

ИОНОВ СЕРГЕЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА И
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Бланк Владимир Давыдович

доктор физико-математических наук,
профессор ФГБНУ «Технологический
институт сверхтвёрдых и новых углеродных
материалов», директор

Губин Сергей Павлович

доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук, главный научный сотрудник

Зиатдинов Альберт Муктасимович

доктор физико-математических наук,
ФГБНУ Институт химии Дальневосточного
отделения Российской академии наук,
заведующий лабораторией электронных
физических методов исследований

Ведущая организация:

**АО «Научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе
графита "НИИграфит"» (г. Москва)**

Защита состоится 9 сентября 2016 года в 15:00 на заседании Диссертационного совета Д.501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, МГУ, Лабораторный корпус Б (строение 73), Факультет Наук о Материалах, аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова (119234, г. Москва, ГСП-1, Ломоносовский пр., д. 27) и в сети интернет на сайте факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова www.fnm.msu.ru/.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 года.

Ученый секретарь Диссертационного совета
Д.501.002.05 МГУ имени М.В. Ломоносова
кандидат химических наук, доцент

Еремина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Открытия фуллеренов, многослойных и монослойных углеродных нанотрубок, получение графена в очередной раз показали, что возможности атомов углерода образовывать простые соединения далеко не исчерпаны, и он по-прежнему остается «старым, но всегда новым элементом». Огромные возможности открываются перед исследователями при химической модификации различных аллотропных форм углерода. Так, на допированных щелочными металлами фуллеритах был открыт новый класс высокотемпературных сверхпроводников. Гидрирование и фторирование графена позволяет плавно управлять шириной запрещенной зоны: от $E_g=0$ эВ у графена до $E_g=5$ эВ у графана и фторграфена. Достаточно давно привлекают внимание химиков, физиков, материаловедов интеркалированные соединения графита (ИСГ), получаемые при внедрении различных атомов и молекул в вандерваальсовы щели между графенами. Высокая термическая и химическая стойкости графита делают его идеальной матрицей для проведения реакций типа «гость-хозяин» в самых жестких условиях. Амфотерность графита позволяет получать ИСГ как донорного типа (гости: щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы), так и акцепторного типа (интеркаляты: галогены, интергалоиды, галогениды металлов, протонные кислоты). Уникальность графита проявляется и в том, что на его основе получены интеркалированные соединения от первой до десятой ступени*, что невозможно осуществить на основе других слоистых неорганических матриц. Кроме моноинтеркалированных соединений графита (один интеркалят), синтезированы гетероинтеркалированные соединения (ГИСГ) акцептор-акцептор, акцептор-донор, донор-донор (два интеркалята в разных межслоевых пространствах) и коинтеркалированные соединения: "разные гости" в одном межслоевом пространстве.

Интерес научного сообщества к слоистым соединениям вполне объясним: поиск сверхпроводников с нефононным механизмом сверхпроводимости; исследование особенностей энергетического спектра низкоразмерных электронных систем; получение новых синтетических металлов с электропроводностью при комнатной температуре на уровне меди при существенно меньшей плотности ($\rho_{Cu}/\rho_{ИСГ} \sim 4$); изучение фазовых переходов: типа двумерного плавления, порядок-беспорядок, сверхпроводящих, магнитных, волн зарядовой плотности, структурных под действием давления и др. [1, 2].

Своеобразие физических и химических свойств интеркалированных соединений графита позволяет найти им практическое применение в качестве

* Номер ступени (N) равен числу графенов между двумя ближайшими слоями интеркалята.

электродных материалов в химических источниках тока с высокой плотностью энергии; одного из основных ингредиентов огнезащитных материалов; прекурсоров для получения графена и нанослоистых углеродных материалов; катализаторов различных химических реакций; монохроматоров для низкоэнергетических нейтронов; электрохимических устройств в оптических дисплеях; контейнеров для хранения высокоактивных веществ и др. [1, 2].

Особый интерес представляет терморасширенный графит (ТРГ), получаемый, как правило, термической деструкцией гидролизованных интеркалированных соединений графита с рядом сильных кислот Бренстеда. Такое внимание к ТРГ обусловлено его интересными физико-химическими свойствами: большой удельной поверхностью, высокой термической и химической стойкостями, низкой теплопроводностью, высокой пористостью и др. Одним из важных свойств ТРГ является способность при холодной прокатке без связующего образовывать гибкую графитовую фольгу, которая находит широкое применение в качестве: уплотнительного материала; экранов от электромагнитного излучения; резистивных элементов в гибких электрических нагревателях; газодиффузионных слоев и материала биполярных пластин в водородно-воздушных топливных элементах; электроконтактных материалов и др. [3].

Несмотря на большое количество работ по синтезу и исследованию ИСГ с применением самых разнообразных методов, количество публикаций, посвященных изучению энергетического спектра ИСГ и ГИСГ акцепторного типа и его связью с электропроводностью, весьма ограничено. В большинстве работ исследовались индивидуальные образцы какой-либо отдельной ступени, с одним типом интеркалята, а в таких экспериментах невозможно проследить, как происходит перестройка энергетического спектра при переходе от одной ступени к другой, и как на это влияет химическая природа внедренного вещества. Отсутствует реальная физическая модель, объясняющая температурную зависимость сопротивления ИСГ акцепторного типа в направлении тригональной оси «с». Несомненный интерес представляет проблема воздействия высоких давлений на интеркалированные соединения графита, охватывающая широкий круг вопросов – от фундаментальных задач устойчивости, структурных фазовых превращений и их интерпретации, до технических и материаловедческих приложений. Что касается гибкой графитовой фольги (ГФ), то в научной литературе отсутствуют сведения о ее физико-химических свойствах при плотностях $\rho > 1,3 \text{ г/см}^3$. Более того, в немногочисленных статьях часто исследуются либо промышленные образцы ГФ ("Grafoil" - Union Carbide, "Paryex" - Carbon Lorraine, "Графлекс" - НПО Унихимтек), либо образцы ГФ неизвестного генезиса. Поэтому несомненный интерес представляют система-

тические исследования зависимости электрофизических и механических свойств графитовой фольги в цепочке: исходный графит (зольность, фракционный состав) – условия синтеза – химический состав – режим термообработки – плотность – текстура – физические и физико-химические свойства.

Цель работы состоит в решении классической задачи физики и химии твердого тела: установление соответствия между дисперсностью, зольностью исходного графита, условиями синтеза, химическим составом, структурой и электрофизическими, механическими и физико-химическими свойствами интеркалированных соединений графита акцепторного типа, многофункциональных углеродных материалов получаемых на их основе.

Конкретные задачи исследования включали в себя:

1. Разработку оригинальных методов и создание установок по исследованию реакций интеркалирования методами рентгенофазового анализа (РФА), электропроводности, калориметрии, потенциометрии *in situ*; разработку методов измерения сопротивления химически активных веществ; усовершенствование стандартных и разработку новых методов синтеза моно- и гетероинтеркалированных соединения графита и ТРГ; создание лабораторных установок по получению ГФ и композиционных углерод-углеродных материалов.

2. Экспериментальное исследование квантовых осцилляций поперечного магнетосопротивления (эффект Шубникова-де Гааза – ШдГ), эффекта Холла, температурной зависимости сопротивления в базисной плоскости и в направлении тригональной оси «с» у моноинтеркалированных и гетероинтеркалированных соединения графита, в том числе при высоких давлениях.

3. Исследование методами электропроводности, рентгенофазового анализа, дилатометрии структурных фазовых переходов (ФП) типа двумерного плавления в слое интеркалята, в том числе при высоких давлениях.

4. Исследование в широком интервале температур гальваномагнитных, электрофизических, теплофизических, механических, физико-химических свойств ТРГ, графитовых фольг различных плотностей и композиционных углерод-углеродных материалов на основе терморасширенного графита.

Объекты исследования: моноинтеркалированные соединения графита акцепторного типа различных ступеней ($1 \leq N \leq 5$) с хлоридами металлов, сильными протонными кислотами, галогенами, интергалоидами, гетероинтеркалированные соединения графита типа акцептор-акцептор; гибкие графитовые фольги плотностью в интервале $0,2 \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1,8 \text{ г/см}^3$; нанослоистые углеродные материалы, получаемые термической деструкцией гидролизированных интеркалированных соединений с сильными протонными кислотами – (окисленный графит – ОГ); композиционные углеродные-углеродные материалы.

Методы исследований: рентгенофазовый анализ; оптическая, электронная растровая и атомно-силовая микроскопии; спектроскопия комбинационного рассеяния; эффекты Шубникова-де Гааза и Холла в магнитных полях до 35 Тл, в диапазоне температур $0,3 \text{ K} \leq T \leq 4,2 \text{ K}$, в том числе при высоких давлениях до 1,5 ГПа; бесконтактный и четырехзондовый методы измерения сопротивления в интервале температур $0,3 \text{ K} \leq T \leq 1200 \text{ K}$; механические испытания: модуль Юнга, коэффициент Пуассона, прочность на разрыв, сжимаемость, восстанавливаемость, упругость; термоаналитические методы: термогравиметрический анализ, теплоемкость, теплопроводность, дилатометрия.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту: в результате проведенных исследований в настоящей работе впервые:

1. Исследованы гальваномагнитные и квантовые осцилляционные эффекты у моноинтеркалированных соединений графита акцепторного типа первой ступени: $\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3,4}$, $\text{C}_{9,5}\text{AlCl}_3\text{Br}_{0,6}$, $\text{C}_8\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_{5,5}\text{HNO}_3$; второй ступени: $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$, $\text{C}_{16,1}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{12}\text{FeCl}_3$, $\text{C}_{18,6}\text{AlCl}_3$, $\text{C}_{27}\text{ICl}_3$, $\text{C}_{16}\text{ICl}_{0,8}$, $\text{C}_{11,1}\text{HNO}_3$; третьей ступени: $\text{C}_{24,8}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{24}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_{16,5}\text{HNO}_3$; четвертой ступени: $\text{C}_{32,8}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{32}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_{22}\text{HNO}_3$. По зависимости экстремальных сечений поверхности Ферми (ПФ) от угла ϕ между тригональной осью «с» и направлением вектора магнитной индукции установлено, что ПФ у исследованных ИСГ близка по форме к цилиндру, ориентированному вдоль оси «с». Обнаружено резкое уменьшение амплитуд квантовых осцилляций Шубникова-де Гааза при возрастании угла ϕ . Определены параметры энергетического спектра (экстремальные сечения поверхности Ферми, эффективные массы, температуры Дингла), а также концентрации, подвижности и времена релаксации носителей заряда в интеркалированных соединениях графита. По данным квантовых осцилляционных эффектов даны конкретные практические рекомендации для разработки методов и условий получения квазимонокристаллов интеркалированных соединений графита акцепторного типа низких ступеней и гетероинтеркалированных соединений графита типа акцептор-акцептор.

2. Показано, что у всех моноинтеркалированных соединений графита первой ступени имеется только одна группа носителей заряда (дырки), а у ИСГ второй ступени в зависимости от химической природы интеркалята может быть как одна группа носителей заряда ($\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$, $\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{12}\text{FeCl}_3$, $\text{C}_{27}\text{ICl}_3$), так и две ($\text{C}_{18,6}\text{AlCl}_3$, $\text{C}_{16}\text{ICl}_{0,8}$). Установлено существенное влияние совнедренного галогена на концентрацию делокализованных дырок в интеркалированных соединениях графита галогенидов элементов. Показано, что у моноинтеркалированных соединениях графита высоких ступеней ($N \geq 4$) наблюдаются частоты осцилляций ШдГ от дырочной ПФ графита, что связано с

экранировкой кулоновских потенциалов заряженных комплексов интеркалята дополнительными носителями заряда, появившимися в результате внедрения.

3. Синтезированы и структурно охарактеризованы квазимонокристаллы гетероинтеркалированных соединений графита типа акцептор-акцептор в системах графит- $\text{CuCl}_2\text{-ICl}$ и графит- $\text{FeCl}_3\text{-ICl}$, на которых наблюдались осцилляции Шубникова-де Гааза. У гетероинтеркалированных соединений графита $\text{C}_{12}\text{FeCl}_3(\text{ICl})_{0,75}$, $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{0,6}$ и $\text{C}_{15}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{1,2}$ обнаружено несколько групп дырок со слабо гофрированными цилиндрическими поверхностями Ферми.

4. Под действием давления обнаружен структурный фазовый переход (вторая ступень $\rightarrow$ третья ступень) у ИСГ монохлорида йода $\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$. Определена барическая зависимость параметров энергетического спектра интеркалированных соединений графита $\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$. Исследована зависимость температуры фазового перехода ($T_{\text{фп}}$) типа двумерного плавления в мономолекулярном слое монохлорида йода у $\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$ от давления. Показано, что экспериментальное значение $dT_{\text{фп}}/dP = (8 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ К/Па хорошо согласуется с расчетом изменения $T_{\text{фп}}$ от давления по уравнению Клаузиуса-Клайперона. В интервале давлений $75 \text{ МПа} \leq P \leq 200 \text{ МПа}$ обнаружено аномальное поведение $T_{\text{фп}}$ от давления, что связано с уплотнением молекул в слое внедренного вещества при структурном фазовом переходе.

5. Методами электропроводности, рентгенофазового анализа (РФА), дилатометрии исследованы фазовые переходы типа двумерного плавления в слое интеркалята у ИСГ акцепторного типа: $\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_3$, $\text{C}_{8N}\text{ICl}_{1,1}$ ($1 \leq N \leq 5$), $\text{C}_{16,2}\text{Br}_2$, $\text{C}_{24}\text{SbCl}_5$, $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{0,6}$, $\text{C}_{15}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{1,2}$, $\text{C}_{12}\text{FeCl}_3(\text{ICl})_{0,75}$. Показано, что при температуре фазового перехода ($T_{\text{фп}}$) типа двумерного плавления наблюдается скачкообразное изменение электропроводности в направлении оси «с», температурного коэффициента сопротивления вдоль базисной плоскости, межплоскостного расстояния в слое интеркалята, коэффициента линейного теплового расширения ($\alpha_{\parallel}$ и $\alpha_{\perp}$), причем в направлении базисных плоскостей наблюдается отрицательное значение $\alpha_{\parallel}$. Установлено, что $T_{\text{фп}}$ зависит от номера ступени. Показано, что в гетеро-ИСГ заряженные комплексы интеркалята, в которых не происходит фазового перехода, оказывают влияние на $T_{\text{фп}}$.

6. Получена зависимость электропроводности в базисной плоскости (σ_a) ИСГ от марки исходного графита, условий синтеза, структуры, химического состава, концентрации, подвижности, длины свободного пробега, времени релаксации носителей заряда. Показано, что удельная электропроводность большинства ИСГ различных галогенидов элементов, кислот Бренстеда, гетеро-ИСГ лежит в интервале $(1 \div 3,5) \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а максимальной электропроводностью обладает ИСГ монохлорида йода ($N=3$) $\text{C}_{24,6}\text{ICl}_{1,1}$: $4,4 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Уменьшение удельного сопротивления ИСГ в первую очередь связано с увеличением концентрации носителей заряда и их высокой подвижностью. Предложена модель механизма электропроводности ИСГ акцепторного типа в направлении тригональной оси, объясняющая металлический характер температурной зависимости сопротивления и наблюдаемую анизотропию ρ_c/ρ_a .

7. Комплексное исследование реакций интеркалирования с помощью оригинальных разработанных методик: рентгенофазового анализа, калориметрии, потенциометрии, электропроводности *in-situ* показало, что образование интеркалированных соединений в системе графит- H_2SO_4 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ идет по схеме $\text{N} \rightarrow \text{N}-1 \rightarrow \dots 2 \rightarrow 1$, т.е. от высших ступеней к низшим. Установлено, что после образования первой ступени наблюдается переокисление графитовой матрицы, приводящее к уменьшению электропроводности, нарушению планарности углеродных слоев, а с течением времени, и к ее полной аморфизации.

8. Установлено, что у гибких графитовых фольг с различной степенью дефектности углеродной матрицы наблюдается логарифмическая зависимость сопротивления от температуры ($0,3 \text{ K} \leq T \leq 2,5 \text{ K}$), отрицательное магнетосопротивление в слабых магнитных полях. Показано, что гальваномагнитные свойства ГФ хорошо описываются теорией квантовых поправок к проводимости для двумерного случая за диффузионным пределом. Инверсия коэффициента Холла у гибких графитовых фольг свидетельствует о существовании в них носителей заряда двух знаков. Рассчитаны подвижности, концентрации носителей заряда в зависимости от степени дефектности углеродной матрицы.

9. Установлено, что прочность графитовой фольги при фиксированной плотности определяется: номером ступени гидролизуемого ИСГ, использованного для получения ТРГ; температурой термолиза и скоростью нагрева частиц окисленного графита; содержанием примесей в исходном графите и его фракционным составом. Показано, что путем незначительного (до 3-4%) пироуплотнения графитовой фольги можно существенно повысить её прочность (в 2-3 раза), упругость, термическую и химическую стойкости, понизить удельное электросопротивление, газопроницаемость и удельную поверхность. Показано, что в широком интервале температур ($4,2 \text{ K} \leq T \leq 1200 \text{ K}$) удельное электрическое сопротивление гибких графитовых фольг и композиционных углерод-углеродных материалов на их основе идеально описывается теорией электрофизических свойств квазидвумерных графитов.

10. Показано, что в бинарных системах диэлектрик (стеарин, пек) – проводник (ТРГ) порог перколяции более чем в 20 раз ниже, чем в композитах на основе стеарин – природный мелкодисперсный графит. Определены критические индексы в скейлинговой модели исследованных гетерогенных систем.

Практическая значимость диссертационной работы. Полученные в диссертационной работе результаты использованы для: 1) создания промышленной технологии окисленного графита, терморасширенного графита, гибкой графитовой фольги и широкой гаммы уплотнительных изделий на ее основе. Полученные экспериментальные данные по механическим (сжимаемость, восстанавливаемость, упругость, модуль Юнга, коэффициент Пуассона), теплофизическим (теплоемкость, теплопроводность, коэффициент линейного термического расширения) характеристикам графитовой фольги используются при проектировании новых уплотненных узлов промышленного оборудования конструкторами НПО Унихимтек, ФГУП ОКБ Гидропресс (г. Подольск), Центрального конструкторского бюро арматуростроения (г. Санкт-Петербург) и др.

