

## Электронные свойства и сверхпроводимость низкоразмерных углеродных структур

В.А. Кульбачинский

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, г. Москва, 119992, Россия  
E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru*

Статья поступила в редакцию 20 мая 2004 г.

Изложены результаты исследований электронных свойств низкоразмерных структур, созданных на основе различных модификаций углерода. Рассматриваются эффект Шубникова — де Гааза в соединениях внедрения в графит (СВГ) акцепторного типа, сверхпроводимость СВГ донорного типа, слабая локализация и сверхпроводимость углеродных волокон, отрицательное магнитосопротивление углеродной фольги, полученной прессованием из расширенного графита, сверхпроводимость и спектроскопия новых гетерофуллеридов.

Викладено результати досліджень електронних властивостей низьковимірних структур, створених на основі різних модифікацій вуглецю. Розглядаються ефект Шубнікова — де Гааза у сполученнях впровадження в графіт (СВГ) акцепторного типу, надпровідність СВГ донорного типу, слабка локалізація і надпровідність вуглецевих волокон, негативний магнітоопір вуглецевої фольги, яка отримана пресуванням з розширеного графіту, надпровідність і спектроскопія нових гетерофуллеридів.

PACS: 73.61.—г, 74.76.—w

### Введение

В настоящей работе рассматриваются электронные свойства и сверхпроводимость различных низкоразмерных углеродных структур, таких как соединения внедрения в графит, углеродные волокна, фольга, спрессованная из расширенного графита, и фуллериды.

В графите и интеркалированных соединениях графита резкое отличие энергий взаимодействия между атомами, принадлежащими одному слою, и атомами, расположенными в соседних слоях, приводит к сильной анизотропии физических свойств. Структуре графита отвечают гексагональные идеально плоские слои. Атомы углерода в слое связаны сильными ковалентными связями, расстояние между атомами углерода в слое  $C-C$   $b_0$  равно 0,1415 нм. Расстояние между слоями при комнатной температуре  $d_0 = 0,33538$  нм [1]. Взаимодействие между ними осуществляется слабыми силами Ван дер Ваальса. Такое строение кристалла позволяет различным атомам и молекулам внедряться в межплоскостное пространство и образовывать новый класс

*соединений внедрения в графит (СВГ)*, в решетке которых плоские слои углерода чередуются со слоями внедренного вещества (интеркалята). Эти соединения обнаруживают типично металлические свойства, обладают высокой электропроводностью, а некоторые из них являются сверхпроводниками [2,3]. В настоящее время синтезировано большое число СВГ, которые интенсивно исследуются. Соединения внедрения в графит используют для производства инфракрасных поляризаторов, монохроматоров для низкоэнергетических нейтронов, оптических фильтров, настраиваемых на определенную длину волны, электрохимических устройств в оптических дисплеях, систем теплозащиты и т.д.

Соединения внедрения в графит можно разделить на два широких класса: донорные и акцепторные. Перераспределение электронной плотности между молекулами интеркалята и атомами углерода в СВГ акцепторного типа приводит к появлению дополнительного количества делокализованных дырок в графитовых слоях. Акцепторные соединения образуются при внедрении таких веществ, как галогены, галогениды металлов, кислоты. Донорные со-

единения образуются при внедрении в графитовую матрицу щелочных или щелочноземельных металлов. Примерами соединений донорного типа служат  $C_4K$ ,  $C_8Li$ ,  $C_8Ca$ ,  $C_4Hg$  и другие. Акцепторные соединения имеют более сложный состав, например  $C_{16}Br_2$ ,  $C_{20}FeCl_3$ ,  $C_{16}ICl$ ,  $C_{24}HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$ ,  $C_{24}NO_3^- \cdot 3HNO_3$  и другие [4–7].

Кроме того, известны соединения внедрения в графит, в которых межслоевые пространства попеременно заняты двумя разными интеркалятами. Это так называемые гетеросоединения, типичным примером которых является СВГ с  $CuCl_2$  и  $ICl$  или  $FeCl_3$  и  $ICl$  [6,8]. Они еще более расширяют возможности получения новых материалов с уникальным набором физико-химических характеристик.

При интеркаливании акцепторов происходит значительное (в 2–3 раза) увеличение расстояния между графитовыми слоями и может нарушиться порядок чередования слоев, характерный для монокристаллического графита. Отличительной особенностью СВГ является возможность внедрения интеркалята не в каждое межслоевое пространство, а строго через одно, через два и т.д. Получаются СВГ различных ступеней. Номер ступени  $N$  равен числу графитовых сеток между ближайшими слоями внедренного вещества. Период идентичности  $I_c$  СВГ определяется по формуле

$$I_c = d_i + (N - 1)d_0, \quad (1)$$

где  $N$  — номер ступени,  $d_i$  — толщина слоя интеркалята.

Кинетика внедрения необычайно интересна. Вначале образуется СВГ высокой ступени, далее через смеси разных ступеней постепенно происходит формирование все более низких ступеней вплоть до первой (если данное внедряемое вещество образует

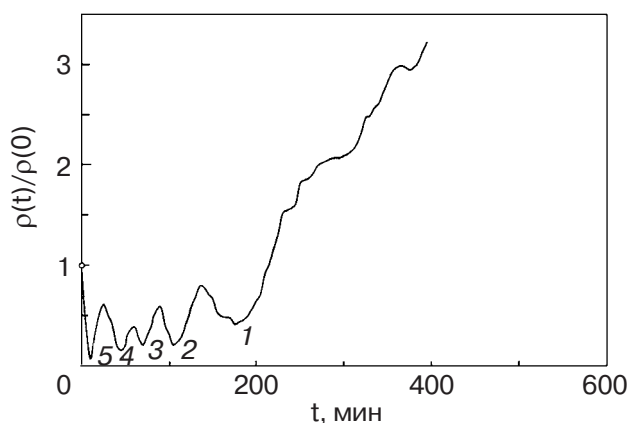


Рис. 1. Зависимость относительного изменения сопротивления образца графита в процессе внедрения  $H_2SO_4$ . Цифры у минимумов — номера образующихся чистых ступеней.

первую ступень). В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость относительного сопротивления от времени в базисной плоскости монокристалла графита при внедрении серной кислоты *in situ*. Одновременные рентгенографические исследования показали, что каждый минимум соответствует образованию чистой ступени в последовательности от 5 до 1, после чего происходит необратимое переокисление графитовой матрицы и сопротивление в несколько раз увеличивается [9].

Соединения внедрения в графит обладают высокой анизотропией электропроводности  $\eta = \sigma_a / \sigma_c$ , которая в чистом графите имеет величину  $10^3 - 10^4$ , а в СВГ акцепторного типа увеличивается до  $10^5 - 10^6$  [5].

