Особенности электропроводности в несоразмерной фазе интеркалированного соединения графита С₁₀ HNO₃

© А.М. Зиатдинов

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022 Владивосток, Россия

E-mail: chemi@online.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 1999 г.)

Исследованы электропроводности и спиновый резонанс на электронах проводимости (СРЭП) 2-й стадии α -модификации акцепторного интеркалированного соединения графита (ИСГ) с азотной кислотой C_{10} HNO₃. Обнаружено отсутствие температурной зависимости электропроводности вдоль оси c (σ_c) в структурнонесоразмерной фазе соединения при сохранении в этой фазе "металлической" температурной зависимости электропроводности вдоль углеродных слоев (σ_a). Из анализа температурных зависимостей σ_a , σ_c и ширины линии СРЭП сделан вывод, что в несоразмерной фазе изученных ИСГ электропроводность вдоль оси c (вос) в структурнооси c реализуется посредством незонного механизма, которым может быть механизм переноса свободных носителей заряда по тонким высокопроводящим каналам, шунтирующим примыкающие к интеркалату слои углерода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-03-33346).

Интеркалированные соединения графита (ИСГ) представляют собой чередующуюся последовательность *n* гексагональных слоев графита (п — индекс стадии) и слоя "гостевых" атомов или молекул (интеркалат). Интеркалируя графит различными химическими веществами и варьируя их концентрацию, можно контролируемым образом менять знак и концентрацию свободных носителей заряда на углеродной сетке и, как следствие, электрические, магнитные и др. свойства материала [1,2]. Одним из наиболее широко исследуемых свойств ИСГ является их электропроводность, прежде всего, благодаря трем ее замечательным особенностям, обнаруженным в акцепторных ИСГ: 1) высокой проводимости в базовой плоскости σ_a , сопоставимой в некоторых соединениях с проводимостью меди при комнатной температуре [1,3]; 2) большому значению отношения σ_a к электропроводности вдоль оси c (σ_a/σ_c), достигающему в большинстве соединений величин ~ 10⁵ [1,4-6]; 3) металлическому типу температурной зависимости σ_c в соединениях с малым индексом стадии (обычно с $n \leq 3$) [1,5–7]. Последнее свойство электропроводности акцепторных ИСГ привлекает к себе особенно большое внимание, поскольку само значение σ_c в этих соединениях в десятки раз меньше фундаментального критического значения электронной проводимости, ниже которого, согласно критерию Иоффе-Регеля [8], электроны проводимости локализуются. С этим свойством σ_c -проводимости трудно увязать и то, что ее значениям при комнатной температуре, лежащим в интервале от 0.1 до $10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [1,4–7], по классической формуле Друде отвечают средние длины свободного пробега электронов < 1 Å, что почти на порядок меньше типичных расстояний между примыкающими к интеркалату слоями углерода в акцепторных ИСГ [1,2]. В настоящее время нет общепризнанной теории σ_c -проводимости в акцепторных ИСГ. Для объяснения свойств σ_c -проводимости, включая и упомянутые выше, в литературе были предложены взаимоисключающие модели, в которых постулируется либо незонное [6,9–14], либо зонное [15–17] ее происхождение. Поэтому поиск и изучение новых свойств σ_c -проводимости в акцепторных ИСГ, которые могут помочь понять ее происхождение, являются важными этапами на пути создания теории переноса свободных носителей заряда вдоль оси c в этих синтетических проводниках.

В настоящей работе сообщается об обнаружении и результатах исследований во 2-й стадии α -модификации акцепторного ИСГ С₁₀HNO₃ ранее неизвестной особенности σ_c -проводимости, заключающейся в отсутствии ее температурной зависимости в структурнонесоразмерной фазе соединения (при сохранении в этой фазе "металлической" температурной зависимости σ_a -проводимости). Структурно-несоразмерная фаза С₁₀HNO₃ формируется ниже $T_c \sim 250$ К в результате кристаллизации двумерных жидкообразных слоев HNO₃ и устойчива до "lock-in"-перехода при $T_{l-i} \sim 210$ К [18,19].

