

ИЗМЕНЕНИЕ СТУПЕНИ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ У СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА $C_{16}ICl$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДАВЛЕНИЯ

Н.Б.Брандт, С.В.Кувшинников, С.Г.Ионов

Впервые обнаружено изменение ступени интеркалирования у соединения внедрения в графит акцепторного типа $C_{16}ICl$ под действием гидростатического давления. Определены происходящие при этом изменения параметров энергетического спектра носителей тока.

При интеркалировании графита кислотами, солями, щелочными металлами происходит перераспределение электронной плотности между атомами углерода и внедренного вещества. В образующихся соединениях внедрения в графит (СВГ) на несколько порядков увеличивается число свободных носителей (в тех случаях, когда интеркалят является акцептором — „дырок“), что является одной из причин возникновения „суперметаллической“ проводимости у соединений акцепторного типа ¹.

Энергетический спектр носителей тока у СВГ определяется ступенью интеркалирования (номер ступени равен числу атомарных углеродных слоев, расположенных между ближайшими слоями внедренного вещества) и свойствами интеркалята: его составом, плотностью упаковки и взаимным расположением молекул. У соединений графита акцепторного типа поверхность Ферми состоит из нескольких цилиндров, ориентированных вдоль оси „С“¹. У СВГ первой ступени шесть таких цилиндров расположены в углах гексагональной зоны Бриллюэна. Такой же характер поверхности Ферми сохраняется и у соединения второй ступени $C_{16}ICl$, с той лишь разницей, что радиус каждого цилиндра возрастает. У СВГ третьей ступени $C_{24}ICl$ в каждом из углов зоны Бриллюэна имеются по два коаксиальных цилиндра (в случае более сильных чем монохлорид иода окислителей число таких цилиндров может возрасти до трех) ^{1, 2}. Поскольку сжимаемость СВГ в направлении оси „С“ достаточно велика (анизотропия сжимаемости $\sim 10^2$), можно ожидать, что давление должно оказывать сильное влияние на свойства этих соединений. Насколько нам известно, этот вопрос у соединений акцепторного типа до настоящего времени не исследован.

В настоящей работе исследованы квантовые осцилляции поперечного магнетосопротивления (эффект Шубникова — де Гааза) у СВГ второй ступени монохлорида иода $C_{16}ICl$ при давлениях до ~ 12 кбар. Давление создавалось в камере с керосин-масляной средой при комнатной температуре и для сохранения высокой степени гидростатичности давления камера охлаждалась с одновременным нагревом образца по методу, предложенному в работе ³. Специфика низкотемпературных исследований в камерах подобного типа заключается в том, что из-за разности термических коэффициентов расширения среды, передающей давление, и материала корпуса камеры давление при комнатной температуре на ~ 3 кбар выше, чем при гелиевой температуре ³. Эту поправку необходимо учитывать, если изменения в образце, вызванные давлением, происходят при комнатной температуре, а затем „замораживаются“. В проведенных экспериментах величина давления при гелиевых температурах определялась по изменению температуры перехода оловянного датчика в сверхпроводящее состояние.

При атмосферном давлении у соединения $C_{16}ICl$ наблюдаются монохроматические осцилляции ШДГ, соответствующие экстремальному сечению $S_{2\text{ экстр}} = (287 \pm 2) \cdot 10^{-42} \text{ Г}^2 \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ и эффективной массе $m_2^* = (0,132 \pm 0,010) m_0$. Используя эти данные и модель энергетического спектра, предложенную в работе ², можно вычислить энергию Ферми по формуле:

$$\epsilon_F = \frac{1}{2} \left\{ \gamma_1 - \sqrt{\gamma_1^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 \frac{\rho_F^2}{\hbar^2}} \right\}, \quad (1)$$

