

УДК 532.2.537.311.2,633.9

© 1990

ДВУМЕРНАЯ СВЕРХРЕШЕТКА В СОЕДИНЕНИИ ВНЕДРЕНИЯ В ГРАФИТ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский, С. А. Лапин,
 В. В. Авдеев, И. В. Никольская, Н. Е. Фадеева

Исследованы эффект Шубникова—де Гааза и эффект Холла в соединениях внедрения в графит (СВГ) с серной кислотой первой-пятой ступеней. Совокупность экспериментальных результатов объясняется наличием плоской сверхрешетки анионов HSO_4^- , соизмеримой с графитовой.

Продуктом взаимодействия графита с серной кислотой является СВГ, в котором наряду с молекулами H_2SO_4 содержатся анионы HSO_4^- . В зависимости от условий синтеза образуются СВГ различных ступеней общей формулой $\text{C}_{2n}\text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (номер ступени n равен числу слоев атомов углерода, заключенных между двумя слоями интеркалята). Номер ступени образцов контролировался рентгенофазовым анализом, и для исследований эффекта Холла и эффекта Шубникова—де Гааза использовались только однофазные квазимонокристаллы получаемых СВГ. Образцы размерами $2 \times 6 \times (0.2 \div 0.6)$ мм исследовались четырехконтактным методом на постоянном токе с прижимными платиновыми контактами или с контактами из серебряной пасты. После монтажа образцов в инертной атмосфере они быстро охлаждались до гелиевой температуры. При измерениях ток протекал в базисной плоскости, магнитное поле было направлено перпендикулярно слоям (вдоль оси C). На рис. 1 приведены зависимости осциллирующей части поперечного магнитосопротивления ρ_a (монотонная часть скомпенсирована) от магнитного поля для СВГ с серной кислотой от первой до пятой ступени (соответственно кривые 1—5) и для сравнения для графита (нижняя кривая). Наиболее сложным оказалось наблюдение эффекта Шубникова—де Гааза у СВГ первой ступени: амплитуда осцилляций относительно мала. Наблюдается лишь одна частота, соответствующая экстремальному сечению поверхности Ферми (ПФ) $\approx 20 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. В пределах $\pm 20^\circ$ -ного отклонения магнитного поля от оси C не обнаружено отклонения ПФ от цилиндрической.

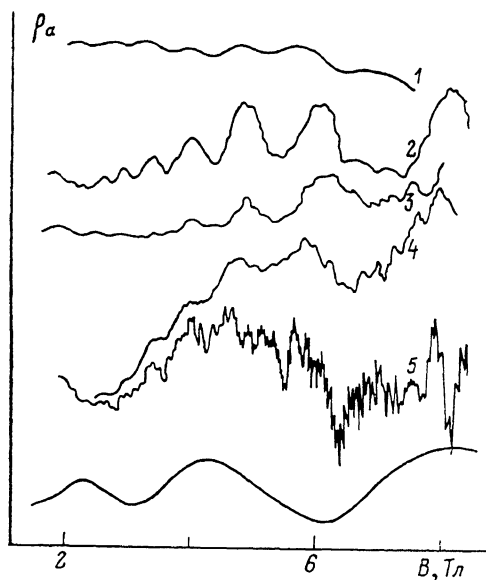


Рис. 1.

пендикулярно слоям (вдоль оси C). На рис. 1 приведены зависимости осциллирующей части поперечного магнитосопротивления ρ_a (монотонная часть скомпенсирована) от магнитного поля для СВГ с серной кислотой от первой до пятой ступени (соответственно кривые 1—5) и для сравнения для графита (нижняя кривая). Наиболее сложным оказалось наблюдение эффекта Шубникова—де Гааза у СВГ первой ступени: амплитуда осцилляций относительно мала. Наблюдается лишь одна частота, соответствующая экстремальному сечению поверхности Ферми (ПФ) $\approx 20 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. В пределах $\pm 20^\circ$ -ного отклонения магнитного поля от оси C не обнаружено отклонения ПФ от цилиндрической.

