

石墨插层化合物

陆 栋

(复旦大学现代物理研究所)

近二十年来,科学技术突飞猛进,低维物理学研究的发展是这总趋势中的一个方面。MOSFET(金属-氧化物-硅场效应晶体管)技术的发展开辟了二维电子气物性研究的新局面。量子霍尔效应、分数量子霍尔效应以及定域化现象的研究成为物理学的前沿。分子束外延技术结合超高真空技术和计算机控制提供可能制造人们设计的种种奇特的新材料,例如原子级明晰的界面,亚微米级的几何图案结构,非晶态或晶态的半导体超晶格和金属超晶格,控制超晶格内的成分和掺杂等。这既为物理学开辟了新的研究领域,也为设计和制备新型器件提供了新途径。

二维物理学中的主要研究的材料是各向异性的层状材料。人们发现在层状材料中插入其他原子层或分子层会增强材料的各向异性使之更具有二维的特征。石墨插层化合物(graphite intercalation compounds 简记为 GIC)是以石墨为基体材料插入其他的原子或分子层形成的化合物。这是一类不用分子束外延技术制备的金属超晶格,可达到两种金属组分的原子层(石墨碳原子层和插入的原子层)相间排列的周期最小的超晶格。这补充了目前金属超晶格研究无法达到的极限情况。GIC 是目前研究二维的磁性、超导电性以及结构相变等方面的主要对象。

一、石 墨

GIC 的基体是石墨,它的原子结构如图 1(a)所示,是由碳原子面(称为基面,为 $x-y$ 面)沿 c 轴(即 z 轴)堆叠而成。原胞的基矢 τ_1, τ_2 和 τ_3 以及原胞中四个碳原子的坐标列于表 1。在基面内原子排成正六角形的格子,相邻的碳

原子的间距为 1.42 \AA ,而相邻层面之间的距离为 $\frac{c}{2} = 3.35 \text{ \AA}$ 。因此,石墨的晶格常数是

$$a = 2.46 \text{ \AA}, c = 6.70 \text{ \AA}.$$

石墨晶体的布里渊区是一个正六角形棱柱,示于图 1(b)中。

表 1 石墨晶体的原胞基矢和碳原子的坐标

基矢	x	y	z	碳原子	x	y	z
τ_1	$a/2$	$\sqrt{3} a/2$	0	C_I	0	0	0
τ_2	$-a/2$	$\sqrt{3} a/2$	0	C_{II}	0	$a/\sqrt{3}$	0
τ_3	0	0	c	C_{III}	0	$a/\sqrt{3}$	$c/2$
				C_{IV}	0	$2a/\sqrt{3}$	$c/2$

