воздействии электронного пучка на образец высота этого пика уменьшается, увеличиваются максимумы, которые мы связываем с объемным и поверхностным плазмонами металлического Ва (пики b_2 и s_2).

Совокупность результатов, полученных методами ДМЭ, ОЭС и ХПЭ, свидетельствует о том, что под действием электронного пучка происходит разложение поверхности фтористого бария с удалением фтора и образованием сегрегаций металлического бария. Таким образом, исследование поверхности (111) BaF_2 показало, что она обладает свойствами, характерными для других диэлектриков: структура поверхности (1×1), образец разлагается под действием электронного пучка.

Авторы благодарят С. Н. Журкова за постоянный интерес к работе, а также А. Н. Андропова, Е. А. Бакулина, А. С. Лукьяненко за критические замечания и полезные обсуждения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Bandet-Faure I., Touzillier L. // Surf. Sci. 1974. V. 43. N 1. P. 183—196.
- [2] Гражулис В. А., Ионов А. М., Кулешов В. Ф. // Поверхность. 1985. № 2. С. 94—98.
- [3] Frandon J., Lahaye B., Pradal F. // Phys. St. Sol. 1972. V. B53. N 2. P. 565—575.
- [4] Nisar M., Robin S. // Pak. J. Sci. and Ind. Res. 1975. V. 17. N 2/3. P. 49—54.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
7 апреля 1989 г.

ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ФОРМЫ ЛИНИИ ЭПР ПРИ НЕСОРАЗМЕРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВУМЕРНЫХ СЛОЕВ HNO_3 , ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ В ГРАФИТ

А. М. Зиатдинов, Н. М. Мищенко

Интеркалированные соединения графита (ИСГ) с азотной кислотой C_6HNO_3 (n — индекс стадии), в которых двумерные жидкоподобные слои HNO_3 ниже $T_c \sim 250$ К кристаллизуются, образуя квазидвумерный несоизмерный с графитом кристалл [1, 2], привлекают к себе повышенное внимание как объекты, удобные для изучения различных аспектов явления двумерной кристаллизации в периодическом внешнем потенциале. В настоящей работе сообщается об обнаружении и результатах изучения в ИСГ C_6HNO_3 ранее неизвестных особенностей изменения параметров формы линии ЭПР при двумерной кристаллизации интеркалата с образованием несоизмерной структуры.

Синтез ИСГ C_6HNO_3 проводился на пластинках высокоориентированного пиролитического графита с ширинами l в интервале 0.050—0.225 см при высоте $h=0.5$ и толщине $d=0.01$ см традиционным способом [3]. ЭПР измерения в $X(Q)$ -диапазоне проводились в прямоугольном (цилиндрическом) резонаторе с модой TE_{102} (H_{011}) при 100 кГц ВЧ модуля-

ции в температурном интервале 100—300 К. В резонаторе пластинки ИСГ располагались таким образом, чтобы базовые и две его боковые грани ($h \times d$) были параллельны магнитной компоненте СВЧ поля \vec{H} . В области T_c температура изменялась ступенчато с шагом $\Delta T \approx 0.2^\circ$ и поддерживалась с точностью $\sim 0.1^\circ/\text{ч}$.

От всех пластинок ИСГ C_6HNO_3 в обеих его фазах наблюдается сигнал ЭПР с аксиальной относительно c -оси графита угловой зависимостью и $g_1 = 2.0023 \pm 0.0001$, $g_2 = 2.0028 \pm 0.0001$. Опираясь на выявленную зависимость параметра асимметрии первой производной ЭПР поглощения A/B от l (рис. 1) [4], для температурных исследований в X-диапазоне

