

Научный
и общественно-политический
журнал Президиума ДВО РАН

ВЕСТНИК

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ

РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ
НАУК

Журнал основан в 1932 г.

Издание прекращено в 1939 г.,

возобновлено в 1990 г.

2 (60). 1995

Успехи и проблемы физики интеркалированных соединений графита

Приводится краткий обзор основных сведений об интеркалированных соединениях графита (ИСГ) и последних достижений в области изучения их строения и свойств. Главы обзора включают: краткое описание методов синтеза ИСГ; общие структурные характеристики ИСГ, включая явления образования стадий и домены Дьюмаса-Ирольда; описание структурных, магнитных, сверхпроводящих и типа волн зарядовой плотности фазовых переходов; электронные свойства и результаты теоретических расчетов зонного строения ИСГ; транспортные свойства электронов (дырок) и интеркалата.

Advances and Problems of Physics of Graphite Intercalation Compounds. A.M.ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEBRAS. 159, Stoletiya Vladivostoka Av., Vladivostok, 690022).

The article gives a brief review of principal knowledges and current advances in studying the structure and properties of graphite intercalation compounds (GICs). Topics covered include (1) a short consideration of the GICs synthesis methods; (2) general description of GICs' structure including staging phenomena and Daumas-Herold domains; (3) a description of structural, magnetic, superconductive and charge density wave type phase transitions; (4) electronic properties and results of theoretical calculations of GICs' band; (5) electrons (holes) and intercalate transport properties.

Сильная анизотропия связей в графите делает возможной интеркаляцию широкого многообразия химических веществ между гексагональными монослоями углерода [15, 16]. Образующееся при этом новое химическое соединение, интеркалированное соединение графита (ИСГ), как правило, является синтетическим металлом. Этому семейству синтетических металлов присущи экзотические свойства, существенно отличные от свойств обычных металлов: имеются, например, стадии интеркаляции. В соединениях 1-ой стадии слои графита и гостевых атомов или молекул чередуются; в соединениях n -ой стадии (n — индекс стадии) имеются n слоев графита между последующими слоями интеркалата (рис. 1). Обнаружены также новые виды фазовых переходов между стадиями [26], двумерные проводники с подвижностью электронов большей, чем в обычных металлах типа меди [35], двух- и трехмерные проводящие магниты [14], трехмерная межплоскостная энергетическая зона [19], сверхпроводимость [18], волны зарядовой плотности (ВЗП) [8, 36, 37, 39], двумерные слои водорода с металлической проводимостью [31] и др. Благодаря этим особенностям ИСГ полностью изменили общепринятые представления о металлах и в последние годы вызывают интерес среди физиков, химиков и материаловедов.

Систематические исследования строения ИСГ ведутся с начала 30-х г., со времени первого использования рентгеновских лучей для определения стадии соединений. Исследования физических свойств ИСГ начались значительно позже, после 1975 г., когда благодаря развитию техники синтеза высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), были обнаружены новые, упомянутые выше, необычные свойства соединений. В это же время среди физиков

резко возрос интерес к двумерным явлениям и оказалось, что ИСГ являются модельными системами для изучения двумерной физики. Кроме этого, ИСГ — легкие и с очень высокой проводимостью в базовой плоскости — стали объектами интенсивных исследований для возможного применения в качестве высокопроводящих материалов, электродов батарей и материалов для хранения и изотопного разделения водорода [14].

В этой статье кратко изложены основные сведения об ИСГ и о некоторых новых аспектах их строения и свойств, обнаруженных и изученных в лаборатории электронно-физических методов исследований Института химии ДВО РАН.

Синтез

Типичный синтез ИСГ проводится при средних температурах ($T \leq 700^\circ \text{C}$) и длится относительно недолго (от нескольких минут до нескольких дней). Существуют различные способы приготовления ИСГ [14—16]. Наиболее часто используется метод интеркаляции из газовой фазы в двухзонной печи, где температура графита и интеркалата контролируются независимо. В похожем однозонном методе синтеза графит контактирует непосредственно с жидким или твердым реагентом. Очень успешно для интеркаляции многих веществ, в частности кислот, используется электролитический метод. Этот синтез является наиболее воспроизводимым и легко контролируемым. Все эти способы пригодны для получения соединений высокой чистоты. Трехкомпонентные соединения можно приготовить из «обычного» ИСГ путем повторной интеркаляции в него молекул другого вещества. Например, ИСГ с щелочными металлами, экспонируемые в атмосфере водорода при низких температурах и давлениях, легко абсорбируют газ в ранее занятые металлом слои. Многие ИСГ неустойчивы в воздухе, но если они запаяны в ампулы в вакууме или при избыточном давлении инертного газа (либо реагента), то могут храниться в течение длительного времени без признаков деинтеркаляции.

Чистоту стадии соединения можно контролировать по дифрактограмме, с помощью которой определяют и расстояние между интеркалированными слоями. При этом рентгеновские лучи являются хорошим зондом для изучения небольших образцов (размером порядка 10^{-3} см^3 и меньше), тогда как дифракция нейтронов предпочтительней для изучения больших образцов (до $\sim 30 \text{ см}^3$), что обусловлено большей глубиной проникновения нейтронов [14].

Кристаллографическая структура

Графит, используемый при синтезе ИСГ в качестве «матрицы — хозяина», состоит из гексагональных (типа пчелиных сот) слоев атомов углерода, которые в слое связаны между собой сильными ковалентными связями, а меж-

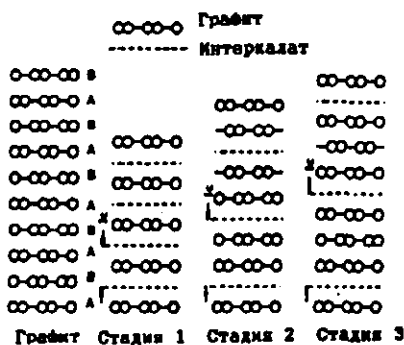


Рис. 1. Диаграмма стадий интеркалированного соединения графита

ду слоями — слабыми связями Ван-дер-Ваальса. Слои образуют стопки гексагональной симметрии с последовательностью АВ АВ... .