Полученные результаты могут быть использованы для: 1) синтеза совершенных квазимонокристаллов моноинтеркалированных и гетероинтеркалированных соединений графита акцепторного типа и синтетических металлов на основе ИСГ; 2) целенаправленного получения низкоплотных углеродных материалов с заданными механическими, теплофизическими и электрофизическими свойствами; 3) создания плоских гибких электрических нагревателей, экранов от электромагнитных излучений, электроконтактных и градиентных антистатических материалов, биполярных пластин и газодиффузионных слоев для водородно-воздушных топливных элементов, обкладок суперконденсаторов, фазовых энергосберегающих материалов, низкоимпедансных углеродсодержащих композиционных материалов для защиты электронных систем от мощных электромагнитных импульсов и для уменьшения эффективной отражающей поверхности летательных аппаратов и кораблей; 4) разработанные оригинальные установки для исследования реакций интеркалирования графита методами электропроводности, РФА in-situ могут быть использованы для изучения кинетики процесса внедрения и в другие слоистые неорганические матрицы; 5) лазерной абляции графитовой фольги с различной степенью дефектности углеродной матрицы возможно получать широкий набор наноуглеродных кластеров, причем при энергиях существенно более низких, чем в случае использования мишеней из пиролитических графитов.

Научные результаты, полученные в настоящей работе, используются в лекциях спецкурсов «Введение в специальность», «Химия и физика твердого тела в современном материаловедении» на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Личный вклад автора в цикле исследований, составляющих диссертационную работу, состоит в выборе направлений исследования, разработке новых методик исследований, реализации основных экспериментальных подхо-

дов, обеспечивающих решение поставленных задач, критическом анализе литературы, построении теоретических моделей, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке основных положений, написании диссертации. Основная экспериментальная часть работы выполнена совместно с сотрудниками, аспирантами, студентами кафедры химической технологии и новых материалов (до 2004 г. кафедра физики и химии высоких давлений) Химического факультета МГУ и кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Достоверность основных выводов диссертации подтверждается выбором апробированных и разработанных оригинальных экспериментальных методик, использованием современного оборудования, большим объемом экспериментальных данных и их хорошей воспроизводимостью, применением для интерпретации результатов общепризнанных теоретических моделей.

Основу настоящей диссертации составили результаты экспериментальных исследований, выполненных в соответствии с планом научно-исследовательских работ кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова "Разработка и физико-химические исследования новых функциональных материалов" (номер Государственной регистрации 01200809621) и по целевой программе «Квантовые кооперативные явления в низкоразмерных системах» (номер Государственной регистрации 01200108656) кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, в рамках проектов РФФИ: № 94-02-05666а; № 95-03-09820а; № 98-03-32615а; № 98-03-32679а; № 01-03-33308а, грантов министерства Промышленности, Науки и Технологии РФ (государственный контракт № 02.190.11.01) и Министерства Образования и Науки РФ (государственный контракт № 02.467.11.2006).

Полученные в диссертационной работе результаты послужили основой для создания нового направления – фермиология ИСГ и вносят вклад в развитие физических представлений о транспортных свойствах носителей заряда, особенностях электрон-фононного, фонон-фононного взаимодействия в слоистых кристаллах, могут служить научной основой для дальнейших экспериментальных и теоретических исследований в области физики и химии низкоразмерных систем, а также использоваться для создания multifunctional материалов на основе интеркалированных соединений графита.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на всесоюзных, международных совещаниях, семинарах, конференциях:

Всесоюзных совещаниях по физике низких температур (XXII- Кишинев, 1982 г., XXIII - Таллин, 1984 г., XXIX - Казань, 1992 г., XXX - Дубна, 1994 г.,

XXXI - Москва, 1998 г.); 10 межвузовской конференции «Химия и физика твердого тела» (Ленинград, 1983 г.); Республиканском межвузовском совещании «Физика композиционных и анизотропных материалов» (Челябинск, 1983 г.); 8 республиканском семинаре «Влияние высокого давления на вещество» (Киев, 1983 г.); школе-семинаре «Физика и химия интеркалированных и других квазидвумерных систем» (Харьков, 1985 г.); Всесоюзном совещании "Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интенсивных процессов химических технологий" (Москва, 1986 г.); XI международной конференции «Высокие давления в науке и технологии» (Киев, 1987 г.); II школе-семинаре «Физика и химия рыхлых и слоистых кристаллических структур» (Харьков, 1988 г.); IV Всесоюзной конференции по химии кластерных соединений (Душанбе, 1989 г.); Первой Всесоюзной конференции «Химия и физика соединений внедрения» (Ростов-на-Дону, 1990 г.); Международных европейских углеродных конференциях (Эссен, Германия, 1992 г.; Ньюкасл, Англия, 1996 г.; Берлин, Германия, 2000 г.); международных конференциях материаловедческого общества (IUMRS-ICA-97, Чиба, Япония, 1997 г.; IUMRS-ICA-99, Пекин, Китай, 1999 г.); 7 Международном семинаре по соединениям внедрения (Пардубице, Чехия, 1997 г.); Международной конференции «Фуллерены и атомные кластеры» (IWFAC-99, Санкт-Петербург, 1999 г.); Выставках-семинарах «Новые перспективные сверхтвердые и углеродные материалы» (София, Болгария, 2004 г., Хельсинки, Финляндия, 2005 г., Братислава, Словакия, 2007 г.); Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 2008 г.); Международной конференции по углероду (Carbon-2010, Клемсон, США), четвертой международной конференции по нанонауке и нанотехнологии (Гавана, Куба, 2012 г.); Международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2003 г., 2004 г., 2005 г., 2006 г., Троицк, 2009 г., 2012 г., 2014 г., Суздаль, 2010 г., Пермь, 2011 г.); Международных конференциях по соединениям внедрения (ISIC-7, Бельгия, Лювен-ля Нев, 1993 г.; ISIC-8, Ванкувер, Канада, 1995 г.; ISIC-9, Аркашон, Франция, 1997 г.; ISIC-10, Оказаки, Япония, 1999 г.; ISIC-11, Москва, Россия, 2001 г.; ISIC-12, Познань, Польша, 2003 г.; ISIC-13, Клермон-Ферран, Франция, 2005 г.; ISIC-14, Сеул, Южная Корея, 2007 г.; ISIC-15, Пекин, Китай, 2009 г.; ISIC-16, Сеч-Уступка, Чехия, 2011 г.; ISIC-17, Сендай, Япония, 2013 г.; ISIC-18, Страсбург, Франция, 2015 г.) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 59 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов докторских диссертаций, 80 трудов и тезисов докладов конференций, 7 Авторских свидетельств СССР, более 20 патентов РФ и 2 международных патента. Полный список

публикаций приведен в диссертации, а частичный в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложений, списка цитируемой литературы, включающего 392 наименования, и изложена на 388 страницах машинописного текста, в том числе 203 рисунка и 39 таблиц.

Содержание работы.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертации, выбор объектов и экспериментальных методов исследования. Формулируются цель и конкретные задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором описана кристаллическая структура гексагонального и ромбоэдрического графита, турбостратных углеродных материалов, интеркалированных соединений графита донорного и акцепторного типа. Рассмотрены классическая (Рюдорфа-Хофмана) и доменная (Дюма-Эрольда) модели строения интеркалированных соединений графита. Приведена таблица с периодами идентичности (I_c) кристаллической структуры в направлении тригональной оси «с» для некоторых ИСГ акцепторного и донорного типа. $I_c = d_i + (N-1) \cdot d_0$, где d_i – толщина заполненного интеркалятом слоя, N – номер ступени, $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$ – расстояние между двумя ближайшими слоями атомов углерода в графите. Номер ступени (N) определяется порядком чередования слоев углерода и интеркалята и равен числу графенов между двумя слоями внедренного вещества.

Описана зонная структура графита: модель Слончевского-Вейса-Макклюра и модель энергетического спектра интеркалированных соединений графита акцепторного типа низких ступеней – модель Блиновского-Ригго [4]. Закон дисперсии носителей заряда для интеркалированных соединений графита акцепторного типа низких ступеней в этой модели записывается в виде:

$$(N=1) : E_{c,v}(k) = \pm \frac{3}{2} \gamma_0 b k, \quad (1); \quad (N=2): E_{v_{1,2}} = -\frac{1}{2} \left(\pm \gamma_1 + \sqrt{\gamma_1^2 + 9b_0^2 \gamma_0^2 k^2} \right), \quad (2),$$

где индекс «с» относится к зоне проводимости, а «v» к валентной зоне, γ_0, γ_1 – параметры модели, имеющие следующий физический смысл: γ_0 – энергия взаимодействия двух ближайших атомов углерода в слое, γ_1 – энергия взаимодействия атомов углерода, принадлежащих соседним слоям, k – волновой вектор, $b_0 = 1,42 \text{ \AA}$ – расстояние между ближайшими атомами углерода в графене. Рассмотрены электрофизические, теплофизические, механические свойства искусственных, природных графитов и интеркалированных соединений графита; описана теория электропроводности квазидвумерных графитов. Кратко описаны стандартные методы синтеза интеркалированных соединений графита: газофазный, жидкофазный и электрохимический.

Во второй главе описаны методики синтеза образцов моноинтеркалированных и гетероинтеркалированных соединений графита, окисленного графита, терморасширенного графита, графитовых фольг и экспериментальные методики и установки, применяемые для решения поставленных задач.

Для синтеза ИСГ галогенидов элементов, протонных кислот, галогенов, применяли квазимонокристаллы высокоориентированных пиролитических графитов марки УПВ-1Т с углом разориентации кристаллитов по отношению к оси «с» $\alpha < 1^\circ$ и $1^\circ < \alpha < 3^\circ$, пиролитический углерод марки УПВ-1. Терморасширенный графит, графитовые фольги, композиционные материалы получались на основе природных графитов различных месторождений. Приведены физико-химические показатели использованных графитов (Приложение 1).

Описаны новые и усовершенствованные установки, используемые для синтеза ИСГ, оригинальные методики исследования реакций интеркалирования методами РФА, калориметрии, потенциометрии, электропроводности *in-situ*. Синтез ИСГ хлоридов алюминия, меди, железа, монохлорида и трихлорида йода проводился газофазным методом, а ИСГ брома, пентахлорида сурьмы, серной и азотной кислот (бисульфат и нитрат графита) синтезировались жидкофазным методом. ИСГ серной кислоты получалось жидкофазным методом с участием химических окислителей ($K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $KMnO_4$, SO_3 , HNO_3) или при анодной поляризации графита. Окисленный графит получался гидролизом интеркалированных соединений графита азотной и серной кислот различных ступеней с последующей сушкой до постоянной массы.

Гетероинтеркалированные соединения графита типа акцептор-акцептор первой ступени получались по специально разработанной методике. Сначала газофазным двухсекционным методом получали интеркалированные соединения графита хлорида меди или хлорида железа ($N \geq 2$), обладающие достаточно большой химической и термической устойчивостью. На втором этапе проводили довнедрение монохлорида йода жидкофазным методом из расплава монохлорида йода. По данным рентгенофазового анализа были определены периоды идентичности (I_c) кристаллической структуры в направлении тригональной оси (Табл. 1). Проведение количественного анализа экспериментально определенных интегральных интенсивностей 001 рефлексов гетероинтеркалированного соединения графита позволило, используя программу «EASY-00L», написанную специально для слоистых структур (авторы программы: Фатеев О.В., Налимова В.А., Gerard D. [5]), рассчитать распределение профиля электронной плотности (ρ_z) вдоль тригональной оси «с» у гетероинтеркалированного соединения графита первой ступени $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ (Рис. 1).

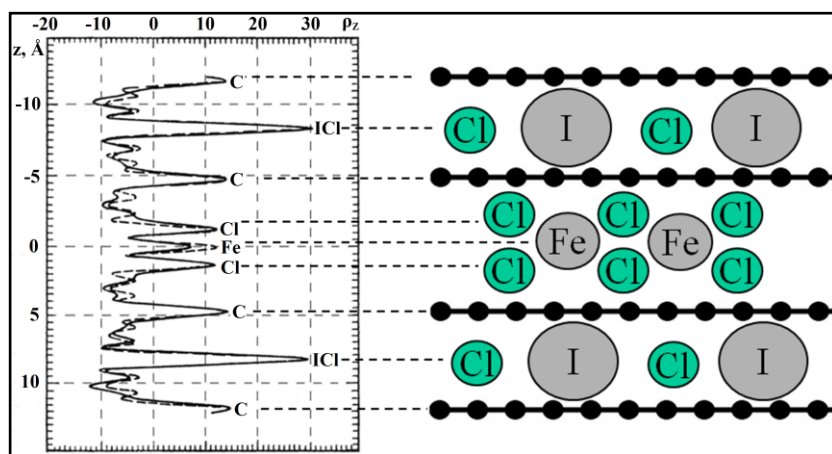


Рисунок 1. Распределение профиля электронной плотности ρ_z вдоль тригональной оси «с» гетероинтеркалированного соединения графита (N=1) $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$.
 — эксперимент
 --- расчет «EASY-00L»

Приведены данные химического анализа и период идентичности кристаллической структуры в направлении тригональной оси «с» (Табл. 1), температурные режимы, времена синтеза всех исследованных образцов интеркалированных соединений графита акцепторного типа.

Таблица 1.

Химический состав и период идентичности кристаллической структуры в направлении тригональной оси «с» у исследованных образцов ИСГ.

Состав ИСГ	$I_c, \text{\AA}$	Состав ИСГ	$I_c, \text{\AA}$
$C_{9,3 \pm 0,1}AlCl_{3,3 \pm 0,1}$	$9,54 \pm 0,01$	$C_{8,1 \pm 0,2}H_2SO_4$	$7,96 \pm 0,02$
$C_{18,6 \pm 0,1}AlCl_{3,3 \pm 0,05}$	$12,83 \pm 0,02$	$C_{16,2 \pm 0,2}H_2SO_4$	$11,31 \pm 0,02$
$C_{9,8 \pm 0,1}CuCl_{2,05 \pm 0,02}$	$12,75 \pm 0,02$	$C_{24,3 \pm 0,2}H_2SO_4$	$14,66 \pm 0,02$
$C_{21,0 \pm 0,5}AlBr_{3,0 \pm 0,1}$	$13,32 \pm 0,02$	$C_{32,4 \pm 0,2}H_2SO_4$	$18,01 \pm 0,02$
$C_{9,5 \pm 0,2}AlCl_3Br_{0,6 \pm 0,05}$	$9,77 \pm 0,02$	$C_{40,5 \pm 0,2}H_2SO_4$	$21,36 \pm 0,02$
$C_{8,31 \pm 0,14}ICl_{1,07 \pm 0,03}$	$7,13 \pm 0,01$	$C_{5,4 \pm 0,2}HNO_3$	$7,84 \pm 0,02$
$C_{16,5 \pm 0,5}ICl_{1,07 \pm 0,03}$	$10,47 \pm 0,01$	$C_{10,8 \pm 0,2}HNO_3$	$11,19 \pm 0,02$
$C_{24,8 \pm 0,5}ICl_{1,06 \pm 0,05}$	$13,82 \pm 0,01$	$C_{16,2 \pm 0,2}HNO_3$	$14,54 \pm 0,02$
$C_{32,8 \pm 0,5}ICl_{1,06 \pm 0,05}$	$17,17 \pm 0,01$	$C_{21,6 \pm 0,2}HNO_3$	$17,89 \pm 0,02$
$C_{27,5 \pm 0,5}ICl_{3,0 \pm 0,1}$	$10,24 \pm 0,02$	$C_{15 \pm 0,2}(HNO_3)_{0,45}(H_3PO_4)_{0,55}$	$11,55 \pm 0,02$
$C_{28,5 \pm 0,5}AlCl_3Br_{0,6}$	$16,36 \pm 0,02$	$C_{10 \pm 0,2}CuCl_2(ICl)_{0,6 \pm 0,02}$	$16,56 \pm 0,02$
$C_{24,5 \pm 0,5}SbCl_{5,0 \pm 0,1}$	$12,71 \pm 0,02$	$C_{15 \pm 0,2}CuCl_2(ICl)_{1,2 \pm 0,02}$	$23,70 \pm 0,02$
$C_{16,2 \pm 0,1}Br_{2 \pm 0,1}$	$10,38 \pm 0,01$	$C_{12 \pm 0,2}FeCl_3(ICl)_{0,75 \pm 0,02}$	$16,53 \pm 0,02$

Терморасширенный графит получался термической деструкцией ОГ в статическом и динамическом режимах вспенивания. Графитовая фольга различной плотности получалась на разработанной нами лабораторной линии путем холодной прокатки ТРГ без связующего. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометрах Дрон-2 ($Cu-K_\alpha$ излучение, $\lambda = 1,5406 \text{\AA}$) и ARL X'TRA ($Cu-K_\alpha$ излучение, $\lambda = 1,5406 \text{\AA}$, геометрия съемки на отражение).

Съемка производилась в специальной кварцевой кювете под рентгеноаморфной пленкой, обеспечивающей изоляцию образцов от влаги воздуха.

Для гальваномагнитных исследований в стационарных магнитных полях до 10 Тл использовалась стандартная гальваномагнитная установка. Магнитные поля создавались сверхпроводящим соленоидом, помещенным в криостате с жидким гелием. Электропроводность при комнатной температуре измерялась бесконтактным индукционным способом на частоте $\sim 10^5$ Гц. При низких температурах электросопротивление измерялось четырехзондовым методом на постоянном токе. Монтаж образцов ИСГ акцепторного типа проводился в перчаточном боксе с сухой инертной атмосферой. Токовые и потенциальные контакты приклеивались к образцу серебряной пастой.

Для исследования температурной зависимости сопротивления при высоких гидростатических давлениях (до 1,5 ГПа) в интервале температур $300\text{ K} \leq T \leq 700\text{ K}$ использовался двухпоршневой мультипликатор, а при низких температурах в диапазоне $2,1\text{ K} \leq T \leq 4,2\text{ K}$ применялась камера высокого давления конструкции Е.С. Ицкевича, давление в которой определялось по смещению температуры сверхпроводящего перехода оловянного датчика.