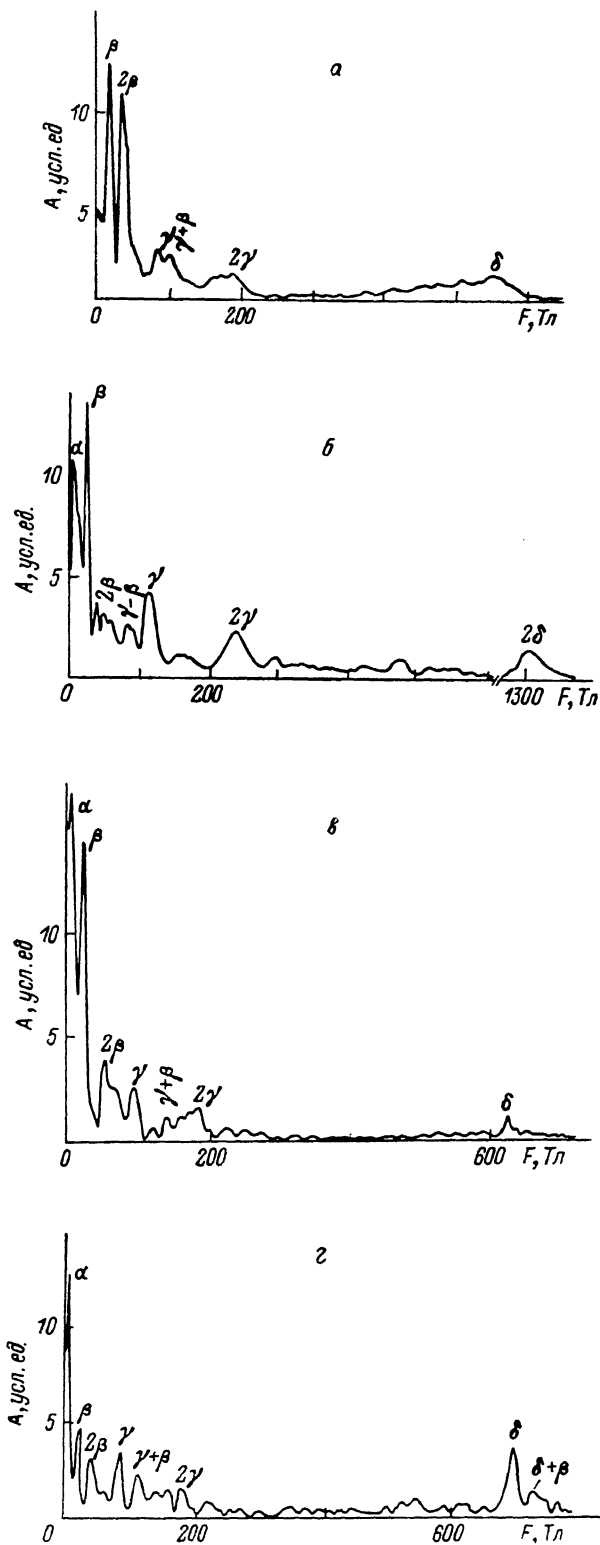


Рис. 2.

Частотный спектр осцилляций СВГ при $n \geq 2$ достаточно сложен. Фурье-преобразование осцилляционных зависимостей приведено на рис. 2, а—г для СВГ второй-пятой ступеней соответственно. Рассмотрим Фурье-спектры для СВГ четвертой и пятой ступеней. Отчетливо выделяются следующие частоты: $F_\alpha=5$, $F_\beta=25$, $F_\gamma=90 \div 100$ и $F_\delta=620-700$ Тл. Кроме этого, наблюдаются также гармоники и комбинационные частоты: $2F_\beta$, $2F_\gamma$, $F_\beta + F_\gamma$, $F_\delta + F_\beta$ и др. Часть из них указана на спектрограммах. Таким образом, частотный спектр эффекта Шубникова—де Гааза у СВГ четвертой и пятой ступеней достаточно хорошо совпадает. Для третьей ступени можно выделить те же частоты, за исключением F_δ , но присутствует частота $2F_\delta$. В частотном спектре СВГ второй ступени практически отсутствует частота F_α . Общей закономерностью при переходе от пятой

