

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОЛН ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ НА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ОСТОВНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА С НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ $C_{10}HNO_3$

А.М. Зиятдинов, Ю.М. Николенко

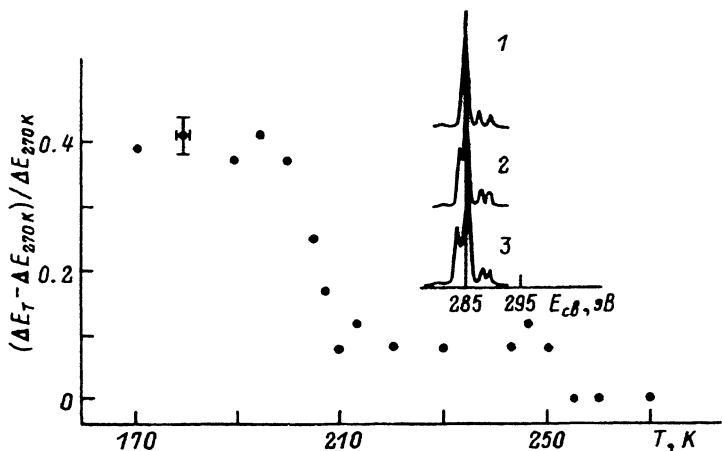
Интеркалированные соединения графита (ИСГ) с азотной кислотой (HNO_3), обладающие высокой проводимостью вдоль базовой плоскости ($\sigma_a \approx 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и относительно устойчивые на воздухе, имеют потенциальное практическое значение [1]. Существуют α - и β -модификации ИСГ с HNO_3 , характеризующиеся соответственно формулами $C_{5n}HNO_3$ и $C_{8n}HNO_3$, где n — индекс стадии.

С научной точки зрения, повышенный интерес вызывают соединения α -фазы, в которых двумерные гексагонально-модулированные жидкие слои HNO_3 ниже $T_c \approx 250 \text{ К}$ кристаллизуются, образуя решетку, которая для $n = 2$ несоизмерна с графитом вдоль одного из направлений его элементарной ячейки [2]. По этой причине указанные ИСГ оказались перспективными объектами для изучения ряда фундаментальных аспектов явлений двумерной кристаллизации и несоизмерности [2–6]. Однако до сих пор отсутствовали экспериментальные данные об электронном строении указанных ИСГ и о характере его изменения при несоизмерной кристаллизации интеркалата.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований рентгеноэлектронных спектров остовных электронов ИСГ $C_{10}HNO_3$ с акцентом на анализ данных, касающихся обнаруженного в нем и ранее не наблюдавшегося в других ИСГ обратимого температурного изменения электронного строения.

Синтез ИСГ $C_{10}HNO_3$ проводился на пластинках высокоориентированного пиролитического графита традиционным способом [7]. Измерения рентгеноэлектронных спектров $C1s$ -, $N1s$ - и $O1s$ -электронов проводились на спектрометре ЭС 2401 с использованием $MgK\alpha$ -излучения в интервале 170–300 К с остаточным давлением в камере энергоанализатора $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Разрешение по пику $4f_{7/2}$ золота составляло 1.4 эВ. Изменения энергии связей ($E_{св}$) $C1s$ - и $N1s$ -электронов определялись относительно энергии связи $O1s$ -электронов, которая полагалась неизменной. С целью подавления случайных ошибок и компенсации аппаратных искажений спектры подвергались математической обработке по методике, предложенной в [8].

При $T > T_c$ энергии связи $E_{св}$ (полуширина на полувысоте — ΔE) одиночных линий остовных $C1s$ -, $O1s$ - и $N1s$ -электронов $C_{10}HNO_3$ от температуры не зависят и соответственно равны (эВ): $285.0 \pm 0.1 (2.4 \pm 0.1)$, $407.3 \pm 0.1 (2.2 \pm 0.1)$ и $533.0 \pm 0.1 (2.6 \pm 0.1)$. При T_c все линии скачкообразно уширяются, причем спектр $C1s$ -электронов приобретает двухпиковый вид. Указанные пики $C1s$ -спектра расположены по различным сторонам пика соответствующей линии углерода, наблюдаемой при $T > T_c$. В кри-



Температурные зависимости вида и относительного приращения полуширины на полувысоте $[(\Delta E - \Delta E_{270K})/\Delta E_{270K}]$ рентгеноэлектронного спектра $C1s$ -электронов ИСГ $C_{10}HNO_3$.

Слабые спутательные линии со стороны высокоэнергетического крыла спектра отвечают окисленным состояниям углерода. T, K : 1 — 270, 2 — 240, 3 — 170.

сталлической фазе интеркалата зависимость $\Delta E(T)$ имеет два плоских участка (см. рисунок).

Переход между этими участками кривой плавный и совершается при тех же температурах, при которых «замораживаются» («размораживаются») вращательные движения молекул HNO_3 [3]. Ниже T_c ΔE однопиковой линии $O1s(N1s)$ -электронов не зависит от температуры и равна $3.0 \pm 0.1(2.8 \pm 0.2)$ эВ. Все описанные изменения спектров в пределах точности эксперимента обратимы по температуре.