Описаны методики: термического анализа (термогравиметрия – ТГ, синхронный термоанализатор *NETZSCH STA 449C Jupiter*); сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп *Jeol JEM-5510* с приставкой для рентгеновского микроанализа *INCA*); спектроскопии комбинационного рассеяния (КР, микроскоп *Renishaw InVia*, длина волны лазера 514 нм); элементного анализа (лазерный масс-спектрометр ЭМАЛ 2); определения удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота (*Qsurf Surface Area Analyzer 9600* и *Sorptomatic1990*); измерения механических характеристик: модуль Юнга, прочность на разрыв, восстанавливаемость, сжимаемость, упругость и др. (универсальная испытательная машина *Hounsfield H100KS*).

В третьей главе представлены результаты исследования энергетического спектра носителей заряда интеркалированных соединений графита акцепторного типа. Изучены гальваномагнитные и квантовые осцилляционные эффекты у моноинтеркалированных соединений графита акцепторного типа первой ступени: $\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3,4}$, $\text{C}_{9,5}\text{AlCl}_3\text{Br}_{0,6}$, $\text{C}_8\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_{5,5}\text{HNO}_3$; второй ступени: $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$, $\text{C}_{16,1}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{12}\text{FeCl}_3$, $\text{C}_{18,6}\text{AlCl}_3$, $\text{C}_{27}\text{ICl}_3$, $\text{C}_{16}\text{ICl}_{0,8}$, $\text{C}_{11,1}\text{HNO}_3$; третьей ступени: $\text{C}_{24,8}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{24}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_{16,5}\text{HNO}_3$; четвертой ступени: $\text{C}_{32,8}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{32}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_{22}\text{HNO}_3$. У всех исследованных интеркалированных соединений графита первой ступени коэффициент Холла (R_H) имеет положительный знак во всем исследованном интервале температур и не зависит от величины ин-

дукции магнитного поля. Осцилляции Шубникова-де Гааза имеют монохроматический характер (Рис. 2а), что также, как и $R_H(B) = \text{const} > 0$ свидетельствует о существовании одной группы носителей заряда (дырок).

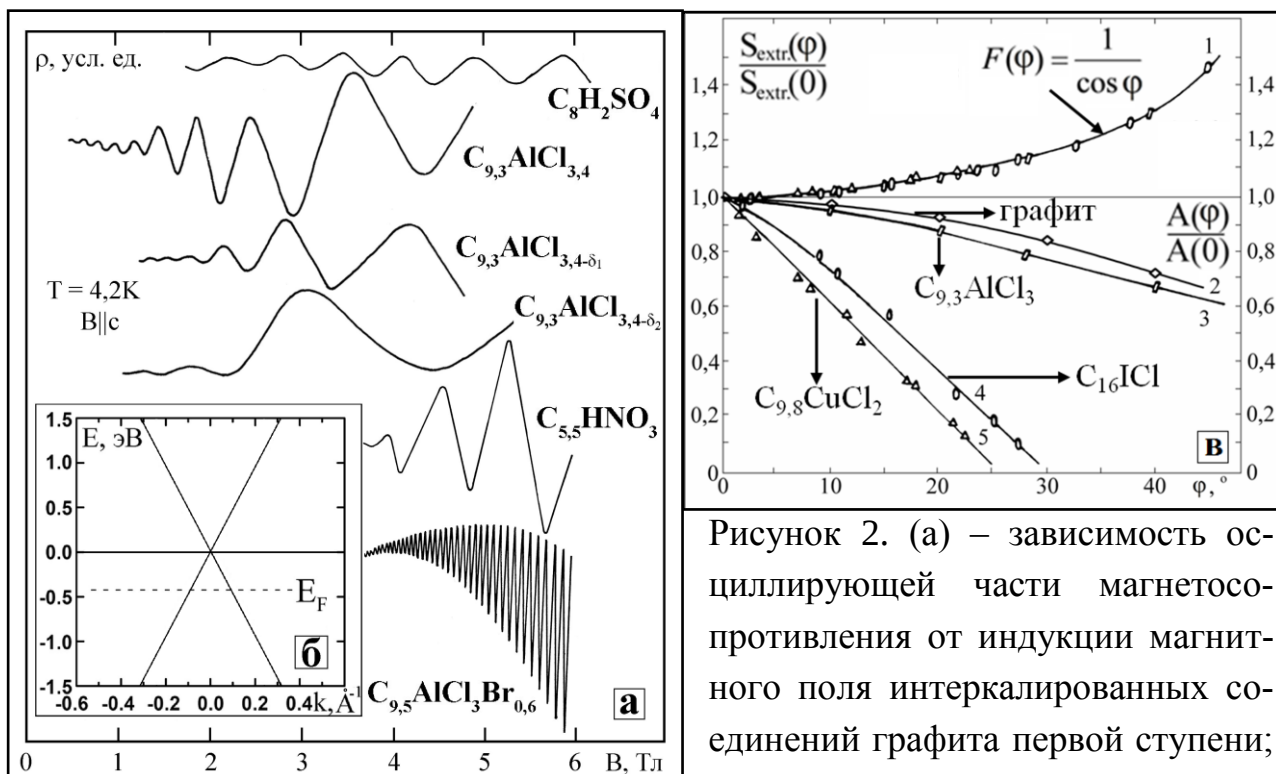


Рисунок 2. (а) – зависимость осциллирующей части магнетосопротивления от индукции магнитного поля интеркалированных соединений графита первой ступени; (б) – закон дисперсии носителей заряда интеркалированных соединений графита первой ступени; (в) – зависимость относительного изменения экстремальных сечений ПФ от угла φ – (1) и относительные изменения амплитуд осцилляционных экстремумов – (2– 5).

Для определения топологических особенностей поверхности Ферми у интеркалированных соединений графита первых и вторых ступеней исследовались угловые зависимости частот ШдГ. Частоты осцилляций (F , Тл) и соответствующие площади экстремальных сечений ПФ у всех соединений при увеличении угла φ между направлениями магнитного поля и осью «с» образца возрастают по закону $S(\varphi) = S(0)\cos^{-1}\varphi$ (Рис. 2в), что свидетельствует о цилиндрической или достаточно близкой к ней по форме поверхности Ферми.

В таблице 2 приведены значения коэффициента Холла (R_H), частоты осцилляций ШдГ (F), экстремальные сечения поверхности Ферми, рассчитанные по формуле Лифшица-Онзагера: $S_{экстр} = 2\pi|e|\hbar \cdot F(Tл)$, концентраций дырок, рассчитанные по данным эффектов Холла ($n_H = 1/(eR_H)$) и Шубникова де Гааза ($n_{ШдГ} = 4 \sum_i S_{экстр.(i)} / (2\pi\hbar)^2 [d_i + (N-1)d_0]$), эффективные массы дырок (m^*), определенные по температурным зависимостям амплитуд ШдГ. Температура Дингла рассчитывалась по полевым зависимостям амплитуд осцилляций ШдГ. Значения энергии Ферми определялись с использованием модели Блиновского-Риго

(уравнения (1) и (2)) по формулам (3)-(4) с использованием экспериментально определенных значений экстремальных сечений ПФ. Параметр γ_0 рассчитывался из уравнения (5) путем сравнения экспериментальных m^* и $m_{расч.}^*$.

$$\varepsilon_F = -\frac{3}{2} \frac{\gamma_0 b}{\hbar} \sqrt{\frac{S_{экстр.}}{\pi}} \quad (3); \quad \varepsilon_F = -\frac{1}{2} \left[-\gamma_1 + \sqrt{\gamma_1^2 + 9b_0^2 \gamma_0^2 \frac{S_{2экстр.}}{\pi \hbar^2}} \right] \quad (4);$$

$$m_{расч.}^* = \frac{1}{2\pi} \frac{dS_{2экстр.}}{d\varepsilon} = \frac{2\hbar^2 \sqrt{\gamma_1^2 + 9b_0^2 \gamma_0^2 \frac{S_{2экстр.}}{\pi \hbar^2}}}{9b_0^2 \gamma_0^2} \quad \text{для ИСГ второй ступени} \quad (5).$$

Таблица 2.

Параметры энергетического спектра носителей заряда интеркалированных соединений графита акцепторного типа первой и второй ступени при 4,2 К.

Формула ИСГ	$R_H, 10^{-6} \text{ м}^3/\text{Кл}$	F, Тл	$S_{экстр.}, 10^{-52} \text{ кг}^2 \text{ м}^2 \text{ с}^{-2}$	$n_H, 10^{26} \text{ м}^{-3}$	$n_{ШдГ}, 10^{26} \text{ м}^{-3}$	m^*/m_0	$\gamma_0, \text{ эВ}$	$E_F, \text{ эВ}$
$C_{9,3}AlCl_{3,4}$	0,5	12,6	13,3	0,13	0,13	0,06	3,2	-0,13
$C_{9,3}AlCl_{3+82}$	0,52	10,9	11,6	0,12	0,11	0,056	3,2	-0,12
$C_{9,3}AlCl_{3+83}$	0,69	7,9	8,4	0,09	0,08	0,055	3,2	-0,105
$C_{9,3}AlCl_{3+84}$	0,1	5,1	5,4	0,06	0,05	0,051	3,2	-0,085
$C_{9,5}AlCl_3Br_{0,6}$	0,017	342	363	3,6	3,4	—	3,2	-0,69
$C_8H_2SO_4$	0,27	20	21	0,23	0,23	0,070	3,2	-0,14
$C_{5,5}HNO_3$	0,6	31	33	1	0,4	—	3,2	-0,21
$C_{9,8}CuCl_{2,05}$	0,047	169,8	180	1,3	1,3	0,091	2,7	-0,25
$C_{16,3}ICl_{1,1}$	0,024	284,9	302	2,6	2,5	0,130	2,5	-0,34
$C_{12}FeCl_3$	0,025	317,9	337	2,5	2,4	0,145	2,7	-0,35
$C_{18,6}AlCl_{3,4}$	0,023	408,5 342	433 363	2,7	2,8	0,150	2,5	-0,43
$C_{27,5}ICl_3$	0,022	301	319	2,8	2,9	0,148	2,4	-0,34
$C_{16}ICl_{0,8}$	0,016	435 76	461 80	3,9	3,9	0,187	2,5	-0,47
$C_{11,1}HNO_3$	0,050	358 15	379 16	1,3	1,6	—	3,2	-0,42

Особенностью осцилляций ШдГ у ИСГ хлорида алюминия является изменение их частоты для образцов первой ступени (Рис. 2а, Табл. 2). При этом по данным РФА период идентичности не изменяется, а по данным химического анализа происходит частичная потеря избыточного хлора. Этот факт, а также то, что при замене избыточного хлора на бром частота осцилляций у $C_{9,5}AlCl_3Br_{0,6}$ возрастает более чем в 30 раз по сравнению с $C_{9,3}AlCl_{3,4}$ (Рис. 2а), позволяет сделать вывод о важной роли совнедренного галогена на степень переноса заряда в ИСГ и концентрацию делокализованных дырок в ИСГ. У самых «бедных» избыточным хлором ИСГ сечение ПФ практически равно

$S_{\text{экстр}}$ для дырочной ПФ графита. Это позволяет гипотетически предположить, что на основе ИСГ хлорида алюминия ($N=1$) можно реализовать трехмерную гетероструктуру типа сэндвич: проводник (графен) – диэлектрик (AlCl_3) – проводник (графен) и т.д. Для этого необходимо удалить избыточный хлор из слоевого пакета ИСГ, например медленным нагревом образца в вакууме.

У ИСГ вторых ступеней в зависимости от химической природы интеркалята может быть как одна группа носителей заряда ($\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$, C_{16}ICl , $\text{C}_{12}\text{FeCl}_3$, $\text{C}_{27}\text{ICl}_3$), в этом случае уровень Ферми не достигает потолка второй валентной зоны $E_F < \gamma_1 = 377$ мэВ (Рис. 3б), так и две $E_F > \gamma_1 = 377$ мэВ ($\text{C}_{11,1}\text{HNO}_3$; $\text{C}_{16}\text{ICl}_{0,8}$ – Рис. 3е). В первом случае поверхность Ферми состоит из одного цилиндра, а во втором из двух соосных цилиндров, ориентированных вдоль тригональной оси и находящихся в углах гексагональной зоны Бриллюэна.

Фурье-анализ осцилляций ШдГ ИСГ второй ступени $\text{C}_{18,6}\text{AlCl}_{3,4}$ показывает наличие двух близких частот (338 Тл и 408 Тл) с различными амплитудами (Рис.3в). Это может свидетельствовать о появлении гофрировки цилиндрической ПФ, связанной с квазидвумерностью движения дырок у этого соединения. Мини зоны в ИСГ акцепторного типа могут возникать в «графито-подобных» областях, представляющих собой границы доменов между кластерами внедренного вещества, кроме этого нельзя также исключать возможность туннелирования дырок из одного углеродного слоя в другой через слой интеркалята. У ИСГ второй ступени $\text{C}_{18,6}\text{AlCl}_3$ в больших магнитных полях впервые обнаружено спиновое расщепление. Отношение спинового расщепления к орбитальному составляет $\gamma = 0,45$, что несколько отличается от наблюдаемого у интеркалированного соединения графита $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$ ($\gamma = 0,37$).

У всех исследованных нами ИСГ первой и второй ступени концентрации дырок, рассчитанные из данных эффектов Холла и Шубникова-де Гааза, в пределах ошибки измерений хорошо совпадают (Табл. 2). Это свидетельствует о высоком качестве полученных образцов, правильности определения топологии ПФ и структурных параметров интеркалированных соединений графита, корректности проведенных гальваномагнитных измерений.

У ряда интеркалированных соединений графита (ИСГ брома, пентахлорида сурьмы, серной кислоты) наблюдалась сложная осцилляционная картина, которую нельзя описать с помощью модели энергетического спектра ИСГ акцепторного типа Блиновского-Ригго. Показано, что сложную частотную зависимость осцилляций ШдГ можно объяснить с помощью модели свернутой зоны Бриллюэна, которая довольно часто используется для интерпретации квантовых осцилляционных эффектов у ИСГ акцепторного типа в случае, ко-

гда слой интеркалята имеет решетку, соразмерную с графитовой [1, 2].

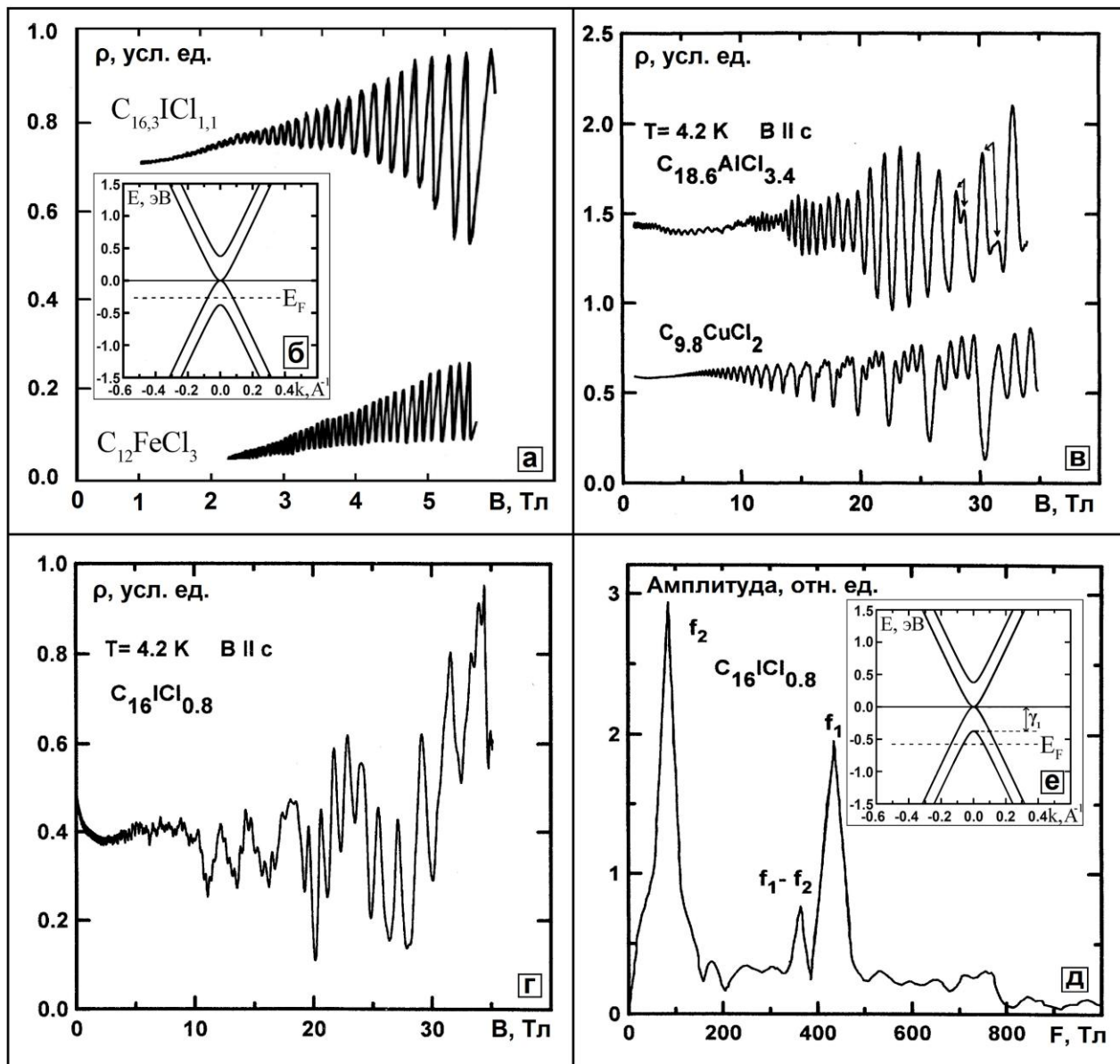


Рисунок 3. Осцилляции Шубникова-де Гааза у интеркалированных соединений графита второй ступени: (а) $C_{16,3}ICl_{1,1}$ и $C_{12}FeCl_3$; (в) $C_{18,6}AlCl_{3,4}$, $C_{9,8}CuCl_2$; (г) $C_{16}ICl_{0,8}$; (д) Фурье-спектр осцилляций Шубникова-де Гааза соединения $C_{16}ICl_{0,8}$; (б) и (е) закон дисперсии дырок ИСГ второй ступени.