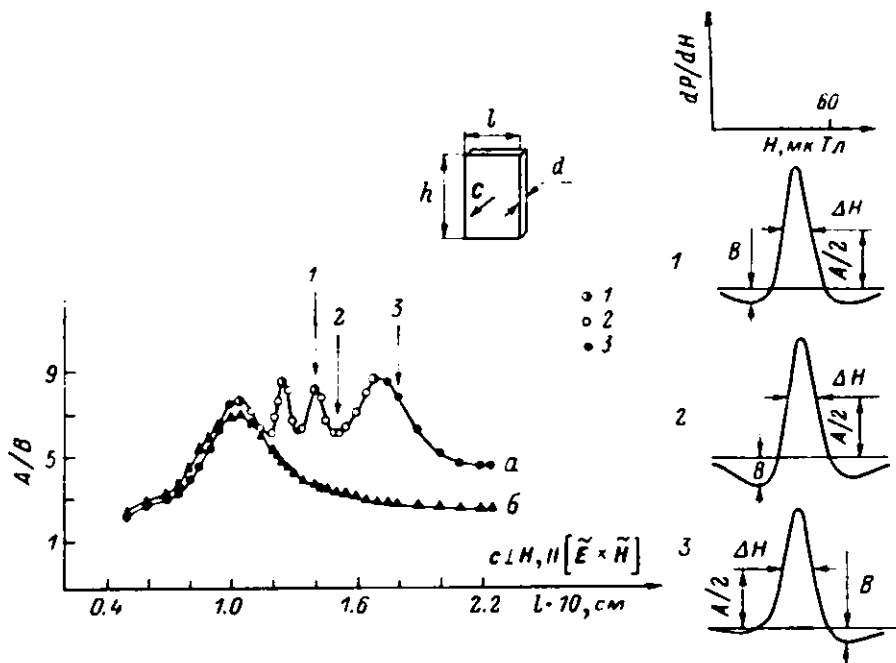


Рис. 1. Зависимость параметра асимметрии A/B первой производной линии ЭПР поглощения пластинок ИСГ C_6HNO_3 при $c \perp H$ для 273 К ($T > T_c$) (a) и 235 К ($T < T_c$) (б).

Вверху — пластинка ИСГ; справа — сигналы ЭПР ИСГ для отмеченных стрелками значений l . Точкам 1—3 отвечают линии типа 1—3. $\nu = 9.52$ ГГц, $d = 10^{-2}$ см, $h = 0.5$ см.

были отобраны пластинки с $l^* = 0.18$ см, у которых изменение A/B при фазовом переходе близко к максимальному, и образцы с $l > 0.22$ см, которым соответствуют значения A/B из «плато» кривых $A/B(l)$. Режим прохождения фазового перехода был выбран исходя из результатов исследований температурной зависимости времени Δt с момента ступенчатого изменения температуры на ΔT до выхода на насыщение пиковой интенсивности сигнала ЭПР. При охлаждении (нагревании) при $T_c^-(T_c^+) = 250 \pm 0.5$ (253 ± 0.5) К зависимость $\Delta t(T)$ имеет четкий максимум (рис. 2). Указанная температура принималась в дальнейшем за температуру фазового перехода.

При $T > T_c^-$ ширина ΔH , A/B и интегральная интенсивность J ($J = (A+B) \Delta H^2$) линии от температуры не зависят (рис. 2). При T_c^- все указанные параметры линии испытывают скачок. В кристаллической фазе интеркалата ΔH (J) при понижении температуры увеличивается (уменьшается). Одновременно A/B образцов с l^* ($l > 0.22$ см) убывает до 2.9 ± 0.1 (2.5 ± 0.1) в насыщении, достигаемом при $T \leq 100$ К. Кривая $\Delta H(T)$ в интервале $T_c^- - 10 < T < T_c^-$ имеет характерную особенность: она состоит из нескольких практически линейных участков с различными тангенсами угла наклона. Примечательно, что один из них, наблюдаемый при $(T_c^- - 2.7) \text{ К} < T < (T_c^- - 1.9) \text{ К}$, параллелен оси абсцисс. При этом

в указанном интервале температур не изменяется и интегральная интенсивность сигнала. При увеличении температуры значения параметров линии ЭПР изменяются в обратной последовательности, однако с «глобальным» температурным гистерезисом. Обращает на себя внимание, что переходы между соответствующими линейными участками кривой $\Delta H(T)$ данного образца независимо от направления изменения температуры происходят при одних и тех же значениях параметров линии. При мощностях СВЧ поля, далеких от насыщения, и одних и тех же T значения ΔH в Q -диапазоне на $\sim 15\%$ больше, чем в X -диапазоне.

