

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР
ГЕТЕРОИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВНEDРЕНИЯ
В ГРАФИТ АКЦЕНТОРНОГО ТИПА**

В.Я.Аким, В.Н.Давыдов, В.А.Кульбачинский, О.М.Никитина

Построена модель электронного энергетического спектра соединений внедрения в графит (СВГ) первой ступени с учетом взаимодействия углеродных слоев, которая предсказывает наличие нескольких частот в эффекте Шубникова – де Гааза (ШдГ) у гетероинтеркалированных СВГ.

В настоящей работе приведены результаты исследования эффекта ШдГ у впервые синтезированных СВГ первой ступени $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6 ICl$ и $C_{15}CuCl_2 \cdot 1,2 ICl$ (номер ступени равен числу графитовых слоев, расположенных между двумя слоями интеркалята) и построена модель электронного энергетического спектра этих соединений.

Атомы углерода в графите расположены в параллельных базисной плоскости слоях, расстояние между которыми при комнатной температуре $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$. В идеальном кристалле атомы каждого слоя расположены точно над центрами гексагонов нижнего слоя, поэтому в графите различают два типа атомов – *A* и *B*; расстояние до ближайшего соседа вдоль оси "C", перпендикулярной базисной плоскости, равно d_0 (для атомов *A*-типа) или $2d_0$ (для атомов *B*-типа). Порядок упаковки слоев определяется чередованием *ABABAB...* (рис. 1,*a*).

Соединение $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6 ICl$ получено последовательным внедрением в высокоориентированный пиролитический графит сначала хлорида меди ($CuCl_2$) до образования второй ступени, а затемmonoхлорида йода (ICl) в свободные пространства между двумя графитовыми слоями. В получившемся соединении последовательность слоев следующая: графит – $CuCl_2$ – графит – ICl – графит – $CuCl_2$ и т. д. (рис. 1, *b*). По данным рентгенофазового анализа период идентичности равен $16,56 \text{ \AA}$ (толщины слоев интеркалята у СВГ второй ступени $C_{10}CuCl_2$ и $C_{16}ICl$ равны $9,4$ и $7,12 \text{ \AA}$ соответственно).

Соединение $C_{15}CuCl_2 \cdot 1,2 ICl$ получено из СВГ хлорида меди третьей ступени $C_{15}CuCl_2$ внедрением в оставшиеся свободными пространства между графитовыми слоями monoхлорида йода. Период идентичности равен $23,70 \text{ \AA}$; последовательность слоев: графит – $CuCl_2$ – графит – ICl – графит – $CuCl_2$ – графит – ICl и т. д. (рис. 1, *c*). Гравиметрический и химический анализы подтвердили получение первой ступени и состав образцов.

При гелиевых температурах у всех исследованных образцов (пять образцов $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6 ICl$ и четыре образца $C_{15}CuCl_2 \cdot 1,2 ICl$) наблюдается эффект ШдГ. На рис. 1 в качестве примера приведена зависимость сопротивления в базисной плоскости ρ_a от магнитного поля (параллельного оси "C") у одного из образцов $C_{15}CuCl_2 \cdot 1,2 ICl$. Амплитуда осцилляций составляет приблизительно 10 % общего сопротивления (у СВГ $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6 ICl$ – 30%) образ-

ца. Наблюдаются три частоты, соответствующие экстремальным сечениям поверхности Ферми (ПФ): $S_1 = (1000 - 1100) \cdot 10^{-42} (\text{г} \cdot \text{см}/\text{с})^2$, $S_2 = (60 - 90) \cdot 10^{-42} (\text{г} \cdot \text{см}/\text{с})^2$, $S_3 = (270 - 300) \cdot 10^{-42} (\text{г} \cdot \text{см}/\text{с})^2$, циклотронная масса $m_3^* = (0,20 \pm 0,05) m_0$. Сечения немного варьируются у разных образцов. У СВГ $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$ наблюдаются две частоты, соответствующие $S_1 = (1100 - 1120) \cdot 10^{-42} (\text{г} \cdot \text{см}/\text{с})^2$ и $S_2 = (64 - 70) \cdot 10^{-42} (\text{г} \cdot \text{см}/\text{с})^2$ с циклотронными массами $m_1^* = (0,38 \pm 0,05) m_0$ и $m_2^* = (0,100 \pm 0,005) m_0$. Циклотронные массы определены из температурных зависимостей амплитуд осцилляций $A(T, H)$ при значениях температур, равных $T_1 = 2, 1 \text{ K}$ и $T_2 = 4,2 \text{ K}$, по формуле