1. Эксперимент

Все пластинки высокоориентированного пиролитического графита, использованные для синтеза 2-й стадии α -модификации ИСГ с азотной кислотой (C₁₀HNO₃), были вырезаны из одного бруска графита с проводимостью в базовой плоскости, равной $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^4 \,\Omega^{-1} {\rm cm}^{-1}$, и имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами: ширина $(l) \times$ высота $(h) \times$ толщина (d), где $l \times h$ — площадь базовой грани. Точность определения размеров пластинок была $\sim 5 \times 10^{-4} \,{\rm cm}$. Синтез



Рис. 1. Зависимость параметра асимметрии первой производной ЭПР-поглощения A/B от $\lambda = L/\delta$ (L — толщина пластинки, δ — глубина скин-слоя) для различных значений $R = (T_D/T_2)^{1/2}$ (T_D — время диффузии спина сквозь скин-слой δ , T_2 — время спин-решеточной релаксации).

 C_{10} HNO₃ проводился в "дымящейся" азотной кислоте с плотностью $\rho = 1.565$ g/cm³. Стадия ИСГ определялась методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3.0 (Си K_{α} — излучение).

Измерения σ_a пластинок ИСГ С₁₀HNO₃ были выполнены бесконтактным индукционным методом на установке, аналогичной описанной в [20]. В этом методе значение электропроводности исследуемого проводника определяется путем сравнения величин изменений индуктивности измерительной ячейки после внесения в нее поочередно пластинок исследуемого и эталонного проводников.

Измерения σ_c также были выполнены бесконтактным методом. В основе бесконтактного метода измерения σ_c лежит известный из теории спинового резонанса на электронах проводимости (СРЭП) [21,22] факт независимости в образцах с размерами порядка скин-слоя значения параметра асимметрии A/B первой производной линии поглощения СРЭП (равной отношению пиковых интенсивностей ее более интенсивного крыла A к менее интенсивному крылу B) от скорости диффузии носителей тока (рис. 1). В таких образцах значение A/B определяется только их электропроводностью и частотой микровол-

нового поля спектрометра. В пластинках акцепторных ИСГ в силу большой анизотропии электропроводности вкладом в СРЭП областей, прилегающих к их базовым граням, можно пренебречь [22,23]. Поэтому при известной частоте микроволнового поля по A/B сигнала СРЭП пластинки акцепторного ИСГ с размерами $l/\delta_c \leq 2$ (δ_c — толщина скин-слоя, определяемого σ_c) с помощью номограммы, представленной на рис. 1, можно однозначно определить σ_c . Оба использованных метода измерения электропроводности лишены ряда недостатков, характерных для контактных способов измерения электропроводности (проблемы контактов, паразитных токов и др.). Точность измерения σ_a - и σ_c -проводимостей была ~ 10⁵ и ~ 0.1 ($\Omega \times$ cm)⁻¹ соответственно.

Для оценки времен столкновительной релаксации носителей тока в различных фазах $C_{10}HNO_3$ в ЭПР-экспериментах, нацеленных на определение σ_c -проводимости, одновременно фиксировалось и значение ширины сигнала СРЭП. Сигналы СРЭП пластинок $C_{10}HNO_3$ записывались на спектрометре марки ESR-231 (производство АН ГДР) в *X*-диапазоне частот.

Температурные исследования σ_a - и σ_c -проводимостей были выполнены в интервале температур 77–300 К на пластинках ИСГ с геометрическими размерами 0.4 \times 0.4 \times 0.02 и 0.04 \times 0.4 \times 0.02 cm соответственно. Изменение температуры во всех экспериментах осуществлялось путем регулировки скорости и температуры потока газообразного азота, протекающего через кварцевый дьюар с образцом. Точность измерения и поддержания температуры была \sim 0.5 К и \sim 1 deg/h соответственно.

2. Результаты

На рис. 2 представлены результаты исследований электропроводности ИСГ C_{10} HNO₃ в температурном интервале, охватывающем интервал существования его несоразмерной фазы. Из этого рисунка видно, что σ_a



Рис. 2. Зависимости σ_c (1) и σ_a (2) от температуры для пластинок ИСГ С₁₀HNO₃.