При длительном хранении в азотной атмосфере α -модификация ИСГ переходит в β -модификацию. При этом ориентация плоскостей молекул HNO_3 относительно углеродных слоев изменяется от перпендикулярной до параллельной, а решетка интеркалата становится соразмерной с углеродной сеткой [2,9]. Проведенные нами исследования β -модификации показали, что $E_{св}(\Delta E)$ однопиковых спектров $C1s$ -, $N1s$ - и $O1s$ -электронов данной модификации не зависят от температуры и соответственно равны (эВ): $285.0 \pm 0.1(1.5 \pm 0.1)$, $406.8 \pm 0.2(2.7 \pm 0.2)$, $532.5 \pm 0.1(2.9 \pm 0.1)$.

Таким образом, температурно-зависящее неоднородное электронное строение характерно только для несоизмеримой фазы α -модификации исследуемых ИСГ. Наличие температурной зависимости межпикового расщепления спектра $C1s$ -электронов и несоизмеримость решеток углерода и интеркалата в $C_{10}HNO_3$ не позволяют объяснить выявленную ниже T_c неоднородность электронной плотности на атомах углерода (двухпиковую форму спектра $C1s$ -электронов) появлением при кристаллизации двух электронно-неэквивалентных состояний углерода. В то же время она может быть объяснена наличием в ИСГ ниже T_c волн зарядовой плотности (ВЗП). Действительно, согласно [10], наличие в веществе ВЗП приводит к появлению дополнительной, зависящей от координат атома энергетической поправки на образование «дырки» в его внутренней оболочке. Следствием этого являются уширение рентгеноэлектронных линий

остовных электронов некоторых атомов и трансформация их формы по мере увеличения амплитуды ВЗП к двухпиковому виду.

Совпадение температурных интервалов увеличения (уменьшения) расщепления двухпикового спектра C_{1s} - электронов и «замораживания» («размораживания») усредняющих вращательных движений HNO_3 в $C_{10}HNO_3$ наводит на мысль о том, что в исследуемом соединении причиной увеличения амплитуды ВЗП ниже 210 К является «выключение» вращательных движений HNO_3 , приводящее к увеличению их возмущающего воздействия на π - электронную подсистему слоев углерода. Далее с учетом увеличения ниже T_c объемной проводимости σ_a пластинок $C_{10}HNO_3$ на 15–20% [11] можно заключить, что образующиеся в нем ВЗП локализованы только в приповерхностных слоях углерода.

В заключение в пользу справедливости вышеизложенной интерпретации эксперимента отметим, что у кристаллов одномерного проводника $1T-TaS_2$ — единственного известного соединения, испытывающего обратимые температурные изменения рентгеноэлектронных линий остовных электронов типа, наблюдаемых в $C_{10}HNO_3$, — указанная особенность спектра также связана с пайрлсовским фазовым переходом в состояние с аномально большой амплитудой ВЗП [12]. Кроме того, недавние рентгеноэлектронные исследования с угловым разрешением валентной полосы ИСГ C_8Cs показали наличие в этом соединении ВЗП нового типа, порожденных слабым взаимодействием между подрешетками углерода и интеркалата: ВЗП с волновым вектором, параллельным плоскостям углерода, и локализованные только в приповерхностных слоях ИСГ [13].

Список литературы

- [1] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // *Adv. Phys.* 1981. V. 30. N 2. P. 139–326.
- [2] Samuelson E.J., Moret R., Fuzellier H., Klatt M., Lelaurain M., Herold A. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. N 1. P. 417–427.
- [3] Battalan F., Rosenman I., Magerl A., Fuzellier H. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. N 7. P. 4810–4813.
- [4] Clarke R., Hernandez P., Homma H., Montague E. // *Synth. Met.* 1985. V. 12. N 1. P. 27–32.
- [5] Moreh R., Shahal O., Kimmel G. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 8. P.5717–5720.
- [6] Battalan F., Rosenman I., Simon Ch., Magerl A. // *Synth. Met.* 1988. V. 23. N 1. P. 49–53.
- [7] Ubbelohde A.R. // *Proc. Roy. Soc. A.* 1968. V. 304. N. 2. P. 25–43.
- [8] Юдин Д.В., Горчаков В.В. // *ЖПС.* 1988. Т. 49. №4. С. 642–647.
- [9] Fuzellier H., Melin J., Herold A. // *Mater. Sci. Eng.* 1977. V. 31. N 1. P. 91–98.
- [10] Bishop M.F., Wose S.M., Longe P., Prutzer S. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 17. P. 9341–9344.
- [11] McRae E., Fuzellier H., Melin J., Mareche J.F., Herold A. // *Proc. 5th Int. Carbon and Graphite Conf.* London, 1978. P. 671.
- [12] Hughes H.P., Pollak R.A. // *Phil. Mag.* 1976. V. 34. N 5. P. 1025–1034.
- [13] Lagues M., Fisher J.E., Marchan D., Fretigny C. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 67. N 10. P.1011–1015.

Институт химии ДВО РАН
Владивосток

Поступило в Редакцию
22 февраля 1993 г.