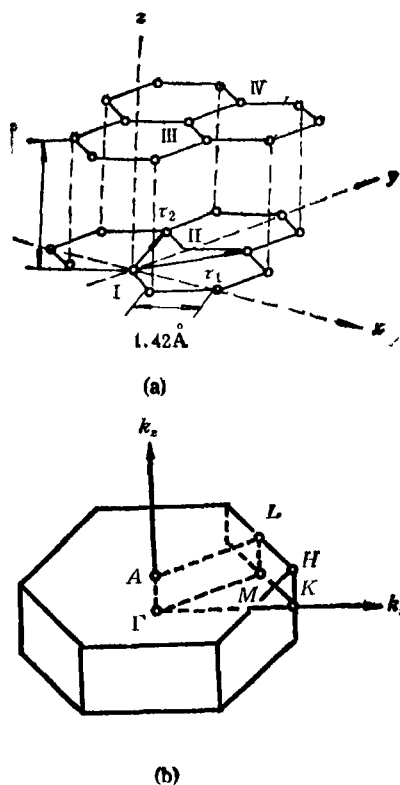


图 1 (a) 石墨晶体的原子结构; (b) 石墨晶体的布里渊区

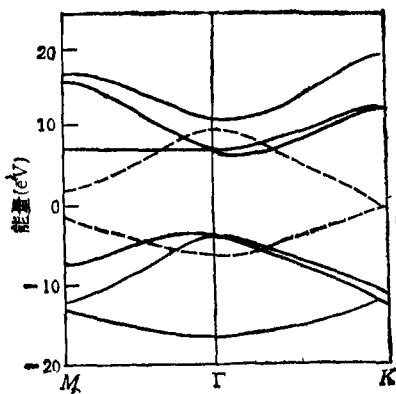


图2 二维石墨的能带

由于碳原子层之间距离远大于层内相邻原子的间距,因此最简单的模型是把各层的碳原子看成是独立无关的。Painter 和 Ellis^[1]用此二维模型和紧束缚近似方法计算了石墨的能带,如图2所示。图中实线是 σ 带和 σ^* 带,它们是由碳原子价电子 $2s$, $2p_x$ 和 $2p_y$ 同相邻的三个碳原子的价电子态通过杂化 sp^2 形成的 σ 成键轨道和 σ^* 反键轨道产生的能带。 σ 带被共价键电子填满, σ^* 带能量很高,通常没有电子。虚线是 π 带和 π^* 带,它们是由碳原子的 $2p_z$ 态的 π 电子在层内共有化运动产生的能带。 π 电子正好填满成键的 π 带, π 和 π^* 带在布氏区的 K 点是简并的,因此按照二维模型,石墨是禁带宽度为零的半导体。实际上由于石墨原子层之间有弱相互作用,使 π 带和 π^* 带略有交叠。 π 带不再完全填满,有一些空穴;而 π^* 带也有一些电子,它们的浓度都很小,约

$$3-4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3},$$

即大约每一万个碳原子有一对电子和空穴。所以,石墨是一个典型的半金属材料,电子和空穴分布于布氏区 HKH 棱边附近。费米面象三节相连的椭球面,中间一节是电子的费米椭球面,两端是空穴的费米椭球面,如图3所示。石墨沿基面的电导率 σ_a 可达到铜的电导率的1/25,比在垂直基面方向的电导率 σ_c 大一千倍,显示出巨大的各向异性。这是由于费米面椭球是一个细长的旋转体,短轴有效质量大,长轴有效质量很小,二者之比为 10^2-10^3 ,因而可近似看

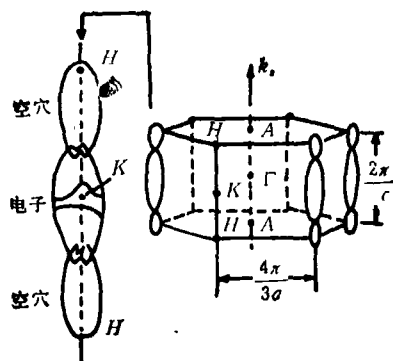


图3 石墨的费米面椭球

作是圆柱面,呈现出二维的运动特征。1983年Posternak等^[2]用密度泛函全电子理论研究石墨的能带,发现在近于 π^* 能带位置有一个新的导带,其能量-波矢关系表示这个新导带的电子运动是在基面内的自由电子的行为,电荷密度集中分布在两个原子层之间,因此称为“层间”态,它成为近年来争论的问题。传统的实验技术无法判定这“层间”态的来源。目前,角分辨电子谱和角分辨二次电子发射谱^[3]已成为探索这新的“层间”态的重要实验手段。现已公认层间态起源于碳原子的 $3s$ 态形成的能带。

二、石墨插层化合物

石墨的原子层间距大,有可能插入其他的原子层或分子层,形成石墨插层化合物。早在1841年人们就发现这类化合物,只是在本世纪七十年代以来,GIC的基础研究和技术应用得到重视,出现了新的局面。能够插入石墨形成GIC的物质很多,有碱金属元素,碱土金属元素,某些金属氯化物(如 $ZrCl_4$, $CrCl_3$, $CoCl_2$ 等),氧化物(如 CrO_3),氟化物(如 MoF_6 , WF_6 等),稀土元素(如Sm, Eu, Tm, Yb等),卤素(F, Cl等),卤素素(Br_2 , ICl , IF_3 等),强酸(如 H_2SO_4 , HNO_3 等)。