Показано, что у ИСГ высоких ступеней ($N \geq 4$) наблюдаются частоты осцилляций Шубникова-де Гааза от дырочной поверхности Ферми графита, что связано с экранировкой кулоновских потенциалов заряженных комплексов интеркалята в слоевом пакете ИСГ избыточными делокализованными носителями заряда, появившимися в результате интеркалирования.

У гетероинтеркалированных соединений графита $C_{10}CuCl_2(ICl)_{0,6}$ и $C_{12}FeCl_3(ICl)_{0,75}$ осцилляции ШДГ не являются монохроматическими (Рис. 4), в отличие от ИСГ второй ступени хлорида железа (III), монохлорида йода, хло-

рида меди (II) (Рис. 3а, Рис. 3в). Фурье-анализ осцилляций показывает, что в соединении $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ наблюдается три группы частот, каждая из которых, в свою очередь, состоит из двух близких частот. В этом случае ПФ у ГИСГ представляет собой три коаксиальных гофрированных цилиндра, расположенных вдоль оси «с» в углах гексагональной зоны Бриллюэна и имеющих экстремальные сечения поверхности Ферми: $S_1=(70\div90)\cdot 10^{-52} \text{ (кг}\cdot\text{м/с)}^2$, $S_2=(300\div310)\cdot 10^{-52} \text{ (кг}\cdot\text{м/с)}^2$ и $S_3=(900\div1000)\cdot 10^{-52} \text{ (кг}\cdot\text{м/с)}^2$. Гофрировку ПФ можно объяснить с помощью модели энергетического спектра интеркалированных соединений графита акцепторного типа, учитывающую взаимодействие между графенами, разделенными слоем интеркалята, предложенную в [6].

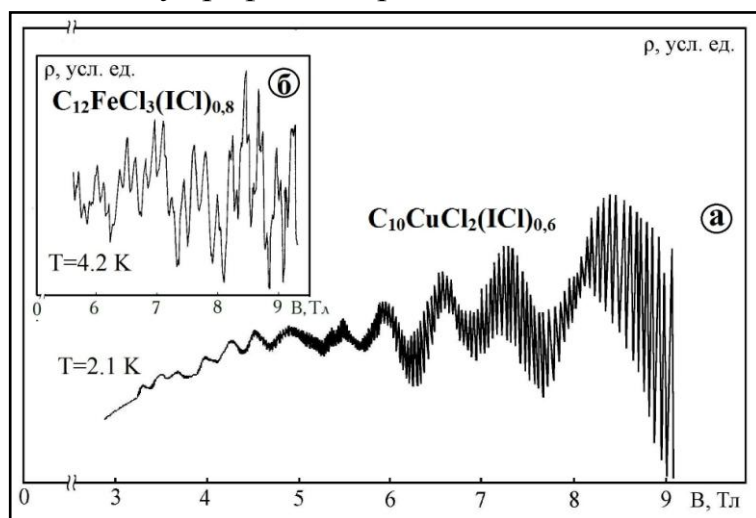


Рисунок 4. Зависимость осциллирующей части поперечного магнетосопротивления от индукции магнитного поля гетероинтеркалированных соединений графита.

Исследованы квантовые осцилляция поперечного магнетосопротивления ИСГ акцепторного типа второй ступени

$C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ при гелиевых температурах в магнитных полях $|\vec{B}|$ до 6,5 Тл при давлениях до 12 кбар. При атмосферном давлении осцилляции поперечного магнетосопротивления у соединений $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ являются монохроматическими (Рис. 3г, Рис. 5в). При давлении $P \geq 1$ кбар при гелиевой температуре (соответственно $P \geq 4$ кбар при комнатной температуре) у образца $C_{16,5}ICl_{1,1}$ было обнаружено появление новой частоты осцилляций ШдГ, соответствующей экстремальному сечению ПФ, близкому по величине к $S_{3экстр.}^1$ у соединения $C_{24,8}ICl_{1,1}$ (Рис. 5а). С ростом давления амплитуда осцилляций Шубникова-де Гааза, соответствующих сечению ПФ соединения внедрения в графит монохлорида йода третьей ступени ($S_{3экстр.}^2$), увеличивается, а амплитуда квантовых осцилляций, соответствующих ИСГ монохлорида йода второй ступени ($S_{2экстр.}$) уменьшается (Рис. 6б). Полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют сделать вывод об образовании в образцах ИСГ монохлорида йода второй ступени ($C_{16,5}ICl_{1,1}$) под действием гидростатического давления областей третьей ступени, то есть у ИСГ $C_{16,5}ICl_{1,1}$ происходит структурный ФП (вторая ступень-третья ступень).

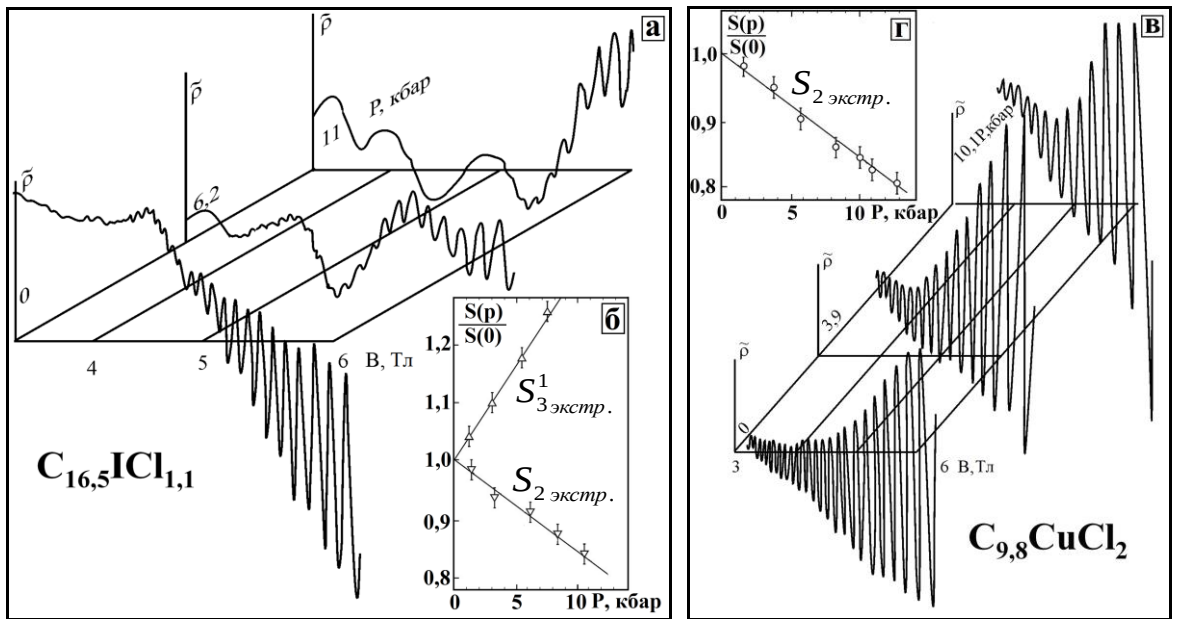


Рисунок 5. Зависимость осциллирующей части поперечного магнетосопротивления от индукции магнитного поля для соединения (а) $C_{16,5}I_{1,1}$, (в) $C_{9,8}CuCl_2$ при различных давлениях. Изменение экстремальных сечений поверхности Ферми у $C_{16,5}I_{1,1}$ (б) и $C_{9,8}CuCl_2$ (г) при различных давлениях.

Возрастание экстремального сечения поверхности Ферми $S_{3экстр.}^1$ при увеличении давления приводит к росту концентрации носителей заряда в областях третьей ступени. Увеличение концентрации дырок является одной из причин, обуславливающих уменьшение сопротивления интеркалированного соединения графита монохлорида йода под действием давления, несмотря на уменьшение экстремального сечения ПФ $S_{2экстр.}$. У интеркалированного соединения графита второй ступени $C_{9,8}CuCl_2$ при давлениях до 12 кбар ($T=4,2$ К) никакого качественного изменения осцилляционной картины обнаружено не было (Рис. 5в). При воздействии давления у соединений $C_{16,5}I_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ наблюдается уменьшение площадей экстремальных сечений поверхности Ферми $S_{2экстр.}$ (Рис. 5б, Рис. 5г) с одинаковыми для обоих ИСГ «скоростями»: $\partial \ln S_{2экстр.} / \partial P = -0,017$ кбар $^{-1}$. Расчитаны изменения энергии Ферми под действием давления $\partial \epsilon_F / \partial P = 0,0065$ эВ·кбар $^{-1}$ и $\partial \epsilon_F / \partial P = 0,0053$ эВ·кбар $^{-1}$ для ИСГ вторых ступеней $C_{16,5}I_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ соответственно.

В интервале давлений $0,1 \text{ МПа} \leq P \leq 450 \text{ МПа}$ методом электропроводности в направлении оси «с» исследована барическая зависимость температуры фазового перехода ($T_{ФП}$) типа двумерного плавления монохлорида йода в интеркалированном соединении графита состава $C_{16,5}I_{1,1}$ ($N=2$). С ростом давления температура фазового перехода $T_{ФП}$ сдвигается в область более высоких температур. Было найдено, что на начальном участке давлений (Рис. 6а) производная $dT_{ФП}/dP = (8 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ К/Па.

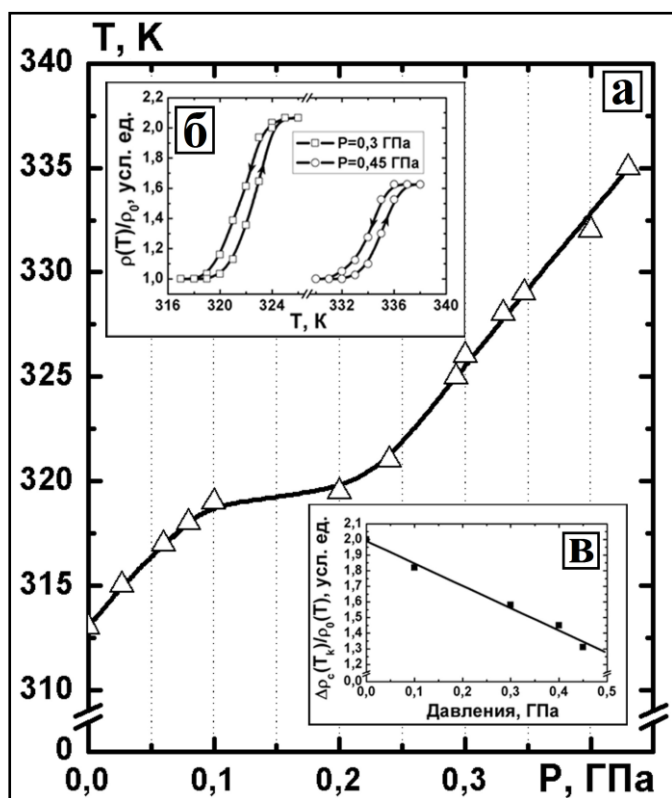


Рисунок 6. Зависимость температуры фазового перехода типа двумерного плавления от давления для ИСГ второй ступени $C_{16}I$ (а); относительного изменения сопротивления в направлении оси «с» от температуры (б); относительного электросопротивления в направлении оси «с» от давления (в).

Зная экспериментально определенные ΔV - изменения объема при фазовом переходе, ΔH - изменение энтальпии при фазовом переходе ($\Delta V = 0,77 \text{ см}^3/\text{моль}$ (рассчитано из данных РФА: скачок толщины заполненного интеркалятом

слоя $\Delta d_i = 0,06 \text{ \AA}$ (Рис. 11в) при температуре ФП); по данным ДСК $\Delta H_{\text{фп}} = 2,39 \text{ кДж/моль}$), из уравнения Клаузиуса-Клайперона можно рассчитать: $dT_{\text{ФП}}/dP = \Delta V \cdot T_{\text{ФП}} / \Delta H$. Экспериментально найденное значение $dT_{\text{ФП}}/dP$ достаточно хорошо согласуется с соответствующим значением, рассчитанным из уравнения Клаузиуса-Клайперона $dT_{\text{ФП}}/dP = (9,5 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}$. Наблюдаемая аномальная зависимость температуры фазового перехода в области давлений 0,1 ГПа–0,2 ГПа (Рис. 6а), по нашему мнению, связана со структурным фазовым переходом вторая ступень–третья ступень. С ростом давления электропроводность ИСГ в направлении оси «с» увеличивается (Рис. 6б), также как и в исходном графите, а величина скачка $\Delta \rho_c$ уменьшается вследствие увеличения перекрытия π -орбиталей графита в направлении оси «с» (Рис. 6в).

В четвертой главе изложены результаты исследования электрофизических свойств ИСГ и ГИСГ акцепторного типа в широком интервале температур, в том числе и при фазовых переходах типа двумерного плавления.

У всех исследованных моно- и гетеро-ИСГ температурная зависимость сопротивления в базисной плоскости носила четко выраженный металлический характер (Рис. 7а). Отношение удельного сопротивления при комнатной температуре к сопротивлению при температуре жидкого гелия было меньше, чем у квазимонокристаллов графита УПВ-1Т ($\rho_{300\text{К}}/\rho_{4,2\text{К}} \sim 15-30$), и составляло $\rho_{300\text{К}}/\rho_{4,2\text{К}} \sim 5-10$. В области низких температур наблюдалось отклонение от классического закона Блоха-Грюнайзена: $\rho(T) = \rho_{\text{ост.}} + \beta T + cT^5$.

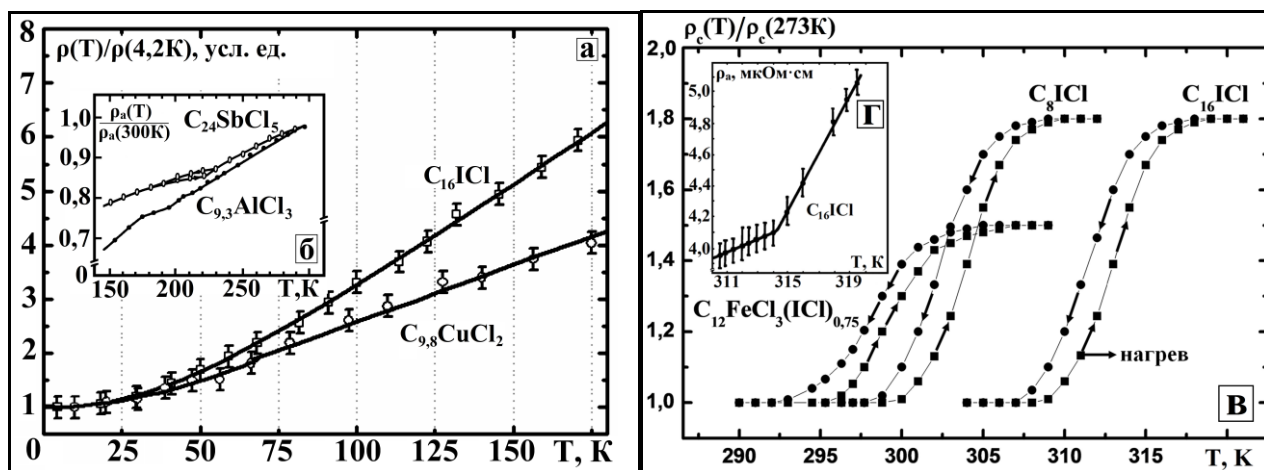


Рисунок 7. Зависимость относительного изменения удельного электро-сопротивления от температуры интеркалированных соединений графита в базисной плоскости (а), (б), (г) и в направлении тригональной оси «с» (в).

В области $2\text{ K} \leq T \leq T_{\text{фп}}$ температурная зависимость сопротивления в направлении базисной плоскости описывается полиномом: $\rho_a(T) = \rho_{\text{ост.}} + \beta T + cT^n$, где $2 \leq n \leq 3$. Для наиболее совершенных ИСГ в области низких температур ($T \leq 50\text{ K}$) наблюдалась квадратичная зависимость $\rho_a(T) = \rho_{\text{ост.}} + \beta T + cT^2$. Остаточное сопротивление ($\rho_{\text{ост.}}$) сильно зависит от совершенства исходной графитовой матрицы и от условий и метода синтеза ИСГ. Скачок сопротивления ρ_c в направлении тригональной оси при ФП (Рис. 7в) связан с несколькими причинами: а) уменьшение величины перекрытия волновых функций π -электронов в направлении оси «с» в связи с увеличением толщины заполненного слоя при $T_{\text{фп}}$ (Рис. 11в), б) размягчением фононного спектра интеркалята («двумерное плавление»), в) изменение деформационного потенциала и площади графитоподобных областей на границах доменов интеркалята. Более низкие значения температуры ФП у гетеро-ИСГ по сравнению с $T_{\text{фп}}$ у первой ступени $\text{C}_{8,3}\text{ICl}_{1,1}$ (Рис. 7в) свидетельствуют об ослаблении энергии взаимодействия молекул ICl в слоевом пакете ГИСГ между собой вследствие электростатического взаимодействия с заряженными комплексами интеркалята в соседних слоях, в которых ФП отсутствует. При термоциклировании в области фазового перехода типа двумерного плавления у образцов ИСГ с AlCl_3 , ICl , SbCl_5 величина гистерезиса (ΔT) фазового перехода уменьшается, а $T_{\text{фп}}$ сдвигается в область более высоких температур, что связано с коалесценцией малых кластеров интеркалята в более крупные ассоциаты. Установлено, что температура фазового перехода в слое интеркалята у различных интеркалированных соединений графита может быть как меньше, так и больше температуры плавления трёхмерных массивных образцов внедренного вещества.

