

**КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ  
В КВАЗИДВУХМЕРНЫХ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ  
ГРАФИТА  $C_{24n} \cdot HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$  В СВЧ-ПОЛЕ**

*А.М.Зиатдинов, Н.М.Мищенко, А.А.Уминский, Т.Ю.Назаренко*

Методом ЭПР впервые наблюдалось пороговое изменение состояния электронов проводимости интеркалированных соединений графита (ИСГ) от мощности  $W$  СВЧ-поля на образце и влияние  $W$  на область и характер критической температурной трансформации спектра ЭПР.

Интеркалирование графита — внедрение инородных атомов или молекул в межслоевое пространство — приводит как к аномальному изменению присущих графиту свойств, так и к возникновению у вещества принципиально новых свойств<sup>1</sup>. В настоящей работе сообщается об обнаружении и результатах исследования на образцах квазидвухмерного интеркалированного соединения графита (ИСГ) состава  $C_{24n} \cdot HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$  первой ( $n = 1$ ) и второй ( $n = 2$ ) стадий внедрения ранее не наблюдавшихся в ИСГ явлений критического температурного изменения спектра ЭПР, характер и область которого зависят от мощности СВЧ-поля на образце и восстановления фазы ИСГ метастабильной ниже температуры перехода по достижении порогового значения  $W$ .

Образцы ИСГ с  $n = 1$  и 2 получались окислением высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) в среде серной кислоты соответственно олеумом ( $SO_3$ ) и азотной кислотой ( $HNO_3$ ). По рентгеноструктурным данным, расстояние между углеродными плос-

костями, равное в исходном ВОПГ  $3,35 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , увеличивается при интеркаляции до  $7,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$  ( $n = 2$ ) и  $8,01 \pm 0,05 \text{ \AA}$  ( $n = 1$ ). ЭПР исследования проводились в  $Q$ -диапазоне частот на спектрометре марки РЭ-1308 с использованием цилиндрического резонатора моды  $H_{011}$  при 100 кГц модуляции постоянного магнитного поля  $H$ . Исследованные образцы были размером  $\sim 2 \times 1 \text{ мм}^2$  и толщиной  $\sim 0,3 \text{ мм}$ . Глубина скин-слоя изученных ИСГ, рассчитанная с учетом данных по их электропроводности  $^{2,3}$ ,  $\sim 8 \cdot 10^2 \text{ \AA}$  и  $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ \AA}$  при ориентациях микроволнового поля  $\vec{H}$  соответственно по и перпендикулярно углеродным слоям.

При комнатной температуре от исходного ВОПГ наблюдается одиночный сигнал ЭПР от  $\pi$ -электронов проводимости с характерной для проводящих образцов дайсоновской формой линии, с аксиальной (относительно  $s$ -оси, перпендикулярной углеродным слоям) угловой зависимостью положения сигнала и с  $g_{\parallel} = 2,0474 \pm 0,0001$ ,  $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp} = 0,0445 \pm 0,0002$ . Параметр асимметрии линии  $A/B$  зависит от ориентации ВОПГ относительно  $H$  и  $\vec{H}$ , однако всегда больше 2,7. Ширина на полувысоте низкополевого крыла линии  $\Delta H_{1/2}$  при  $H \parallel$  и  $\perp c$  ( $\vec{H} \perp c$ ) равна соответственно  $0,9 \text{ мТ}$  и  $0,43 \text{ мТ}$ . При повышении температуры  $A/B$ ,  $\Delta H_{1/2}$  и  $\Delta g$  убывают, причем последняя со скоростью  $\sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ . Зависимости параметров формы линии и угловой зависимости спектра от  $W$  не наблюдалось.

Спектры ЭПР обеих стадий ИСГ при 300 К и  $W$  выше некоторого критического значения  $W_0^+$  также состоят из одиночной линии и, что касается симметрии спектра и формы линии, качественно идентичны спектру ЭПР ВОПГ. Параметры спектра и формы линии, определенные при  $\vec{H} \perp c$ , для различных стадий ИСГ, в пределах точности эксперимента, равны друг другу и:  $g_{\parallel} = 2,0021 \pm 0,0001$ ,  $\Delta g = -0,0005 \pm 0,0001$ ,  $A/B \cong 4$ ,  $\Delta H_{1/2} \cong 0,036 \text{ мТ}$ .

При ослаблении поступающей в резонатор мощности СВЧ-поля ниже некоторого критического значения  $W_0^-$  ( $W_0^- < W_0^+$ ) описанный выше сигнал ИСГ скачкообразно исчезает и, также скачкообразно, возникает новый спектр, состоящий из двух неполовностью разрешенных линий дайсоновской формы (рис. 1). Параметры спектра и формы линий 1, 2 (рис. 1),