GIC是具有超结构的层状合成金属。插入层和碳原子层之间有电荷转移,所产生的势场使它们结合成化合物。如电子由插入层转移到石墨的 π 和 π^* 带,则是施主型的GIC。相反,

若电子从碳原子层转移到插入层物质,则石墨 π 带的空穴密度上升,这是受主型的GIC.这些情况很象半导体掺入适当杂质引起的载流子类型和密度的变化. GIC的超结构特点是用它特有的成级结构描写的. n 级GIC是每隔 n 个石墨碳原子层有一层插入物质.显然 n 越小,插入物质的含量越高,而 $n = \infty$ 则是纯石墨的情形.插入层两侧相邻的碳原子层是等价的,称为边界层,它是同插入物质之间电荷转移的主要承担者.夹在 n 级GIC的边界层之间的 $n-2$ 个碳原子层称为内部层,它们受插入层的影响随它离插入层的距离增大而迅速变小.插入层原子或分子也形成正六边形平面阵列,其平面原胞的边长是石墨基面原胞边长的二倍或 $\sqrt{3}$ 倍.通常GIC的分子式可写成 $C_{6n}I$ 和 $C_{6n}I$ 两个系列,其中 I 代表插入物质的原子或分子, n 为GIC的级指数.超晶格的重复周期

$$l_c = d_i + (n-1)c_0,$$

式中 d_i 是夹着 I 层的两个碳原子边界层的间距, c_0 是相邻两个内部层的间距.

1. 石墨插层化合物的能带结构

GIC的物理特性同它的能带结构有密切的关系^[4-6].由于GIC中原子层间距略比石墨中原子层间距大,因而更可用二维模型描写它的能带.二维的石墨原胞含有二个碳原子,记为 C_2 .以 LiC_6 为例,它的二维原胞包含六个碳原子,排列成正六角形的环,记为 C_6 ,它的原胞面积是石墨二维原胞的三倍.因而 C_6 的布氏区是 C_2 布氏区面积的三分之一的正六角形, C_2 和 C_6 的布氏区分别是大和小的正六角形,如图4所示.图4表明石墨的二维布氏区的 K 点成为

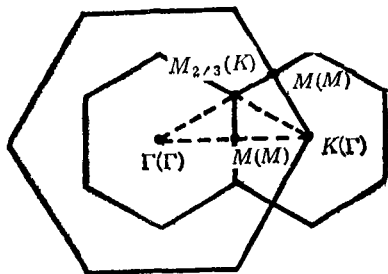


图4 二维石墨和 C_6 环的布里渊区

C_6 环的二维布氏区的 Γ 点. C_6 环的能带可由石墨二维能带在布氏区中折叠得到,这样石墨能带在 K 点发生的 π 带和 π^* 带简并,必然导致 C_6 环能带在 Γ 点发生简并.在GIC中,由于插入了其他原子或分子层,其层间距略有增加,因而层间相互作用更弱,于是沿 k_x 方向的色散关系变得更弱了.如果认为插入层不改变能带,则在 LiC_6 的情况下,施主 Li 的 $2s$ 电子将有一部分转移到 C_6 环的 π 能带,费米能级上升.可是人们用KKR方法详细计算 LiC_6 的能带,得到由于 Li 的 $2s$ 态同碳的原子价态有耦合,在布氏区的 Γ, K 和 M 诸点都出现宽度为 $0.5eV$ 左右的能隙.后来, Holzwarth, 雷干城与 Rabin^[7]用混合基函数和赝势法计算了 LiC_6, LiC_{12} 和 LiC_{18} 这个系列GIC的能带结构,表2是他们对 LiC_6 所做的电荷分布自治的能带数据和

