

михина Л. П., Киселев В. Ф., Любимов Ю. А. Препринт физ. фак. МГУ № 22. М., 1986. [6] Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., 1975. С. 227. [7] Антонченко В. Я. Микроскопическая теория воды в порах мембран. Киев, 1983. [8] Антонченко В. Я. Физика воды. Киев, 1986.

Поступила в редакцию
11.02.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 3

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.311

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ В ГРАФИТ ПЕРВОЙ СТУПЕНИ $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$

Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский, О. М. Никитина, В. В. Авдеев, В. Я. Аким,
С. Г. Ионов, К. Н. Семененко

(кафедра физики низких температур)

Впервые синтезированы квазимонокристаллы соединения внедрения в графит первой ступени $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$ с чередующимися слоями хлорида меди ($CuCl_2$), графита и монохлорида иода (ICl). Обнаружено две группы носителей тока, определены их параметры.

Соединения внедрения в графит (СВГ), получаемые при внедрении различных атомов и молекул в межплоскостное пространство графитовой матрицы, обладают высокими значениями электропроводности в базисной плоскости ($\sigma_a \approx 5 \div 6 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) при комнатной температуре, что позволяет отнести их к классу так называемых синтетических металлов [1]. Для объяснения высокой электропроводности и других физических свойств СВГ важно получить информацию об энергетическом спектре носителей тока в этих соединениях. Несмотря на большое количество синтезированных СВГ поиск новых соединений и исследование их электрофизических свойств остается актуальной задачей. Для практических приложений важны вещества, имеющие низкое значение удельного сопротивления ρ и обладающие одновременно повышенной химической и термической стойкостью.

В настоящей работе впервые синтезированы совершенные квазимонокристаллы СВГ нового типа, в которых в качестве лигандов использованы два различных хлорида (ICl и $CuCl_2$). Для получения интеркалированных соединений использовался высококачественный пиролитический графит с углом разориентации кристаллов по отношению к оси «с» менее $0,5^\circ$. Синтез соединения $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$ проводился в два этапа: сначала синтезировалось СВГ хлорида меди 2-й ступени — $N=2$ (N — число графитовых сеток между двумя ближайшими слоями внедренного вещества), затем соединение $C_{10}CuCl_2$ интеркалировалось монохлоридом иода до получения 1-й ступени.

Синтез СВГ хлорида меди проводился в атмосфере хлора в двухсекционной ампуле из кварца, в одну часть которой помещался образец графита размерами $1,5 \times 5 \text{ мм}$ и толщиной $\sim 0,5 \text{ мм}$, а в другую — внедряемое вещество. Ампула нагревалась таким образом, что температура секции с графитом была несколько выше, чем температура секции с $CuCl_2$ (610 и 600°С соответственно). Внедрение монохлорида иода проводилось из жидкой фазы при температуре 44°С , номер

ступени и состав полученных СВГ контролировались при помощи рентгенофазового и гравиметрического анализов. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Дрон-2 (Со- K_α излучение, длина волны $\lambda = 1,79021$ Å). При внедрении интеркалята в графит расстояние между углеродными сетками увеличивается, а размеры шестиугольников в базисной плоскости практически не изменяются [2, 3]. В образовавшемся СВГ 1-й ступени последовательность слоев следующая: слой графита — слой хлорида меди — слой графита — слой монохлорида иода — слой графита — и т. д., состав отвечает формуле $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$, период идентичности $I_c = 16,56$ Å. В таблице приведены периоды идентичности для СВГ вторых ступеней монохлорида иода и хлорида меди.