Фуллерены привлекают внимание со времени их открытия английским ученым Крото и его сотрудниками в 1985 году [10]. Им удалось синтезировать ряд новых аллотропных модификаций углерода  $C_n$  (где  $n$  — целые четные числа от 38 до 120), среди которых молекула  $C_{60}$  оказалась самой распространенной и стабильной. Она состоит из 20 гексагонов и 12 пентагонов. Свое название *фуллерены* получили по фамилии архитектора Бакминстера Фуллера, сконструировавшего купол павильона США на выставке в Монреале в 1967 году в виде сочлененных пентагонов и гексагонов.

Интерес к фуллеренам необычайно возрос в 1990 году, когда группе ученых под руководством Кретчера и Хоффмана [11] удалось синтезировать твердый фуллерен в виде микрокристаллов (получивших название *фуллеритов*). Обычно кристаллы имеют ГЦК решетку, но возможна и ГПУ решетка. В кристалле молекулы  $C_{60}$  связаны силами Ван дер Ваальса. Интеркалирование фуллерена атомами щелочных металлов приводит к получению *фуллерида* состава  $A_3C_{60}$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) [12]. Сверхпроводимость фуллерида калия с  $T_c = 18$  К была обнаружена меньше чем через год после публикации Кретчера и Хоффмана [13]. Вскоре последовали открытия сверхпроводимости в других фуллеридах. Самая высокая температура  $T_c = 33$  К сверхпроводящего перехода на данный момент достигнута в соединении  $RbCs_2C_{60}$  [14] и под давлением в  $Cs_3C_{60}$  ( $T_c = 40$  К) [15].

Настоящая работа посвящена обзору электронных свойств и сверхпроводимости соединений внедрения в графит, углеродных волокон, фольги и новых гетерофуллеридов.

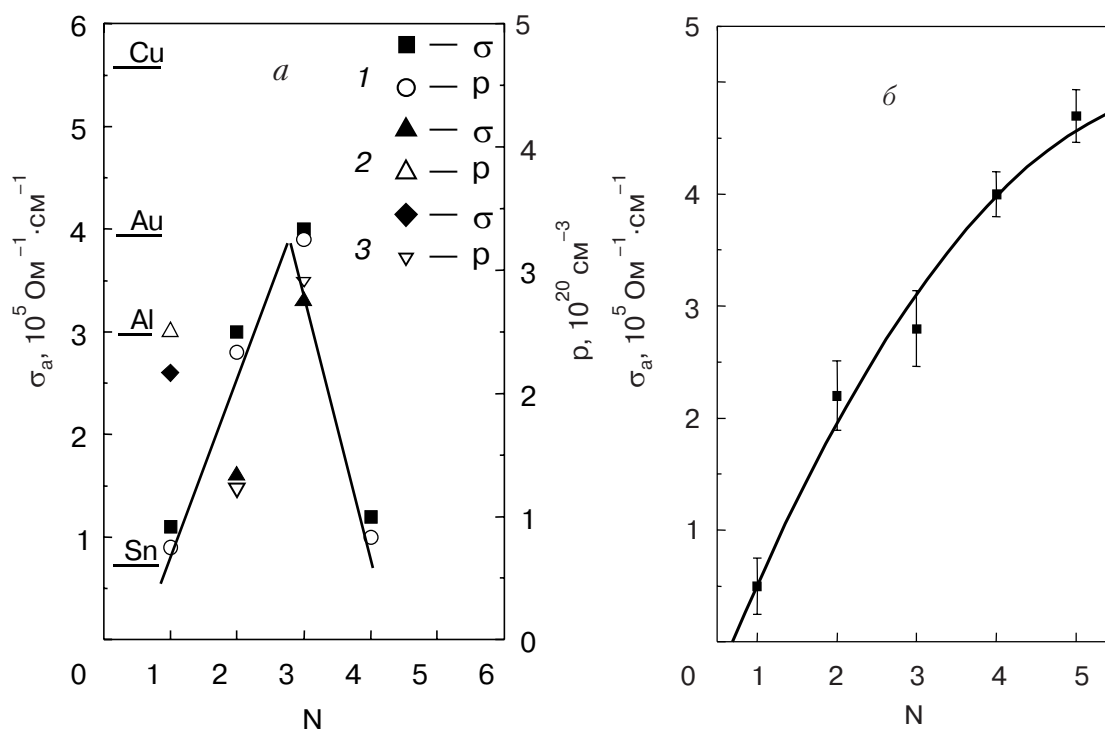


Рис. 2. Зависимости проводимости  $\sigma_a$  в базисной плоскости и концентрации дырок  $p$  при комнатной температуре от номера ступени  $N$ : у СВГ  $C_{8N}ICl$  (1),  $C_{5N}CuCl_2$  (2) и гетероСВГ  $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$  (3). Для сравнения приведены проводимости некоторых металлов (а). Проводимость СВГ с  $H_2SO_4$  (б).

### Свойства соединений внедрения в графит

#### Суперметаллическая проводимость

Высокая проводимость  $\sigma_a$  СВГ в базисной плоскости определяется составом внедренного вещества, маркой графита и номером ступени СВГ. Наибольшую известность по созданию СВГ с суперметаллической проводимостью получили работы Фогеля с соавторами [16]. С увеличением содержания интеркалянта проводимость возрастает, достигая обычно максимума для СВГ 3 ступени, в основном для соединений внедрения галогенидов металлов [17]. В так называемых гетероинтеркалированных соединениях, т.е. СВГ с чередованием слоев разных интеркалянтов, уже первые ступени обладают высокой металлической проводимостью [6,18]. В качестве примера на рис. 2,а приведены проводимость в базисной плоскости  $\sigma_a$  (левая шкала) и концентрация дырок  $p$  (правая шкала) у СВГ с  $ICl$ ,  $CuCl_2$  и гетероСВГ  $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$ . Хорошо видно, что величина проводимости коррелирует с концентрацией дырок. Рисунок 2,б показывает проводимость в базисной плоскости у СВГ с серной кислотой первой–пятой ступеней [19].

#### Фазовые переходы типа «порядок – беспорядок»

При понижении температуры ниже температуры синтеза СВГ внедренный интеркалянт из жидкой

фазы переходит в кристаллическую или аморфную. При температуре перехода  $T_c$  может появляться сверхрешетка, соизмеримая или несоизмеримая с решеткой графита. Такие сверхрешетки обнаружены, например, в СВГ с  $H_2SO_4$  [20], с  $AsF_5$  [21] и с  $SbCl_5$  [22–25]. В СВГ с  $H_2SO_4$  анионы серной кислоты образуют соизмеримую с графитовой гексагональную сверхрешетку, но большего периода. При этом исходная гексагональная зона Бриллюэна СВГ пропорционально уменьшается, как показано на

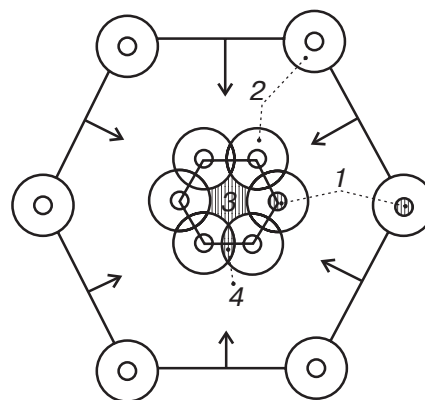


Рис. 3. Сечение гексагональной зоны Бриллюэна СВГ с двумя исходными цилиндрическими коаксиальными поверхностями Ферми на ребрах (1, 2). Стрелками показано уменьшение зоны Бриллюэна при возникновении соизмеримой с графитовой сверхрешетки интеркалянта.