表2 Holzwarth 等计算的 LiC_6 能带(eV)同实验结果比较

能带	计算值			能带	实验值		
	Γ	A	$\Gamma-A$		Γ	A	$\Gamma-A$
下 σ 带	0	0.2	0	上 σ 带	17.1	17.3	17.0
背折 σ 带	6.9	7.0		背折 π 带	20.6	18.8	
	7.3	7.3	7.3		20.9	19.9	22.0
	9.2	9.1		E_F	21.1		22.5
	9.5	9.5	9.5	金属带	22.9	27.9	≈ 24.0
下 π 带	12.7	11.6	13.2				

实验结果的对比,两者符合很好.他们还详细计算了 LiC_{6n} 与 $C_{6n}, n = 1, 2, 3$ 沿垂直基面方向的电荷分布.他们的结论是:插层离子电荷在边界层范围已基本或完全被屏蔽.导带电子的分布相当扩展, LiC_{12} 和 LiC_{18} 的情形在插入层的第一和第二近邻的原子层导带电子的电荷分布相近.GIC的能带实际上就是石墨的类 π 态的能带,没有畸变,而且在费米能级附近态密度的形状也不变.所以刚性能带模型的假设是较符合实际的.至于 σ 带因其来源于共价结合而处于能量较低的区域,填满 σ 电子,它们的贡献可用均匀的介电常数描写.图5是 Holzwarth 等计算得到的 LiC_6 的能带,其特点已述于上.

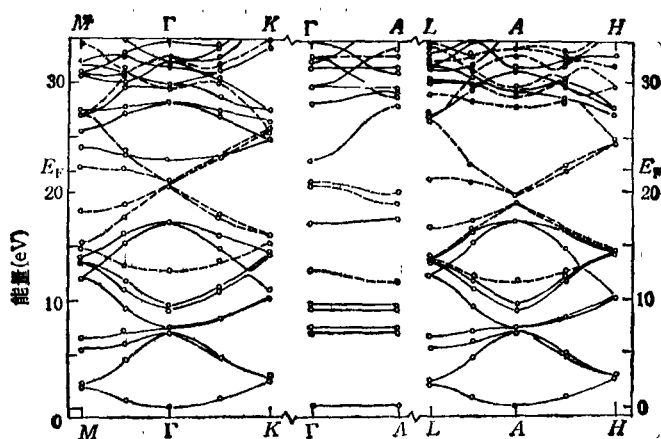


图5 LiC₆的能带

2. 石墨插层化合物的物理性质

GIC的电导率有三个突出的特点：(1)各向异性比石墨更显著，如表3所示。这是由于

表3 石墨和一些GIC的电导率 σ_{\parallel} 和 σ_{\perp} (300K)

物质	$\sigma_{\parallel}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{\perp}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$
石墨	2.5×10^4	~ 10	$\sim 2.5 \times 10^3$
KC ₈	1.1×10^3	3.2×10^2	3.4×10
KC ₂₄	1.7×10^3	1.5×10^2	1.1×10^3
C ₆ HNO ₃	1.3×10^3	0.65	2.0×10^3
C ₆ A ₆ F ₃	4.7×10^3	/	$> 10^4$

GIC中载流子浓度比石墨中的浓度大。在施主型GIC中在布氏区沿HKH方向的三节椭球面里，电子椭球增大，空穴的两节椭球变小甚至消失，所以电子费米面可近似看作是圆柱形的面。类似，对于受主型GIC，其空穴费米面也可看作是一个圆柱面。所以载流子沿基面和垂直基面的方向上有效质量的差异很突出，二维运动的特征更明显，因而电导率各向异性增强了。(2)对于碱金属的GIC，电阻率 ρ 随温度 T 的变化规律为

$$\rho = A + BT + CT^2,$$

这里 A 是剩余电阻率，由杂质和缺陷的类型和浓度决定。 T 的线性项是二维系统电子-声子散射的贡献， T^2 项来源于电子之间的散射，由于电子气的屏蔽效应，这个项的贡献甚小。(3)电导率依赖于级指数 n 。人们测量了碱金属GIC的电导率依赖 $n = 1$ 至10的关系，发现在