У гетероинтеркалированного СВГ $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$ впервые обнаружены и исследованы квантовые осцилляции поперечного магнетосопротивления — эффект Шубникова — де Гааза (ШдГ). На рис. 1 приведены осцилляции поперечного магнетосопротивления ρ_a (магнитное поле B параллельно оси «с» и перпендикулярно току, протекающему в базисной плоскости) у $C_{16}ICl$ (1), $C_{10}CuCl_2$ (2) и $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$ (3, 4). У $C_{10}CuCl_2$ наблюдается спиновое расщепление уровней в магнитном поле $B \geq 7$ Тл (кривая 2). Отношение спинового расщепления к орбитальному $\gamma = 0,37$, что приводит к минимальному значению g -фактора $g = 2\gamma m_0/m^* \approx 8$. Впервые у гетеро-СВГ 1-й ступени эффект ШдГ является суперпозицией двух частот (низкой и высокой), на каждой из которых наблюдаются биения двух близких частот. Такой спектр частот соответствует поверхности Ферми (ПФ) из двух коаксиальных гофрированных вдоль оси «с» цилиндров с двумя центральными сечениями: максимальным сечением S_1^K внешнего и минимальным S_2^K внутреннего цилиндров. На границе зоны Бриллюэна при снятии вырождения воз-

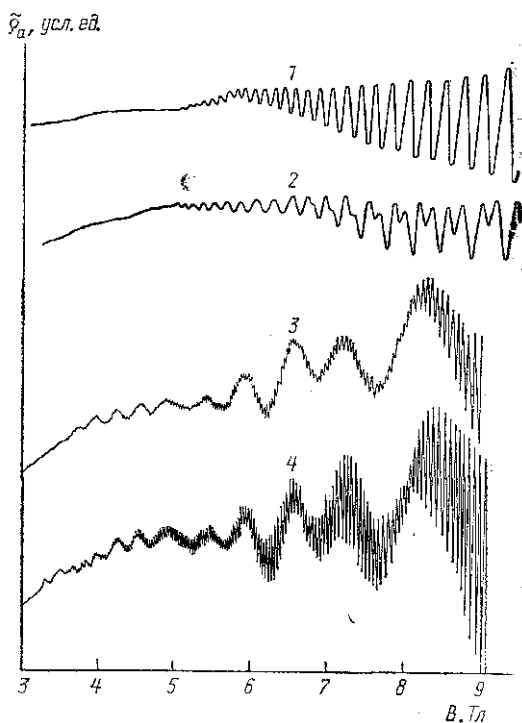


Рис. 1. Осциллирующая часть поперечного магнетосопротивления ρ_a у СВГ $C_{16}ICl$ (1), $C_{10}CuCl_2$ (2) и $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$ (3, 4) при $T = 4,2$ К (1, 2, 3) и 2,1 К (4)

никают еще два экстремальных сечения: минимальное S_1^H внешнего и максимальное S_2^H внутреннего цилиндров. Значения сечений приведены в таблице. Гофрировка ПФ возникает из-за взаимодействия соседних углеродных слоев в СВГ [4]. Эффективные массы дырок, определенные по температурной зависимости амплитуд осцилляций ШдГ, приведены в таблице. Поскольку температура Дингла у исследованных образцов не зависит от температуры в области $T \leq 4,2$ К, такой способ определения m^* является правомерным.

Значения экстремальных сечений $S_{\text{экстр}}$, эффективных масс m^*/m_0 , периодов идентичности I_c , концентрации дырок p , длины свободного пробега Λ при 20°C, электропроводности σ_a при 20°C, подвижности μ , времени релаксации τ у исследованных образцов

Соединение	Номер ступени N	$S_{\text{экстр}} \times 10^{12}, \text{см}^{-2}$	m^*/m_0	$I_c, \text{\AA}$	$p \times 10^{-20}, \text{м}^{-3}$
$\text{C}_{10}\text{CuCl}_2$	2	164	0,091	12,75	1,3
C_{16}ICl	2	265	0,132	10,47	2,6
$\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{ICl}$	1	$\left. \begin{array}{l} S_1^K = 1020 \\ S_1^H = 1000 \end{array} \right\}$	0,30 ÷ 0,38	16,56	6,5
		$\left. \begin{array}{l} S_2^K = 54 \\ S_2^H = 62 \end{array} \right\}$	0,09 ÷ 0,12		

Продолжение

Соединение	Номер ступени N	$\langle \Lambda \rangle \times 10^{-3}, \text{\AA}$	$\sigma_a \times 10^{-7}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\langle \mu \rangle, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\langle \tau \rangle \times 10^{12}, \text{с}$
$\text{C}_{10}\text{CuCl}_2$	2	2,7	1,2	0,58	0,3
C_{16}ICl	2	3,7	2,8	0,65	0,41
$\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{ICl}$	1	2,4	2,5	0,1 0,3	0,55

