

ЭФФЕКТ ШУБНИКОВА – ДЕ ГААЗА У ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ СТУПЕНЕЙ

*Н.Б.Брандт, С.Г.Ионов, С.В.Кувшинников,
В.А.Муханов, В.В.Авдеев*

Получены совершенные монокристаллы интеркалированных соединений графита с $AlCl_3$ первой ступени и ICl второй ступени, на которых наблюдаются отчетливые осцилляции Шубникова – де Гааза. Определены экстремальные сечения поверхности Ферми, их угловые зависимости, эффективные массы и концентрации носителей тока при гелиевых температурах.

Большой интерес к интеркалированным соединениям графита связан с обнаружением у этих веществ "суперметаллической" проводимости. Например у соединения $C_{6,5}SbF_5$ электропроводность при комнатной температуре в несколько раз выше проводимости меди или серебра [1]. При интеркаливании атомы интеркалята внедряются в пространство между углеродными слоями, значительно увеличивая расстояние C_0 между ними. Если у монокристаллического графита $C_0 = 3,354 \text{ \AA}$, то у соединения $C_{9,3}AlCl_{3,3}$ $C_0 = 9,541 \text{ \AA}$. При образовании соединений первой ступени внедренные слои последовательно чередуются с моноатомными графитовыми сетками. У соединений второй ступени слои интеркалята следуют через каждые два моноатомные слоя графита.

В настоящее время практически отсутствует информация о структуре энергетического спектра у интеркалированных соединений графита и механизмах, обуславливающих их очень высокую электропроводность. Одним из эффективных методов получения такой информации является исследование эффекта Шубникова – де Гааза (ШДГ). Однако, до последнего времени, насколько нам известно, никому не удавалось наблюдать осцилляции ШДГ на соединениях графита первой ступени. Небольшие по амплитуде и сложные по структуре осцилляции наблюдались только у соединений графита с хлоридами некоторых переходных металлов ($FeCl_3$, $CdCl_2$, $PdCl_2$) второй и более высоких ступеней в полях около 200 кЭ [2].

В настоящей работе впервые обнаружены и исследованы отчетливые осцилляции ШДГ (амплитуда осцилляций сравнима с изменением в магнитном поле монотонной составляющей сопротивления!) в полях до 60 кЭ у соединений $C_{9,3}AlCl_{3,3}$ (первая ступень) и $C_{16}ICl$ (вторая ступень).

Для получения совершенных квазимонокристаллов интеркалированных соединений использовался высококачественный пиролитический графит, отожженный при температуре $> 3000^\circ C$. Ступень интеркаляции определялась при помощи рентгеноструктурного и химического анализов. Образцы представляли собой квазимонокристаллы размером $5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$. Измерения проводились четырехконтактным методом, контакты из золоченой проволоки приклеивались к образцам серебряной пастой. Сигнал с потенциальных или холловских контактов подавался на вход фотокомпенсационного усилителя Ф116/1 и записывался на двухкоординатном самописце.

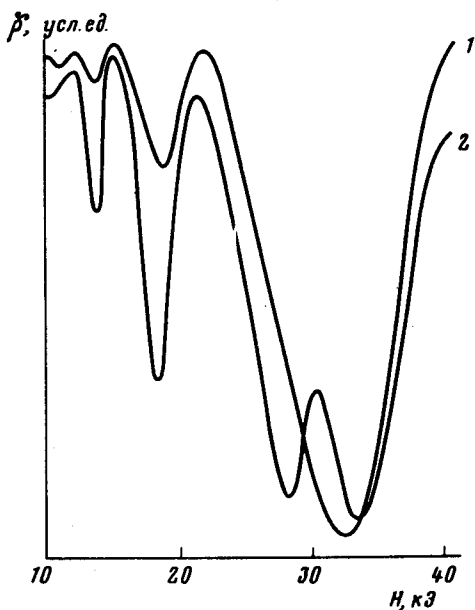


Рис.1. Зависимость осциллирующей части магнетосопротивления $\tilde{\rho}$ от магнитного поля H в направлении оси C при температуре 4,2 К для образца пиролизического графита, отожженного при температуре $\sim 3000^\circ\text{C}$ (кривая 1) и для образца, отожженного при $> 3000^\circ\text{C}$ (кривая 2)