Наиболее важной структурной характеристикой ИСГ является присутствие в нем отдельных слоев графита и интеркалата. Эти слои, в свою очередь, могут быть дополнительно упорядочены по различному типу, наиболее важным среди которых является упомянутое ранее стадийное упорядочение вдоль оси С графита.

Существуют и другие типы упорядочения в ИСГ, которые характеризуются порядком упаковки слоев графита, внутрислоевым упорядочением в слоях графита и интеркалата, межслоевой корреляцией слоев углерода и интеркалата, соразмерным и несоизмерным молекулярным упорядочением и межслоевым порядком интеркалата.

Рассмотрим кратко эти типы упорядочения. В результате интеркаляции графитовые сетки испытывают различные упорядоченные искажения. Во-первых, в ИСГ выше 1-й стадии слои интеркалата распадаются на домены Дьюмаса-Ирольда [13] с размерами от 10 до 10^3 нм [23], по границам которых в области порядка 1—1,5 нм слои углерода сильно искажены. Во-вторых, при интеркаляции акцепторных (донорных) молекул наблюдается слабое уменьшение (увеличение) длин плоскостных связей углерод—углерод [23], величина которого для соединений выше 2-й стадии может быть различной для неэквивалентных слоев углерода. Искажения возникают также и вследствие неодинакового взаимодействия (из-за различия в расстояниях) атомов углерода данного слоя с молекулами или атомами интеркалата [23]. И, наконец, как было установлено нами методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) [8, 36, 37, 39, 42], приповерхностные слои графита в ИСГ могут испытывать искажения, связанные с образованием в них (и только в них) ВЗП.

Графитовые слои в ИСГ имеют и определенную упаковку. Есть два базовых типа их упаковки: симметричный (тип 1), где расположение слоев углерода относительно слоя интеркаляции одинаковое ($A|A$)¹ и асимметричный тип упаковки (тип 2), где оно различно ($A|B$).

В некоторых соединениях тип упаковки зависит от температуры, поэтому различные упаковки сосуществуют при одной и той же температуре [23]. Примерами упаковки типа 1 служат 1-я и 2-я стадии ИСГ с К, Rb и Cs [14], ИСГ с HNO_3 [14, 29]. Примерами упаковки типа 2 являются ИСГ с $SbCl_5$ [14, 23].

При низких температурах интеркалат образует упорядоченную двумерную сетку, соразмерную или несоизмерную с углеродной решеткой [14, 23, 27]. Нередко при одной и той же температуре сосуществуют различные упорядоченные структуры. Например, в 4-й стадии ИСГ с HNO_3 при температуре ниже 250 К сосуществуют гексагональная и моноклинная модификации двумерной решетки интеркалата [11]. Как и в трехмерных системах, для молекулярных интеркалатов можно выделить упорядочение молекулярных осей и молекулярных центров масс, которые необязательно реализуются при одной и той же температуре. В ИСГ с щелочными металлами структуру двумерных слоев интеркалата можно соотнести со структурой исходного трехмерного вещества в некотором его кристаллографическом сечении [23].

Межслоевое позиционное упорядочение интеркалата наблюдается в большинстве соединений низших стадий, особенно в соединениях 1-й стадии. При этом из-за больших размеров ионов и молекул интеркалата относительно атомов углерода их размещение в последовательных слоях интеркалата часто (на-

1. Вертикальная линия обозначает слой интеркалата.

пример, в C_8Rb и C_8K [14, 23]) отвечает плотной упаковке молекул интеркалата в трехмерно упорядоченных кристаллах этого же вещества. Удивительно, что и в случае, когда решетка интеркалата несоразмерна с графитовой сеткой, как например, во второй стадии ИСГ с HNO_3 [27], наблюдается корреляция в упаковке слоев интеркалата.

Фазовые переходы

К настоящему времени собрано множество данных о различных типах фазовых переходов в ИСГ, в том числе: стадийные структурные переходы, структурные переходы с изменением внутри- и межслоевого упорядочения, магнитные переходы и переходы в сверхпроводящее состояние [14, 23].

Стадийные переходы $n \rightarrow n-1$ [26] образуют класс фазовых переходов, которые возможны фактически во всех ИСГ. Стадия ИСГ является функцией параметров системы (температуры, давления паров интеркалата и др.) и при их изменении пробегает ряд целочисленных значений. Поэтому ИСГ являются удобными системами для изучения явления, описанного в литературе под названием «дьявольская лестница», т.е. последовательности дискретных изменений волнового вектора модуляции между его отдельными соизмеримыми значениями [42]. Стадийные переходы регистрируются по изменению спектров рентгеновской дифракции, веса, толщины, электропроводности и других физических свойств ИСГ [14, 26]. Методом ЭПР нами были изучены *in situ* стадийные превращения при интеркаляции различных молекул из газовой фазы в пластинки пиролитического графита и выявлены обусловленные ими ступенчатые изменения плотности носителей спина (энергии Ферми) [38, 40—42]. Стадийные переходы являются переходами первого рода и проявляют гистерезис в цикле интеркаляция—деинтеркаляция [14].

Другой тип структурных фазовых переходов связан с изменением межслоевого упорядочения в подсистеме интеркалата и подробно изучен в 1-й стадии ИСГ с щелочными металлами [14, 23]. Например, в C_8Rb при температуре 721 К происходит обратимый фазовый переход между низкотемпературной фазой с периодом повторяемости через четыре слоя интеркалата в фазу с периодом повторяемости через два слоя интеркалата и далее, при температуре 747 К — в жидкоподобную фазу с нескоррелированным типом упаковки слоев интеркалата [14, 23].