Исследование угловых зависимостей частот осцилляций ШдГ при отклонении магнитного поля от направления оси «с» до $\theta = 20^\circ$ не обнаружило отклонения ПФ от двух коаксиальных цилиндров, ориентированных вдоль тригональной оси «с», с точностью $\sim 5\%$ для большого сечения S_1^K и $\sim 10\%$ для меньшего S_2^K . К сожалению, из-за эффекта падения амплитуды осцилляций при отклонении $\mathbf{B}$ от направления оси «с» [5] не удалось провести измерения при больших значениях углов θ . Если считать ПФ состоящей из двух цилиндров, то объемную концентрацию дырок можно оценить по формуле

$$p = \frac{4 \sum_i S_i}{(2\pi\hbar)^2 [d_c + (N-1)d_0]}, \quad (1)$$

где S_i — экстремальное значение сечения ПФ, d_c — толщина слоя интеркалята, $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$ — параметр кристаллической решетки графита. Рассчитанные концентрации приведены в таблице.

Коэффициент Холла R_x у всех исследованных соединений при гелиевых температурах положителен, т. е. проводимость дырочная. У $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$ для пяти исследованных образцов $R_x \approx 2,1 \text{ см}^3/\text{Кл}$ и при $B \geq 1 \text{ Тл}$ не зависит от индукции магнитного поля вплоть до $B = 10 \text{ Тл}$.

Из формулы Друде—Лоренца можно оценить длины свободного пробега Λ , времена релаксации τ , подвижности μ :

$$\Lambda = \frac{\sigma_a}{e^2} \left[\sum_i \frac{p_i}{p_{Fi}} \right]^{1/2} = \frac{\sigma_a (2\pi\hbar)^2}{4e^2} \frac{d_c + (N-1)d_0}{\sum_i (\pi S_i)^{1/2}}; \quad (2)$$

$$\tau = \Lambda m^* (\pi/S)^{1/2}; \quad \mu = e\Lambda/p_F.$$

Здесь индекс i — номер группы дырок, p_{Fi} — их фермиевский импульс. Вычисленные значения Λ , τ , μ (μ — для C_{16}ICl и $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2$) приведены в таблице. Из величин m^* и τ можно оценить, что уже при $B \gg 1$ Тл образец находится в предельно сильных магнитных полях, которые определяются соотношением $\omega\tau \gg 1$, где ω — циклотронная частота. Для СВГ $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$ это позволяет определить концентрацию дырок по формуле $p_1 + p_2 = 1/(ceR_x) = 3,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что меньше концентрации, рассчитанной по формуле (1). Расхождение может быть связано с тем, что ПФ представляет собой гофрированные цилиндры, что не учтено в формуле (1). Для C_{16}ICl и $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2$ обе концентрации совпадают.

Для расчета подвижностей у СВГ $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$ с двумя группами дырок воспользуемся формулами

$$R_x = \frac{\alpha (p_1 \mu_1^2 + p_2 \mu_2^2)}{e (p_1 \mu_1 + p_2 \mu_2)^2}; \quad \frac{\Delta\rho}{\rho^2} = \frac{p_1 \mu_1 p_2 \mu_2 (\mu_1 + \mu_2)^2}{c^2 (p_1 \mu_1 + p_2 \mu_2)^2}. \quad (3)$$

По энергетическому спектру носителей тока, приведенному для данного СВГ в работе [4], оцениваются p_1 и p_2 . Полагая в (3) фактор $\alpha=1$, можно рассчитать обе подвижности (см. таблицу).