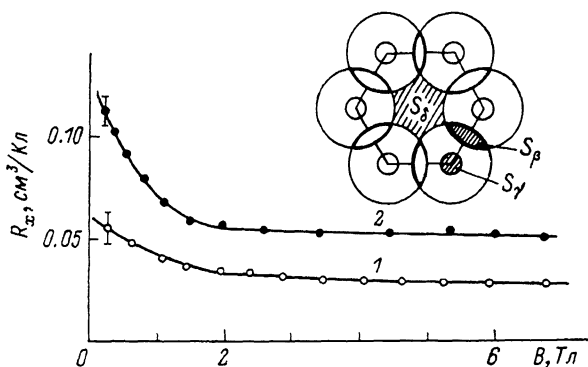


Рис. 3.

ступени ко второй является уменьшение амплитуды осцилляций с частотой вплоть до ее полного исчезновения в СВГ первой ступени и рост амплитуды более высокочастотных осцилляций. Отметим, что в рентгенографически однофазных образцах одной и той же ступени частоты осцилляций различаются в пределах 10 % при сохранении спектрального состава осцилляций практически неизменным. Это обстоятельство связано с небольшими изменениями концентрации носителей заряда и энергии Ферми в различных образцах при сохранении их ступени, так как образцы состоят из доменов и их состав может немного варьироваться при неизменной ступени.

На рис. 3 представлены зависимости коэффициента Холла R_H от магнитного поля для образцов второй и четвертой ступеней (кривые 1, 2 соответственно). Небольшая зависимость R_H от магнитного поля в слабых полях и выход на насыщение с увеличением величины магнитного поля свидетельствуют, с нашей точки зрения, о наличии нескольких групп носителей заряда с небольшой разницей в подвижностях и эффективных массах. В СВГ второй ступени это могут быть дырки в двух подзонах, а в СВГ четвертой ступени, кроме них, еще и носители от средних слоев графита, не имеющих непосредственного контакта с интеркалятом. Присутствие почти неизменной частоты F_α в осцилляциях у СВГ третьей-пятой ступеней, хорошо совпадающей по величине с частотой осцилляций от дырочной ПФ исходного графита, свидетельствует о почти полном сосредоточении избыточного заряда, перенесенного с интеркалята, в граничащих с ним углеродных слоях. Оценка концентрации дырок в СВГ второй ступени по эффекту Холла (аналогично тому, как это было сделано в [1]) дает величину приблизительно 10^{20} см⁻³. Считая в первом приближении ПФ состоящей из цилиндров, оценим концентрацию дырок в СВГ четвертой ступени по формуле

$$p = 4 \sum_i S_i / (2\pi\hbar)^3 [d_c + n - 1] d_0, \quad (1)$$

где S_i — экстремальное сечение ПФ номер i ; d_c — толщина слоя интеркалята (для СВГ с H_2SO_4 , $d_c = 7.98 \text{ \AA}$): $d_0 = 3.35 \text{ \AA}$ — расстояние между углеродными слоями в графите. Учет сечений ПФ S_β , S_γ уже достаточен для того, чтобы концентрация, рассчитанная по формуле (1), удовлетворительно совпадала с оцененной по эффекту Холла. Учет сечений ПФ S_δ привел бы к существенному несогласию двух значений концентраций дырок. Аналогичное расхождение имеет место и для СВГ других ступеней.