Распространенным типом фазовых переходов в ИСГ являются переходы между различными формами структурной организации слоя интеркалата. Такие переходы были обнаружены и детально изучены как в донорных, так и в акцепторных ИСГ.

В донорных ИСГ наиболее детально изучены внутрислоевые структурные переходы в соединениях 2-й стадии ИСГ с K, Rb и Cs [14, 23]. Оказалось, что фазы слоя интеркалата в межслоевом пространстве графита, так же как и фазы адсорбированных на графит молекул этого вещества, очень чувствительны к концентрации молекул. Несмотря на существенное различие структур ИСГ с различными щелочными металлами, имеются и общие мотивы в их температурной трансформации: во всех трех соединениях обнаружены два структурных фазовых перехода. Более высокотемпературная фаза отличается от предыдущей меньшей степенью упорядочения интеркалата в слое.

В акцепторных ИСГ внутрислоевые структурные переходы обнаружены практически во всех изученных соединениях, в том числе с Br_2 [23], HNO_3 [11, 27], AsF_5 [23] и $SbCl_5$ [23]. В большинстве случаев фазовые переходы в ак-

цепторных соединениях сопровождаются значительно более легко наблюдаемыми изменениями физических свойств, чем в донорных соединениях. Любопытно, что в ИСГ с HNO_3 интеркалат выше температуры Кюри $T_c \approx 250$ К находится в состоянии гексагонально-модулированной решеточной жидкости, которая, кристаллизуясь, образует в соединении 2-й стадии двумерную решетку, несоразмерную с графитом [27].

Автором совместно с Н.М.Мищенко были выявлены в ИСГ $\text{C}_{5n}\text{HNO}_3$ ($n=2-5$) зависимость критического поведения вещества в области кристаллизации (плавления) интеркалата от размерности подсистемы «гостевых» молекул и смещение критического температурного интервала кристаллизации (плавления) интеркалата в рядах как с четным, так и с нечетным индексом стадии в сторону больших T_c [39, 41, 42]. Независимо от стадии соединения кристаллизация (плавление) двумерных слоев интеркалата реализуется двухступенчато, т.е. через промежуточную фазу (рис. 2), которая, видимо, сродни известной в теории двумерных явлений гексатической фазе. Кроме того, автором было указано, что в $\text{C}_{5n}\text{HNO}_3$ ($n=2-4$) кристаллизация интеркалата сопровождается появлением новых носителей тока в π -зонах графита. Симбатное увеличение электропроводности и ширины линии ЭПР электронов проводимости при агрегатных и структурных фазовых переходах в ИСГ является удобным критерием поиска новых соединений, обладающих указанным свойством. В частности, аналогичные явления возможны также в ИСГ с AlCl_3 , AsF_5 и SbF_5 [14, 23].

В акцепторных ИСГ долю электронов проводимости или дырок, приходящих на один атом углерода, можно варьировать синтетическим путем [15, 16]. Проведенные нами различными методами исследования кислородсодержащих соединений графита свидетельствуют о наличии предела устойчивости ИСГ по отношению к этому параметру соединения, равного одному электрону на 21—23 атома углерода [2]. Графитовая сетка при окислении выше указанного предела искажается («гофрируется»), и ее проводимость вдоль базовой плоскости падает в десятки раз. Эти исследования показали также, что не существует фундаментальных ограничений на синтез акцепторных ИСГ и с другими сильными окислителями, например с PtF_6 и XeF_6 .

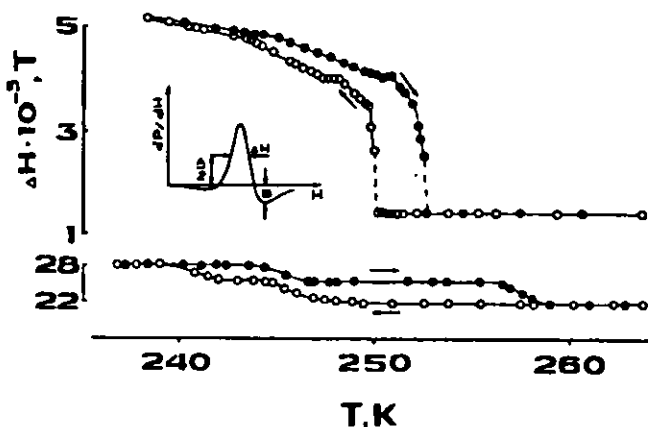


Рис.2. Зависимость ширины (δH) на полувысоте пика А ЭПР электронов проводимости ИСГ $\text{C}_{5n}\text{HNO}_3$ ($n=2$ и 4) от температуры в области кристаллизации (плавления) интеркалата

Магнитные фазовые переходы наблюдались в 1-й и 2-й стадиях ИСГ с FeCl_3 , FeCl_2 , во 2-й стадии ИСГ с NiCl_2 и различных стадиях ИСГ с CoCl_2 [14]. В образцах 1-й стадии с FeCl_3 магнитное упорядочение в плоскости антиферромагнитное, с температурой Нееля $T_N = 3,8$ К, тогда как во 2-й стадии ИСГ с FeCl_3 и в 1-ой и 2-ой стадиях ИСГ с FeCl_2 двумерное упорядочение является ферромагнитным с темпе-

ратурой Кюри T_c , равной 8,5, 15,5 и 14,5 К соответственно. Взаимодействие между соседними магнитными слоями очень слабое, за исключением 1-й стадии ИСГ с $FeCl_3$, в котором межслоевое взаимодействие является антиферромагнитным и приводит к противоположной картине ориентаций спинов в ближайших слоях. В соединениях с $NiCl_2$ и $CoCl_2$ магнитное упорядочение в плоскости является ферромагнитным. Однако при первом фазовом переходе, наблюдаемом при температуре 20,3 К для ИСГ с $NiCl_2$ и при температуре 9,05 К для ИСГ с $CoCl_2$, магнитная корреляция еще не является дальнедействующей, и только при втором магнитном переходе, наблюдаемом при температуре 18,1 К для $NiCl_2$ и 8,1 К для $CoCl_2$, устанавливается дальний магнитный порядок. В C_6Eu переход в антиферромагнитную фазу имеет место при температуре Нееля $T_N \sim 40$ К [19]. Ниже T_N намагниченность испытывает различные фазовые переходы, индуцированные магнитным полем. Все магнитные состояния в этом ИСГ, в отличие от известных магнетиков, обусловлены не двухспиновым, а четырехспиновым взаимодействием.