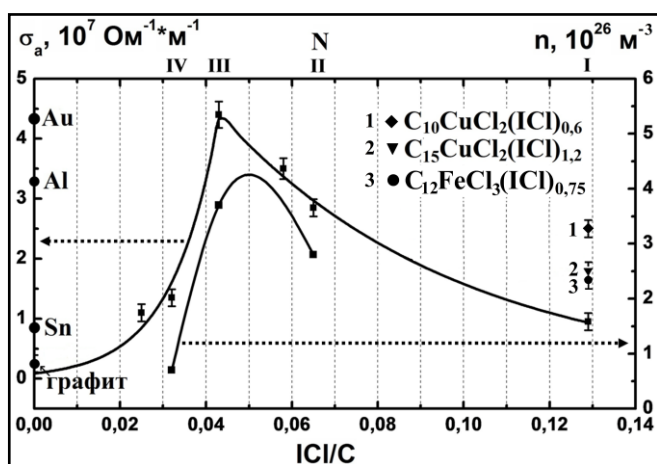


Рисунок 8. Зависимости электропроводности в направлении базисной плоскости, концентрации дырок от химического состава и номера ступени интеркалированных соединений графита в системах графит-моноклорид йода, графит-хлорид меди-моноклорид йода и графит-хлорид железа-моноклорид йода.

Показано, что в системе графит-ICl наблюдается хорошая корреляция между электропроводностью и концентрацией носителей заряда (Рис. 8). Полученная куполообразная зависимость электропроводности в базисной плоскости (σ_a) от номера ступени N , концентрации носителей заряда (Рис. 8) подобна зависимости критической температуры (T_c) у высокотемпературных сверхпроводников от количества плоскостей CuO_2 и формальной степени окисления меди (концентрация дырок) [7]. Этот факт свидетельствует о том, что распределение заряда в слоистых соединениях разной природы носит общий характер. У ИСГ акцепторного типа зависимость σ_a от N определяется химической природой интеркалята и в случае слабых акцепторов электронов максимальной электропроводностью обладают соединения второй или третьей ступеней (Табл. 3). Удельная электропроводность ИСГ одного и того же стехиометрического состава зависит от σ_a исходного графита (Рис. 8б), химической природы интеркалята, номера ступени, условий синтеза ИСГ (Рис. 8а).

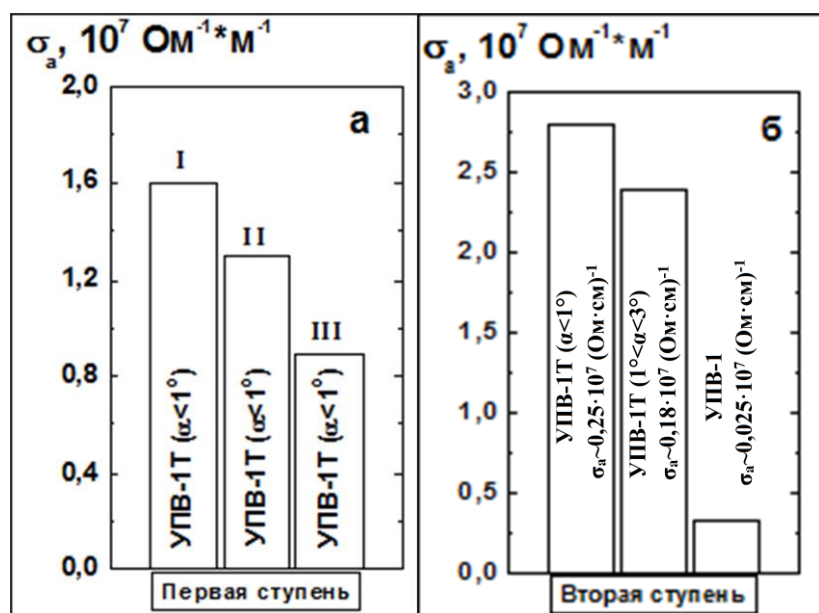


Рисунок 9. Зависимость удельной электропроводности (σ_a) ИСГ моноклорида йода первой ступени от метода синтеза (а): I – комбинированный метод синтеза (газофазный + жидкофазный), II – газофазный метод синтеза, III – жидкофазный метод синтеза и (б): марки исходного графита.

Используя экспериментально определенные значения электропроводности, параметры энергетического спектра (Табл. 2) и структуры (Табл. 1) в мо-

дели Друде-Лоренца, по формулам (6-8) оценены длины свободного пробега, подвижности и времена релаксации носителей заряда и рассчитана эффективная электропроводность (9) у ИСГ акцепторного типа (Табл. 3).

$$\Lambda = \frac{\sigma_a (2\pi\hbar)^2 [d_i + (N-1)d_0]}{4e^2 \sum_i (\pi S_{экстр.(i)})^{1/2}} \quad (6); \quad \tau = \Lambda m^* \left(\frac{\pi}{S_{экстр.}} \right)^{1/2} \quad (7); \quad \mu = \frac{\sigma_a}{|e| \cdot n_h} \quad (8); \quad \sigma_{эф} = \frac{\sigma_a \cdot I_c}{d_0} \quad (9).$$

Таблица 3.

Значения удельной электропроводности (σ_a), эффективной электропроводности ($\sigma_{эф}$), концентрации (n_h), длины свободного пробега (Λ), подвижности (μ) и времена релаксации (τ) носителей заряда для ИСГ.

Формула ИСГ	N	$\sigma_a \cdot 10^{-7},$ Ом ⁻¹ м ⁻¹	$\sigma_{эф} 10^{-7},$ Ом ⁻¹ м ⁻¹	$n_h \cdot 10^{-26},$ м ⁻³	$\Lambda \cdot 10^{-3},$ Å	$\mu,$ м ² /В·с	$\tau \cdot 10^{12},$ с
C _{16,5} ICl _{1,07}	2	2,8±0,6	4,4	2,7	3,7	0,65	0,41
C _{24,8} ICl _{1,06}	3	4,4±0,6	6,05	3,7	5,9	0,74	—
C _{32,8} ICl _{1,06}	4	1,3±0,3	1,7	0,7	3,8	1,16	0,63
C _{27,5} ICl _{3,0}	2	2,5±0,3	3,8	2,8	3,5	0,56	0,47
C _{9,8} CuCl _{2,05}	2	1,2±0,1	2,23	1,3	2,7	0,58	0,30
C _{9,3} AlCl _{3,4}	1	2,2±0,2	6,2	0,11	10,4	10,5	3,34
C _{9,3} AlCl _{3,2}	1	1,1±0,2	3,1	0,05	8,5	12,5	3,63
C _{9,8} AlCl ₃ Br _{0,6}	1	2,7±0,2	7,9	3,6	3,1	0,47	—
C ₂₈ AlCl ₃ Br _{0,7}	3	3,5±0,3	5,7	3,0	—	0,70	—
C ₂₁ AlBr _{3,4}	2	2,0±0,2	4,0	2,0	—	0,63	—
C ₁₂ FeCl ₃	2	1,7±0,2	3,2	2,4	2,3	0,44	0,36
C ₁₆ Br ₂		1,5±0,2	2,3	5,8	—	—	—
C ₈ H ₂ SO ₄	1	0,5±0,05	1,2	0,23	1,9	1,49	0,59
C _{5,5} HNO ₃	1	1,8±0,2	4,2	0,4	—	2,8	—
C _{11,1} HNO ₃	2	2,4±0,2	4,0	1,6	—	0,93	—

Комплексное исследование гальваномагнитных, осцилляционных эффектов, температурной зависимости электросопротивления у моно- и гетеро-ИСГ акцепторного типа позволяет сделать вывод о том, что высокая электропроводность этих соединений в базисной плоскости при комнатной температуре связана с существенным увеличением концентрации свободных носителей заряда по сравнению с исходным графитом, высокой подвижностью дырок и достаточно слабым электрон-фононным взаимодействием (Табл. 3).

Исследование кинетики реакции интеркалирования в системе графит-H₂SO₄-K₂Cr₂O₇ методами РФА и электропроводности *in situ* (Рис. 10в) показа-

ло, что образование бисульфата графита (БГ) идет от высших ступеней к низшим по схеме $N \rightarrow (N-1) \rightarrow \dots \rightarrow 1$ (Рис. 10а). Показано, что наблюдается хорошая корреляция между величинами удельного сопротивления, измеренного бесконтактным индукционным методом и четырехзондовым методом (Рис. 10б). Рост относительного сопротивления после образования соединения первой ступени ($N=1$) связан с появлением дополнительных дефектов, вследствие образования ковалентных связей C–O, C=O, C–ОН и др., что в конечном итоге приводит к полной аморфизации графитовой матрицы (Рис. 10а).

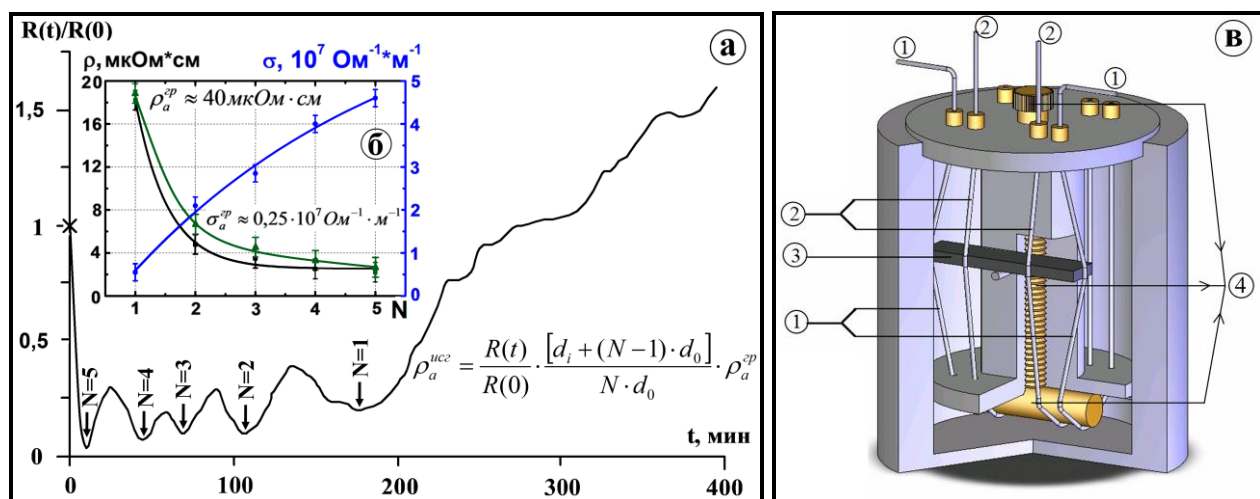


Рисунок 10. (а) Зависимость изменения относительного сопротивления образца графита от времени в процессе внедрения серной кислоты; (б) зависимость удельного электросопротивления ИСГ с серной кислотой от номера ступени, измеренного четырехзондовым методом (ρ_a —) и бесконтактным индукционным методом (ρ_a —; σ_a —); (в) ячейка для измерения электрического сопротивления графита в процессе интеркалирования (1 – токовые контакты, 2 – потенциальные контакты, 3 – образец графита, 4 – натяжное устройство платиновых токовых и потенциальных контактов).

У ИСГ с сильными акцепторами электронов происходит гофрировка графенового слоя и возникает новый потенциальный рельеф, в котором находятся структурные единицы интеркалята, что приводит к сильному размытию $T_{\text{фп}}$, а используя терминологию супрамолекулярной химии, образуются криптато-интеркалято-клатратные соединения. В этом случае структурные единицы слоя (молекулы, заряженные комплексы) находятся в межслоевом пространстве хозяина (графита) в «клетках», образованных в результате перекисления графитовой матрицы (C=O, C–ОН и др.). Естественно, в этом случае $T_{\text{фп}}$ будут выше у ИСГ низких ступеней, в то время как у обычных слоистых клатратных соединений $T_{\text{фп}}$ растет с увеличением номера ступени.

Показано, что в температурном интервале $4,2 \text{ K} \leq T \leq T_{\text{фп}}$ значения коэф-

коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) графита $\alpha_{\perp}^{граф}$ в направлении оси «с» превосходит $\alpha_{\perp}^{C_{16}ICl}$, что говорит о увеличении сил взаимодействия между углеродными слоями в ИСГ по сравнению с графитом. В области ФП наблюдается существенное увеличение степени ангармоничности колебаний ($\alpha_{\perp}^{C_{16}ICl} > \alpha_{\perp}^{граф}$) атомов в базисной плоскости и в направлении тригональной оси и, по данным РФА, происходит увеличение периода идентичности на $\Delta l_c = 0,06 \text{ \AA}$ (Рис. 11в). В направлении сильной связи КЛТР ($\alpha_{\parallel}$) у $C_{16}ICl$ имеет отрицательное значение (Рис. 11а) и во всем исследованном диапазоне температур ($50 \text{ K} \leq T \leq 310 \text{ K}$) практически совпадает с $\alpha_{\parallel}$ исходного графита. Отрицательное значение $\alpha_{\parallel}$ у графита и ИСГ, с нашей точки зрения, обусловлено определяющей ролью акустических фононов с вектором смещения, направленным перпендикулярно плоскости слоев («мембранный эффект» (Рис. 11б), предсказанный И.М. Лифшицем для слоистых кристаллов [8]).

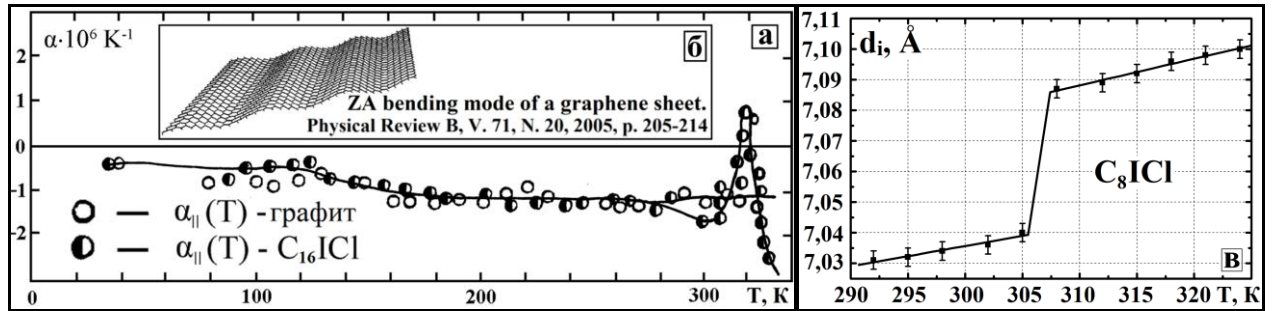


Рисунок 11. Зависимость КЛТР ($\alpha_{\parallel}$) от температуры для графита и ИСГ $C_{16}ICl$ (а); изменение периода идентичности структуры ИСГ при ФП (в).

Особый интерес представляет поведение температурной зависимости сопротивления в направлении тригональной оси «с» у ИСГ акцепторного типа, которое у всех исследованных ИСГ имеет четко выраженный металлический характер, как до, так и после фазового перехода типа двумерного плавления в слое интеркалята (Рис. 7в). Абсолютные значения удельного сопротивления у ИСГ в базисной плоскости $2,3 \mu\text{Ом}\cdot\text{см} \leq \rho_a \leq 20 \mu\text{Ом}\cdot\text{см}$, а $\rho_c \sim 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (Табл. 3). При таких значениях ρ_c длина свободного пробега носителей заряда существенно меньше волны де Бройля дырок, то есть нарушается правило Иоффе-Регеля, что отмечается практически во всех экспериментальных работах, посвященных исследованию анизотропии электропроводности различных ИСГ акцепторного типа [1, 2]. Кроме того, не соблюдается эмпирическое правило Мойя: не существует металлов с положительным температурным коэффициентом сопротивления, если их удельное электросопротивление больше чем $200 \mu\text{Ом}\cdot\text{см}$ [9]. Существующие теоретические модели, описывающие температурную зависимость электропроводности вдоль оси «с», по сути дела,

представляют феноменологическую модель шунтирующего сопротивления, впервые предложенную в работе [10], но существование двух независимых групп носителей заряда с разными параметрами энергетического спектра и механизмами электрон-фононного рассеяния ничем не обосновано. Учитывая, что для наиболее совершенных синтетических металлов на основе ИСГ галогенидов элементов низких ступеней температурная зависимость удельного сопротивления (ρ_a и ρ_c) описывается полиномом вида: $\rho(T) = \rho_{\text{ост}} + \alpha T + \beta T^2$ (с различными по величине коэффициентами α и β для $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$), очевидно, что носители заряда имеют одинаковую природу электрон-фононного рассеяния. Остаточное сопротивление ($\rho_{\text{ост}}$) сильно зависит от совершенства структуры исходной графитовой матрицы и от условий и метода синтеза ИСГ. С нашей точки зрения, все наблюдаемые экспериментальные результаты можно объяснить моделью, предполагающей транспорт носителей заряда в направлении тригональной оси «с» по винтовым дислокациям, существование которых многократно экспериментально наблюдалось самыми различными методами в искусственных, природных графитах, в ИСГ и в других слоистых матрицах [11]. В этой модели легко объяснить металлический ход температурной зависимости $\rho_c(T)$, получить уравнение описывающее анизотропию сопротивления интеркалированных соединений графита акцепторного типа:

$$\rho_c(T) = \rho_a(T) \cdot 2\pi / \left(b^2 \cdot \ln \left[\left(R + \sqrt{R^2 + \left(\frac{b}{2\pi} \right)^2} \right) / \left(r + \sqrt{r^2 + \left(\frac{b}{2\pi} \right)^2} \right) \right] \cdot n \right) \approx \frac{\rho_a(T) \cdot 2\pi}{b^2 \cdot n \cdot \ln(R/r)} \quad (10),$$

где b - вектор Бюргерса винтовой дислокации, равный по модулю периоду идентичности кристаллической структуры интеркалированных соединений графита в направлении тригональной оси $I_c = d_i + (N-1) \cdot d_0$ (N - номер ступени; d_i - толщина слоя интеркалята; $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$); r - радиус ядра винтовой дислокации, а R - ее внешний радиус; n - плотность винтовых дислокаций на единицу площади. При $(R/r) = 10^2$; $10^8 \text{ см}^{-2} < n < 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [12], $b = I_c \sim 10 \text{ \AA}$ (Табл. 1) из уравнения (10) получаем $10^4 < (\rho_c/\rho_a) < 10^6$, что экспериментально наблюдается у исследованных ИСГ акцепторного типа низких ступеней [1, 2]. С нашей точки зрения, предложенная модель может быть использована для объяснения экспериментально наблюдаемых температурных зависимостей электропроводности в направлении оси «с» и в других слоистых матрицах: диалкогениды переходных металлов, селениде железа (II) (FeSe) и др. Кроме того, наличие винтовых дислокаций позволяет адекватно объяснить структурные фазовые переходы (первая ступень $\rightarrow$ вторая ступень), наблюдаемые у ряда ИСГ донорного и акцепторного типов при высоких давлениях, которые нельзя объ-

яснить, используя ступенную модель ИСГ Дюма-Эррольда [13].