при понижении температуры увеличивается независимо от агрегатного состояния интеркалата и структурной модификации его кристаллической фазы. Вне интервала существования несоразмерной фазы σ_c -проводимость также имеет металлический тип температурной зависимости. В структурно-несоразмерной фазе исследуемого соединения σ_c в пределах точности измерений не зависит от температуры. При кристаллизации (плавлении) подсистемы внедренных молекул обе рассматриваемые проводимости ИСГ скачкообразно увеличиваются (уменьшаются). Качественные виды температурных зависимостей σ_a и σ_c не зависят от направления изменения температуры и номера термоциклирования пластинки C_{10} HNO₃ в интервале, включающем температурный интервал существования его несоразмерной фазы.

Сигнал СРЭП пластинки ИСГ С₁₀HNO₃ при комнатной температуре характеризуется: $g_{\parallel} = 2.0023 \pm 0.0002$, $g_{\perp} = 2.0028 \pm 0.0002$, $\Delta H_{\parallel} = (0.38 \pm 0.02) \times 10^{-4}$ и $\Delta H_{\perp} = (0.36 \pm 0.02) \times 10^{-4}$ Т. Здесь g_{\parallel} (ΔH_{\parallel}) и g_{\perp} (ΔH_{\perp}) — значения *g*-тензора (ширины на полувысоте пика *A*) сигнала СРЭП соответственно при ориентации внешнего постоянного магнитного поля **H**₀ вдоль и перпендикулярно оси *c*. При кристаллизации интеркалата сигнал СРЭП уширяется в 2–3 раза. Направление осевой симметрии спектра и значения *g*-тензора не зависят от агрегатного состояния подсистемы интеркалата.

3. Обсуждение результатов

В теории незонного переноса свободных носителей заряда вдоль оси *с* в акцепторных ИСГ полагают [6,9–14], что причиной металлического типа температурной зависимости σ_c -проводимости в соединениях низших стадий ($n \leq 3$) является то, что в них при всех температурах основной вклад в указанную проводимость вносит механизм переноса заряда по очень тонким, высокопроводящим путям (каналам), шунтирующим ближайшие, через интеркалат, слои графита. Согласно Сузуки [14], величина этого вклада в σ_c -проводимость равна [14]

$$\sigma_c = \frac{16e^2}{\hbar^3} m^* d_I V_0^2 \left(\frac{N_c}{\Gamma}\right),\tag{1}$$

где V_0 — матричный элемент потенциала рассеяния, N_c — число проводящих каналов на одну элементарную ячейку, m^* — эффективная масса носителей тока в базовой плоскости, d_I — расстояние между ближайшими, через интеркалат, слоями графита, e — заряд электрона, \hbar — постоянная Планка и Γ/\hbar — сумма скоростей релаксации носителей тока в базовой плоскости вследствие фононного и примесного рассеяний: $\Gamma = \Gamma_{\rm ph} + \Gamma_I$. При высоких температурах Γ/\hbar с хорошей точностью можно считать равным скорости релаксации носителей тока в базовой плоскости Γ_a/\hbar , связанной с σ_a [13,14].

1* Физика твердого тела, 2000, том 42, вып. 7

В зонной модели σ_c -проводимости полагают [15–17], что ее причиной является слабое перекрывание волновых функций состояний носителей тока в ближайших, через интеркалат, слоях углерода. В этом случае [15,17]

$$\sigma_c \propto \frac{e^2}{\hbar} d_I \left(\frac{B^2}{\Gamma} \right),$$
 (2)

где B — значение резонансного интеграла, связывающего состояния носителей тока в примыкающих к интеркалату слоях углерода, а остальные обозначения имеют тот же смысл, что и в (1). Из сравнения анизотропии электропроводности в ряде ИСГ было найдено [15,17], что

$$B \propto \exp(-d_I/d_0),$$

где $d_0 = 0.71$ Å.