где γ_0 и γ_1 – резонансные интегралы перекрытия волновых функций атомов углерода в слое (γ_0) и в соседних слоях (γ_1), $b_0 = 1,42 \text{ \AA}$ – расстояние между ближайшими атомами углерода в базисной плоскости, $p_F = \sqrt{S_{\text{экстр}}}/\pi$ – граничный импульс Ферми. По данным для оптического отражения ² для соединения C_{16}ICl значение $\gamma_1 = 0,377 \text{ эВ}$. Для определения у соединения C_{16}ICl параметра γ_0 можно воспользоваться формулой:

$$m_2^* = 2h \sqrt{\gamma_1^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2} \frac{p_F^2}{\hbar^2} / 9\gamma_0^2 b_0^2, \quad (2)$$

в которой значение m_2 известно. Вычисленное таким способом $\gamma_0 = 2,5 \text{ эВ}$ хорошо согласуется с величиной этого параметра у графита, у которого, по данным различных работ, оно варьируется от 2,4 до 3,2 эВ.

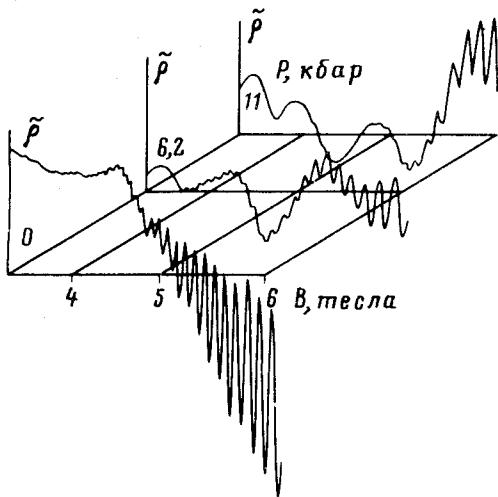


Рис.1.

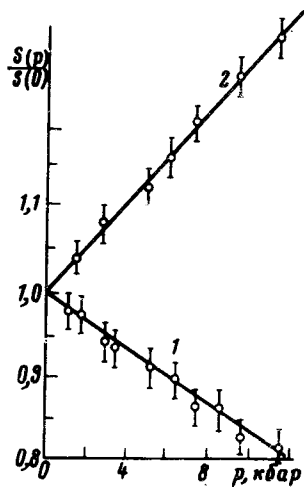


Рис.2

Рис.1. Зависимости осциллирующей части поперечного магнето сопротивления от магнитного поля у СВГ монохлорида иода при различных давлениях

Рис.2. Относительное изменение площадей экстремальных сечений при сжатии: 1 – $S_{2\text{экстр}}$, 2 – $S_{3\text{экстр}}$

При всестороннем сжатии у образцов соединения C_{16}ICl наблюдается появление новой частоты осцилляций ШДГ, соответствующей сечению поверхности Ферми $S_{3\text{экстр}} = (25 \pm \pm 0,5) \cdot 10^{-42} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-2}$. Такое же по величине экстремальное сечение характерно для соединения C_{24}ICl третьей ступени (это сечение внутреннего коаксиального цилиндра меньшего радиуса). Осцилляции, связанные с внешним цилиндром Ферми, не наблюдаются, так как его сечение приблизительно в два раза превышает сечение $S_{2\text{экстр}}$. При увеличении давления величина $S_{3\text{экстр}}$ возрастает со скоростью $\partial \ln S_{3\text{экстр}} / \partial p = 0,027 \text{ кбар}^{-1}$, в то время как площадь сечения $S_{2\text{экстр}}$ убывает со скоростью $\partial \ln S_{2\text{экстр}} / \partial p = -0,017 \text{ кбар}^{-1}$. Энергия Ферми, вычисленная по формуле (1), с учетом изменения параметра γ_1 при сжатии ⁴, уменьшается по абсолютной величине от значения $\epsilon_F = -0,36 \text{ эВ}$ при $p = 0$ со скоростью $\partial \epsilon_F / \partial p = 6,5 \text{ мэВ} \cdot \text{кбар}^{-1}$. Площади экстремальных сечений изменяются с давлением по линейному закону и обратимым образом в области $< 12 \text{ кбар}$. При увеличении давления амплитуда осцилляций ШДГ, соответствующих сечению $S_{2\text{экстр}}$ уменьшается, а амплитуда осцилляций, соответствующих сечению $S_{3\text{экстр}}$ увеличивается. Это указывает на возрастание доли объема фазы соединения третьей ступени в образце.