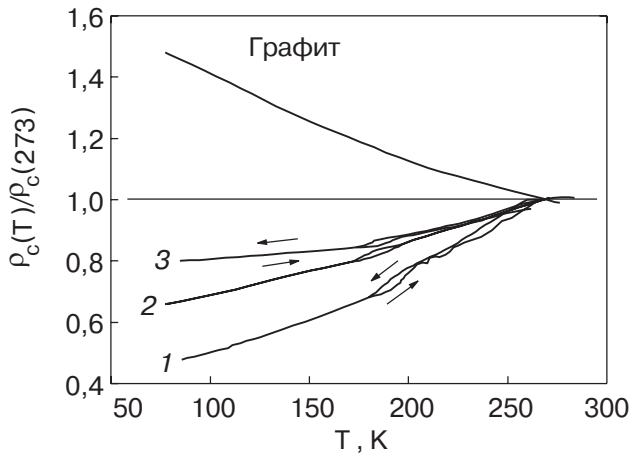


Рис. 4. Зависимости относительного изменения сопротивлений вдоль оси  $C$  у графита и СВГ с серной кислотой 1–3 ступеней. Номер у кривой соответствует номеру ступени.

рис. 3. В исходной зоне Бриллюэна поверхности Ферми представляли собой коаксиальные цилиндры, расположенные на ребрах. (На рис. 3 они обозначены цифрами 1 и 2.) При возникновении соизмеримой сверхрешетки интеркалята зона Бриллюэна пропорционально сожмется (zone folding effect). Тогда в новой зоне возникнут сечения, обозначенные 3 и 4, которые приведут к появлению новых частот в осцилляциях магнитосопротивления, однако новые группы носителей тока не возникают. Это следует из сравнения данных по эффекту Холла и эффекту Шубникова–де Гааза.

Фазовый переход можно обнаружить различными методами (например, ЯМР), но наиболее про-

стым является измерение сопротивления  $\rho_c$  перпендикулярно слоям (вдоль оси  $C$ ). Сопротивление  $\rho_c$  испытывает скачок при фазовом переходе [26]. В качестве примера на рис. 4 приведены зависимости относительного изменения сопротивления вдоль оси  $C$  (перпендикулярно слоям) в СВГ с серной кислотой разных ступеней и для сравнения – графита. Температуры перехода зависят от номера ступеней (в данном случае для СВГ с  $H_2SO_4$  первой ступени  $T_c \approx 187$  К, для второй  $T_c \approx 180$  К и для третьей  $T_c \approx 178$  К). Аналогичные переходы наблюдаются в СВГ с азотной кислотой [27].

*Эффект Шубникова–де Гааза в соединениях внедрения в графит*

В кристаллах СВГ высокого качества наблюдаются квантовые осцилляции магнитосопротивления – эффект Шубникова–де Гааза (ШдГ) [7,28]. Для многих СВГ акцепторного типа характерна цилиндрическая поверхность Ферми, что соответствует чисто двумерному характеру энергетического спектра. В качестве примера на рис. 5,а приведен эффект Шубникова–де Гааза при температурах жидкого гелия для образцов СВГ с  $HNO_3$  1–4 ступеней. Фурье-спектры осцилляций показаны на рис. 5,б. В СВГ первой ступени в фурье-спектре наблюдается одна частота осцилляций, в СВГ второй ступени – две и в СВГ третьей ступени – три частоты. В фурье-спектре СВГ 4-й ступени есть частота, соответствующая чистому графиту, и высокая частота. По частотам квантовых осцилляций поперечного магнитосопротивления определяли экстремальные се-

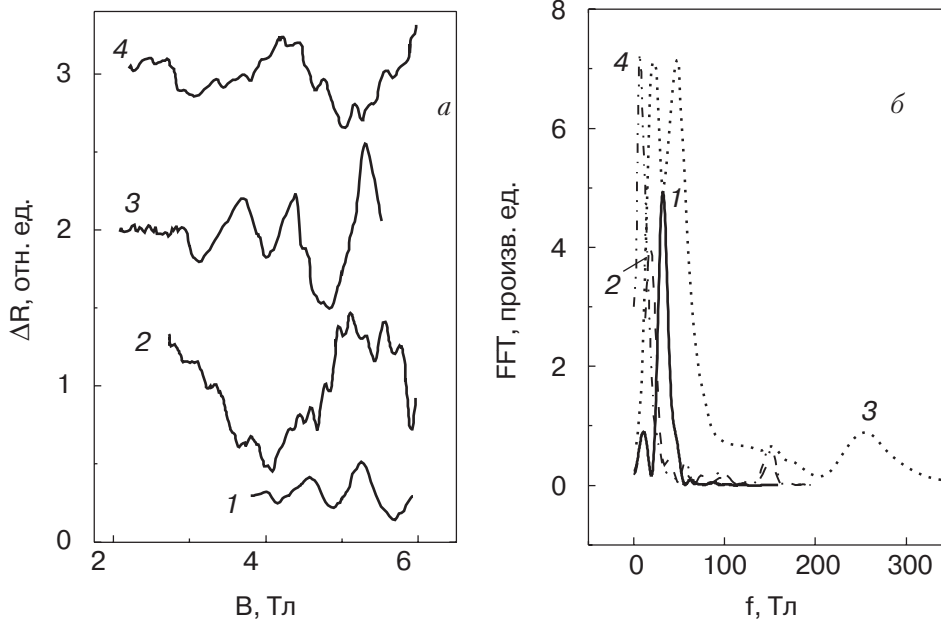


Рис. 5. Осцилляции Шубникова–де Гааза СВГ с азотной кислотой 1–4 ступеней (а) и их фурье-спектры (б). Номер у кривой соответствует номеру ступени.

чения  $S_{\text{extr}}$  поверхности Ферми и концентрации  $P_{\text{osc}}$  носителей тока. Концентрации  $P_{\text{osc}}$  можно определить по формуле

$$P_{\text{osc}} = \frac{4 \sum S_{\text{extr}}^k}{(2\pi\hbar)^2 [d_i + (N-1)d_0]} \quad (2)$$

в предположении, что поверхность Ферми состоит из гладких цилиндров. В выражении (2) множитель 4 учитывает принцип Паули и тот факт, что в СВГ на каждую зону с номером  $k$  (суммирование производится по различным заполненным зонам) приходится два цилиндра поверхности Ферми с сечениями  $S_{\text{extr}}^k$ . Некоторые параметры СВГ с азотной кислотой приведены в таблице.

