

© 1992

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОИНТЕРКАЛИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ В ГРАФИТ ТИПА АКЦЕПТОР-АКЦЕПТОР

*Н. Б. Брандт, С. Г. Ионов, В. А. Кульбачинский, С. А. Лапин,  
В. В. Авдеев*

Синтезированы квазиоднокристаллы соединения внедрения в графит (СВГ) первой ступени типа акцептор-акцептор с чередующимися мономолекулярными слоями хлорида железа (111) и монохлорида иода в графитовой матрице состава  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$ . Исследованы температурные зависимости сопротивления в базисной плоскости и перпендикулярно слоям в диапазоне температур  $1.5 < T < 330$  К, эффект Холла и эффект Шубникова—де Гааза (ШДГ) у моно-СВГ вторых ступеней  $C_{16}ICI$ ,  $C_{12}FeCl_3$  и  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$ . Поверхности Ферми исследованных соединений представляют собой один (для моно-СВГ) или несколько гофрированных (для гетеро-СВГ) цилиндров. Исследованы фазовые переходы типа двумерного плавления в  $C_{16}ICI$  и  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$ .

В последнее время широкий интерес вызывает изучение гетероинтеркалированных или бинарных соединений внедрения в графит, в которые внедряются поэтапно два различных интеркалята. Такие СВГ можно разделить на несколько классов: 1) акцептор—акцептор, 2) акцептор—донор, 3) донор—донор. Для получения гетеро-СВГ первой ступени вначале синтезируется СВГ одного интеркалята (менее летучего) с номером ступени  $N \geq 2$ , затем в полученное соединение внедряется второй интеркалят, в результате чего образуется гетеро-СВГ первой ступени. Имеются данные о синтезе гетеро-СВГ как типа акцептор—донор [1–3], так и акцептор—акцептор [1, 2, 4–9]. Большинство опубликованных работ посвящено вопросам синтеза гетеро-СВГ и исследованию их структуры. Электрофизические свойства гетеро-СВГ состава  $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0.6}$  и  $C_{15}CuCl_2(ICI)_{1.2}$  и их энергетический спектр изучались в [4, 9].

В настоящей работе синтезированы совершенные квазиоднокристаллы нового гетеро-СВГ типа акцептор—акцептор первой ступени в системе графит— $FeCl_3$ — $ICI$  состава  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$ , в котором последовательно чередуются слои углерода,  $FeCl_3$ ,  $ICI$ . Исследованы температурные зависимости сопротивления от комнатной температуры до 1.5 К, фазовые переходы типа порядок—беспорядок, эффект Холла, эффект Шубникова—де Гааза. Проведено сравнение энергетического спектра гетеро-СВГ и моно-СВГ с теми же интеркалятами.

### 1. Синтез образцов и методика измерений

Для синтеза использовался высокоориентированный пиролитический графит марки УПВ 1 ТМО. Угол разориентации кристаллитов составлял менее  $1^\circ$ , характерный размер кристаллитов в базисной плоскости приблизительно  $10^5 \text{ \AA}$ . Для синтеза использовались трихлорид железа  $FeCl_3$  и монохлорид иода  $ICI$ , синтезированные из элементов и очищенные перегонкой в потоке сухого хлора ( $FeCl_3$ ) или многократной перекристаллизацией ( $ICI$ ). Соединение  $C_{12}FeCl_3$  было получено двухсекционным газофазным методом синтеза. СВГ второй ступени  $C_{16}ICI$  синтезировался также из газовой фазы, как описано в [10]. Синтез гетеро-СВГ проводился из второй ступени  $C_{12}FeCl_3$  из жидкой фазы  $ICI$  при