При сильном электрон-фононном взаимодействии в ИСГ принципиально возможны фазовые переходы в состояние с ВЗП, при этом может образоваться сверхрешетка с периодом, определяемым волновым вектором поверхности Ферми, который несоизмерим с периодом решетки ИСГ. Разными исследователями были сделаны попытки объяснить в терминах ВЗП ряд явлений, наблюдаемых в ИСГ (в том числе фазовые переходы в ИСГ с Ba_2 [10] и с К [19]). Однако отсутствие прямых и однозначных экспериментальных наблюдений ВЗП в этих соединениях делают указанные попытки не до конца убедительными. На сегодняшний день наиболее прямое доказательство существования в ИСГ ВЗП получено методом рентгено-электронной спектроскопии. В частности, автором совместно с Ю.М.Николенко было обнаружено и изучено в несоразмерной фазе ИСГ $C_{10}HNO_3$ температурно зависимое расщепление рентгено-электронной линии $1s$ -электронов углерода, свидетельствующее об образовании в приповерхностных слоях этого соединения ВЗП (рис. 3) [8, 36, 37, 39, 42]. В связи с успешным применением метода сканирующей туннельной микроскопии в исследовании поверхности ИСГ [27] можно полагать, что изучение поверхностных ВЗП получит в ближайшее время дополнительный импульс.

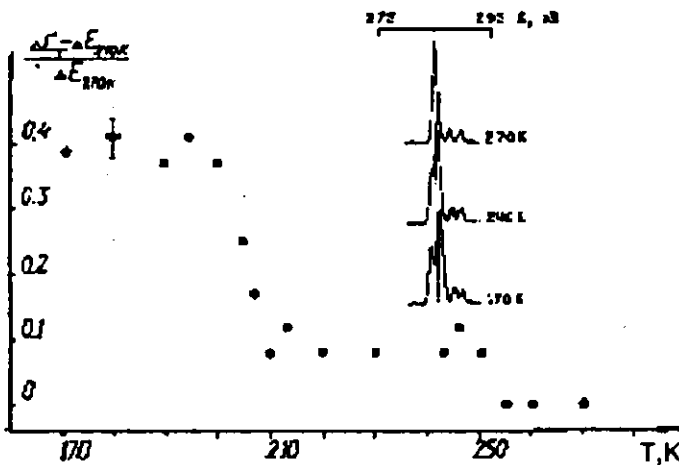


Рис.3. Зависимость вида и относительного приращения полуширины на полувысоте $[(\Delta E - \Delta E_{270K})]$ рентгеноэлектронного спектра $C1S$ — электронов ИСГ $C_{10}HNO_3$ от температуры

Переходы в сверхпроводящее состояние в 1-й стадии ИСГ с К, Rb и Cs при температурах 0,39, 0,15 и 0,13 К, соответственно, впервые зафиксированы в 1965 г. [17]. Анизотропия электронного строения ИСГ приводит к анизотропии свойств сверхпроводника во внешнем магнитном поле. В частности, критическое значение маг-

нитного поля, разрушающего сверхпроводимость, зависит от значения угла между приложенным полем и осью C . В более высоких стадиях ИСГ с щелочными металлами переходы в сверхпроводящее состояние не обнаружены. Имеются сообщения о наблюдении в тройных ИСГ C_8MnHg , C_4MnHg (где M — K и Rb при $T_c \sim 2$ К) и C_4KTl аномалий, характерных для сверхпроводника [14].

ИСГ оказались также удобными объектами для изучения эффекта бистабильности в микроволновом диапазоне частот электромагнитного поля. Действительно, ширина линии ЭПР некоторых ИСГ, например, $C_{24n}HSO_4^-$, kH_2SO_4 и $C_{10}HNO_3$, чрезвычайно мала (0,1—0,2 Гс), благодаря чему нам удалось выявить и изучить в них на частоте ≈ 37 ГГц тонкие эффекты бистабильности в условиях ЭПР [3]. Поз-же аналогичные исследования были повторены итальянскими учеными [17] с полипирроловыми радикалами на частоте $\approx 9,8$ ГГц.

Электронные свойства

Общеизвестно, что электронные свойства кристаллов имеют особое значение, так как они контролируют другие их свойства, например, эластические, тепловые и оптические. Однако к настоящему времени электронные свойства только нескольких классов материалов изучены настолько хорошо, что можно, опираясь на них, попытаться определить и другие их свойства. Что же касается ИСГ, то наши знания о них пока настолько неполны, что имеются аргументы только в пользу применимости простейших моделей их электронного строения. Выручает то, что достаточно хорошо изучены свойства исходного материала — графита [32, 33].

Зона Бриллюэна графита представляет собой шестигранную призму. Только малая часть этой зоны, как и у всех полуметаллов, занята, и несколько изолированных «карманов» носителей тока локализованы вблизи вертикальных углов призмы. Характер зонной дисперсии вдоль вертикальных углов зоны Бриллюэна был рассчитан Ж.К.Слончевским, П.Р.Вейссом [30] и Дж.В.Мак Клуре [21]. В частности, в этой области для трехмерного графита ими было установлено наличие слабого ($\approx 0,040$ эВ) перекрывания π -зон, обуславливающего полуметаллические свойства графита.