$$m^* = (e\hbar H_n / 4\pi^2 k_B T_1) \operatorname{Arch}[A(T_1, H_n)/A(2T_1, H_n)],$$

где H_n – значение магнитного поля, соответствующего выходу уровня Ландау с квантовым номером n . Наличие нескольких частот в эффекте ШдГ противоречит существующей теории энергетического спектра СВГ первой ступени акцепторного типа ¹, в соответствии с которой существует только одна ветвь энергетического спектра у СВГ первой ступени. Интерпретация полученных результатов основывается на учете дисперсии носителей тока вдоль оси "C", о наличии которой свидетельствует отличная от σ_0 электропроводность σ_c в параллельном базисной плоскости магнитном поле. По данным выполненных измерений относительная электропроводность $(\sigma_c - \sigma_0)/\sigma_c$ составляет примерно одну четвертую часть относительной электропроводности в магнитном поле, перпендикулярном базисной плоскости (σ_0 – электропроводность в отсутствие магнитного поля).

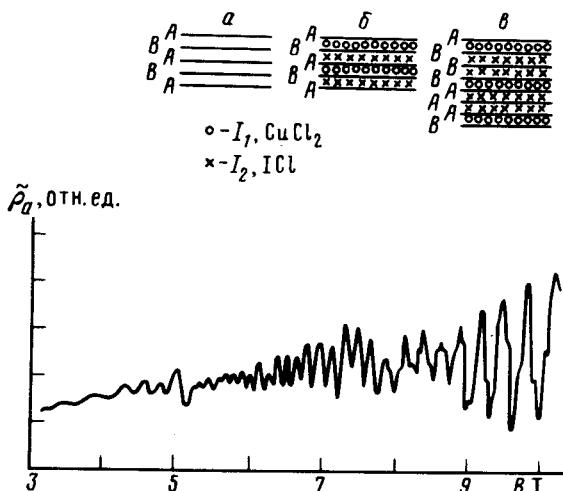


Рис. 1

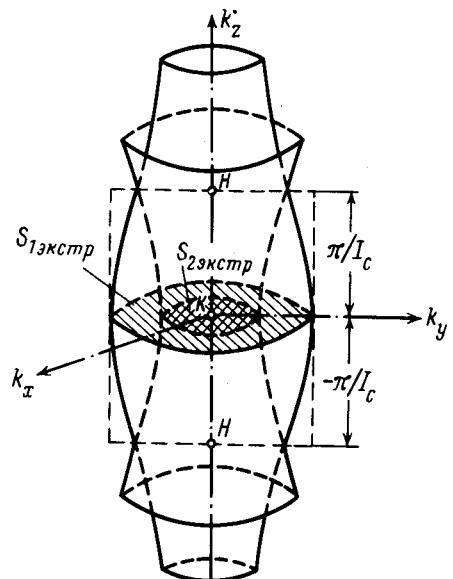


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость осциллирующей части магнитосопротивления ρ_a в базисной плоскости у $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \times 1,2\text{ICl}$ от магнитного поля. В верхней части показано схематическое изображение структуры графита (a), СВГ $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$ (b), СВГ $\text{C}_{15}\text{CuCl}_2 \cdot 1,2\text{ICl}$ (c)