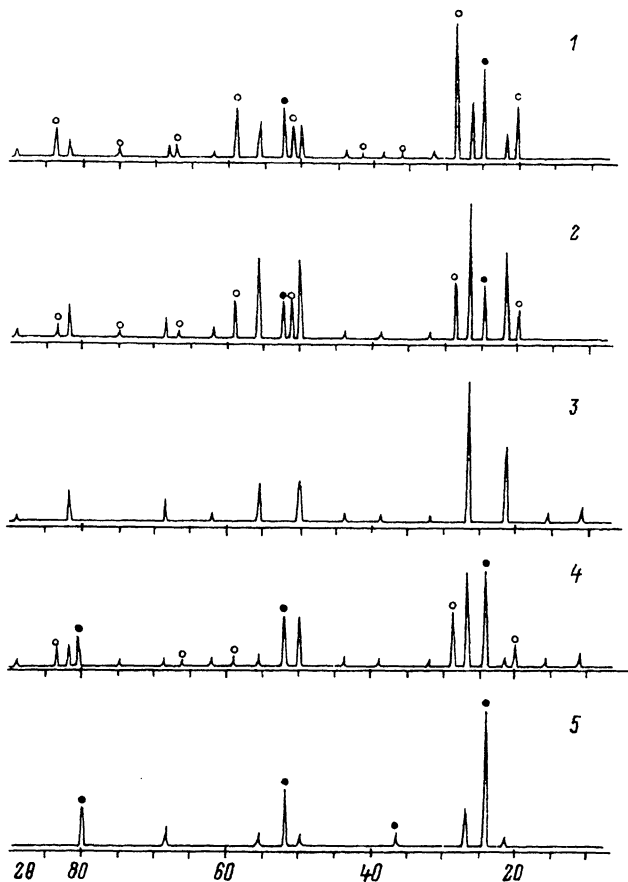


Рис. 1. Дифрактограммы второй ступени  $C_{12}FeCl_3$ , помещенной для синтеза гетеро-СВГ  $C_{12}FeCl_3(I\dot{C}l)_{0.75}$  в  $ICl$ .

Время синтеза  $t$ , ч: 1 — 24, 2 — 48, 3 — 72, 4 — 120, 5 — 172. Светлые кружки над пиками соответствуют  $C_{12}FeCl_3$ , темные — СВГ с  $ICl$ .

температуре 316—320 К. Все операции проводились в специальном боксе в атмосфере сухого азота. Химический состав полученных образцов контролировался химическим и гравиметрическим анализами.

Рентгенофазовый анализ (РФА) производился на дифрактометре УРД-6 (Германия);  $CuK_{\alpha}$  излучение, Ni фильтр. Измерялись межслоевые расстояния. Внедрение  $ICl$  во вторую ступень  $C_{12}FeCl_3$  изучалось также с помощью РФА. Серия образцов  $C_{12}FeCl_3$  с максимально одинаковыми геометрическими размерами, весом, составом помещалась в  $ICl$ , и каждые 24 ч проводился рентгенофазовый анализ. Оказалось, что по мере увеличения времени синтеза гетеро-СВГ с  $FeCl_3$  и  $ICl$  интенсивность пиков, соответствующих СВГ второй ступени  $C_{12}FeCl_3$ , уменьшается и возникают пики, соответствующие гетеро-СВГ  $C_{12}FeCl_3(I\dot{C}l)_{0.75}$ , интенсивность которых растет (рис. 1). Однофазные образцы получаются при времени синтеза приблизительно 70 ч (дифрактограмма 3 на рис. 1). При увеличении времени синтеза  $ICl$  замещает  $FeCl_3$  и появляются соответствующие первой ступени  $C_3ICl$  рефлексы, интенсивность которых растет (4, 5 на рис. 1). Измерения электрофизических свойств образцов, соответствующих составам  $C_{12}FeCl_3(I\dot{C}l)_{0.75}$ ,  $C_{16}ICl$ ,  $C_{12}FeCl_3$ , производились стандартным четырехконтакт-

ным методом. Токовые и потенциальные контакты выполнялись из серебряной пасты. Эффект Шубникова—де Гааза и эффект Холла исследовались в магнитных полях до 9.5 Т, создаваемых с помощью сверхпроводящего соленоида.