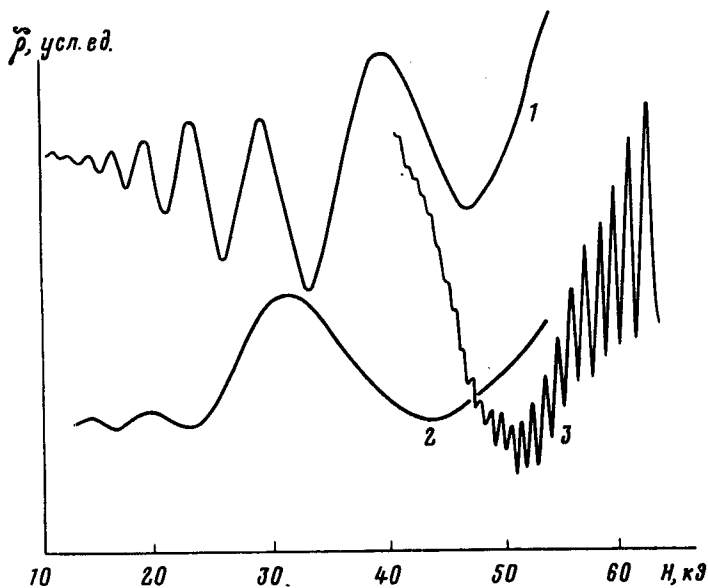


Рис.2. Зависимости осциллирующей части магнетосопротивления от магнитного поля H в направлении оси C при температуре 4,2 К для образца $\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3,3}$ (кривая 1), для того же образца после двухдневной выдержки (кривая 2) и для образца C_{16}ICl (кривая 3)

На рис.1 и рис.2, в качестве примера, приведены кривые записи осцилляций магнетосопротивления у пиролитических графитов с различной термообработкой и у интеркалированных соединений первой и второй ступеней при гелиевых температурах в полях до 60 кЭ. Специфика осцилляций, наблюдаемых у соединения $C_{9,3}AlCl_{3,3}$ заключается в следующем. Осцилляции являются строго монохроматическими, частота осцилляций существенно отличается от частот осцилляций у исходного графита. С течением времени частота осцилляций у исследованных образцов $C_{9,3}AlCl_{3,3}$ изменяется, при этом межслоевое расстояние остается постоянным. Последнее обстоятельство позволяет получить зависимость эффективной массы носителей тока от экстремального сечения при измерениях на одном и том же образце. При уменьшении сечения от $S = (10,62 \pm 0,10) \cdot 10^{-42} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^2 / \text{сек}^2$ до $S = (5,41 \pm 0,10) \cdot 10^{-42} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^2 / \text{сек}^2$ эффективная масса уменьшается от значения $m^* = (0,057 \pm 0,002) m_0$ до $m^* = (0,051 \pm 0,002) m_0$. При увеличении угла θ между базисной плоскостью и направлением магнитного поля экстремальные сечения увеличиваются пропорционально $\cos^{-1} \theta$, что позволяет отнести их к сечению дырочной части поверхности Ферми, представляющей собой гладкий цилиндр, ось которого проходит через точку H зоны Бриллюэна [3, 4]. У соединения $C_{16}ICl$ (вторая ступень) также наблюдаются осцилляции ШДГ, амплитуда которых сравнима с величиной монотонной составляющей магнетосопротивления. Экстремальное сечение, соответствующее этим осцилляциям, составляет $S = (312 \pm 3) \times 10^{-42} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^2 / \text{сек}^2$ и в ~ 50 раз больше чем у исходного графита. Коэффициент Холла R у исследованных соединений графита при гелиевых температурах положителен и слабо зависит от напряженности магнитного поля в области до 60 кЭ. У $C_{9,3}AlCl_{3,3}$ при 4,2 К $R \approx 0,5 \text{ см}^3 / \text{Кулон}$.

Полученные данные позволяют непосредственно определить концентрацию носителей тока (дырок) у исследованных интеркалированных соединений графита: $n_h = 1,02 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ у $C_{9,3}AlCl_{3,3}$ и $n_h = 27,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ у $C_{16}ICl$. Полученные значения n_h для $C_{9,3}AlCl_{3,3}$ хорошо согласуются с оценкой $n_h = 1/R|e|$, что свидетельствует о наличии у этого соединения только одной группы носителей.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что при интеркаливании происходит резкое увеличение концентрации носителей, что, по-видимому, является следствием перераспределения электронной плотности между графитовыми и внедренными слоями.

В заключение авторы выражают благодарность А.С.Котосову за предоставление исходных образцов пиролитического графита и обсуждение результатов измерений.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
26 июня 1981 г.

Литература

- [1] Vogel F.L, J. of Mater. Science, 1977, 12, 982.
[2] Woolam J.A., Haugland E., Dowell M.B., Kambe N., Mendez E.,
Hakimi F., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Carbon, 1980, 18, 55.

[3] *Chieu T.C., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Solid State Comm.,
1981, 37, 561.

[4] *Holwarth N.A.W.* Phys. Rev., 1980, 21, 3665.