Таблица

Параметры СВГ с азотной кислотой

HNO <sub>3</sub> , %	Время синтеза, ч	$I_c$ , нм	$P_{\text{osc}}$ , $10^{21}$ см <sup>-3</sup>	$S_{\text{extr}}^1$ , $10^{13}$ см <sup>-2</sup>	$S_{\text{extr}}^2$ , $10^{13}$ см <sup>-2</sup>	$S_{\text{extr}}^3$ , $10^{13}$ см <sup>-2</sup>
98	1	0,798	0,04	2,99	—	—
98	0,5	1,121	0,16	3,40	14,30	—
85	1	1,456	0,21	2,40	4,30	23,80
83	1,5	1,807	0,08	0,57	14,30	—

### Энергетический спектр соединений внедрения в графит

В 1980 году Блиновский и Риго предложили модель энергетического спектра соединений внедрения в графит акцепторного типа низких ступеней [29–31]. В рамках этой модели СВГ первой ступени рассматриваются как система эквивалентных не взаимодействующих графитовых слоев, т.е. система чисто двумерная. Закон дисперсии для СВГ акцепторного типа первой ступени имеет вид

$$E_{c,v} = \pm \frac{3}{2} \gamma_0 b_0 k, \quad (3)$$

где  $\gamma_0$  — параметр, описывающий взаимодействие ближайших атомов углерода в слое.

Для интеркалированных соединений графита второй ступени в подсистеме двух графитовых слоев рассматривается только взаимодействие между соседними атомами углерода в базисной плоскости (параметр  $\gamma_0$ ) и ближайшими атомами в соседних

плоскостях (описывается параметром  $\gamma_1$ ). Закон дисперсии для валентной зоны и зоны проводимости записывается так:

$$E_1 \cong -E_{V_1} = E_{C_1} = \frac{1}{2} \{-\gamma_1 + [\gamma_1^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 k^2]^{1/2}\}, \quad (4)$$

$$E_2 \cong -E_{V_2} = E_{C_2} = \frac{1}{2} \{\gamma_1 + [\gamma_1^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 k^2]^{1/2}\}. \quad (5)$$

Для соединений внедрения в графит третьей ступени слои графита больше неэквивалентны по отношению к интеркаляту, и в расчетах появляется параметр  $\delta$ , характеризующий различие в потенциальной энергии атомов углерода внешних и внутренних слоев. Для СВГ третьей ступени энергетический спектр состоит из шести ветвей:

$$E_1^{c,v} = \delta \pm |x|, \quad (6)$$

$$E_2^{c,v} = \pm \{\delta^2 + \gamma_1^2 + |x|^2 - [\gamma_1^4 + (4\delta^2 + 2\gamma_1^2)|x|^2]^{1/2}\}^{1/2}, \quad (7)$$

$$E_3^{c,v} = \pm \{\delta^2 + \gamma_1^2 + |x|^2 + [\gamma_1^4 + (4\delta^2 + 2\gamma_1^2)|x|^2]^{1/2}\}^{1/2}, \quad (8)$$

где  $|x| = 3\gamma_0 b_0 k$ ;  $\delta$  — параметр, зависящий от распределения избыточного заряда между внутренними и внешними слоями графита. Получается по три ветви энергетического спектра в зоне проводимости и в валентной зоне. Из сравнения экспериментальных и теоретических данных по оптическому отражению в СВГ было установлено, что величина  $\delta \approx 0,2$  эВ. При таком значении параметра  $\delta$  во внутренний графитовый слой перераспределяется приблизительно  $z = 0,15$  избыточного заряда. Для однородного распределения заряда между тремя слоями графита  $z = 1/3$ . Отметим, что при полном экранировании внутреннего слоя графита в осцилляциях ШДГ у СВГ третьей ступени должна наблюдаться частота, соответствующая чистому графиту.

Модель Блиновского—Риго, конечно, является некоторым упрощением, однако достаточно хорошо описывает данные по оптическому отражению ряда СВГ акцепторного типа низких ступеней. В рамках этой модели поверхность Ферми у СВГ акцепторного типа первой ступени ( $N = 1$ ) состоит из двух гладких цилиндров, расположенных вдоль ребер гексагональной зоны Бриллюэна (обычно ее изображают как 6 цилиндров вдоль всех ребер, так что полный объем поверхности Ферми, приходящийся на одну зону, составляет  $6/3 = 2$ ). Поверхность Ферми СВГ второй ступени в случае сильных акцепторов представляет собой коаксиальные цилиндры (по два на каждую зону), а у СВГ третьей



ступени при большой энергии Ферми число коаксиальных цилиндров может быть равно трем, т.е. если заполнено три зоны (всего будет 6 цилиндров). Экспериментальные данные по эффекту ШдГ у СВГ с азотной кислотой хорошо соответствуют спектру (3)–(8): в СВГ первой ступени существует одна зона дырок (наблюдается одна частота осцилляций), в СВГ второй ступени заполнено две зоны дырок (наблюдается две частоты) и в СВГ третьей ступени – три зоны дырок (наблюдается 3 частоты осцилляций) (см. рис. 5). Используя формулы (3)–(8) и экспериментальное значение сечения поверхности Ферми для СВГ первой ступени (см. таблицу), можно рассчитать значение энергий Ферми  $E_F$ . Для первой ступени получается энергия Ферми  $E_F$ , равная 0,21 эВ, для второй ступени  $E_F = 0,42$  эВ и для СВГ третьей ступени  $E_F = 0,75$  эВ.

Однако в ряде СВГ, даже первой ступени, экспериментально наблюдается поверхность Ферми в виде гофрированных цилиндров [6]. Это означает, что структуру нельзя рассматривать как чисто двумерную. Для таких СВГ энергетический спектр должен включать дисперсию по третьему направлению. Такой спектр имеет вид [6,32]

$$E_{1,2} = \pm \gamma_1^* \cos \Phi - \sqrt{\gamma_1^{*2} \cos^2 \Phi + \eta^2 k^2}, \quad (9)$$

где  $\Phi = k_z I_c / 2$ ,  $\eta = \sqrt{3} a \gamma_0^* / 2$ . Параметр  $\gamma_1^*$  описывает взаимодействие проводящих графитов слоев в СВГ и определяет трехмерность спектра. Поверхность Ферми при таком спектре будет представлять собой два коаксиальных гофрированных цилиндра с сечениями при  $k_z = 0$

$$S_{1,2}^k = \frac{\pi |E_F| (|E_F| \pm 2\gamma_1)}{\eta^2}. \quad (10)$$

#### Донорные соединения внедрения в графит

Донорные СВГ образуются при интеркалировании в графит щелочных металлов. В 1965 году группой ученых во главе с Хэннэй открыта сверхпроводимость СВГ  $KC_8$ ,  $RbC_8$ ,  $CsC_8$  при сверхнизких температурах [33]. Обзор сверхпроводящих свойств донорных СВГ можно найти в монографии [3]. Отметим, что в магнитном поле, параллельном оси  $C$  (перпендикулярно слоям), свойства этих сверхпроводников соответствуют свойствам сверхпроводников первого рода, а при магнитном поле в плоскости слоев – сверхпроводников второго рода. Наибольшая температура  $T_c = 0,55$  К была наблюдаена в СВГ первой ступени  $C_8K$ . В дальнейшем в сверхплотных СВГ первой ступени (т.е. таких, в которых на один атом углерода приходится значительно больше ионов калия, чем в  $C_8K$ ), синтезируемых под давлени-