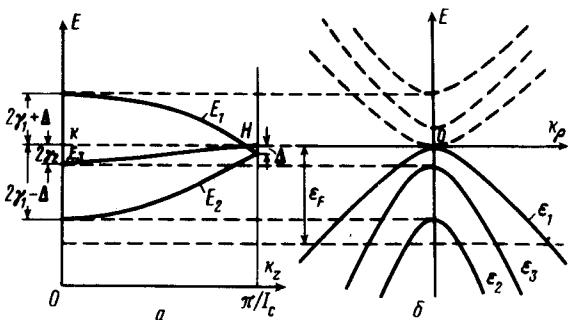
Рис. 2. Поверхность Ферми в первой зоне Бриллюэна $\left(-\frac{\pi}{I_c} < k_z < \frac{\pi}{I_c}\right)$ для гетероинтеркалированного соединения $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$ с чередованием слоев AIB при $\phi = 0$. Штриховкой показаны экстремальные сечения ПФ (при $\phi = 0$) $S_{1\text{экстр}}$ и $S_{2\text{экстр}}$

Известно ^{2, 3}, что электронный спектр графита с чередованием слоев ABABAB... описывается семью параметрами ($\Delta, \gamma_i, i = 0, \dots, 5$). $\gamma_1, \gamma_3, \gamma_4$ определяются перекрытием волновых функций электронов у атомов углерода типа AA, BB, AB в соседних слоях; γ_2 и γ_5 свя-

заны с взаимодействием атомов типа B или A через слой, а Δ – параметр неэквивалентности атомов A и B в слое. Мы полагаем, что кристаллическая структура гетероинтеркалированных СВГ может содержать в общем случае как блоки AIB , так и AlA (I обозначает интеркалят). В случае структуры с чередованием слоев AIB (рис. 1, б) электронный спектр у гетероинтеркалированных СВГ первой ступени акцепторного типа в отличие от^{2,3} описывается только пятью параметрами, так как γ_2 и γ_5 , характеризующие взаимодействие через слой, практически обращаются в нуль при толщине интеркалята $d_I > 2d_0$. Закон дисперсии носителей тока в графитовых слоях в этом случае имеет вид

$$\epsilon_{1,2} = \frac{\Delta}{2} \pm \gamma_1 \cos \phi - \left[\left(\frac{\Delta}{2} \pm \gamma_1 \cos \phi \right)^2 + \eta^2 (1 \mp \nu)^2 k_p^2 \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где $\eta = (\sqrt{3}/2)\gamma_0 a_0$, $a_0 = 2,46 \text{ \AA}$, $\nu = (2\gamma/\gamma_0) \cos \phi$, $\phi = k_p I_c / 2$, I_c – период идентичности СВГ вдоль оси "C", k_p – плоский волновой вектор с компонентами $(k_x, k_y, 0)$. В (1) мы пренебрегли параметром тригонального деформирования в базисной плоскости γ_3 , который усложняет анализ, но дает поправки к спектру, имеющие порядок $(\gamma_3/\gamma_0)^2 \ll 1$.



Как видно из (3), параметр γ_2 определяет ширину возникающей при интэркалировании третьей энергетической зоны, поэтому γ_2 может существенно отличаться от его значения в графите. Вычисленные по формулам (1), (3) экстремальные сечения ПФ соответствуют экспериментально определенным значениям у СВГ $C_{15}CuCl_2 \cdot 1,2ICl$ при значениях параметров: $\Delta = -0,008$ эВ, $\gamma_0 = 2,4$ эВ, $\gamma_1 = 0,28$ эВ, $\gamma_2 + \gamma_5 = -0,15$ эВ, $\gamma_4 = 0,44$ эВ. При этих значениях параметров $\epsilon_F = -0,685$ эВ, а вычисленное по формуле (4) значение эффективной массы $m_3^* = 0,13 m_0$.

В заключение пользуемся случаем поблагодарить М.И.Каганова за обсуждение результатов работы, которое помогло нам завершить ее в представленном виде.

Литература

1. Blinowski J., Nguyen Hy Hau, Rigaux C., Vieren J.P., Toullec R. Le, Furdin G., Herold A., Melin J. J. Physique, 1980, **41**, 47.
2. McClure J.W. Phys. Rev., 1957, **108**, 612.
3. Slonszewski J.C., Weiss P.R. Phys. Rev., 1958, **109**, 272.
4. Mendez E., Misu A., Dresselhaus M.S. Phys. Rev. B, 1960, **21**, 827.

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
23 апреля 1987 г.