В идеальном графите имеется около 10 электронов и дырок на каждые 10^5 атомов углерода [32]. Именно они ответственны за многие свойства графита, такие как проводимость, термоэлектрическая мощность и др. Эффективная масса свободных электронов в графите сильно анизотропна и равна 0,004—0,04 m_0 и 5—10 m_0 в базовой плоскости и в направлении оси C соответственно (m_0 — масса свободного электрона). Эта анизотропия отражается и на всех других свойствах графита.

Атомный потенциал в ИСГ определяется смесью конфигураций ковалентных, молекулярных и, частично, ионных связей. Это обстоятельство вместе с типичной для ИСГ модулированной структурой делает расчеты их зонной структуры необычайно сложными. Причем, несмотря на попытки расчета зонной структуры всех типов ИСГ, приемлемые результаты получены пока только для донорных соединений.

Простейшие аспекты электронного строения ИСГ с большим индексом стадии можно уяснить в рамках модели жестких зон ИСГ [14], в которой полагается, что форма π -зон графита при интеркаляции сохраняется. В этой модели

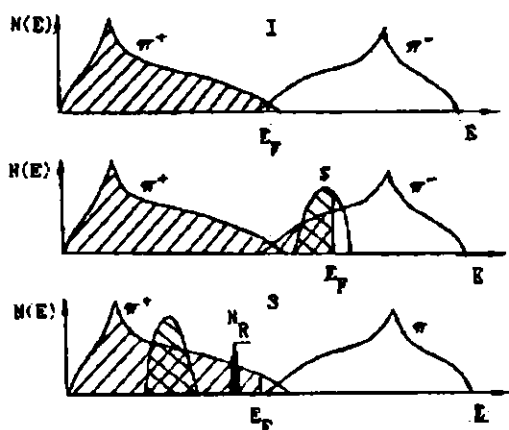


Рис. 4. Схематическое изображение зависимости плотности электронных состояний $N(E_F)$ от энергии (E) вблизи уровня Ферми (E_F) для графита (1), донорного (2) и акцепторного (3) соединений графита; N_R — уровень акцептора типа NO_3 [33]

и расчет их электронного строения необходимо проводить, основываясь на первоначальных принципах [14].

Важная проблема электронного строения ИСГ с большим индексом стадии — распределение заряда (положительного для акцепторных и отрицательного для донорных ИСГ), переданного по слоям от интеркалата к углеродной сетке. Гомогенность или негомогенность распределения заряда вдоль оси C имеет важные следствия для интерпретации физических свойств ИСГ. Неэмпирические расчеты зонной структуры ИСГ до 6-й стадии, выполненные различными авторами [24], показывают, что большая часть заряда сконцентрирована в углеродных слоях, примыкающих к слою интеркалата. Крайне неоднородное распределение заряда вдоль оси C обусловлено эффектом поляризации электронов в σ -связях. Эти теоретические расчеты подтверждают спектры ЯМР ^{13}C ряда ИСГ, которые содержат хорошо разрешенные пики, отвечающие различным слоям углерода [12].

Явления переноса

Наиболее широко исследуемым свойством ИСГ является электропроводность, прежде всего благодаря двум замечательным ее характеристикам: высокой проводимости в базовой плоскости σ_a и большой анизотропии отношений σ_a к проводимости вдоль оси C (σ_a/σ_c). Было бы экономически очень выгодно приготовление ИСГ, которые в несколько раз более легкие, чем медь, но проводимость которых при комнатной температуре сравнима с проводимостью меди.

Для многих интеркалатов в результате реакции внедрения получено увеличение σ_a почти на порядок по сравнению с исходным графитом [9, 22, 34, 35]. При этом наибольшее приращение σ_a было найдено в акцепторных соединениях с сильными кислотами. По данным Ф.Л. Фогеля и др. [35] у ИСГ с AsF_5 при комнатной температуре ($\sigma = 6,2 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), т.е. несколько большая, чем

электрохимический потенциал (энергия Ферми при 0 К) при интеркаляции повышается или понижается в зависимости от передачи заряда к углеродной сетке или от нее (рис. 4). Однако, как видно из рисунка, независимо от природы интеркалата плотность состояний вблизи уровня Ферми в ИСГ значительно больше, чем в графите.

Для соединений низших стадий ($n \leq 3$) вычисления в рамках модели жестких зон неприемлемы из-за невыполнения требования о слабом возмущении π -зон графита, и

проводимость меди при той же температуре ($\sigma_{\alpha} = 5,8 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Рассмотрим простейшую интерпретацию увеличения σ_{α} при интеркаляции. В графите при комнатной температуре подвижность носителей тока в базовой плоскости равна $13 \cdot 10^3 \text{ см}^2 \text{ V}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [32], что значительно больше подвижности электронов в меди ($\approx 35 \text{ см}^2 \text{ V}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Несмотря на высокую подвижность носителей тока, графит имеет при комнатной температуре скромную проводимость $\sigma_{\alpha} \approx (1-3) \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что обусловлено малой концентрацией носителей тока при этой температуре ($\approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Соответствующая величина для меди — $8,5 \cdot 10^{22}$. Процесс интеркаляции представляет собой эффективный механизм инъекции носителей тока из слоев интеркалата с очень малой подвижностью к слоям графита с большой подвижностью. Поэтому в результате интеркаляции графита σ_{α} соединения возрастает. Хотя в донорных ИСГ (особенно с щелочными металлами) перенос заряда значительно больший, чем в типичных акцепторных соединениях, подвижность носителей тока в них, в слоях углерода, примыкающих к интеркалату, значительно меньшая. Это обусловлено большей ковалентностью связи углерод—интеркалат и, как следствие, большим рассеянием носителей тока.