## 2. Результаты измерений

Из данных РФА были определены периоды идентичности СВГ в направлении оси *C*. Периоды идентичности  $I_c = d_j + (N-1) d_0$ , где  $d_j$  — толщина слоя интеркалята,  $d_0 = 3.35 \text{ \AA}$  — межслоевое расстояние графита, оказались равны 10.47, 12.75 и 16.53  $\text{\AA}$  для СВГ  $C_{16}I\text{Cl}$ ,  $C_{12}FeCl_3$ ,  $C_{12}FeCl_3(I\text{Cl})_{0.75}$  соответственно. Из рентгенографических данных можно рассчитать распределение плотности заряда вдоль оси *C* [11]. Из интегральной интенсивности  $I_{00l}^c$  рефлексов получаются экспериментальные значения структурного фактора  $F_{00l}^c$  по формуле

$$|F_{00l}^c| = (I_{00l}^c / KLP A)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $K$  — фактор повторяемости,  $L$  — фактор Лоренца,  $P$  — поляризационный фактор. Поправка на поглощение  $A$  принималась постоянной. Теоретическое значение структурного фактора  $F_{00l}^c$  рассчитывалось по формуле

$$F_{00l}^c = \sum_{j=1}^M n_j f_j [\cos(2\pi l z_j) + i \sin(2\pi l z_j)] D_j, \quad (2)$$

где  $f_j$  — угловой атомный множитель,  $n_j$  — плотность атомов в слоях,  $z_j$  — координата слоя вдоль оси *C*,  $D_j$  — фактор Дебая—Валлера для  $j$ -го слоя. Для центрально-симметричной модели второе слагаемое стремится к нулю. Координаты  $z_j$  и  $n_j$  находили минимизацией фактора расходимости  $R$

$$R = \left| \frac{\sum_{l=0}^M (|F_{00l}^c| - |F_{00l}^t|)^2 w_l}{\sum_{l=0}^M |F_{00l}^c|^2 w_l} \right|^{1/2}. \quad (3)$$

Суммы в выражении (3) берутся по всем наблюдаемым дифракционным пикам,  $w_l$  — статистический вес  $l$ -го экспериментального структурного фактора. Знак структурному фактору  $F_{00l}^c$  приписывали такой же, как и  $F_{00l}^t$ , рассчитанному по наилучшему соответствию между теоретической моделью и экспериментом.

Фурье-преобразование структурных амплитуд дает экспериментальную зависимость электронной плотности  $\rho_z$  вдоль направления  $z$ , перпендикулярного слоям

$$\rho_z = \frac{1}{d_c} \sum_{l=0}^M F_{00l}^c \cos\left(\frac{2\pi l z}{d_c}\right), \quad (4)$$

Параметры энергетического спектра исследованных СВГ

СВГ	$N$	$S, 10^{-12}, \text{ см}^{-2}$	$m^*/m_0$	$E_F, \text{ эВ}$	$\gamma_0, \text{ эВ}$	$\gamma_1, \text{ эВ}$
$C_{16}I\text{Cl}$	2	270	0.140	0.31	2.7	0.3
$C_{12}FeCl_3$	2	300	0.145	0.33	2.7	0.3
$C_{12}FeCl_3(I\text{Cl})_{0.75}$	1	880	0.26	0.6	2.3	0.26
		63	0.09			

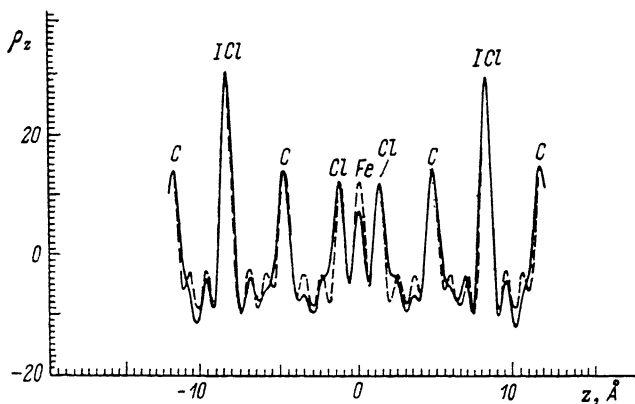


Рис. 2. Электронные плотности  $\rho_z$  в направлении оси  $C$  у гетеро-СВГ  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$ .

Штриховые линии — теоретическая зависимость, сплошные — экспериментальные данные. Надписи над пиками соответствуют положениям указанных атомов или молекул.