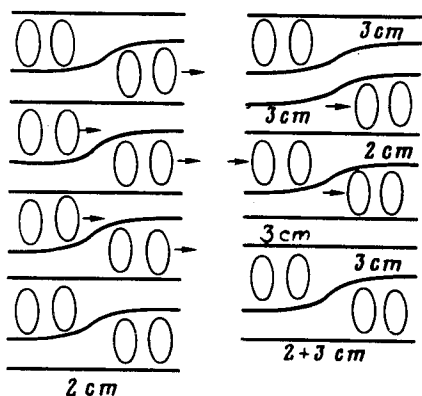


Рис.3. Модель перестройки доменной структуры $C_{16}I\text{Cl}$ под действием давления.

Полученные данные указывают на то, что у СВГ монохлорида иода под действием давления происходит фазовый переход с изменением ступени интеркалирования некрратным образом: от второй к третьей. Характерной особенностью перехода является монотонное (и, по-видимому, беспороговое по давлению) увеличение содержания областей третьей ступени состава $C_{24}I\text{Cl}$ и уменьшение содержания областей второй ступени состава $C_{16}I\text{Cl}$ в объеме образца. Одновременно уменьшается концентрация носителей тока в областях второй ступени в результате уменьшения межплоскостных расстояний. Концентрация носителей тока в областях третьей ступени при увеличении давления возрастает. Одновременное наблюдение осцилляций ШДГ, соответствующих сечениям поверхности Ферми соединений второй и третьей ступени, свидетельствует о сохранении монокристалличности соответствующих областей, несмотря на $\sim 30\%$ различие периода идентичности у соединений $C_{16}I\text{Cl}$ и $C_{24}I\text{Cl}$. Структуру образца, возникающую в процессе фазового перехода, можно объяснить на основе доменной модели СВГ⁵. Поскольку внедрение интеркалята происходит от периферии образца к центру, возможно образование доменов определенной ступени, размеры которых меньше размеров кристаллитов, с образованием границ раздела в виде деформированных графитовых слоев. При воздействии давления при комнатной температуре происходит диффузия молекул монохлорида иода в базисной плоскости вдоль графитовых слоев с соответствующим перемещением доменной границы, как, например, показано на рис.3. Избыток интеркалята вытесняется на границы кристаллитов. При снятии давления происходит частичное восстановление первоначальной структуры, о чем свидетельствует возрастание амплитуды осцилляций ШДГ, соответствующих $S_{2 \text{ экстр}}$, и уменьшение амплитуды осцилляций, соответствующих $S_{3 \text{ экстр}}$.

Авторы выражают благодарность профессору К.Н.Семенову, а также В.В.Авдееву и В.А.Муханову за предоставление образцов и обсуждение результатов.

Литература

1. Брандт Н.Б., Кувшинников С.В., Ионов С.Г., Муханов В.А., Авдеев В.В., Семенов К.Н. Письма в ЖТФ, 1982, 8, 1494.
2. Blinowski J., Nguyen H.H., Rigaux C., Vieren J.P., LeToullec R., Furdin G., Herold A., Melin J. J. Phys. Paris, 1980, 41, 47.
3. Брандт Н.Б., Кувшинников С.В., Минина Н.Я., Скипетров Е.П. ПТЭ, 1974, 6, 160.
4. Брандт Н.Б., Котосов А.С., Кувшинников С.В., Семенов М.В. ЖЭТФ, 1980, 79, 937.
5. Dumas N., Herold A. C.R. Acad. Sci., 1969, 268, 373.