$n = 5$ 至7之间，电导率最大。日本人Kamimura^[6]作出解释：在低级指数范围， n 小的GIC，其电导率小，这是因为此时电子费米柱面的半径大了，增强了电子在各柱面之间的散射。对于高级指数范围，电导率同级指数 n 成反比。这是由于GIC中增加的电子局域于插入层及两侧的边界层，而内部 $n-2$ 层的情况基本上同石墨无异，而沿 z 方向的周期 l_c 则同 n 成正比，于是电导率同 n 成反比。

(1) GIC的超导电性

1965年，Hannay等^[7]发现C₈M, M = K, Rb, Cs都具有超导电性，它们的临界温度 T_c 很低，约在几十至几百mK之间。这就提出了一些有趣的问题：第一，C和K等都不是有超导电性的元素，为何GIC有超导电性？人们从KHg($T_c = 0.94\text{K}$), C₄KHg($T_c = 0.7\text{K}$),

$$\text{C}_6\text{KHg}(T_c = 1.90\text{K})$$

的临界温度相近出发，又考虑到KHg在GIC中是弱施主，转移到石墨 π 带的价电子很少，因而从实验测量估计出GIC的超导相干长度对C₄KHg是200Å，对C₆KHg为50Å。这两种GIC的 l_c 分别为10.15Å和13.50Å。所以，人们可以认为GIC的超导电性来源于插入层金属。第二，从测量超导电性上临界场 $H_{c2}(T)$ 外推到 $T = 0\text{K}$ 的值，可求得超导体的相干长度为：

$$\xi_{\parallel} = (\phi_0/2\pi H_{c2}^{\parallel}(0))^{\frac{1}{2}}, \quad \xi_{\perp} = H_{c2}^{\perp}(0)/H_{c2}^{\perp}(0),$$

这里脚标//和 \perp 分别表示磁场平行和垂直基

面, ϕ_0 是库珀对的量子磁通。实验表明, $\xi_{||}$ 随级指数 n 的变化甚小, 而 ξ_{\perp} 同 n 的依赖关系很明显。估计当 $n = 2$ 或 3 时插入层之间的距离同 ξ_{\perp} 相当, 因此详细研究 $n = 2$ 和 3 时的 GIC 超导电性, 可能会弄明白这些化合物的超导电性如何从三维的特征过渡到二维的行为。这有待进行深入的实验和理论的研究。第三, 当外磁场从 c 轴偏离时, KC_8 的超导 Ginzburg-Landau 参数 κ 由 $\kappa_{\perp} = 2.0$ 逐渐变小到

$$\kappa_{||} = 0.32.$$

这表明磁场平行 c 轴时, KC_8 是 II 类超导体; 而磁场位于基面之内时, KC_8 是 I 类超导体。这清楚地说明层内电子的相关基于层间电子的相关和 GIC 中价电子的准二维特征。

(2) GIC 的磁性

GIC 的磁性有两个部分: 一是插入层物质的离子磁性, 二是传导载流子的顺磁性。同这两部分贡献相比, 满壳层的电子逆磁性以及原子核磁矩都很小, 可以忽略。

稀土元素 Eu 可以作为插层物质形成 C_6Eu 。Eu 原子给出两个价电子填到石墨的 π 带而成为 Eu^{2+} 。日本学者在 4.2K 测得外磁场平行于基面时, C_6Eu 的磁化曲线如图 6 所示。在

$$H > H_{c2}$$

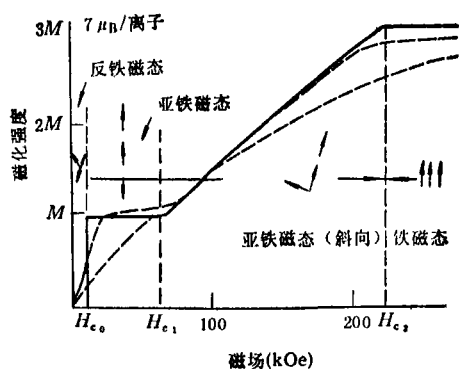


图 6 C_6Eu 的磁化曲线

时, 磁化强度达到饱和值 $7\mu_B/\text{离子}$, 这里 μ_B 是波尔磁子。在 H_{c0} 和 H_{c1} 之间的平台, 磁化强度是饱和值的 $1/3$ 。图中虚线表示外磁场垂直基面时 C_6Eu 的磁化曲线, 它缓慢地趋向饱和, 中