ем, величину  $T_c$  удалось существенно повысить. Так, например, в  $C_6K$  до 1,5 К [34], в  $C_4K$  до  $T_c \approx 4,2$  К [35]. В амальгамах таллия и висмутовых сверхпроводящих СВГ состава  $C_{4n}MTl_{1,5}$  ( $n = 1, 2$ ;  $M = K, Rb$ )  $T_c$  лежит в интервале от 0,7 до 4 К. Например, для  $C_4KTl_{1,5}$   $T_c = 2,56$  К, а для  $C_4CsBi_{1,5}$  температура  $T_c = 4,05$  К [3].

#### Электрические свойства углеродных волокон и фольги

##### Слабая локализация носителей тока в углеродной фольге

Углеродные разупорядоченные материалы – прекрасный объект для исследования транспорта и магнитотранспорта при низких температурах. Один из таких объектов – углеродная фольга, получаемая прессованием из расширенного графита [36]. Вначале производится интеркалирование графита, например серной кислотой. Далее создается термоудар – быстрое нагревание до 900 °С, при этом происходит вспенивание (exfoliation) СВГ, объем увеличивается в десятки раз. После этого прессованием можно получить фольгу, свойства которой будут зависеть от времени окисления графита серной кислотой, последующей термообработки и других регулируемых факторов. Такая фольга обладает интересными гальваномагнитными свойствами. Наблюдаются характерный для слабой локализации рост сопротивления при понижении температуры и отрицательное магнитосопротивление в небольших магнитных полях. В качестве примера на рис. 6 при

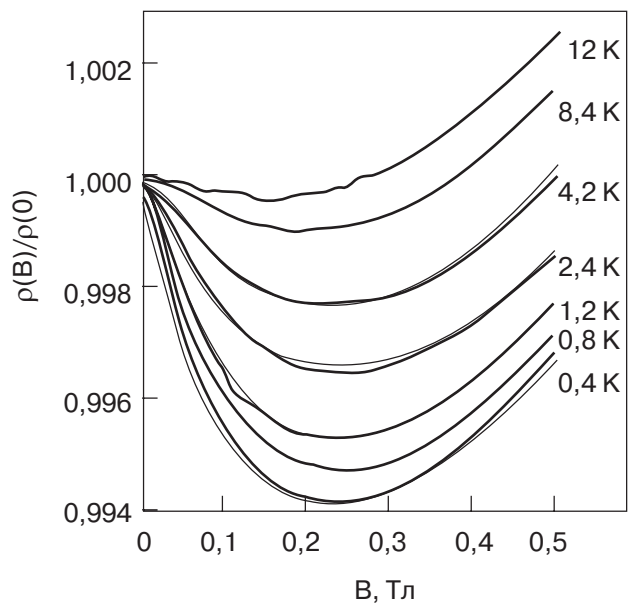


Рис. 6. Относительное магнитосопротивление углеродной фольги при разных температурах. Тонкие линии – подгонка по формуле (11).

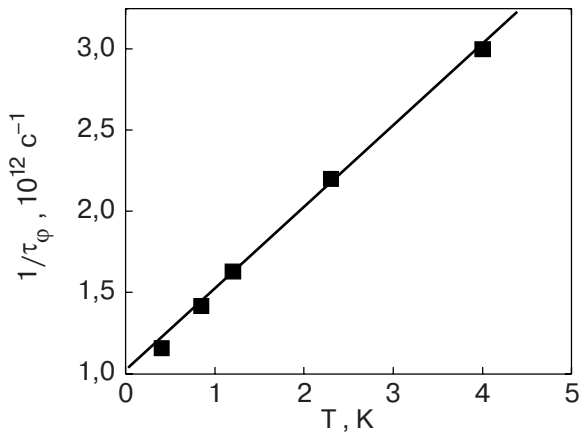


Рис. 7. Температурная зависимость времени сбоя фазы волновой функции носителей тока.

разных температурах приведено магнитосопротивление углеродной фольги, полученной прессованием расширенного графита. Отрицательное магнитосопротивление в большинстве случаев количественно описывается либо исходной теорией квантовых поправок к проводимости [37,38], либо модифицированной теорией с ее расширением за диффузионный предел [39]. В последнем случае изменение проводимости в магнитном поле может быть представлено функцией

$$\Delta\sigma(B) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \frac{b}{(1+\gamma)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\psi_n^3(b)}{1+\gamma-\psi_n(b)}, \quad (11)$$

где  $b = \frac{2el^2B}{(1+\gamma)^2\hbar}$ , а  $\psi_n(b)$  — полиномы Лягерра:

$$\psi_n(b) = \int_0^{\infty} \exp(-(x + bx^2/4)) L_n(bx^2/2) dx. \quad (12)$$

Теоретические зависимости Витмана и Шмидта (формула (11)) хорошо подгоняются к экспериментальным данным [40] (тонкие линии на рис. 6), что дает возможность получить температурную зависимость основного параметра теории — времени сбоя фазы волновой функции  $\tau_\phi$  носителей тока (рис. 7).

#### Углеродные волокна

Существует еще один тип углеродных материалов, в которых наблюдается слабая локализация носителей тока — углеродные волокна [41–43]. При этом, поскольку в волокнах сохраняется слоистая структура, свойственная графиту, слабая локализация соответствует двумерному характеру проводимости. На рис. 8 приведены температурные зависимости сопротивления двух типов волокон (полученных из вискозы и каменноугольной смолы). Сопротивление растет при понижении температуры, что характерно при слабой локализации

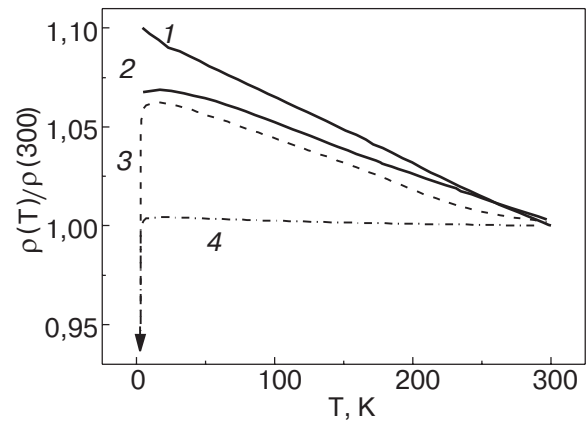


Рис. 8. Температурные зависимости относительного изменения сопротивления одиночного углеродного волокна, полученного из вискозы (1, 3) и каменноугольной смолы (2, 4), исходных (1, 2) и после интеркалирования и термообработки (3, 4).