Пятая глава посвящена изучению электрофизических, механических и физико-химических свойств ТРГ; графитовых фольг, полученных холодной прокаткой без связующего продуктов термолиза гидролизированных ИСГ акцепторного типа с азотной или серной кислотами разных ступеней (окисленный графит - ОГ) и композиционных углерод-углеродных материалов.

Показано, что степень диспергирования графитовой матрицы (степень расширения, насыпная плотность, удельная поверхность) при термодеструкции гидролизированных ИСГ, полученных в системах: графит- H_2SO_4 -[O_x], где ([O_x] – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KMnO_4 ; SO_3 ; анодное окисление), графит- HNO_3 , в первую очередь определяется номером ступени ИСГ, температурой термоудара (Рис. 12а) и скоростью нагрева частиц окисленного графита (Рис. 12б).

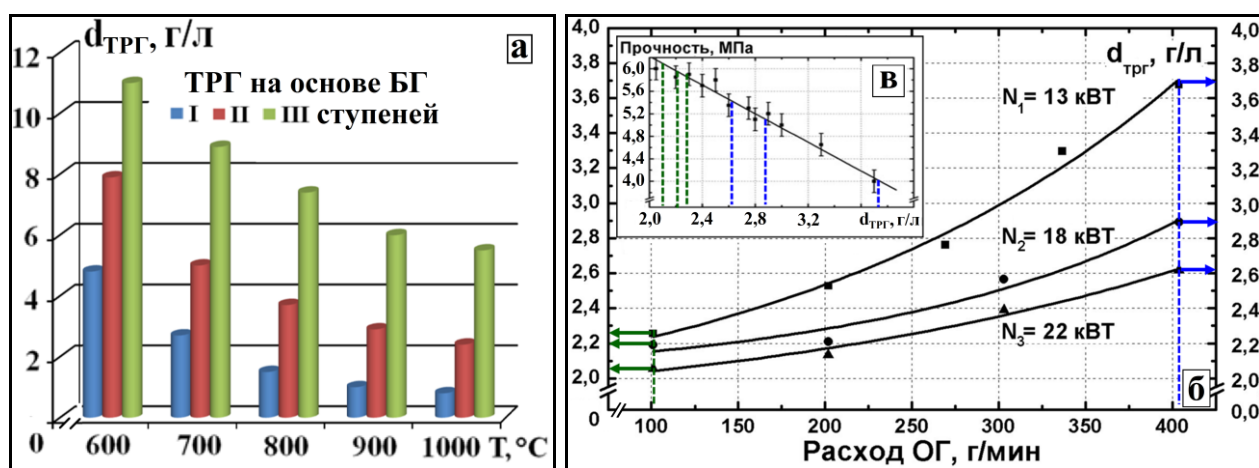


Рисунок 12. (а) Зависимость насыпной плотности терморасширенного графита на основе интеркалированных соединений графита различных ступеней от температуры термолиза; (б) зависимость насыпной плотности терморасширенного графита от скорости нагрева частиц окисленного графита; (в) зависимость прочности на разрыв ГФ от насыпной плотности ТРГ.

Среднюю толщину пачек графенов, образующихся при термолизе ОГ можно оценить по величине удельной поверхности терморасширенного графита ($\langle h_{\text{ср}} \rangle = S_{\text{теор}} \cdot d_0 / S_{\text{эксп}}$, где $S_{\text{теор}} \sim 2642 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_0 = 3,35 \text{ Å}$, $S_{\text{эксп}}$ – удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, например, для далеко не рекордных значений $S_{\text{эксп}} = 35 \text{ м}^2/\text{г}$, средняя толщина пачки графенов составляет $\sim 25 \text{ нм}$).

Установлено, что высокое аспектное отношение частиц терморасширенного графита (отношение латеральных размеров к толщине) позволяет получать материалы с низким порогом перколяции по электропроводности и теплопроводности (Рис. 13а, Рис. 13г) Зависимость электропроводности от объемного содержания ТРГ в области перколяционного перехода описывается общепринятым степенным соотношением: $\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t$. Рассчитанные крити-

ческие индексы «t» в случае макроготерогенных систем стеарин-ТРГ и каменноугольный пек-ТРГ равны: $t \sim 1,9 \pm 0,2$ (Рис. 13д), что соответствует континуальной задаче теории перколяции в случае образования трехмерного проводящего кластера в диэлектрической матрице. Порог перколяции (ϕ_c) измерялся в трех взаимно перпендикулярных направлениях и оказался одинаковым, но при этом наблюдалась небольшая анизотропия удельного электрического сопротивления у композита, связанная с текстурированием частиц терморасширенного графита в диэлектрической матрице под давлением (Рис. 13б).

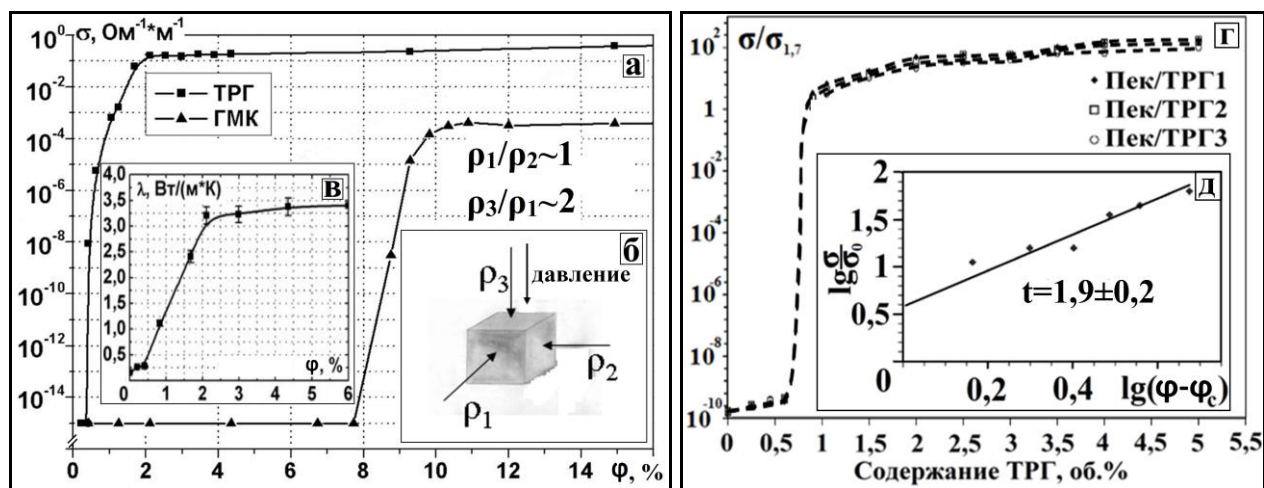


Рисунок 13. Зависимости электропроводности (σ) от объёмной концентрации ТРГ, природного графита (ϕ) в стеарине (а), в каменноугольном пеке (г), и теплопроводности λ (в); схема измерения сопротивления композита (б).

Проведенные рентгенографические исследования графитовой фольги (кривые качания Рис. 14б) показали, что угол разориентации (Θ) графитовых кристаллитов в ГФ уменьшается на 20 % при переходе от плотности $0,6 \text{ г/см}^3$ до $1,1 \text{ г/см}^3$, а далее при увеличении плотности до $1,8 \text{ г/см}^3$ остается практически постоянным ($\Theta = 14^\circ$). Текстурирование и одновременное уменьшение пористости графитовой фольги приводит к сильной анизотропии электросопротивления (ρ_c/ρ_a), которая линейно растет с увеличением плотности материала от $\rho_c/\rho_a = 43$ при $\rho = 0,7 \text{ г/см}^3$ до $\rho_c/\rho_a = 365$ при $\rho = 1,8 \text{ г/см}^3$. При этом удельное сопротивление вдоль оси прокатки (ρ_a) уменьшается с повышением плотности графитовой фольги, а в перпендикулярном направлении (ρ_c) – увеличивается.

Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho_a(T)$ исходной ГФ имеет полупроводниковый характер (Рис. 14а: кривые 1;2;3) и идеально описывается в рамках теории электропроводности квазидвумерных графитов (КДГ) с линейным законом дисперсии носителей заряда и учитывающей влияние рассеяния электронов слоевыми дефектами на размытие плотности состояния вблизи конической точки энергетического спектра (Рис. 2б) [14].

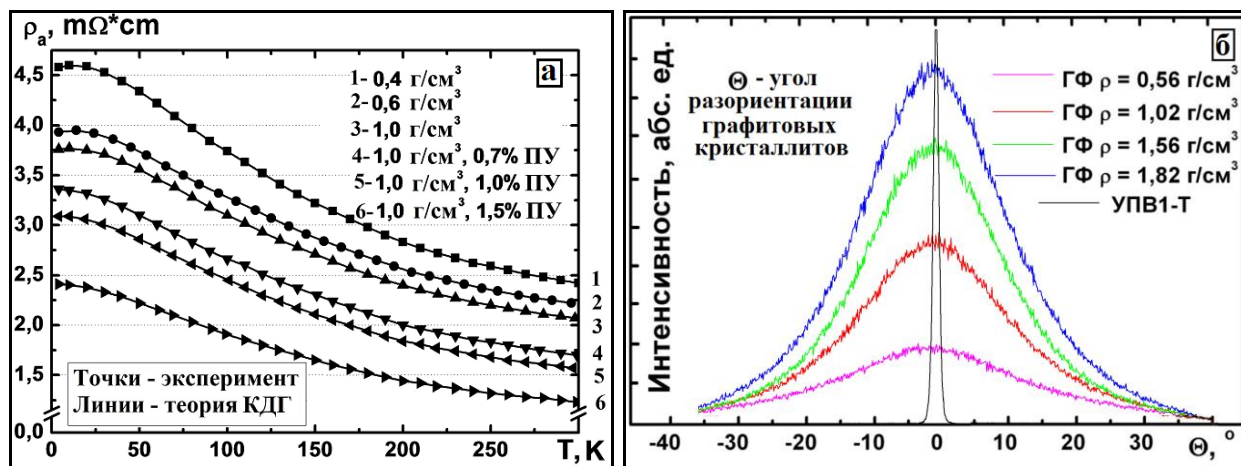


Рисунок 14. (а) Температурные зависимости электрического сопротивления ГФ и ГФ+ПУ; (б) кривые качания ГФ различной плотности и УПВ1-Т.

Исследованы электрофизические и магнетотранспортные свойства ряда графитовых фольг ($\rho=0,7$ г/см³, $\rho=0,85$ г/см³), подвергнутых термической обработке при температуре 2400 К, 2700 К, 3100 К, при низких температурах ($T>0,3$ К) в магнитных полях до 8 Тл. Все графитовые фольги показали атрибуты эффекта слабой локализации носителей заряда: логарифмическую зависимость сопротивления от температуры ($T<2,5$ К) и отрицательное магнетосопротивление в слабых магнитных полях $B<0,5$ Тл (Рис. 14а, Рис. 14б).

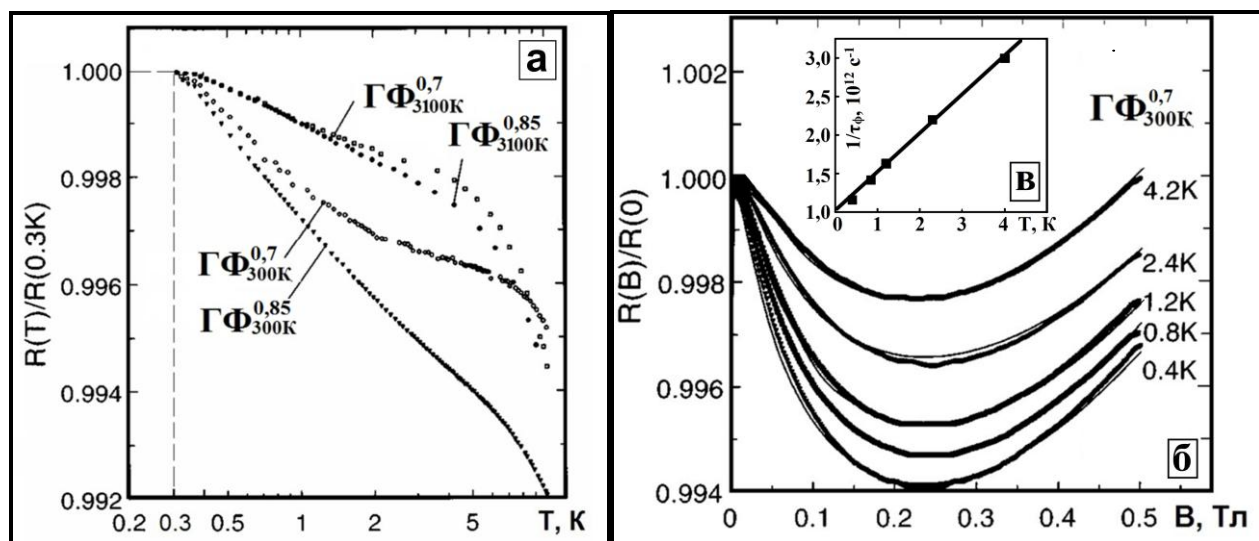


Рисунок 15. Зависимости: (а) относительного электросопротивления графитовой фольги от температуры; (б) относительного магнетосопротивления ГФ при разных температурах (тонкие линии - подгонка по модели Витманна и Шмида [15]); (в) температурная зависимость частоты сбоя фазы волновой функции носителей заряда, рассчитанная в рамках модели [155]).

С нашей точки зрения, слабая локализация обусловлена беспорядком упаковки графеновых слоев (турбостратность) в ГФ, также как и в частично графитируемых пироуглеродах [16]. Влияние структурных различий фольг на от-

рицательное магнетосопротивление было исследовано при изменении плотности и температуры, при которой данные образцы были термообработаны. Отрицательное магнетосопротивление незначительно изменялось при изменении плотности, что позволило заключить, что процессы межзеренного рассеяния играют несущественную роль. Отрицательное магнетосопротивление может быть объяснено теорией квантовых поправок к проводимости в двумерном случае. Данные проанализированы в рамках модели Витманна и Шмида для слабой локализации за диффузным пределом [15]. Анализ магнетосопротивления позволил определить время релаксации фазы волновой функции (Рис. 14в). Рентгеновский анализ образцов графитовой фольги показал, что число турбостратных слоев мало и, поэтому, квантовые поправки к проводимости незначительны. Установлено, что при термообработке графитовых фольг при $T=3100$ К отрицательное магнетосопротивление становится существенно меньше, что связано с большей степенью графитации отожженных графитовых фольг, т.е. уменьшением доли турбостратного углерода в ГФ.

Установлено, что прочность графитовой фольги $\sigma_{np}(d)$ возрастает с увеличением латеральных размеров частиц исходного природного графита и линейно уменьшается с увеличением концентрации минеральных примесей (зольность), при этом угловой коэффициент в уравнениях $\sigma_{np}(x)$ не зависит от номера ступени ИСГ ($C_8H_2SO_4$ первая ступень или $C_{10}HNO_3$ вторая ступень), на основе которых получен ОГ, затем ТРГ и графитовая фольга (Рис. 16а).

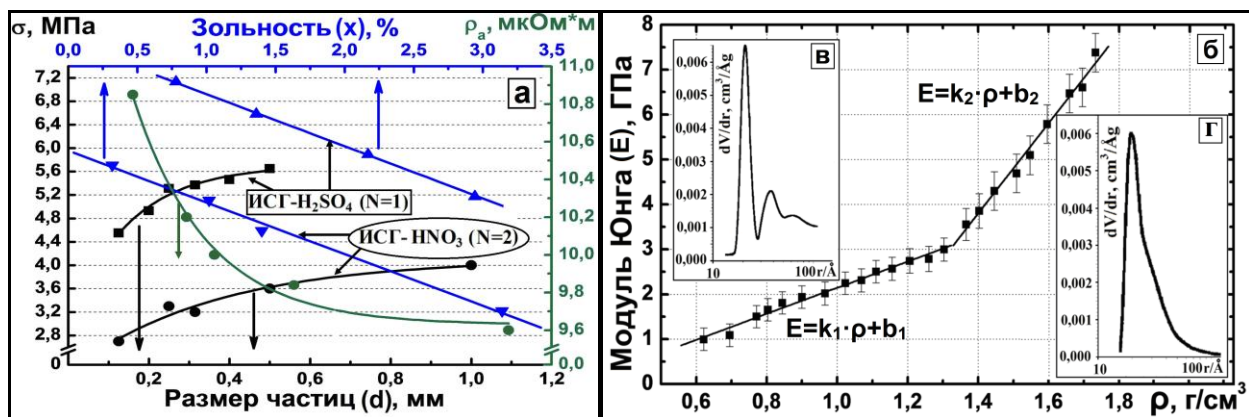


Рисунок 16. (а) Зависимости прочности на разрыв (σ) и удельного сопротивления (ρ_a) ГФ от содержания примесей (зольность), латерального размера частиц исходного графита (d) и природы прекурсора ($C_8H_2SO_4$ -N=1 или $C_{10}HNO_3$ -N=2) для получения окисленного графита, ТРГ и ГФ; (б) зависимость модуля Юнга и размера пор (в, г) от плотности графитовой фольги.

На полученных изображениях СЭМ графитовой фольги хорошо заметны включения размером ~ 2 мкм (Рис. 19е). В ГФ эти частицы примесей являются концентраторами механических напряжений и, поэтому, чем больше

таких трехмерных дефектов в ГФ, тем меньше между ними расстояние d ($d = r_0 \sqrt{(2\pi \cdot \rho_{np}) / (3p \cdot \rho_{ГФ})}$, где r_0 – радиус примеси; ρ_{np} – плотность примеси, $\rho_{ГФ}$ – плотность ГФ; p – массовая доля примеси) и тем ниже предельное напряжение разрушения (Рис. 16а). Показано, что восстанавливаемость, сжимаемость, упругость, удельное сопротивление и коэффициент теплопроводности ГФ в пределах ошибки измерений не зависят от содержания примесей.