物理

间没有平台。由此可认为自旋是在基面 (x - y 面) 内。 Eu^{2+} 在平面内排成正三角形的阵列, 每个角的顶点位置上的 Eu^{2+} 各自都有其自旋取向, 因此在绝对零度时, Eu^{2+} 是由三个不同自旋取向的平面子晶格组成。当这两个子晶格的自旋相加之和正好同第三个子晶格的自旋抵消时, C_6Eu 处于反铁磁的 Δ 态。若磁场在 H_{c0} 到 H_{c1} 之间, 对应于两个子晶格自旋平行, 第三个子晶格自旋取向相反, 则磁化强度达到饱和值的 $1/3$, 此时 C_6Eu 处于亚铁磁性状态。当磁场在 H_{c1} 到 H_{c2} 之间, C_6Eu 处于斜向的亚铁磁态, 即从亚铁磁态向铁磁态过渡的中间状态。磁场达到 H_{c2} 以上, 三个子晶格的自旋都沿磁场方向排列, 呈铁磁性的状态, 每个离子贡献出七个 f 电子排列平行的自旋磁矩, 即每个离子贡献磁矩 $7\mu_B$ 。

表 4 石墨及 K-GIC 的载流子磁化率 ($\text{emu/mole} \times 10^{-6}$)

材料	$\chi_c(H c)$	$\chi_{\perp}(H \perp c)$	$\chi_c - \chi_{\perp}$	$\chi_{\text{orb}}(\text{core})$	χ_p	$r = \chi_{\text{orb}}/\chi_p$
石墨	-253	-5.2	-248			
KC_8	138	37.9	100	-5.2	86	1.2
KC_{24}	491	16.4	475	-128	83	6.5
KC_{36}	825	-9.4	835	-188	95	9.7
KC_{48}	1150	-36.9	1187	-246	82	16.9

对于含 K 的 GIC 中没有磁性离子, 载流子的磁性就特别有意义。在表 4 中列出石墨和含 K 的 GIC 的载流子磁化率, 其中 χ_p 为 Pauli 顺磁磁化率, χ_{orb} 是载流子轨道磁化率。石墨是逆磁性物质, 这是因为它的载流子逆磁性大于泡里顺磁性, 且其费米能级只有 24meV , 电子的有效质量 m^* 是正的小数, 轨道逆磁性与 m^* 成反比, 因而石墨中载流子逆磁磁化率很大。但对于 GIC, 由于电子转移, 其费米能级上升可达 $1-2\text{eV}$, 这时正处于电子状态密度的鞍点附近, x 和 y 方向有效质量 m_{xx}^* 和 m_{yy}^* 异号而且均为小数, 导致轨道磁性变成顺磁性, 而且磁化率特别大。