(кривые 1 и 2). Эти одиночные волокна были проинтеркалированы и термообработаны, после чего локализационный рост сопротивления при понижении температуры сохранился, но около 4 К они перешли в сверхпроводящее состояние (см. рис. 8, кривые 3, 4) [44–46].

### Электронные и сверхпроводящие свойства фуллеридов

#### Сверхпроводимость гетерофуллеридов

В последнее время разработан метод синтеза гетерофуллеридов групп Fe и Cu состава  $K_2MC_{60}$  [47,48]. В некоторых из них обнаружены сверхпроводящие свойства [49]. Для примера на рис. 9 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  фуллеридов с  $M = Fe, Ni, Cu$ . Для

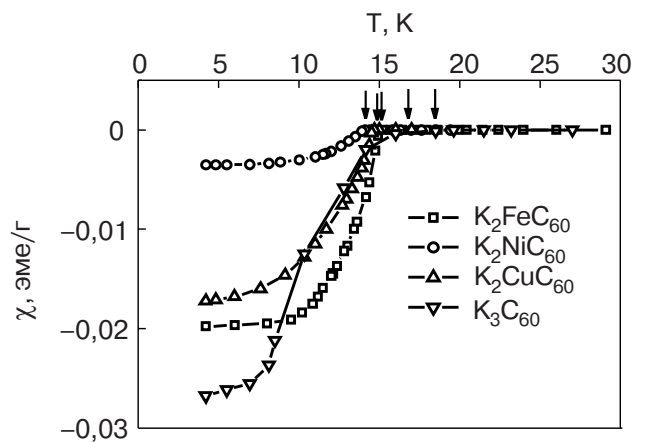


Рис. 9. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  фуллеридов состава  $K_2MC_{60}$  ( $M = Fe, Ni, Cu$ ) и для сравнения  $K_3C_{60}$ .

сравнения на этом же рисунке приведена зависимость  $\chi(T)$  для  $K_3C_{60}$ , хорошо известного сверхпроводника, который был синтезирован одновременно для сравнения.

Как следует из проведенных исследований, фуллериды состава  $K_2MC_{60}$  ( $M = Ag, Cu, Co$ ) и  $KM_2^{2+}C_{60}$  ( $M = Co, Ni, Fe$ ) не являются сверхпроводниками. Фуллериды состава  $K_2CoC_{60}$  и  $KCo_2C_{60}$  показали парамагнитный сигнал при охлаждении до 4,2 К.

У сверхпроводящих гетерофуллеридов состава  $K_2MC_{60}$  температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  ниже, чем у  $K_3C_{60}$ . При этом постоянная кристаллической решетки  $a$  исследованных гетерофуллеридов меньше, чем у  $K_3C_{60}$ . По-видимому, это является следствием того, что замена иона калия на ион меньшего диаметра уменьшает постоянную кристаллической решетки. Таким образом, существует корреляция между температурой сверхпроводящего перехода и постоянной кристаллической решетки. В данном случае уменьшение  $a$  приводит к уменьшению  $T_c$ .

*Электронный парамагнитный резонанс*

На рис. 10 показан спектр ЭПР  $K_3C_{60}$  при температуре 15 К, характерный для этого фуллерида [50]. Несимметричный сигнал имеет две составляющие, которые хорошо аппроксимируются лоренцевскими линиями (сплошная кривая). Две составляющие определяются электронами проводимости и анионами  $C_{60}^{3-}$ ,  $C_{60}^{3-}-O-C_{60}^{3-}$  и другими. На рис. 11 показаны спектры ЭПР  $K_2NiC_{60}$  и  $K_2CoC_{60}$  при разных температурах. Характерной особенностью этих спектров ЭПР является то, что амплитуда резонанса возрастает с понижением тем-

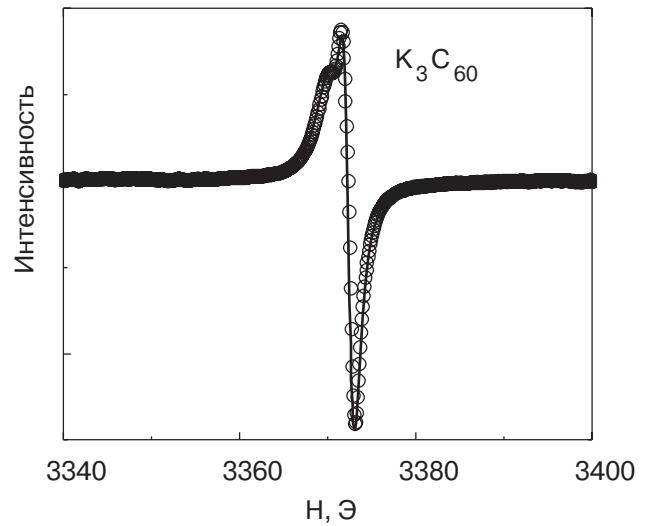


Рис. 10. ЭПР спектр  $K_3C_{60}$  при температуре 15 К.

пературы. Интересно заметить, что  $g$ -фактор гетерофуллеридов  $K_2NiC_{60}$  и  $K_2CoC_{60}$  при температурах 20 К и ниже (где четко виден сигнал) равен соответственно  $1,9996 \pm 0,0003$  и  $1,9986 \pm 0,0003$ .  $g$ -фактор гетерофуллерида  $K_2Fe^{3+}C_{60}$  при тех же температурах равен  $1,9965 \pm 0,0001$ . Эти значения несколько меньше значений  $g$ -факторов  $K_3C_{60}$ . Две линии в ЭПР спектре  $K_3C_{60}$  дают значения  $g$ -факторов 2,001 и 2 для широкой и узкой линий соответственно.

При  $T < T_c$  наблюдаются флуктуации фонового сигнала, при температуре выше  $T_c$  эти флуктуации отсутствуют. На рис. 11 видно, что при температурах 3 и 6 К в  $K_2CoC_{60}$  также наблюдается флуктуация фонового сигнала, хотя в этом фуллериде сверхпроводимость не обнаружена.