Впервые исследованы механические свойства графитовой фольги (предел прочности, модуль Юнга при растяжении, работа разрушения, сжимаемость, упругость и др.) в диапазоне плотностей $0,2 \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1,8 \text{ г/см}^3$. В области низких значений $0,6 \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1,2 \text{ г/см}^3$ экспериментальные результаты качественно и количественно совпадают с имеющимися в литературе. Показано, что линейные зависимости предела прочности при растяжении и модуля Юнга от плотности графитовой фольги при $\rho > 1,3 \text{ г/см}^3$ меняют угловые коэффициенты (Рис. 16б). Для объяснения полученных результатов мы предлагаем феноменологическую модель, основные положения которой следующие: структурной единицей графитовой фольги являются частицы терморасширенного графита, латеральные размеры которых такие же, как у исходной частицы природного графита, а толщина ($\langle h_{ср} \rangle$) может меняться в широких пределах (20-50 нм); взаимодействие частиц терморасширенного графита между собой обусловлено дисперсионными силами Ван-дер-Ваальса, которые становятся заметными при сближении поверхностей ТРГ на межатомные расстояния и пропорциональны площади контакта [17]. Зависимость прочности графитовой фольги при растяжении (F_p) от плотности можно представить в виде: $F_p = \sum_{i=1}^N f_0 \cdot S_i$, где f_0 – удельная поверхностная сила Ван-дер-Ваальсового взаимодействия частиц терморасширенного графита между собой в месте реального контакта, N – количество реальных контактов между микродисками на единицу площади, которое прямо пропорционально фактической площади перекрытия частиц терморасширенного графита между собой, S_i – площадь одного реального контакта. Сила f_0 определяется только типом взаимодействующих частиц, поэтому она не меняется при уплотнении. Теоретически показано, что площадь одного реального контакта S_i линейно растет с увеличением давления [18]. Причиной, которая приводит к изменению углового коэффициента графика зависимости $\sigma_p(\rho)$, является резкое изменение числа контактов в области плотностей графитовой фольги $\rho \sim 1,25 \text{ г/см}^3$ – $1,35 \text{ г/см}^3$. Такое «скачкообразное» изменение числа контактов от давления соприкасающихся шероховатых поверхностей твердых тел (Рис. 19д) теоретически предсказано в работе [19] и связано с достижением «предела текучести» материала в месте реальных контактов.

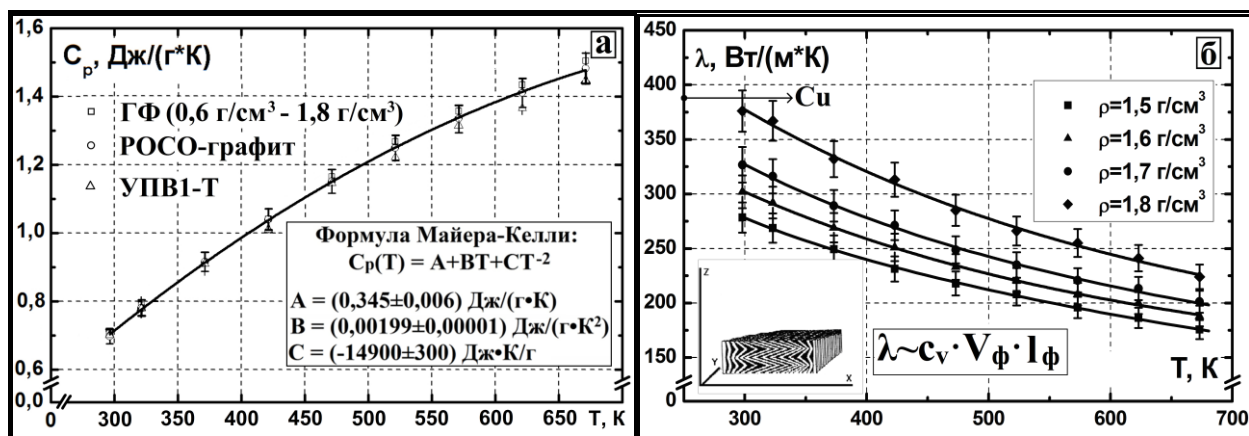


Рисунок 17. (а) Зависимость удельной теплоемкости (C_p); (б) зависимость коэффициента теплопроводности (λ) ГФ вдоль оси прокатки от температуры.

Установлено, что температурная зависимость удельной теплоемкости графитовых фольг разных плотностей и полученных на основе различных окисленных графитов, хорошо описывается уравнением Майера-Келли (Рис. 17а), что свидетельствует об идентичности спектральной плотности фононов в диапазоне температур 300 К - 700 К у всех исследованных графитов и ГФ.

Коэффициент теплопроводности графитовой фольги сильно зависит от плотности и существенно различен вдоль оси прокатки ($\lambda \sim 375$ Вт/(м К)) и в перпендикулярном поверхности ГФ направлении ($\lambda \sim 20$ Вт/(м К)). Температурная зависимость $\lambda(T)$ ГФ (Рис. 17б) характерна для всех графитоподобных материалов и связана с доминирующим влиянием уменьшения длины свободного пробега фононов над увеличением теплоемкости с ростом температуры.

Показано, что незначительное пироуплотнение ГФ (~3 масс.%) путем пиролиза различных углеводородов: метана, полинафталингидрокарбина или полигидрокарбина (синтез ПНГК и ПГК проводил в.н.с., к.х.н. А.И. Сизов) приводит к существенному росту прочности (в 2-3 раза), падению удельного электрического сопротивления (Рис. 18а), увеличивает термическую и химическую стойкости, уменьшает газопроницаемость и удельную поверхность. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления $\rho_a(T)$ модифицированных ГФ имеет полупроводниковый характер и идеально описывается в рамках теории электропроводности КДГ (Рис. 14 – кривые 4, 5, 6).

Спектры комбинационного рассеяния образцов графитовой фольги, модифицированных продуктами пиролиза полимеров ПГК и ПНГК в матрице ТРГ, практически не отличаются (Рис. 17б). В них появляются отсутствующие в спектре исходной ГФ полосы D и D', которые указывают на образование графита с дефектной структурой. Эти линии сохраняют свое положение в спектрах КР всех модифицированных образцов, а их интенсивность изменяется в зависимости от относительного содержания введенного в исходный обра-

зец графитовой фольги полимера. Положение линий D и D' соответствует положению аналогичных полос в спектре образцов ГФ, модифицированных пиролизическим углеродом (Рис. 18б). Это свидетельствует, что в результате термического разложения полинафталингидрокарбина и полигидрокарбина образуются продукты по структуре подобные пироуглероду – разупорядоченные графитоподобные кластеры нанометрового размера.

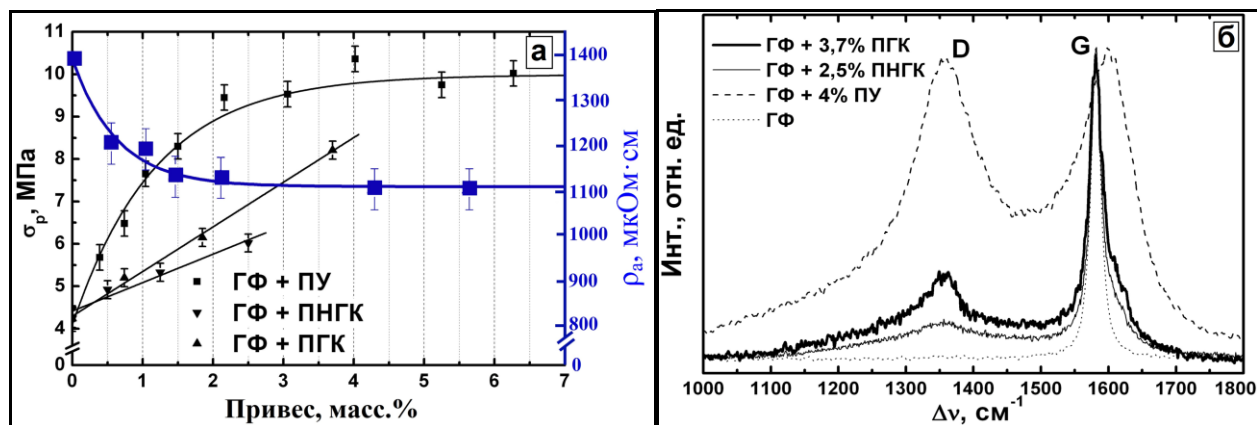


Рисунок 18. (а) Зависимости прочности при растяжении, удельного сопротивления графитовой фольги, модифицированной продуктами разложения полигидрокарбина, полинафталингидрокарбина и метана (ГФ + пироуглерод), в зависимости от привеса; (б) КР спектры исходной ГФ, ГФ, модифицированной ПУ, и ГФ, модифицированной продуктами термоллиза ПГК и ПНГК.

По данным атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопий (СЭМ) при достижении 3–4 масс. % пироуглерода в графитовой фольге на поверхности образуется сплошная пленка пироуглерода толщиной порядка 30 нм, что почти на четыре порядка меньше толщины образца (Рис. 19г, Рис. 19д). При дальнейшем пироуплотнении тонкая пленка ПУ не может существенно повлиять на прочность и электрическое сопротивление графитовой фольги, и, поэтому, при привесах более 3 масс. % прочность при растяжении и удельное электросопротивление выходят на насыщение (Рис. 18а).

Несмотря на однотипный фазовый состав продуктов термического разложения ПГК и ПНГК, их морфология существенно отличается. На изображениях СЭМ четко видно, что в результате термоллиза полимера ПГК поверхность графитовой фольги покрывается плотной пленкой, связывающей частицы терморасширенного графита между собой, а при разложении полимера ПНГК образуются кластеры небольшого размера, которые существенно слабее связывают частицы терморасширенного графита в ГФ (Рис. 19б, Рис. 19в). Можно предположить, что это связано с различиями в механизмах пиролиза полимеров полигидрокарбина и полинафталингидрокарбина.

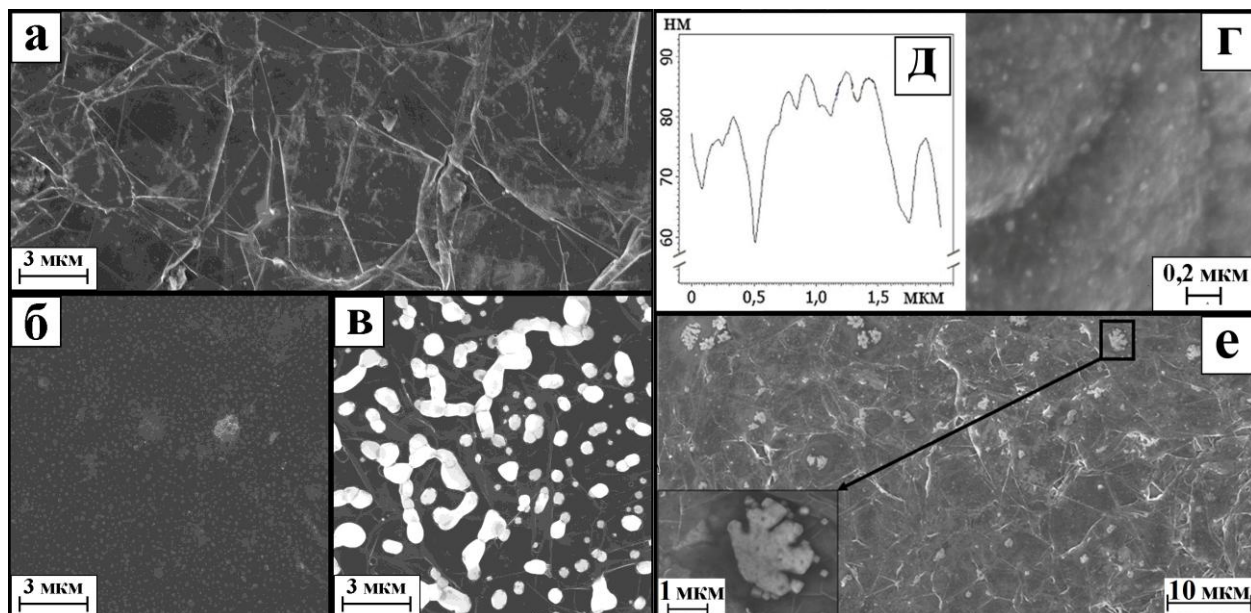


Рисунок 19. (а) Изображения СЭМ поверхности исходной ГФ (зольность менее 0,1 масс.%), модифицированной продуктами термолитза полигидрокарбина (б), полинафталингидрокарбина (в), модифицированной пироуглеродом (г), АСМ снимок профиля поверхности модифицированной пироуглеродом ГФ (д); изображение СЭМ поверхности ГФ (зольность ~ 3 масс. %) (е).

Показано, что экспериментальные результаты по окислению на воздухе графитовой фольги и модифицированной пироуглеродом графитовой фольги хорошо описываются в рамках формальной кинетики уравнением «сокращающейся плоскости» и уравнением Праута-Томпкинса соответственно.

Предложены два способа модифицирования ГФ оксидом бора с целью повышения её термостойкости: а) обработка окисленного графита 5% раствором борной кислоты с последующем термолитзом при $T=1175$ К и прокаткой терморасширенного графита в ГФ; б) промывка синтезированного интеркалированного соединения графита второй ступени с азотной кислотой 5% раствором борной кислоты с последующей термообработкой продукта гидролиза при $T=1175$ К и прокаткой ТРГ в графитовую фольгу. Установлено, что введение антипиреновой добавки повышает термическую стабильность ГФ на воздухе: температура начала окисления возрастает на ~150 К и увеличивает прочность ГФ при растяжении (содержании оксида бора до 2 масс. %). Показано, что уже при 3-4 масс. % B_2O_3 предел прочности графитовой фольги при растяжении падает, причем становится меньше, чем у не модифицированной графитовой фольги. Это связано с тем, что при таких концентрациях B_2O_3 образуются довольно крупные ~ 1-2 мкм частицы оксида бора, которые являются концентраторами напряжений в ГФ (Рис. 16а. Рис. 19е).

Основные результаты и выводы.

1. Установлены общие закономерности зависимости физических и физико-химических свойств интеркалированных соединений графита (ИСГ) акцепторного типа, терморасширенного графита (ТРГ), графитовых фольг (ГФ) от дисперсности, зольности исходного графита, условий и методов синтеза, химического состава и структуры, что позволяет создавать многофункциональные углеродные материалы с заданными эксплуатационными свойствами.

2. Решена основная задача фермиологии интеркалированных соединений графита акцепторного типа: установлена топология поверхности Ферми (ПФ); определены параметры закона дисперсии носителей заряда, эффективные массы, концентрации, подвижности, времена релаксации, температуры Дингла. Установлена важная роль совнедренного галогена на концентрацию делокализованных дырок в ИСГ. Показано, что у моно-ИСГ высоких степеней ($N \geq 4$) наблюдаются частоты осцилляций Шубникова-де Гааза (ШдГ) от дырочной поверхности Ферми графита, что связано с экранировкой кулоновских потенциалов заряженных комплексов интеркалята дополнительными носителями заряда, появившимися в результате внедрения.

3. Синтезированы и структурно охарактеризованы квазимонокристаллы гетероинтеркалированных соединений графита (ГИСГ) типа акцептор-акцептор в системах графит- $\text{CuCl}_2\text{-ICl}$ и графит- $\text{FeCl}_3\text{-ICl}$, на которых наблюдались осцилляции ШдГ. У ГИСГ обнаружено несколько групп дырок со слабо гофрированными цилиндрическими ПФ. Показано, что в гетеро-ИСГ заряженные комплексы интеркалята, в которых не происходит фазового перехода (ФП) типа двумерного плавления, оказывают влияние на $T_{\text{фп}}$ в слое монохлорида йода и изменяют перераспределение π -электронной плотности, которое приводит к увеличению концентрации делокализованных носителей заряда по сравнению с моноинтеркалированными соединениями графита.

4. Методом спектроскопии высокого давления обнаружен структурный фазовый переход (вторая ступень $\rightarrow$ третья ступень) у ИСГ монохлорида йода второй степени $\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$. Определена барическая зависимость параметров энергетического спектра интеркалированных соединений графита $\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$. Предложен механизм осуществления структурных фазовых переходов под действием давления у ИСГ донорного и акцепторного типов и ГИСГ.

5. Методами электропроводности, РФА, дилатометрии исследованы ФП типа двумерного плавления в слое интеркалята у ИСГ акцепторного типа: $\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_3$; $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{0,6}$; $\text{C}_{15}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{1,2}$; $\text{C}_{12}\text{FeCl}_3(\text{ICl})_{0,75}$; $\text{C}_{16,2}\text{Br}_2$; $\text{C}_{24}\text{SbCl}_5$; $\text{C}_{8N}\text{ICl}_{1,1}$ ($1 \leq N \leq 5$); $\text{C}_{8N}\text{H}_2\text{SO}_4$ ($1 \leq N \leq 5$). Показано, что при температуре фа-

зового перехода у ИСГ наблюдается скачкообразное изменение электропроводности в направлении оси «с», температурного коэффициента сопротивления вдоль базисной плоскости, межплоскостного расстояния в слое интеркалянта, коэффициента линейного теплового расширения. На основании исследования ФП типа двухмерного плавления интеркалянта сделан вывод о слоистой мультидоменной структуре внедренного вещества у ИСГ со слабыми акцепторами и крипато-интеркалято-клатратной структуре интеркалированных соединений графита с сильными акцепторами электронов.

6. Показано, что высокая электропроводность синтетических металлов на основе ИСГ в первую очередь связана с увеличением концентрации носителей заряда, их высокой подвижностью и слабым электрон-фононным взаимодействием. Предложена модель механизма электропроводности в направлении оси «с», которая адекватно описывает металлическую температурную зависимость сопротивления ИСГ низких ступеней при гигантской анизотропии удельного сопротивления $\rho_c/\rho_a \sim 10^5-10^6$. Получена зависимость электропроводности в базисной плоскости ИСГ от структуры исходного графита, условий синтеза, номера ступени, химического состава, концентрации, подвижности, длины свободного пробега, времени релаксации носителей заряда.