При пренебрежении температурными изменениями d_I и V_0 из (1) и (2) следует, что σ_c в некотором температурном диапазоне может оставаться постоянным при наличии температурной зависимости Γ (\propto Γ_a), а значит, и σ_a , только в том случае, если в этом диапазоне имеет место взаимная компенсация ее изменений, вызванных температурными изменениями Γ и B^2 (в зонной модели) или Γ и N_c (в незонной модели). В рамках зонной модели σ_c -проводимости ИСГ найти физически правдоподобный механизм, который бы обеспечил требуемые для ее постоянства температурные изменения Г и В, невозможно. В то же время для незонного механизма σ_c -проводимости ИСГ по тонким высокопроводящим каналам несложно указать причину, из-за которой в некоторых фазах ИСГ отношение (N_c/Γ) , определяющее согласно (1) эту проводимость, может не реагировать на изменение температуры. Такой причиной может быть высокая концентрация структурных дефектов N_d в этих фазах, когда значение Γ/\hbar в первом приближении определяют только процессы рассеяния носителей тока на дефектах, т.е. $\Gamma/\hbar \cong \Gamma_I/\hbar \propto N_d$. Поскольку, согласно представлениям авторов незонных моделей [6,9–14], $N_c \propto N_d$, то очевидно, что в фазах ИСГ с высоким содержанием дефектов отношение N_c/Γ , а значит, согласно (1), и σ_c , могут не проявлять температурную зависимость. Из сказанного с учетом того, что $\sigma_a \propto (N_d)^{-1}$, следует, что отсутствие температурной зависимости σ_c в несоразмерной фазе C₁₀HNO₃ при наличии таковой у σ_a можно объяснить появлением в образце при несоразмерной кристаллизации интеркалата новых структурных дефектов, концентрация которых убывает вместе с температурой. Укажем, что мысль о более дефектном строении С10HNO3 в твердой фазе интеркалата косвенно подтверждает и наблюдаемое при кристаллизации интеркалата уширение сигнала СРЭП в 2-3 раза.

Новые дефекты в кристаллической фазе подсистемы интеркалата могут быть обусловлены его доменным строением. Например, твердая фаза интеркалата может представлять собой совокупность нескольких типов двумерных ориентационных доменов, границы (стенки)

между которыми и образуют один из видов структурных дефектов, присущих этой фазе. В принципе, указанные дефекты могут быть причиной появления новых тонких проводящих каналов вдоль оси с при кристаллизации интеркалата. Однако, надо полагать, не всех, потому что появлением подобных дефектов при фазовом переходе можно объяснить только сам скачок σ_{c} и (при их достаточно большой концентрации) — отсутствие температурной зависимости σ_c ниже температуры перехода. Однако появление таких дефектов не может объяснить сохранение в твердой фазе интеркалата "металлической" температурной зависимости σ_a -проводимости, поскольку нет данных, указывающих на то, что их концентрация зависит от температуры. В то же время известно [24,25], что в модулированных фазах кристаллов наряду с ориентационными доменами могут присутствовать также широкие доменные стенки, разделяющие трансляционные домены ("полосатые домены") и структурные солитоны, концентрация которых убывает по мере приближения к температуре "lock-in"-перехода. Согласно рентгеноструктурным данным C₁₀HNO₃ [19], подобные структурные несовершенства могут реализоваться и в этом ИСГ ниже температуры кристаллизации интеркалата. Данные исследований C₁₀HNO₃ методом квазиупругого рассеяния нейтронов [26] подтверждают этот вывод и, кроме того, свидетельствуют об уменьшении концентрации "полосатых доменов" при приближении к температуре "lock-in"-перехода. Следовательно, если в несоразмерной фазе рассматриваемого ИСГ $\Gamma_{\rm ph} \gg \Gamma_I$, а некоторая часть образующихся при кристаллизации интеркалата высокопроводящих каналов порождена "полосатыми доменами" или структурными солитонами в слоях интеркалата, то уменьшение концентрации последних при приближении к температуре "lock-in"-перехода может быть причиной увеличения σ_a , происходящего при неизменном σ_c . Из сказанного выше также следует, что в некоторых фазах ИСГ "металлическая" температурная зависимость σ_a , вообще говоря, может быть связана не с уменьшением амплитуды тепловых колебаний атомов в слоях углерода и интеркалата, а обусловлена процессами структурного упорядочения в подсистеме интеркалата.