где  $d_c$  — период повторяемости для распределения электронной плотности вдоль оси  $C$ . Величина  $\rho_z$  в зависимости от расстояния вдоль оси  $z$  приведена на рис. 2 для гетеро-СВГ  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$ . Полученные данные демонстрируют не только последовательность слоев  $C-FeCl_3-ICI$  в исследованном соединении, но и структуру слоя, расположение ионов железа и хлора интеркалированных молекул  $FeCl_3$ .

Осцилляции Шубникова—де Гааза у вторых ступеней  $C_{16}ICI$ ,  $C_{12}FeCl_3$  и исходного графита приведены на рис. 3. Для обоих СВГ наблюдаются монохроматические осцилляции, угловая зависимость которых соответствует цилиндрическим поверхностям Ферми. Экстремальные сечения поверхности Ферми при направлении магнитного поля вдоль оси  $C$  равны  $(280-300) \cdot 10^{-42}$  и  $(318-330) \cdot 10^{-42}$  ( $г/см \cdot с$ )<sup>2</sup> для СВГ  $C_{16}ICI$ ,  $C_{12}FeCl_3$  соответственно. Разброс в величинах сечений у каждого из СВГ связан с несколько различной плотностью

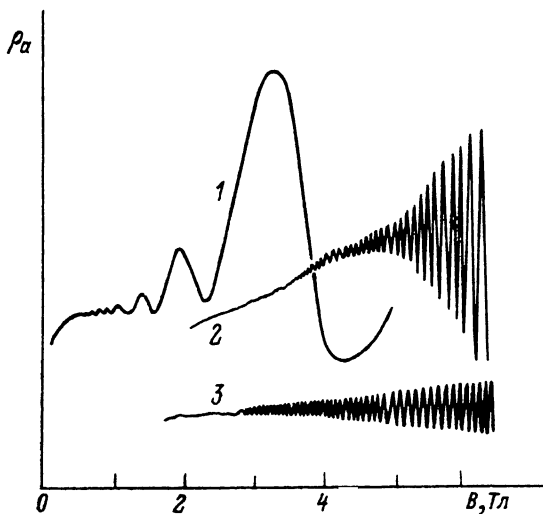


Рис. 3. Зависимости осциллирующей части поперечного магнитосопротивления у графита (1),  $C_{16}ICI$  (2) и  $C_{12}FeCl_3$  (3).

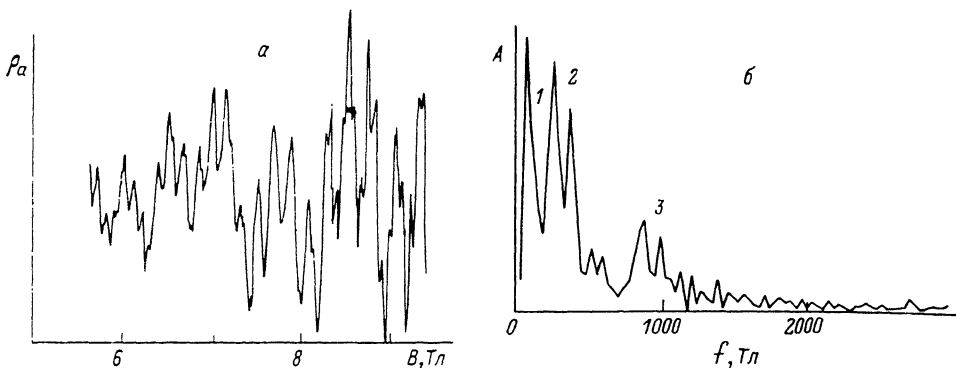


Рис. 4. Зависимости осциллирующей части поперечного магнитосопротивления у гетеро-СВГ  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$  (а) и соответствующий Фурье-спектр (б).

интеркалята в слое, хотя все исследованные образцы, по данным РФА, являются однофазными.