Изложенное выше простейшее объяснение происхождения высокой проводимости в базовой плоскости ИСГ натолкнуло Ф.Л.Фогеля и др. [35] на мысль о возможности получения ИСГ с большей, чем у меди, проводимостью за счет использования в качестве интеркалата более сильных окислителей, чем AsF_5 . Однако все эти попытки окончились безрезультатно. В позднейших работах было установлено наличие предельного количества заряда, которое может быть передано интеркалату без искажения углеродной сетки [2], т.е. показано существование принципиального ограничения для получения высокопроводящих ИСГ способом, предложенным Ф.Л.Фогелем.

Теоретические расчеты проводимости ИСГ акцепторного типа были выполнены в рамках двумерной модели их электронного строения [25]. Рассматривались электрон-фононные рассеяния, обусловленные как фононами графитовых слоев, так и модами заряженных молекул интеркалата. Вычисленное таким путем значение σ_{α} оказалось примерно в 3 раза меньше наблюдаемых экспериментально. По теоретическим оценкам максимально возможное значение проводимости σ_{α} в ИСГ акцепторного типа примерно в 2 раза больше, чем проводимость меди [14]. Влияние донорных и акцепторных интеркалатов на σ_c , в отличие от их влияния на σ_{α} , существенно различается. Внедрение интеркалатов-доноров в межслоевое пространство графита повышает (в 10—100 раз), а внедрение интеркалатов-акцепторов уменьшает (в несколько раз) его проводимость в базовой плоскости σ_c [14, 33]. Пока нет единой точки зрения на механизм проводимости ИСГ, как, впрочем, и самого графита вдоль оси С. Развитие общепринятой модели проводимости вдоль оси С сдерживает и отсутствие достаточного количества надежных экспериментальных данных о ее величине и зависимости от температуры в различных ИСГ. Традиционный четырехконтактный метод измерения электропроводности [42] в приложении к сильно анизотропным проводникам имеет ряд существенных недостатков, ограничивающих его применение. Это побудило нас разработать принципиально новый безконтактный способ определения σ_c по экстремальным точкам зависимости параметра асимметрии первой производной формы линии ЭПР электронов проводимости анизотропного проводника как функции размеров образца. Возможности предложенного метода определения σ_c были успешно продемонстрированы на пластинках пиролитического графита и некоторых ИСГ [4, 39, 41].

Электропроводность металлов связана с концентрацией (N), подвижностью (μ) и зарядом (e) свободных носителей тока выражением $\sigma = N \cdot e \cdot \mu$. Число носителей заряда, принимающих участие в электропроводности металлов, практически не зависит от температуры, что обусловлено высокой температурой вырождения (температурой Ферми) металлов. Подвижность носителей тока определяется столкновением электронов друг с другом, с фононами, с примесными атомами, а также другими дефектами кристаллической решетки. Частота столкновений электронов друг с другом и с фононами в металлах при понижении температуры снижается и, следовательно, при понижении температуры их подвижность и проводимость растут до значения, определяемого рассеянием электронов на примесях. До сих пор считалось, что отрицательный температурный коэффициент электропроводности во всех твердых проводниках имеет одинаковое, описанное выше, происхождение. Анализ совокупности данных исследований зависимости электропроводности и ширины линии ЭПР электронов проводимости от температуры в акцепторных ИСГ позволил автору сделать заключение, что в некоторых из них отрицательный температурный коэффициент электропроводности может иметь иное происхождение. А именно, он может быть обусловлен увеличением N (при одновременном уменьшении подвижности носителей, являющейся причиной «неметаллического» уширения линии ЭПР электронов проводимости). Действительно, последующие исследования ИСГ $C_{5n}HNO_3$ показали, что в широком температурном интервале после кристаллизации интеркалата увеличение проводимости в базовой плоскости обусловлено увеличением концентрации носителей тока. При этом одновременно их подвижность уменьшается, а ширина линии ЭПР электронов проводимости увеличивается [39, 41].

В рамках модели жестких зон в акцепторных ИСГ, относящихся к проводникам с дырочной поверхностью Ферми [14], увеличение N при понижении температуры возможно только при понижении уровня Ферми вследствие «изъятия» дополнительной электронной плотности от слоев графита [44, 31]. В ИСГ $C_{5n}HNO_3$ отрицательный заряд в слое интеркалата представлен в виде фрагментов NO_3^- , окруженных нейтральными молекулами HNO_3 [14, 16]. Поэтому в этом ИСГ в качестве одного из возможных вариантов локализации заряда при фазовом переходе можно предположить образование новых ионов NO_3^- . Конечно, не исключены и другие формы локализации заряда, например, на p_z орбиталях углерода. В любом случае локализованные заряды являются для электронов проводимости центрами рассеяния. Поэтому увеличение концентрации N должно сопровождаться уменьшением подвижности μ и увеличением ширины линии ЭПР электронов проводимости. Таким образом, модель жестких зон ИСГ качественно правильно предсказывает влияние температуры на эти экспериментальные величины в кристаллической фазе подсистемы «гостевых» молекул, что служит хорошим аргументом в пользу ее использования при анализе температурной зависимости N .

Другой важный класс явлений переноса в ИСГ образуют процессы интеркаляции и диффузии атомов и молекул.