Кристаллизация подсистемы интеркалата в C_{10} HNO₃ инициирует также изменение его электронного строения [27], одним из следствий которого является увеличение плотности состояний на уровне Ферми [28]. Последний результат дает основание интерпретировать скачкообразное приращение σ_a при кристаллизации интеркалата в этом ИСГ (рис. 2) как обусловленное увеличением концентрации носителей тока, перекрывающим ожидаемое уменьшение этой проводимости изза уменьшения подвижности носителей тока (вызванного увеличением концентрации дефектов).

Ранее в литературе вопрос о поиске и изучении возможных особенностей электропроводности в несоразмерных фазах ИСГ не ставился. В то же время анализ литературы показал, что среди ИСГ, у которых была изучена температурная зависимость σ_c , есть и несколько соединений со структурно-несоразмерной фазой. Это акцепторные ИСГ 3, 4 и 6-й стадий с SbCl₅ [29], в которых подсистема интеркалата при $T \approx 210 \,\mathrm{K}$ испытывает фазовый переход в структурно-несоразмерное состояние [30]. Во всех указанных ИСГ абсолютное значение температурного коэффициента электропроводности при фазовом переходе в структурно-несоразмерное состояние резко уменьшается и остается небольшим, а в соединениях 3-й и 4-й стадий фактически отсутствует в широком температурном диапазоне ниже температуры перехода. Эти факты наводят на мысль, что обнаруженная в несоразмерной фазе C₁₀HNO₃ температурная инвариантность σ_c может быть свойством, присущим всем структурно-несоразмерным фазам акцепторных ИСГ.

В заключение с помощью (1) оценим концентрацию тонких высокопроводящих каналов в несоразмерной фазе C₁₀HNO₃ непосредственно после кристаллизации интеркалата. Для этого пренебрежем возможным отличием Г от Га и будем считать, что последний можно определить из известного выражения Друде $\sigma_a = Ne^2/(\Gamma_a/\hbar)m^*$ (N — концентрация носителей тока). Тогда, подставив в (1) следующий набор параметров: $\sigma_c = 1.9$, $\sigma_a = 8 \times 10^5 \,\Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$, $V_0 = (2-3) \times 10^{-2} \,\text{eV}$ [11,13,14], N = 1.02 $\times 10^{21} \,\mathrm{cm^{-3}}$ [31], $d_i = 7.80 \,\mathrm{\AA}$ и $m^* = (0.06 - 0.32)$ × m₀ [32,33-37] (m₀ — масса свободного электрона), получаем $N_i = (1.1-65) \times 10^{-5}$. (Использованные при вычислении N_i значения σ_c , σ_a и d_i были определены автором. Значения V₀ и m^{*} для ИСГ с азотной кислотой не известны. Поэтому при оценке N_i были выбраны известные из литературы минимальные и максимальные значения этих параметров в других ИСГ акцепторного типа). Отметим, что, по оценкам Сузуки [14], значение N_i во 2-й стадии ИСГ с MoCl₅ $\sim 5 \times 10^{-5}$. Как видно, несмотря на различную природу интеркалата, значение N_i в этом ИСГ находится внутри оценочного интервала ее значений в несоразмерной фазе C₁₀HNO₃.

Таким образом, данные по электропроводности ИСГ $C_{10}HNO_3$ и их анализ позволяют сделать вывод о незонной природе σ_c -проводимости в структурнонесоразмерной фазе этого соединения. Механизмом, обеспечивающим перенос свободных носителей заряда вдоль оси *с* в этой фазе соединения, может быть транспорт заряда по тонким высокопроводящим каналам, шунтирующим примыкающие к интеркалату слои углерода.

Автор выражает признательность своим коллегам Н.М. Мищенко и В.В. Середе за помощь при проведении температурных съемок электропроводности, Л.Б. Непомнящему (НИИ Графит, Москва) за предоставленные образцы графита и профессору К. Сугихара из университета Нихон (Япония, г. Чиба) за проявленный интерес к работе и полезные замечания.