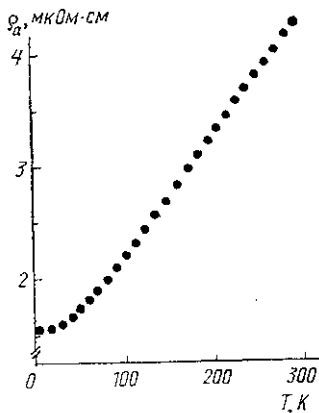


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления ρ_a у одного из образцов СВГ $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$ от температуры

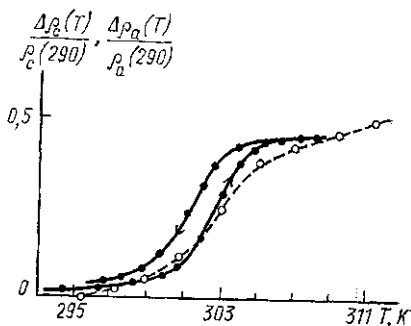


Рис. 3. Зависимости относительного изменения сопротивления вдоль оси «с» ρ_c (черные точки) и в базисной плоскости ρ_a (светлые точки) от температуры у СВГ $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$ в области фазового перехода

Электропроводность σ_a соединения $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$ в базисной плоскости возрастает более чем в десять раз по сравнению с исходным графитом и по измерениям бесконтактным методом равна $2,5 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, т. е. почти такая же, как у алюминия при тех же условиях. Температурная зависимость удельного сопротивления в ба-

зисной плоскости приведена на рис. 2. При понижении температуры ρ_a уменьшается по линейному закону до $T \approx 70$ К, далее по степенному с показателем степени, приблизительно равным двум. Отношение сопротивления при комнатной и гелиевой температурах варьировалось от образца к образцу и составляло $\rho_{300}/\rho_{4,2} = 3,5 \div 5$. Относительно небольшое падение сопротивления свидетельствует о слабом электрон-фононном взаимодействии у этого соединения.

Исследование зависимости сопротивления от температуры в области температур выше комнатной обнаружили при $T = 303$ К у $C_{10}CuCl_2 \cdot ICl$ скачок сопротивления как в базисной плоскости (ρ_a), так и вдоль оси «с» (ρ_c) — рис. 3. Скачок обусловлен фазовым переходом типа «порядок — беспорядок» и связан с плавлением слоев моноклорида иода в СВГ. Характерный гистерезис $\rho_c(T)$ свидетельствует о фазовом переходе первого рода. Необходимо отметить, что температура фазового перехода у СВГ C_8ICl составляет ~ 306 К, а для $C_{16}ICl$ она равна ~ 310 К. У СВГ $C_{10}CuCl_2$ фазовый переход такого типа не наблюдается. Уменьшение температуры фазового перехода у гетероинтеркалированного соединения связано, по-видимому, с уменьшением энергии взаимодействия молекул моноклорида иода в слое с комплексами $CuCl_2^{2-}$ вследствие электростатического отталкивания.

Появление новых свойств у гетероинтеркалированных соединений по сравнению с моноинтеркалятами открывает интересные перспективы получения СВГ с высокой электропроводностью и химической стойкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. // Adv. in Phys. 1981. 30, N 2. P. 139. [2] Krapchev T., Ogilvie F., Dresselhaus M. S. // Carbon. 1982. 20, N 4. P. 331. [3] Nixon D. E., Parry G. S. // J. Phys. 1969. 2, N 5. P. 1732. [4] Аким В. Я., Давыдов В. Н., Кульбачинский В. А., Никитина О. М. // Письма в ЖЭТФ. 1987. 45, № 12. С. 568. [5] Брандт Н. Б., Давыдов В. Н., Кульбачинский В. А., Никитина О. М. // ФТТ. 1987. 29, № 6. С. 1001.

Поступила в редакцию
17.06.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 3

УДК 539.21

ЛОКАЛИЗАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД В ПОЛУМАРКОВСКОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЕ

С. Д. Бенеславский, И. Б. Копылова

(кафедра физики низких температур)

Исследован процесс распространения акустических колебаний в системе со слабым случайным нарушением периодичности. Рассчитаны корреляционная функция и показатель экспоненциального роста амплитуды колебаний, отражающие периодичность исходной системы.

Обычно при исследовании процесса распространения колебаний в неупорядоченной системе предполагается, что неупорядоченность, связанная со случайными изменениями параметров системы, характеризуется стохастическим процессом марковского типа [1]. Такие модели описывают, как правило, полностью неупорядоченную относительно случайных параметров систему. Если мы рассматриваем распространение акустических колебаний в аморфной однокомпонентной среде