(3) GIC 的喇曼散射

在石墨的振动模中, E_{2g} 模是具有喇曼活性的, 这个模式代表基面内两个不等价的碳原子振动沿相反方向运动, 如图 7(a) 所示。这个

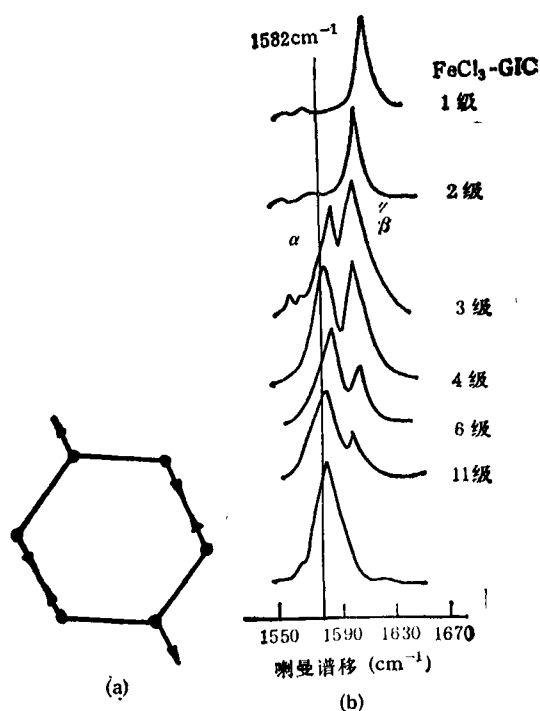


图7 (a) 石墨中的 E_{2g} 振动模; (b) $FeCl_3$ -GIC 的喇曼谱模式对应的频率相当于波数 1582 cm^{-1} 。在图7(b)中, 还画出了 $FeCl_3$ -GIC 的喇曼谱, 对应于3级到11级 GIC 的喇曼谱有两个峰。 α 模的和纯石墨的喇曼峰同出一源, 波数随级指数的降低而略有增加。 β 模是插层化合物的特征, 来源于插入层的近邻石墨碳原子的 E_{2g} 模振动。 而 GIC 中的 α 模是离插入层较远的中间碳原子层的 E_{2g} 模。 这二者的差别是由于碳原子层环境不同, 电荷分布不一样, 因而使碳原子间力常数有所差异造成的。 这两个模引起的喇曼散射峰的强度随级指数 n 的倒数的变化关系表明边界层已将插入层引起的电荷屏蔽得相当好, 使得中间的碳原子层同石墨的原来情况一样。

实验还表明, 对受主型化合物, α 和 β 模的频率随 $1/n$ 增大向高频移动, 而对施主型化合物, 则向低频移动。 这是由于级指数 n 改变了晶格常数, GIC 晶体发生形变, 在受主型化合

物, 形变使这些模硬化, 向高频移动; 而施主型化合物, 这种形变使这些模软化, 向低频移动。

除了上述若干物理性质外, GIC 的插入层的结构相变, GIC 的德哈斯-万阿耳芬效应等也是很受重视的研究课题, 限于篇幅不再介绍了。

美国、日本、法国等对 GIC 的基础研究和应用开发做了很多工作, 看来今后可能在下列诸方面获得发展^[8]。

(1) 法国于1985年制成 Bi-Cs-C 三元 GIC, 其超导临界温度 T_c 达到 4K 左右, 今后将会出现 T_c 更高的三元 GIC。

(2) GIC 的二维磁性是一个独特的对象, 将为实验和理论研究开辟新的领域。

(3) 将会有更多研究组采用同步辐射角分辨光电子谱等新的手段探索 GIC 中的电荷转移。

(4) 将会有更多采用 X 射线衍射、核磁共振、喇曼散射的方法研究 GIC 的结构和相变, 动力学和运动学过程。

(5) 可能会出现用渗流理论和 Fractal 格子的理论研究 GIC 的特性。

(6) 将会加强 GIC 应用技术的开发。

参 考 文 献

- [1] G. S. Painter and D. E. Ellis, *Phys. Rev. B*, **1**(1970), 4747.
- [2] M. Posternak et al., *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 761.
- [3] R. A. Law et al., *Phys. Rev. B*, **28**(1983), 5332.
- [4] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.*, **30**(1981), 139.
- [5] 蒋平, 物理学进展, **2**(1982), 202.
- [6] S. Tanuma, Electronic Properties of Graphite Intercalation, in *Recent Topics in Semiconductor Physics*, Edited by H. Kamimura and Y. Toyozawa, World Scientific, Singapore, (1983), 45—181.
- [7] N. A. W. Holzward et al., *Phys. Rev. B*, **28**(1982), 5382; **28**(1983), 1013.
- [8] *Graphite Intercalation Compounds*, Edited by K. Nakao and S. A. Solin, Elsevier Sequoia S. A., Lausanne, (1985)