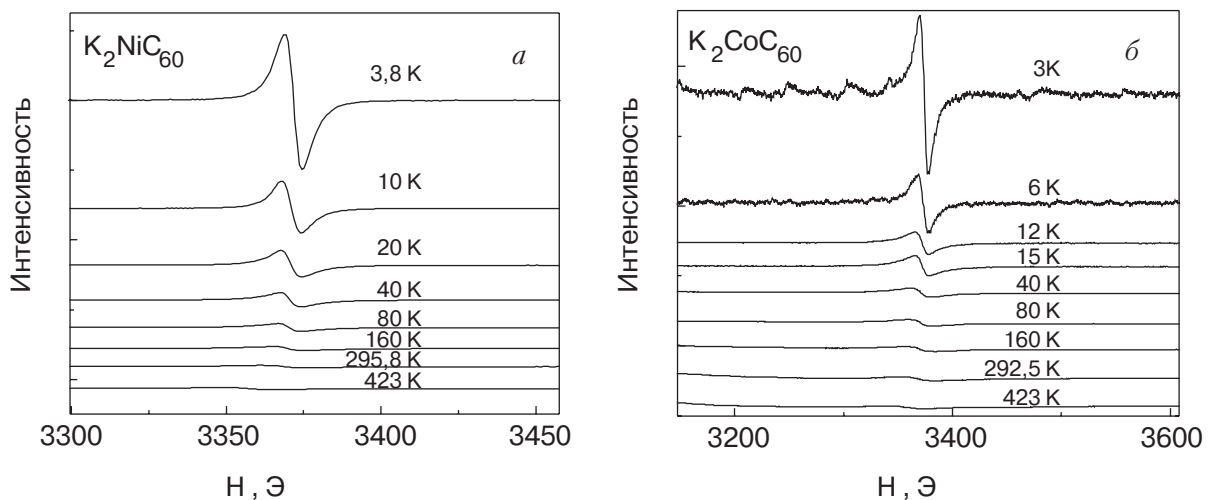


Рис. 11. Температурные зависимости ЭПР сигнала от  $K_2NiC_{60}$  (а) и  $K_2CoC_{60}$  (б).



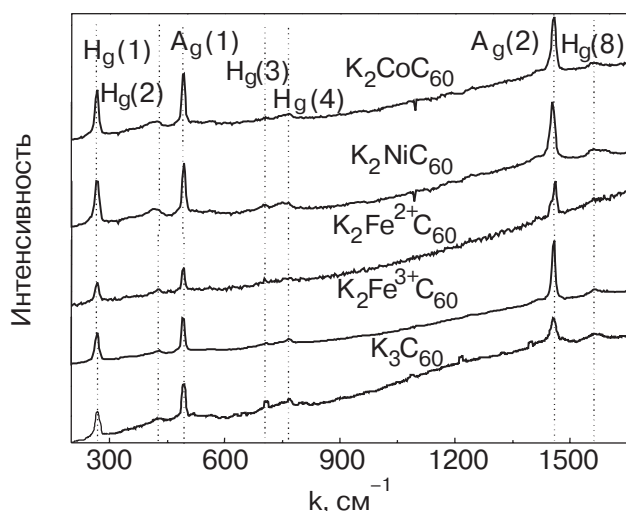


Рис. 12. Спектры комбинационного рассеяния фуллеридов состава  $K_2MC_{60}$  ( $M = Fe, Ni, Co$ ) и для сравнения спектр  $K_3C_{60}$ . Пунктирными линиями отмечены положения пиков основных фоновых мод.

#### Спектры комбинационного рассеяния света

Спектры КРС фуллеридов  $K_2MC_{60}$  ( $M = Fe, Ni, Co$ ) и для сравнения спектр  $K_3C_{60}$  показаны на рис. 12. П. Жоу и М. Дрессельхауз [51] обнаружили, что из десяти линий, характерных для спектра чистого фуллерита (общепринятое обозначение  $A_g(1, 2)$  и  $H_g(1-8)$ ), в спектре  $K_3C_{60}$  отсутствуют моды  $H_g(5, 6, 7)$ . Кроме того, линии  $H_g(2, 4, 8)$  и  $A_g(1, 2)$  сдвинуты относительно их положения в спектре чистого фуллерита  $C_{60}$ . Не изменили свое положение только линии  $H_g(1)$  и  $H_g(3)$ . Характерно, что все сдвиги происходят в сторону уменьшения волнового числа. Это свидетельствует о том, что интеркалирование атомов металла в фуллерит уменьшает энергию некоторых фоновых мод. Из семи наблюдавшихся в спектре  $K_3C_{60}$  фоновых мод в гетерофуллеридов наиболее интенсивны фактически только три:  $A_g(1, 2)$  и  $H_g(1)$  (см. рис. 12). Эти линии присутствуют в спектрах всех гетерофуллеридов состава  $K_2MC_{60}$  ( $M = Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni, Co$ ). Остальные четыре линии гораздо менее интенсивны по сравнению с  $A_g(1, 2)$  и  $H_g(1)$ . Положение почти всех линий в спектрах гетерофуллеридов совпадает с положением этих линий в спектре  $K_3C_{60}$ . Отличие наблюдается в положении  $A_g(2)$  и  $H_g(2)$ . Так, в спектрах  $K_2MC_{60}$  (где  $M = Fe^{2+}, Fe^{3+}$ ) и  $K_3C_{60}$  линия  $H_g(2)$  имеет волновое число, равное  $430 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре  $K_2MC_{60}$  (где  $M = Ni, Co$ ) эта линия сдвинута влево до  $415 \text{ см}^{-1}$ . По положению линии  $A_g(2)$  в фуллеридов можно судить о зарядовом состоянии молекулы  $C_{60}$ .

Сдвиг линии  $A_g(2)$ , кроме  $K_2Fe^{2+}C_{60}$ , наблюдается также в спектре  $K_2NiC_{60}$ . В этом фуллериде линия  $A_g(2)$  сдвинута в сторону уменьшения волнового числа примерно на  $3 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что в данном фуллериде на молекуле  $C_{60}$  находится почти на один заряд электрона больше, чем в  $K_3C_{60}$ .

#### Заключение

Таким образом, соединения внедрения в графит являются низкоразмерными проводящими материалами, которые можно отнести к классу синтетических металлов. В некоторых из них, как и в аллотропных модификациях углерода — фуллеридов, наблюдается сверхпроводимость. Углеродные фольги и волокна — также чрезвычайно интересные объекты исследований. При соответствующей обработке в них наблюдаются явления слабой локализации и сверхпроводимости. Синтез новых аллотропных модификаций углерода, например углеродных нанотрубок, свойства которых не было возможности рассмотреть в данном обзоре, и недавнее обнаружение сверхпроводимости алмаза [52] открывают огромные перспективы для исследований материалов на основе графита.