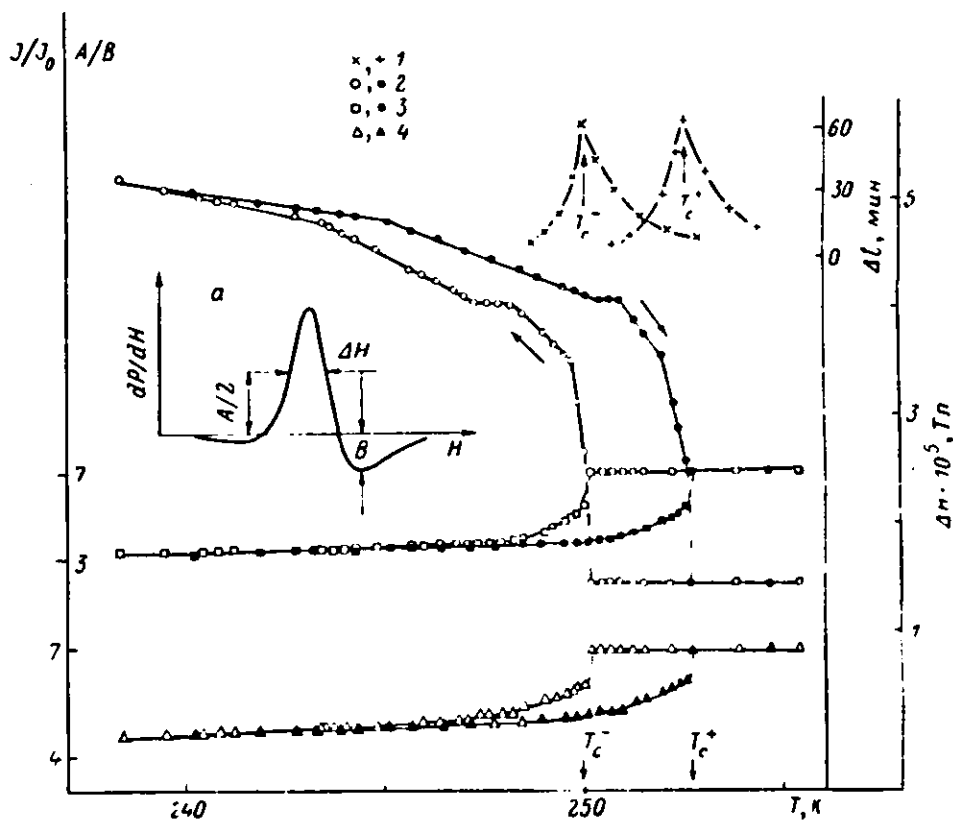


Рис. 2. Зависимости Δt (1) и параметров линии ЭПР ИСГ ΔH (2), A/B (3), J/J_0 (4) (J_0 — интенсивность эталонного сигнала) от температуры при кристаллизации (плавлении) интеркалата.

Точки — экспериментальные значения параметров при охлаждении (нагревании) ИСГ. а — характеристическая линия ЭПР ИСГ. $\nu = 9.52$ ГГц, $a = 10^{-2}$ см, $h = 0.5$ см, $l^0 = 0.18$ см.

Согласно [5, 6], многопиковая форма кривой $A/B(l)$ с областями «перевернутой» фазы формы линии и с выходом при больших l на «плато» с $A/B > 2.55$ однозначно свидетельствует о высокой подвижности носителей спинов при $T > T_c^-$. И наоборот, однопиковый вид зависимости $A/B(l)$ с выходом при больших l на «плато» с $A/B = 2.55$ является типичным для локализованных спинов в металлах [8]. Т. е. в кристаллической фазе интеркалата присутствуют медленно диффундирующие спины, локализующиеся в масштабе времени ЭПР, при $T < 100$ К. Неизменность значений g -тензора носителей спинов при изменении агрегатного состояния интеркалата и их близость к g -фактору свободных электронов свидетельствуют о том, что плотность их вероятности на молекулах интеркалата мала и не изменяется при фазовом переходе. Слабая частотная зависимость ΔH указывает, что ее рост ниже T_c^- не обусловлен увеличением степени разброса осей и(или) значений g -тензора. Сказанное, в том числе «неметаллическое» поведение ΔH при охлаждении ИСГ ниже T_c^- и корреляция значений ΔH и величины обратной концентрации спинов,