На рис. 4 приведены осциллирующая часть поперечного магнитосопротивления у гетеро-СВГ  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$  (а) и соответствующий Фурье-спектр этих осцилляций (б). Наблюдаются три группы частот (1—3 на рис. 4, б), каждая из которых состоит из двух близких частот, соответствующих сечениям поверхности Ферми:  $S_1 = (70—90)$ ,  $S_2 = (300—310)$  и  $S_3 = (900—1000) \cdot 10^{-42}$  ( $\Gamma/\text{см} \cdot \text{с}$ )<sup>2</sup>. Коэффициент Холла не зависит от магнитного поля, концентрация носителей тока по эффекту Холла составляет  $\approx 4 \cdot 10^{26}$  м<sup>-3</sup>, что несколько меньше, чем по эффекту Шубникова—де Гааза.

### 3. Обсуждение результатов

Используя экспериментальные значения экстремальных сечений и циклотронных масс по модели энергетического спектра, предложенной в [4, 9], можно рассчитать энергию Ферми  $E_F$  и параметры, входящие в модель. Согласно [4, 9], при сохранении порядка слоев в СВГ такого же, как и в графите АВВ... , энергетический спектр состоит из двух ветвей и описывается формулой

$$E = \pm \gamma_1^* \cos \Phi - (\gamma_1^{*2} \cos^2 \Phi + \eta^{*2} k_p^2)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\Phi = k_z I_c / 2$ ,  $I_c$  — период идентичности СВГ по оси  $C$ ,  $\eta^* = 3^{1/2} a_0 \gamma_0^{*2} / 2$ ,  $a_0 = 2.46 \text{ \AA}$ ,  $k_p$  — волновой вектор в плоскости слоя.

В  $k$ -пространстве экстремальные сечения поверхности Ферми будут равны при  $k_z = 0$

$$S_{1,2} = \frac{\pi |E_F| (|E_F| \pm 2\gamma_1^*)}{\eta^{*2}}, \quad (6)$$

эффективные массы

$$m_{1,2}^* = \frac{4\hbar^2 (|E_F| \pm \gamma_1^*)}{3a_0^2 \gamma_0^{*2}}. \quad (7)$$

Используя экспериментальные данные эффекта Шубникова—де Гааза, мы рассчитали величины  $\gamma_0^*$ ,  $\gamma_1^*$  и  $E_F$  (см. таблицу). Экспериментальные значения масс не определялись для СВГ  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$ , так как в осцилляциях наблю-

далось одновременно много частот разной амплитуды и стандартная процедура определения  $m^*$  по температурным зависимостям амплитуд не применима, поэтому в таблице для СВГ  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$  приведены расчетные значения  $m^*$ .

Частоты, соответствующие сечениям поверхности Ферми  $S_2 = (300-310) \times 10^{-42} \text{ (г/см} \cdot \text{с)}^2$ , могут быть объяснены появлением последовательности слоев графита ААА... в гетеро-СВГ  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$ , что приводит к третьей ветви энергетического спектра. Однако обращает на себя внимание тот факт, что величины этих частот практически совпадают с частотами, соответствующими экстремальным сечениям поверхности Ферми СВГ вторых ступеней  $C_{12}FeCl_3$  и  $C_{16}ICI$ , хотя, по данным РФА, гетеро-СВГ являлись однофазными. Этому замечанию в принципе соответствуют данные эффекта Холла, согласно которому концентрация носителей тока несколько меньше, чем при учете всех сечений по эффекту Шубникова—де Гааза.

Таким образом, поверхность Ферми гетеро-СВГ  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$  состоит из нескольких гофрированных цилиндров, а энергетический спектр в принципе аналогичен спектру гетеро-СВГ  $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0.6}$  [4, 9] и может быть количественно описан моделью, в которой учитывается взаимодействие углеродных слоев в СВГ через слои интеркалята. Но в отличие от  $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0.6}$  проводимость при комнатной температуре гетеро-СВГ  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$  превышает проводимость моно-СВГ с теми же интеркалятами не в  $\approx 2$ , а только в  $\approx 1.5$  раза.