Список литературы

- M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Adv. Phys. 30, 2, 139 (1981).
- [2] S.A. Solin, H. Zabel. Adv. Phys. 37, 2, 87 (1988).
- [3] G.M.T. Foley, C. Zeller, E.R. Falardeau, F.L. Vogel. Solid State Commun. 24, 4, 371 (1977).
- [4] A.R. Ubbelohde. Proc. R. Soc. (London) A327, 2, 289 (1972).
- [5] A.R. Ubbelohde. Synth. Metals 1, 1, 13 (1979/1980).
- [6] D.T. Morelli, C. Uher. Phys. Rev. B27, 4, 2477 (1983).
- [7] E. McRae, J.F. Mareche. J. Mater. Res. 3, 1, 75 (1988).
- [8] A.F. Ioffe, A.R. Regel. Prog. Semicond. 4, 237 (1960).
- [9] K. Sugihara. Phys. Rev. **B29**, 10, 5872 (1984).
- [10] S. Shimamura. Synth. Met. 12, 1–2, 365 (1985).
- [11] K. Sugihara. Phys. Rev. **B37**, *9*, 4752 (1988).
- [12] K. Matsubara, K. Sugihara, T. Tsuzuku. Phys. Rev. B41, 2, 969 (1990).
- [13] K. Sugihara. J. Phys. Soc. Jpn. 62, 2, 624 (1993).
- [14] M. Suzuki, C. Lee, I.S. Suzuki, K. Matsubara, K. Sugihara. Phys. Rev. B54, 23, 17128 (1996).
- [15] R.S. Markiewicz. Solid State Commun. 57, 4, 237 (1986).
- [16] H. Zaleski, W.R. Datars. Phys. Rev. B35, 14, 7690 (1987).
- [17] R.S. Markiewicz. Phys. Rev. B37, 11, 6453 (1988).
- [18] D.E. Nixon, G.S. Parry, A.R. Ubbelohde. Proc. R. Soc. (London) A291, 2, 324 (1966).
- [19] E.J. Samuelsen, R. Moret, H. Fuzellier, M. Klatt, M. Lelaurain, A. Herold. Phys. Rev. B32, 1, 417 (1985).
- [20] L.A. Pendrys, C. Zeller, F.L. Vogel. J. Mater. Sci. 15, 11, 2103 (1980).
- [21] H. Kodera. J. Phys. Soc. Jpn. 28, 1, 89 (1970).
- [22] M. Saint-Jean, E. McRae. Phys. Rev. B43, 5, 3969 (1991).
- [23] A.M. Ziatdinov, N.M. Mishchenko. Solid State Commun. 97, 12, 1085 (1996).
- [24] R.A. Cowley, A.J. Bruce. J. Phys. C11, 17, 3577 (1978).
- [25] P. Bak. Rep. Prog. Phys. 45, 6, 587 (1982).
- [26] F. Batallan, I. Rosenman, A. Magerl, H. Fuzellier. Phys. Rev. B32, 7, 4810 (1985).
- [27] А.М. Зиатдинов, Ю.М. Николенко. ФТТ 35, 8, 2259 (1993).
- [28] A.M. Ziatdinov, N.M. Mishchenko. Science and Technology of Carbon. Ext. Abstracts / Ed. by Eurocarbon Group. France, Strasbourg (1998). Vol. I. P. 775.
- [29] C. Uher, D.T. Morelli. Mat. Res. Soc. 20, 163 (1983).
- [30] H. Homma, R. Clarke. Phys. Rev. B31, 9, 5865 (1985).
- [31] F.L. Vogel, H. Fuzellier, C. Zeller, E.J. McRae. Carbon. 17, 3, 255 (1979).
- [32] E. Mendez, T.C. Chieu, N. Kambe, M.S. Dresselhaus. Solid State Commun. 33, 8, 837 (1980).
- [33] W.R. Datars, P.K. Ummat, H. Aoki, S. Uji. Phys. Rev. B48, 24, 18174 (1993).
- [34] V.A. Kulbachinskii, S.G. Ionov, S.A. Lapin, V.V. Avdeev, E.A. Kamenskaya, A. De Visser. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 245, *1*, 31 (1994).
- [35] V.A. Kulbachinskii, S.G. Ionov, S.A. Lapin, V.V. Avdeev. J. Phys. France 2, 10, 1941 (1992).
- [36] G. Wang, P.K. Ummat, W.R. Datars. Phys. Rev. B47, 7, 3864 (1993).
- [37] T.R. Chien, D. Marchesan, P.K. Ummat, W.R. Datars. J. Phys.: Condens. Matter. 6, 5, 3031 (1994).