позволяет предположить, что наблюдаемый сигнал ЭПР является результатом динамического усреднения спектров электронов проводимости и локализованных носителей спинов (по-видимому, «дырок» на p_x -орбиталях углерода) вследствие быстрых кросс-релаксационных переходов между этими двумя слабо связанными с решеткой спиновыми подсистемами (эффект электронного «узкого горла» [7]). В рамках такого понимания природы сигнала ЭПР ИСГ уширение линии и стремление ее A/B при понижении температуры до значений, характерных для локализованных спинов, следует рассматривать как следствие уменьшения (из-за уменьшения концентрации локализованных спинов) вероятностей усредняющих кросс-релаксационных переходов (открывание «узкого горла»).

Ступенчатые температурные изменения параметров формы линии ЭПР, схожие с описанными для линии ЭПР несоизмерной фазы ИСГ C_3HNO_3 , были впервые обнаружены в солитонном режиме модуляции решеточных смещений кристаллов $MgSiF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$ [8, 9] и $MgGeF_6 \cdot 6H_2O : Mn^{2+}$ [9, 10]. Позже такого же типа температурные изменения физических свойств материалов в их несоизмерной фазе были выявлены при измерениях оптического двулучепреломления кварца [11], электросопротивления TaS_3 [12] и диэлектрических свойств $\bar{S}_{1-x}O_x(ND)_2$ [13]. Результаты всех этих исследований позволяют предположить обнаружение нового свойства несоизмерных систем, не сводящегося однозначно к известной «дьявольской лестнице» дискретных изменений волнового вектора модуляции [14] и не имеющего пока удовлетворительного теоретического объяснения.

Список литературы

- [1] Samuelsen E. J., Moret R., Fuzellier H., Klatt M., Lelaurain M., Herold A. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. N 1. P. 417—427.
- [2] Clark R., Hernandez P., Homma H., Montague E. // *Synth. Metals.* 1985. V. 12. N. 1. P. 27—32.
- [3] Bottomley M. J., Parry G. S., Ubbelohde A. R. // *Proc. Roy. Soc. London.* 1964. V. A297. N. 2. P. 291—302.
- [4] Ziatdinov A. M., Mishchenko N. M., Tsvetnikov A. K. // *Abstr. 24 Congress AMPERE on Magnetic Resonance and Related Phenomena. Poznan, 1987.* P. B21.
- [5] Kodera H. J. // *Phys. Soc. Jap.* 1970. V. 28. N. 1. P. 89—98.
- [6] Blinowski J., Kasman P., Rigaux G., Saint-Jean M. // *Synth. Met.* 1986. V. 12. N. 4. P. 419—423.
- [7] Barnes S. E. // *Adv. in Phys.* 1981. V. 30. N. 6. P. 801—938.
- [8] Зятдинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л. // *ФТТ.* 1985. Т. 27. № 7. С. 2152—2154.
- [9] Зятдинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л. // *Тез. докл. VIII Всес. феофиловского симп. по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Свердловск, 1985.* С. 141.
- [10] Зятдинов А. М., Курявый В. Г., Давидович Р. Л. // *ФТТ.* 1987. Т. 29. № 1. С. 215—218.
- [11] Dolin G. // *Jap. J. Appl. Phys. Suppl.* 1985. V. 24. N. 2. P. 153—156.
- [12] Wang Z. Z., Ong N. P. // *Physica.* 1986. V. B143. N. 1. P. 100—113.
- [13] Onodera A., Denoyer F., Godard J. // *Phys. Soc. Jap.* 1988. V. 57. N. 7. P. 2284—2287.
- [14] Bak P. // *Rep. Prog. Phys.* 1982. V. 45. N. 2. P. 587—629.

Институт химии ДВО АН СССР
Владивосток

Поступило в Редакцию
10 апреля 1989 г.