Физические причины интеркаляции атомов и молекул в графите пока однозначно не установлены. Наиболее распространенными являются модели электростатических и эластических взаимодействий, ответственных за интеркаляцию и образование стадий [14, 26]. Важные факты для решения данной проблемы были получены в результате исследований *in situ* процесса интеркаляции пластинок пиролитического графита, выполненных автором совместно с Н.М.Мищенко, В.В.Середой и А.Г.Свиридовой [6, 7, 40—42]. В частности, на

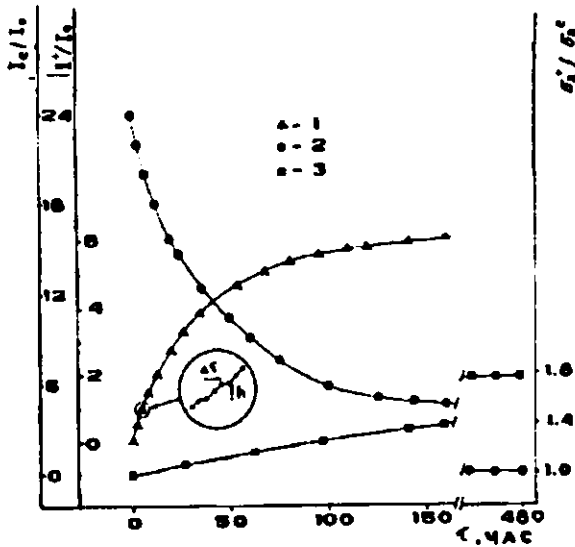


Рис. 5. Отношение интенсивности линий ЭПР ИСГ (I_e) и электронов проводимости (I_0) (1), электронов проводимости и эталонного образца (I_0) (2). Отношение проводимостей в базовой плоскости исследуемой пластинки (σ_a) и эталонной пластинки графита (σ_0) (3) в зависимости от времени экспонирования пластинки графита в парах SbF_5 при комнатной температуре. В кружке в увеличенном масштабе ($\times 4$, $I_e/I_0 \times 38$) показан участок кривой 1

основе анализа временных изменений интенсивностей и форм линий ЭПР и электропроводности системы «графит + интеркалат» автором был сделан вывод о совместном действии двух различных механизмов внедрения акцепторных молекул интеркалата в пластинки графита: медленной диффузии сквозь параллельные оси С грани графита по всей толщине образца и относительно более быстрых актов образования приповерхностных слоев интеркалата (рис. 5) [6, 40—42]. Каждый из этих механизмов интеркаляции характеризуется своим временем задержки начала реакции и индексом формируемой стадии ИСГ. В образцах с защищенными базовыми гранями второй

механизм внедрения не работает. Это дает основание считать, что он обусловлен электростатическим взаимодействием, возникающим благодаря наличию в приповерхностных слоях ВЗП.

Разумеется, в ИСГ имеют место и другие транспортные явления: эффект Холла, магнитосопротивление, теплопроводность и др., которые в данном обзоре не рассматриваются. Подробное описание различных транспортных явлений в ИСГ можно найти, например, в работах М.С.Дрезелхауз и Г.Дрезелхауз, С.А.Солина и Х.Забеля, а также Дж.Л.Спайна [14, 31, 33].

В заключение автор выражает свою благодарность сотрудникам лаборатории Н.М.Мищенко, Ю.Н.Николенко, В.В.Середе, В.Г.Курявому и А.Г.Свиридовой, а также своим коллегам—химикам А.А.Уминскому и А.К.Цветникову за помощь при синтезе некоторых ИСГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиятдинов А.М., Курявый В.Г., Цветников А.К. Природа спектров ЭПР квазидвумерных интеркалированных соединений графита // Магнитный резонанс в конденсированных средах. Тез. докл. Казань, 1984. С.225.
2. Зиятдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А., Ипполитов Е.Г. Синтез и исследование кислородосодержащих соединений графита // ЖНХ. 1985. Т.30, N 7. С.1658—1664.
3. Зиятдинов А.М., Мищенко Н.М., Назаренко Т.М., Уминский А.А. Критические явления в квазидвумерных интеркалированных соединениях графита $C_{24}H_{50}SO_4 \cdot 2H_2SO_4$ в СВЧ поле // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т.44, N 6. С.280—282.
4. Зиятдинов А.М., Мищенко Н.М. Зависимость формы линии ЭПР электронов проводимости от размеров пластинок высокоориентированного пиролитического графита // ФТТ. 1987. Т.29, N 9. С.2849—2852.