У многих СВГ как донорного, так и акцепторного типа существуют фазовые переходы типа порядок—беспорядок [12]. Такого рода фазовые переходы наблюдались и у моно-СВГ монохлорида иода [13, 14] различных ступеней. Синтез новых гетероинтеркалированных соединений позволяет исследовать поведение мономолекулярных слоев  $ICI$  в других кристаллических матрицах. Нами исследовалась температурная зависимость электропроводности вдоль оси  $C$  у СВГ  $C_8ICI$ ,  $C_{16}ICI$ ,  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$ . Сопротивление измерялось четырехзондовым методом.

Для СВГ  $C_{16}ICI$ ,  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$  зависимости относительного изменения сопротивления вдоль оси  $z$  в области фазового перехода приведены на рис. 5. Как видно из этого рисунка, в области фазового перехода происходит скачкообразное изменение сопротивления и наблюдается гистерезис, характерный для фазовых переходов первого рода. Следует также отметить, что, несмотря на то что порядок упаковки слоев  $ICI$  в гетеро-СВГ такой же, как и в СВГ второй ступени  $C_{16}ICI$ , температура фазового перехода  $T_0$  у этого соединения ниже и близка к  $T_0$  у СВГ первой ступени  $C_8ICI$ , которая составляет  $\approx 302$  К. Этот факт свидетельствует о том, что заряженные комплексы  $FeC_3^-$  приводят к ослаблению энергии взаимодействия молекул  $ICI$  в слоевом пакете в гетеро-СВГ. Такой же эффект наблюдался для гетеро-СВГ  $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0.6}$  [9, 14].

#### Список литературы

- [1] Herold A., Furdin G., Guerard D., Hachim L., Lelaurain M., Nadi N-E., Vangelisti R. // Synth. Met. 1985. N 12. P. 11—17.
- [2] Herold A., Furdin G., Guerard D., Hachim L., Nadi N-E., Vangelisti R. // Annales de Physique. 1986. Colloque N 2. Supplement N 2. V. 11. P. 3—11.
- [3] Suzuki M., Chow P. C., Zabel H. // Phys. Rev. B 1985. V. 32. N 10. P. 6800—6804.
- [4] Аким В. Я., Давыдов В. Н., Кульбачинский В. А., Никитина О. М. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 6. С. 567—571.

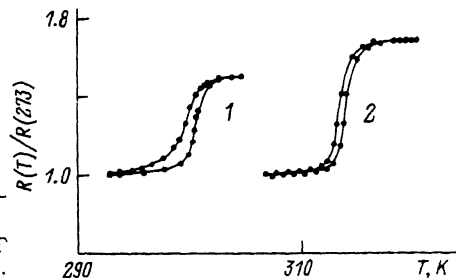


Рис. 5. Скачок сопротивления вдоль оси  $C$  у гетеро-СВГ  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$  (1) и СВГ второй ступени  $C_{16}ICI$  (2).

- [5] Scharff P., Stump E., Ehrhardt C. // *Synth. Met.* 1988. N 23. P. 415—420.
- [6] Pennot P., Mareche J. E., McRae E., Vangelisti R. // *Synth. Met.* 1989. N 34. P. 473—479.
- [7] Shioyama H., Tatsumi K., Mizutani Y., Fujii R. // *Carbon.* 1990. V. 28. N 1. P. 119—123.
- [8] Vangeliste R., Perignon A., Pernot P. // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1988. V. 25. P. 483—491.
- [9] 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.
- [10] Семенов К. Н., Авдеев В. В., Муханов В. А., Горбунов Д. К. // *Вестник МГУ. Сер. химия.* 1983. Т. 23. № 5. С. 498—501.
- [11] Boca M. H., Saylor M. L., Smith D. S., Eklund P. C. // *Synthetic Metals.* 1983. N 6. P. 39—51.
- [12] Авдеев В. В., Брандт Н. Б., Ионов С. Г., Кувшинников С. В., Муханов В. В., Семенов К. Н. // *Изв. АН СССР. Неорг. мат.* 1985. Т. 21. № 7. С. 1219—1222.
- [13] Culik J. S., Chung D. D. L. // *Mater. Science Eng.* 1979. V. 37. N 2. P. 213—221.
- [14] Авдеев В. В., Кульбачинский В. А. // *Поверхность.* 1988. № 9. С. 148—150.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
26 мая 1992 г.