1. R.E. Franclin, *Acta Cryst.* **3**, 253 (1951).
2. С.В. Шулёпов, *Физика углеродных материалов*, Металлургия, Москва (1972).
3. *Springer Series in Materials Science*, vol. 18, H. Zabel and S.A. Solin (eds.), *Graphite Intercalation Compounds II*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1992).
4. A. Herold, *NATO ASY Ser.* **B172**, 3 (1987).
5. M.S. Dresselhaus, *Proc. NATO Theoretical Aspects and New Developments in Magneto-Optics* **B16**, 102 (1980).
6. В.В. Авдеев, В.Я. Аким, Н.Б. Брандт, В.Н. Давыдов, В.А. Кульбачинский, С.Г. Ионов, *ЖЭТФ* **94**, 188 (1988).
7. В.А. Кульбачинский, Н.Е. Сорокина, С.В. Кувшинников, С.Г. Ионов, *ФТТ* **45**, 2161 (2003).
8. V.A. Kulbachinskii, S.G. Ionov, S.A. Lapin, and V.V. Avdeev, *J. Phys. (France)* **2**, 1941 (1992).
9. С.А. Лапин, *Энергетический спектр, транспортные свойства и локализация носителей тока в соединениях внедрения в графит акцепторного типа, дисс... канд. физ.-мат. наук*, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва (2000).
10. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
11. W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Hoffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
12. R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilia, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum,

- A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, and F.A. Thiel, *Nature* **350**, 320 (1991).
13. A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, and A.R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
  14. K. Tanigaki, I. Hirokawa, T.W. Ebbesen, J. Mizuki, K. Shimakawa, Y. Kubo, J.S. Tsai, and S. Kuroshima, *Nature* **356**, 419 (1991).
  15. T.T.M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P.E. Sulewski, R.M. Fleming, and B.R. Zegarski, *Solid State Commun.* **93**, 327 (1995).
  16. see for example F.L. Vogel, *Carbon* **17**, 255 (1979).
  17. Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, О.М. Никитина, В.В. Авдеев, В.Я. Аким, С.Г. Ионоу, *Письма в ЖТФ* **13**, 302 (1987).
  18. Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, О.М. Никитина, В.В. Авдеев, В.Я. Аким, С.Г. Ионоу, К.Н. Семененко, *ФНТ* **13**, 1213 (1987).
  19. В.А. Кульбачинский, С.А. Лапин, Н.Е. Фадеева, И.В. Никольская, В.В. Авдеев, *Вест. Моск. ун-та, Сер. 2, Химия* **31**, 37 (1990).
  20. Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, С.А. Лапин, В.В. Авдеев, И.В. Никольская, Н.Е. Фадеева, *ФТТ* **32**, 94 (1990).
  21. E. McRae, J.F. Mareche, M. Levaurnain, G. Furdin, and A. Herold, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 957 (1987).
  22. Y. Yoshida and S. Tanuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 702 (1985).
  23. H. Zaleski, P.K. Ummat, and W.R. Datars, *Phys. Rev.* **35**, 2958 (1987).
  24. R. Clarke, M. Elzinga, J.N. Gray, H. Homma, D.T. Morelli, M.J. Winokur, and C. Uher, *Phys. Rev.* **26**, 5250 (1982).
  25. H. Homme and R. Clarke, *Phys. Rev.* **31**, 5865 (1985).
  26. В.В. Авдеев, Н.Б. Брандт, С.Г. Ионоу, С.В. Кувшинников, В.А. Муханов, К.Н. Семененко, *Изв. АН СССР, Сер. неорг. материалы* **21**, 1219 (1985).
  27. A.R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.* **A304**, 72 (1968).
  28. V.A. Kulbachinskii, S.G. Ionov, S.A. Lapin, and A. de Visser, *Phys. Rev.* **B51**, 10313 (1995).
  29. J. Blinowski, Nguyen Hu Hai, C. Rigaux, J.P. Vieren, R. Le Toullec, G. Furdin, A. Herold, and J. Melin, *J. Phys.* **41**, 47 (1980).
  30. J. Blinowski and C. Rigaux, *J. Phys.* **41**, 667 (1980).
  31. Nguyen Hu Hai, J. Blinowski, C. Rigaux, and R. Letoullec, *Synth. Met.* **3**, 99 (1981).
  32. В.Я. Аким, В.Н. Давыдов, В.А. Кульбачинский, О.М. Никитина, *Письма в ЖЭТФ* **45**, 568 (1987).
  33. N.V. Hannay, T.H. Geballe, B.T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, and D. MacNair, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 225 (1965).
  34. В.В. Авдеев, О.В. Жариков, В.А. Налимова, А.В. Пальниченко, К.Н. Семененко, *ЖЭТФ* **92**, 1423 (1987).
  35. В.В. Авдеев, О.В. Жариков, В.А. Налимова, А.В. Пальниченко, К.Н. Семененко, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 376 (1986).
  36. V.A. Kulbachinskii, S.G. Ionov, V.V. Avdeev, N.B. Brandt, S.A. Lapin, A.G. Mandrea, I.V. Kuzmin, and A. de Visser, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 893 (1996).
  37. B.L. Altshuler and A.G. Aronov, in: *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, A.L. Efros and M. Pollak (eds.), North-Holland, Amsterdam (1985), V. 10.
  38. P.A. Lee and T.V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
  39. H.P. Wittmann and A. Schmid, *J. Low Temp. Phys.* **69**, 131 (1987).
  40. R.T.F. van Schaijk, A. de Visser, S.G. Ionov, V.A. Kulbachinskii, and V.G. Kytin, *Phys. Rev.* **B57**, 8900 (1998).
  41. L. Piraux, J.-P. Issi, J.-P. Michenaud, E. McRae, and J.F. Mareche, *Solid State Commun.* **56**, 567 (1985).
  42. Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, О.М. Никитина, С.М. Чудинов, *ФНТ* **12**, 1115 (1986).
  43. Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, О.М. Никитина, С.М. Чудинов, *ФТТ* **29**, 263 (1986).
  44. Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, *Письма в ЖТФ* **14**, 1687 (1988).
  45. V.A. Kulbachinskii, *Phys. Status Solidi* **151**, 1687 (1988).
  46. V.A. Kulbachinskii, *Synthetic Metals* **41-43**, 2697 (1991).
  47. B.M. Bulychev, A.A. Dityat'ev, S.G. Ionov, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, and V.N. Bezmelnitsin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **310**, 149 (1998).
  48. B.M. Bulychev, V.I. Privalov, and A.A. Dityat'ev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **45**, 931 (2000).
  49. B.M. Bulychev, R.A. Lunin, A.V. Krechetov, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, K.V. Pohlolok, K. Lips, and J. Rappich, *J. Phys. Chem. Sol.* **65**, 337 (2004).
  50. J. Robert, P. Petit, T. Yildirim, and J.E. Fischer, *Phys. Rev.* **B57**, 1226 (1998).
  51. P. Zhou, K.A. Wang, P.C. Eklund, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B48**, 8412 (1993).
  52. E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson, and S.M. Stishov, *Nature* **428**, 542 (2004).

#### Electron properties and superconductivity of low-dimensional carbon-based structures

V.A. Kulbachinskii

The electron properties of low-dimensional structures based on different modifications of carbon are reviewed: Shubnikov–de Haas effect in Graphite Intercalation Compounds (GIC) of acceptor type, superconductivity in donor type of GIC, weak localization and superconductivity of carbon fibers, negative magnetoresistance of foils fabricated by pressing of exfoliated graphite, and superconductivity and spectroscopy of new heterofullerides.