5. *Зятдинов А.М., Мищенко Н.М.* Изменения параметров формы линии ЭПР при несоответствующей кристаллизации двумерных слоев HNO_3 , интеркалированных в графит // ФТТ. 1989. Т.31, N 7. С.271—274.
6. *Зятдинов А.М., Цветников А.К., Мищенко Н.М., Глущенко В.Ю.* ЭПР-исследование интеркаляции SbF_5 в высокоориентированный пиролитический графит // Химическая физика. 1989. Т.8, N 12. С.1680—1683.
7. *Зятдинов А.М., Серeda В.В., Цветников А.К.* ЭПР-исследование механизмов внедрения в высокоориентированный пиролитический графит молекул MoF_5 // Физические методы в коорд. химии. Тез. докл. Кишинев. 1990. С.112.
8. *Зятдинов А.М., Николенко Ю.М.* Влияние поверхностных волн зарядовой плотности на рентгеноэлектронные спектры остовных электронов интеркалированного соединения графита с несоответствующей фазой $\text{C}_{10}\text{HNO}_3$ // ФТТ. 1993. Т.35, N 8. С.2259—2261.
9. *Bartlett N., McClure E.M., McQuillan B.W. and Thompson T.E.* Novel graphite salts and their electrical conductivities // Synth. Met. 1979/80. V.1, N 2. P.221—232.
10. *Battallan F., Rosenman I., Simon O. and Furdin G.* Fermi surface and charge density waves in second stage graphite-bromine intercalation compounds // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. V.20. P.129—134.
11. *Clarke R., Hernandez P., Homma H. and Montague E.* Ordering and kinetics in graphite intercalated with nitric acid // Synth. Met. 1985. V.13, N 1—2. P.27—32.
12. *Conard J. and Fuzellier H.* High resolution ^{13}C NMR study of the HNO_3 — GIC. Scaling of acceptor and ternary GIC's shifts // Mater. Sci. Forum. 1992. V.91—93. Pt.2. P.521—526.
13. *Dumas N. and Herold A.* Sur les relations entre la notion de stade et les mecanismes reactionnels dans les composés d'insertion du graphite // C.R.Acad. Sci. Paris. 1969. V.268C, N 2. P.373—375.
14. *Dresselhaus M.S. and Dresselhaus G.* Intercalation compounds of graphite // Adv. in Phys. 1981. V.30, N 2. P.139—326.
15. *Eklund P.C.* Synthesis of graphite intercalation compounds // Synth. Met. 1989. V.34, N 1—3. P.163—172.
16. *Forsman W.C., Dziemanowicz T., Leong K. and Carl D.* Graphite intercalation chemistry: An interpretive review // Synth. Met. 1983. V.5, N 1. P.77—100.
17. *Giordano M., Martinelli M., Pardi L. and Sauntucci S.* Bistability phenomena in electron paramagnetic resonance // Phys. Rev. Lett. 1987. V.59, N 3. P.327—330.
18. *Hannay N.B., Geballe T.H., Matthias B.T., Andres K., Schmidt P. and McNair D.* Superconductivity in graphite compounds // Phys. Rev. Lett. 1965. V.14, N 2. P.225—229.
19. *Inoshita T., Nakao K. and Kamimura H.* Electronic structure of potassium — graphite intercalation compounds: C_8K // J. Phys. Soc. Jpn. 1977. V.43, N 6. P.1237—1246.
20. *Kamimura H.* Graphite intercalation compounds // Phys. Today. December 1987. N 12. P.64—71.
21. *McClure J.W.* Energy band structure of graphite // Phys. of semimetals and narrow gap semiconductors. Carter and Bate eds. 1971. P.127—142.
22. *McRae E. and Mareche J-F.* Stage dependence of the electrical resistivity of graphite intercalation compounds // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V.18, N 6. P.1627—1640.
23. *Moret R.* Structural properties and phase transition of graphite intercalation compounds // Synth. Met. 1989. V.34, N 1—3. P.185—211.
24. *Ohno T.* Band structures of higher stage GICs // Ann. de Phys. France. 1986. V.11. Coll. N 2. Suppl. N 2. P.179—188.
25. *Pietronero L., Strassler S., Zeller H.R. and Rice H.J.* Basal plane conductivity in acceptor graphite intercalation compounds // Physica. 1980. V.B99. P.499—511.
26. *Safran S.A.* Stage Ordering in Intercalated Compounds. // Solid State Phys. 1987. V.40, N 2. P.18—246.
27. *Samulsen H.J., Moret R., Fuzellier H., Klatt M., Lelaurain M. and Herold A.* Phase transitions and aging effects of the graphite intercalation compounds $\text{C}_{5n}\text{HNO}_3$ // Phys. Rev. B. 1985. V.32, N 1. P.417—427.
28. *Selloni A., Chen C.D. and Tosatti E.* Scanning tunneling spectroscopy of graphite and intercalates // Phys. Scripta. 1988. V.38, N 2. P.297—300.
29. *Shaked H., Pinto H. and Melamud M.* Investigation of the low-temperature structure of third-stage HNO_3 -graphite intercalation compound // Synth. Met. 1988. V.26, N 3. P.321—325.
30. *Slonczewski J.C. and Weiss P.R.* Band structure of graphite // Phys. Rev. 1958. V.109, N 1. P.272—285.
31. *Solin S.A. and Zabel H.* The physics of ternary graphite intercalation compounds // Adv. in Phys. 1988. V.37, N 2. P.87—257.
32. *Spain J.L.* The electronic properties of graphite // The chemistry and physics of carbon. Eds. Walker P.L., Throver P.A. and J.Marcell Dekker. N. Y. 1973. V.8. P.1—118.
33. *Spain J.L.* Electronic transport properties of graphite, carbons and related materials // The chemistry and physics of carbon. Eds. Walker P.L., Throver P.A. and J.Marcell Dekker. N.Y. 1973. V.8. P.119—305.
34. *Ubbelohde A.R.* Electrical properties and phase transformations of graphite nitrates // Proc. Roy. Soc. 1968. V. A304, N 1. P.25—37.

35. Vogel F.L., Foley G.M.T., Zeller C., Falardeau E.R. and Gan J. High electrical conductivity in graphite intercalated with acid fluorides // *Mater. Sci. and Engin.* 1977. V.31, N 2. P.261—266.
36. Ziatdinov A.M. Phase transitions and incommensurate states in degenerate systems // *Abstr. X-th International Symposium on the Jahn-Teller effect.* Kishinev, 1989. P.264—265.
37. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. and Nikolenko Yu.M. X-ray photoelectron spectroscopy and ESR studies of phase transitions and incommensurate states in graphite intercalation compounds $C_{10}HNO_3$ // *Mater. Sci. Forum. Intercalation Compounds.* 1992. V.91—93. Pt.1. P.413—419.
38. Ziatdinov A.M., Tsvetnikov A.K., Mishchenko N.M. and Sereda V.V. In situ ESR-Studies of intercalation of SbF_5 molecules into highly oriented pyrolytic graphite // *Mater. Sci. Forum. Intercalation Compounds.* 1992. V.91—93. Pt.2. P.583—588.
39. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. and Nikolenko Yu.M. Phase transitions and incommensurate states in GIC $C_{5n}HNO_3$ // *Synth. Met.* 1993. V.59, N 2. P.253—258.
40. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Sviridova A.G. An *in situ* ESR study of the cooperative phenomena at intercalation of acceptor molecules into HOPG // *Abstr. 7-th International Symposium on Intercalation Compounds.* Louven-la-Neuve; Belgique, 1993. P.048.
41. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. Conduction electron spin resonance in graphite intercalation compounds—model systems for two dimensional physics // *Magnetic Resonance and Related Phenomena. Extended Abstracts of the XXVII Congress AMPERE.* Kazan; Russia, 1994. P.543.
42. Ziatdinov A.M. Materials with electronic and structural incommensurate states, including intercalation compounds // *Ferroelectrics (USA),* 1994. V.155. P.383—390.