Экспериментальные данные по эффекту Шубникова—де Гааза можно объяснить, если предположить, что при низких температурах анионы серной кислоты образуют плоскую, соизмеримую с графитовой, сверхрешетку, которая, согласно рентгенографическим данным [2, 3], существует при комнатной температуре в СВГ с серной кислотой. Будем считать, что в СВГ заполняются две зоны, которым соответствует ПФ из двух цилиндров [4]. При фермиевских волновых векторах $k_{F_1} = 0.055 \text{ \AA}^{-1}$ (соответствует сечению ПФ S_γ) и $k_{F_2} = 0.153 \text{ \AA}^{-1}$ ПФ пересекутся в зоне Бриллюэна, соответствующей сверхрешетке (сторона такой зоны $G = 0.284 \text{ \AA}^{-1}$), и возникнут следующие сечения ПФ: $S_\delta \approx 650 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, имеющее вид звезды в центре зоны Бриллюэна, и $S_\beta = 20 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ на грани зоны Бриллюэна (см. вставку на рис. 3). В СВГ первой ступени анионы серной кислоты, по рентгенографическим данным, не образуют соизмеримую сверхрешетку [3], что объясняет наличие только одной частоты в осцилляциях магнитосопротивления.

Наиболее близки по своим свойствам к исследованным СВГ соединения с AsF_5 [5] и $SbCl_5$ [6–9], так как они также образуют сложные интеркаляты, состоящие из нейтральных молекул и анионов. СВГ $C_{12n}SbCl_5$ изучено разнообразными методами и установлено, что при $n > 1$ при комнатной температуре существует соизмеримая сверхрешетка анионов $SbCl_6^-$ [8, 9]. Частотный спектр осцилляций де Гааза—ван Альфена зависит от скорости охлаждения образцов. При быстром охлаждении до температуры ниже фазового перехода $T_k \approx 210 \text{ К}$ сверхрешетка сохраняется вплоть до гелиевой температуры, что приводит к сложной картине частотного спектра осцилляций [6, 7]. При медленном охлаждении (за 24 ч) интеркалят не образует сверхрешетки [6] и в эффекте де Гааза—ван Альфена наблюдаются всего лишь две частоты. У СВГ с серной кислотой также существует фазовый переход при $T_k \approx 180 \text{ К}$ (он наблюдается нами по скачку сопротивления образцов вдоль оси C). Однако в наших экспериментах все образцы охлаждались быстро (за несколько минут), чтобы избежать деградации контактов, т. е. сверхрешетка скорее всего сохранялась вплоть до низких температур.

Список литературы

- [1] Брандт Н. Б., Кульбачинский В. А., Никитина О. М., Авдеев В. В., Аким В. Я., Ионов С. Г., Семенов К. Н. // Вестник МГУ, сер. физ., астроном. 1988. Т. 29. № 3. С. 64–68.
- [2] Herold A. // Physics and Chemistry of materials with layered structures / Ed. F. Levy. 1979. V. 6. P. 323–421.
- [3] Bouayad K., Fuzellier A., Lelaurain M. et al. // Synthetic Metals. 1983. V. 7. N 3. P. 325–331.
- [4] Авдеев В. В., Аким В. Я., Брандт Н. Б., Давыдов В. Н., Кульбачинский В. А., Ионов С. Г. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 12. С. 188–201.
- [5] McRae E., Mareche J. F., Levaurain M., Furdin G., Herold A. // J. Phys. and Chem. Sol. 1987. V. 38. N 10. P. 957–963.
- [6] Yosida Y., Tanuma S. // J. Phys. Soc. Jap. 1985. V. 54. N 2. P. 702–712.
- [7] Zaleski H., Ummat P. K., Datars W. R. // Phys. Rev. 1987. V. 35. N 6. P. 2958–2962.
- [8] Clarke R., Elzinga M., Gray J. N., Homma H., Morelli D. T., Winokur M. J., Uher C. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 9. P. 5250–5253.
- [9] Homma H., Clarke C. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 9. P. 5865–5876.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
13 июня 1989 г.