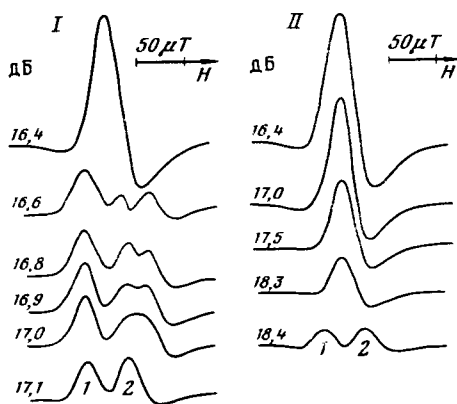


Рис. 1

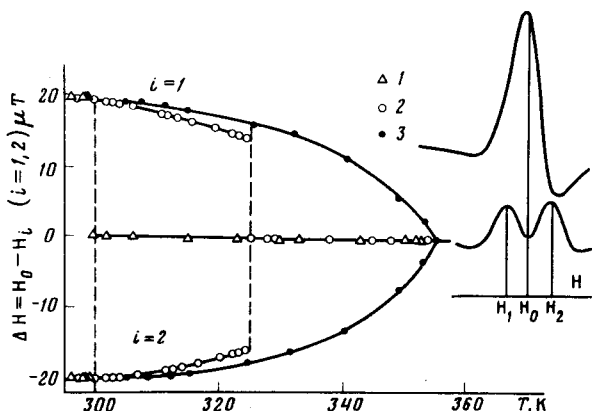


Рис. 2

Рис. 1. Изменение вида спектра ЭПР ИСГ  $C_{24n} \cdot HSO_4 \cdot 2H_2SO_4$  при увеличении (I) и уменьшении (II)  $W$ .  $T = 300 \text{ К}$ ;  $\nu \cong 37 \text{ ГГц}$ ;  $c \parallel H, \perp \vec{H}$ .

Рис. 2. Зависимость области и характера критической температурной трансформации спектра ЭПР ИСГ  $C_{24n} \cdot HSO_4 \cdot 2H_2SO_4$   $\Phi_2 \rightarrow \Phi_1$  от  $W$ : 1 – 15,5 дБ, 2 – 17,5 дБ, 3 – 18 дБ;  $\nu \cong 37 \text{ ГГц}$ ;  $c \parallel H, \perp \vec{H}$

определенные для обеих стадий ИСГ при  $\vec{H} \perp c$ , равны:  $\Delta H_{1/2}(1) = 0,026 \text{ мТ}$ ,  $\Delta H_{1/2}(2) = 0,024 \text{ мТ}$ ,  $\Delta g(1-2) = g_{\parallel}(1) - g_{\parallel}(2) \cong g_{\perp}(1) - g_{\perp}(2) = 6 \cdot 10^{-5}$ ,  $A/B(1) > A/B(2) > 2,7$ .

В фазе ИСГ, характеризующейся одиночной дайсоновской линией (фаза  $\Phi_1$ ), при  $W < W_0^+$  кратковременное ( $\Delta T < 10^{-2} \text{ с}$ ) прерывание доступа в резонатор мощности СВЧ-поля, не

приводящее к срыву настройки контура СВЧ, возвращает вещество в фазу, характеризующую двумя дайсоновскими линиями (фаза  $\Phi_2$ ). Величина гистерезиса  $\Delta W = W_0^+ - W_0^-$  не зависит от номера прохождения переходов  $\Phi_1 \rightleftharpoons \Phi_2$ . При  $W \rightarrow W_0^+$  со стороны слабых мощностей, в непосредственной близости от перехода  $\Phi_2 \rightarrow \Phi_1$  наблюдалось расщепление высокополевой линии, увеличение общей протяженности спектра и возрастание примерно на порядок уровня шумов на сигнале (рис. 1). Причем при любых ориентациях  $\mathbf{H}$  и  $\tilde{\mathbf{H}}$  относительно ИСГ линия спектра фазы  $\Phi_1$  возникает примерно в тех же полях, что и средняя из компонент спектра фазы  $\Phi_2$  в предпереходной области мощностей, т.е. примерно между крайними линиями указанного спектра. При  $W \rightarrow W_0^-$  со стороны больших мощностей предпереходных изменений спектра не наблюдалось.

При нагревании исследуемые ИСГ испытывают обратимый температурный переход  $\Phi_2 \rightarrow \Phi_1$ . Температура перехода  $T_0$  зависит от  $W$ , сдвигаясь в сторону больших значений при ее ослаблении. Одновременно характер изменения спектра в критической области температур трансформируется от ярко выраженного скачка до плавного, с точностью до разрешающей способности прибора, слияния линий (рис. 2). При увеличении температуры  $\Delta W$  убывает.

Описанные критические изменения спектра ЭПР наблюдались нами в обеих стадиях ИСГ, во всех изученных образцах, в том числе от различных синтезов и при всех ориентациях ИСГ относительно  $\mathbf{H}$  и  $\tilde{\mathbf{H}}$ .

Возможной причиной обнаруженной нами нестабильности электронного строения ИСГ по отношению к изменению  $W$  и  $T$  может быть пайрлсовская неустойчивость с образованием волны зарядовой плотности, возникающая вследствие изменения электронного строения, в особенности валентной зоны, и динамических характеристик графита при интеркаляции в него молекул серной кислоты.

Авторы выражают признательность Шипкову Н.Н. (НИИГрафит) за предоставленные для исследований образцы ВОПГ.

#### Литература

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Adv. in Phys., 1981, 30, 140.
2. Mc Rae E., Billand D., Mareche J.F., Herold A. Physica B, 1980, 99, 489.
3. Ubbelohde A.R. Proc. Roy. Soc., 1972, 321, 445.