7. Комплексное исследование реакций интеркалирования с помощью оригинальных разработанных методик рентгенофазового анализа, калориметрии, потенциометрии, электропроводности *in-situ* показало, что образование интеркалированных соединений графита в системе графит- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ идет от высших ступеней к низшим по схеме $N \rightarrow N-1 \rightarrow N-2 \rightarrow \dots \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Установлено, что после образования первой ступени наблюдается переокисление графитовой матрицы, приводящее к уменьшению электропроводности, нарушению планарности углеродных слоев, а с течением времени, и к ее полной аморфизации. Установлено, что величина удельного электросопротивления у ИСГ с серной кислотой уменьшается с увеличением номера ступени и достигает минимального значения $\rho_a \sim 2,3 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ для ИСГ пятой ступени.

8. Обнаружено, что у ГФ с различной степенью графитации наблюдаются характерные атрибуты слабой локализации носителей заряда: логарифмический рост сопротивления от температуры ($0,3 \text{ К} \leq T \leq 2,5 \text{ К}$), отрицательное магнетосопротивление (ОМС) в слабых магнитных полях. ОМС графитовых фольг хорошо описывается теорией квантовых поправок к проводимости для двумерного случая за диффузионном пределом. Температурная зависимость сопротивления ГФ и модифицированных пироуглеродом ГФ в широком интервале температур ($4,2 \text{ К} \leq T \leq 300 \text{ К}$) имеет полупроводниковый характер и

идеально описывается теорией электрофизических свойств для квазидвумерных графитов с линейным законом дисперсии носителей заряда. Показано, что в бинарной системе диэлектрик (стеарин, пек) – проводник (ТРГ) порог перколяции по электропроводности зависит от аспектного отношения частиц наполнителя и в более чем в 20 раз ниже, чем в композитах на основе стеарин – природный графит. Для исследованных макрогетерогенных систем определены критические индексы в скейлинговой модели электропроводности.

9. Установлено, что прочность графитовой фольги, при фиксированной плотности, определяется а) номером ступени ИСГ используемого в качестве прекурсора для получения окисленного графита, б) температурой термолиза и скоростью нагрева частиц окисленного графита, в) фракционным составом исходного графита и содержанием в нем примесей. Концентрация минеральных примесей практически не сказывается на электрофизических, теплофизических и упругих свойствах графитовых фольг, но их прочность при растяжении линейно уменьшается с увеличением зольности. Показано, что модуль Юнга (E), предел прочности при растяжении (σ_p), работа разрушения (A) гибкой графитовой фольги линейно возрастают с увеличением плотности (ρ), причем наблюдается изменение угловых коэффициентов прямых $\sigma(\rho)$, $A(\rho)$ и $E(\rho)$ в области $\rho \sim 1,3 \text{ г/см}^3$. Предложена феноменологическая модель, объясняющая зависимость механических свойств графитовой фольги от плотности.

10. Показано, что незначительное пироуплотнение ГФ (~ 3 масс.%) путем пиролиза различных углеводородов (метана, полинафталингидрокарбина и полигидрокарбина) приводит к существенному росту упругости и прочности (в 2-3 раза), уменьшению удельного электрического сопротивления, увеличивает термическую и химическую стойкости, уменьшает газопроницаемость и удельную поверхность. Предложены два новых способа модифицирования ГФ оксидом бора. Показано, что при введении антипиреновой добавки (содержании оксида бора $\sim 1-3 \%$) существенно повышается термическая стабильность ГФ на воздухе ($\Delta T \sim 150 \text{ K}$) и увеличивается прочность при растяжении.

11. Полученные в работе результаты использованы при создании промышленных технологий ОГ, ГФ, и широкой гаммы многофункциональных углеродных материалов на основе ИСГ. Полученные экспериментальные данные по механическим (сжимаемость, восстанавливаемость, модуль Юнга, коэффициент Пуассона), теплофизическим (теплоемкость, теплопроводность, коэффициент линейного термического расширения) характеристикам ГФ используются конструкторами, технологами НПО Унихимтек при проектировании новых уплотненных узлов промышленного оборудования.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Брандт Н.Б., Авдеев В.В., **Ионов С.Г.**, Кувшинников С.В., Муханов В.А. Эффект Шубникова–де Гааза у интеркалированных соединений графита первой и второй ступеней // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. Вып. 5. С. 256-259.
2. Брандт Н.Б., Авдеев В.В., **Ионов С.Г.**, Кувшинников С.В., Муханов В.А., Семененко К.Н. Суперметаллическая проводимость графита, интеркалированного монохлоридом иода // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. Вып. 24. С. 1494-1497.
3. Брандт Н.Б., **Ионов С.Г.**, Кувшинников С.В. Возникновение встречной ЭДС у слоистого соединения графита $C_{9,3}AlCl_{3,3}$ при фазовом переходе // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. Вып. 4. С. 224-227.
4. Брандт Н.Б., Кувшинников С.В., **Ионов С.Г.** Изменение ступени интеркалирования у соединения графита $C_{16}ICl$ под действием давления // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. Вып. 6. С. 275-277.
5. Брандт Н.Б., Кувшинников С.В., **Ионов С.Г.** Изменение структуры у соединений внедрения в графит под действием давления // ФТТ. 1984. Т. 36. Вып. 2. С. 361-366.
6. Брандт Н.Б., Кувшинников С.В., **Ионов С.Г.**, Муханов В.А. Осцилляции Шубникова–де Гааза у синтетических металлов на основе соединений внедрения в графит // ФНТ. 1984. Т. 10. Вып. 7. С. 723-731.
7. Авдеев В.В., Брандт Н.Б., **Ионов С.Г.**, Кувшинников С.В., Муханов В.А., Семененко К.Н. Фазовые переходы в некоторых соединениях внедрения в графит акцепторного типа // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1985. Т. 21. № 7. С. 1219-1222.
8. Брандт Н.Б., Авдеев В.В., **Ионов С.Г.**, Муханов В.А., Семененко К.Н., Костиков В.И., Котосонов А.С., Кувшинников С.В. Исследование электронного энергетического спектра у соединений внедрения в графит акцепторного типа низких ступеней // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 9. С. 1121-1135.
9. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А., Никитина О.М., Авдеев В.В., Аким В.Я., **Ионов С.Г.** Суперметаллическая проводимость и энергетический спектр у соединения внедрения в графит хлорида меди третьей ступени // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 5. С. 302-305.
10. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А., Никитина О.М., Авдеев В.В., Аким В.Я., **Ионов С.Г.**, Семененко К.Н. Суперметаллическая проводимость и эффект Шубникова–де Гааза у гетероинтеркалированного соединения графита первой ступени $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$ // ФНТ. 1987. Т. 13. № 11. С. 1213-1215.
11. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А., Никитина О.М., Авдеев В.В., Аким В.Я., **Ионов С.Г.**, Семененко К.Н. Электронные свойства гетероинтер-

- калированного соединения графита первой ступени $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$ // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1988. Т. 29. № 3. С. 64-68.
12. Семененко К.Н., Авдеев В.В., Аким В.Я., **Ионов С.Г.** Синтез и физико-химические свойства бинарных соединений внедрения в графит хлорида Cu (II) и монохлорида иода // ЖОХ. 1988. Т. 58. № 12. С. 2633-2635.
 13. Авдеев В.В., Аким В.Я., Брандт Н.Б., Давыдов В.Н., Кульбачинский В.А., **Ионов С.Г.** Энергетический спектр и эффект Шубникова–де Гааза у гетероинтеркалированных соединений графита акцепторного типа // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. Вып. 12. С. 188-201.
 14. Avdeev V.V., **Ionov S.G.**, Kulbachinskii V.A., Semenenko K.N., Udod H.B. Synthesis and electrochemical properties of new graphite heterointercalation compounds of acceptor–acceptor type // Mater. Sci. Forum. 1992. V. 91-93. P. 63-68.
 15. А. с. 1741042 СССР, МПК G 01 N 27/02. Способ контроля образования соединения интеркалята с графитом / **С.Г. Ионов**, В.В. Авдеев, О.К. Гулиш, Е.И. Быстревский, И.В. Никольская, Л.А. Монякина, Н.Е. Сорокина, К.Н. Семененко, А.В. Смирнов, В.П. Самосадный, К.В. Геодакян, А.Г. Мандреа (СССР). – опубл. 15.06.92, Бюл. № 22. – С. 177.
 16. Kulbachinskii V.A., **Ionov S.G.**, Lapin S.A., Avdeev V.V. Energy spectrum of binary graphite intercalation compound acceptor–acceptor type $C_{12}FeCl_3(ICl)_{0,75}$ // J. Phys. 1 (France). 1992. V. 2. P. 1941-1948.
 17. Брандт Н.Б., **Ионов С.Г.**, Кульбачинский В.А., Лапин С.А., Авдеев В.В. Электрофизические свойства гетероинтеркалированного соединения в графит типа акцептор–акцептор // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3366-3372.
 18. Kulbachinskii V.A., Brandt N.B., Fadeeva N.E., Nikolskaya I.V., **Ionov S.G.**, Avdeev V.V. Energy spectrum of 1D and 2D graphite intercalation compound superlattices // Mater. Sci. Forum. 1992. V. 91-93. P. 739-744.
 19. **Ionov S.G.**, Avdeev V.V., Kulbachinskii V.A., Lapin S.A., Kamenskaya E.A., Udod H.B. Order-disorder phase transition in acceptor type graphite intercalation compounds // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 244. P. 319-324.
 20. Kulbachinskii V.A., **Ionov S.G.**, Lapin S.A., Avdeev V.V., Kamenskaya E.A., De Visser A. Shubnikov–de Haas effect in low stage acceptor type graphite intercalation compounds // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 245. P. 31-36.
 21. Avdeev V V., Monyakina L.A., Nikol'skaya I.V., **Ionov S.G.** Calorimetric and potentiometry investigations of the acceptor compounds intercalations into graphite // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 244. P. 115-120.
 22. А. с. 1649767 СССР, МПК⁵ C 01 B 31/04. Способ получения расширенного соединения внедрения в графит хлорида металла / **С.Г. Ионов**,

- В.В. Авдеев, К.Н. Семененко, О.К. Гулиш., Е.И. Быстревский, В.М. Чевордаев, В.Ж. Волков, А.В. Козлов (СССР). – опубл. 30.01.94, Бюл. № 18. – С. 208.
23. А. с. 1699176 СССР, МПК⁵ С 30 В 31/04, С 30 В 31/06, С 01 В 31/04. Способ получения квазимонокристаллов соединения внедрения в графит / **С.Г. Ионов**, В.В. Авдеев, К.Н. Семененко, О.К. Гулиш, Е.И. Быстревский, Е.В. Корженевская, А.С. Рылик (СССР). – опубл. 30.01.94, Бюл. № 2. – С. 213.
24. Kulbachinskii V.A., **Ionov S.G.**, Lapin S.A., De Visser A. Shubnikov–de Haas effect in low stage acceptor type graphite intercalation compounds // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 51. № 16. P. 10313-10319.
25. Монакина Л.А., Авдеев В.В., Никольская И.В., **Ионов С.Г.** Калориметрическое и потенциометрическое (in situ) исследование переокисления бисульфата графита // *ЖФХ*. 1995. Т. 69. № 5. С. 926-930.
26. Kulbachinskii V.A., **Ionov S.G.**, Avdeev V.V., Brandt N.B., Lapin S.A., Mandrea A.G., De Visser A. Galvanomagnetic properties of low density foils fabricated from exfoliated graphite // *J. Phys.Chem.Sol.* 1996. V. 57. № 6-8. P. 893-897.
27. Kulbachinskii V.A., **Ionov S.G.**, Brandt N.B., Kuvshinnikov S.V., Avdeev V.V. Influence of pressure on the energy spectrum of low stage graphite intercalation compounds // *J. Phys. Chem. Sol.* 1996. V. 57. № 6-8. P. 943-946.
28. Пат. 2102315 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 В 31/04. Установка для получения пенографита / Авдеев В.В., **Ионов С.Г.**, Козлов А.В., Никольская И.В., Павлов А.А., Саков Б.А. (РФ). – опубл. 20.01.98, Бюл. № 2. – С. 98.
29. Пат. 2111190 Российская Федерация, МПК⁶ С 04 В 35/536. Способ получения фольги из расширенного графита и установка для его осуществления / Авдеев В.В., **Ионов С.Г.**, Козлов А.В., Никольская И.В., Серебряников Н.И., Саков Б.А., Преснов Г.В. (РФ). – опубл. 20.05.98, Бюл. № 14. – С. 293-294.
30. Kudryashov S.I., Borisov S.N., **Ionov S.G.**, Zorov N.B. The role of crystalline defects and density of a graphite foil in the laser-induced degradation // *Mendeleev Commun.* 1998. № 6. P. 214-215.
31. R.T.F. van Schaijk, A. de Visser, **Ionov S.G.**, Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Magnetotransport in carbon foil fabricated from exfoliated graphite // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. № 15. P. 8900-8906.
32. **Ionov S.G.**, Kulbachinskii V.A., Popov V.P., Sokolov A.G. Peculiarities of the thermal expansion of ICl mono- and hetero-graphite intercalation compounds under order-disorder phase transitions // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1998. V. 310. P. 93-98.
33. Пат. 2142174 Российская Федерация, МПК⁶ Н 01 L 23/34, Н 01 L 23/40, Н 05 К 7/14, Н 05 К 7/00. Способ установки приборов на термостатируемых панелях / **Ионов С.Г.**, Лапин С.А., Авдеев В.В., Доморацкий А.Н., Тихомирова И.П., Гулиш О.К. (РФ). – опубл. 27.11.99, Бюл. № 33. – С. 268.

34. **Ионов С.Г.**, Авдеев В.В., Кувшинников С.В., Павлова Е.П., Сорокина Н.Е. Энергетический спектр носителей тока соединений внедрения в графит акцепторного типа // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. М. 1999. № 2. С. 59-62.
35. Kudryashov S.I., **Ionov S.G.**, Zorov N.B. Production of carbon nanoclusters supported on graphite foil by its laser ablation under supercritical conditions // Mendeleev Commun. 1999. № 1. P. 3-4.
36. Kudryashov S.I., **Ionov S.G.**, Zorov N.B. Microscopic model of a charge density distribution for critical and supercritical states of carbon // Mendeleev Commun. 1999. № 2. P. 61-63.
37. **Ionov S.G.**, Avdeev V.V., Pavlova E.P., Kuvshinnikov S.V., Sorokina N.E. Current carriers energy spectrum of sulfur acid-graphite and graphite foils // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000. V. 340. P. 253-258.
38. **Ionov S.G.**, Kulbachinskii V.A., Kuvshinnikov S.V., Kytin V.G. Kinetic properties of current carriers in GICs and low density carbon materials // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000. V. 340. P. 247-252.
39. **Ionov S.G.**, Avdeev V.V., Kuvshinnikov S.V., Pavlova E.P. Physical and chemical properties of graphite foils // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000. V. 340. P. 349-354.
40. Кудряшов С.И., **Ионов С.Г.** Фемтосекундная лазерная абляция графитовых фольг // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 4. С. 66-75.
41. Кульбачинский В.А., Сорокина Н.Е., Кувшинников С.В., **Ионов С.Г.** Эффект Шубникова–де Гааза и энергетический спектр соединений внедрения в графит с азотной кислотой // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 12. С. 2161-2167.
42. Monyakina L.A., Maksimova N.V., Nikol'skaya I.V., Avdeev V.V., **Ionov S.G.** The calorimetric investigation of the graphite–HNO₃–R system (R = CH₃COOH, H₂SO₄) // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. P. 181-183.
43. Пат. 2240282 Российская Федерация, МПК⁷ C01B31/04. Способ получения пенографита и устройство для его осуществления / **Ионов С.Г.**, Павлов А.А., Козлов А.В., Авдеев В.В. (РФ). – опубл. 20.11.04, Бюл. № 32. – С. 495.
44. Авдеев В.В., **Ионов С.Г.**, Ильин Е.Т., Продан В.Д., Полякова Н.С. Особенности расчета на герметичность фланцевых соединений из материала ГРАФЛЕКС // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2004. № 9. С. 5-8.
45. Пат. 2258855 Российская Федерация, МПК⁷ F 16 J 15/12. Способ изготовления армированного прокладочного материала / **Ионов С.Г.**, Левин В.Н., Муравьев В.А., Авдеев В.В. (РФ). – опубл. 20.08.05, Бюл. № 23. – С. 368.
46. Монакина Л.А., Максимова Н.В., Лешин В.С., Шорникова О.Н., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., **Ионов С.Г.** Синтез нитрата графита и его взаимодействие с серной кислотой // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. № 1. С. 66-73.

47. Сорокина Н.Е., Никольская И.В., **Ионов С.Г.**, Авдеев В.В. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Известия АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 8. С. 1-18.
48. Авдеев В.В., **Ионов С.Г.**, Токарева С.Е. Новые уплотнения из терморасширенного графита для повышения эффективности эксплуатации энергетического оборудования // Научные технологии. 2005. Т. 1. Вып. 6. С. 24-28.
49. Архангельский И.В., Смирнова Т.Н., Тихонов Н.А., Лешин В.С., Сердан А.А., **Ионов С.Г.** Кинетика окисления низкоплотных углеродных материалов // Научные технологии. 2005. Т. 1. Вып. 6. С. 51-56.
50. Авдеев В.В., **Ионов С.Г.**, Ильин Е.Т., Божко Г.В., Гусак О.В., Продан В.Д. Исследование проницаемости сальниковых набивок, выполненных на основе терморасширенного графита // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2006. № 3. С. 26-28.
51. Patent EP 1652816, C 01 B 31/04, C 25 B 1/100. Method for producing oxidized graphite / Avdeev V.V., Finaenov A.I., Sorokina N.E., Krasnov V.V., **Ionov S.G.**, Sezemin A.V., Sezemin V.A., Maksimova N.V., Nikolskaya I.V. – № EP20040748961; publ. 03.05.06.
52. Пат. на полезную модель 54376 Российская Федерация, МПК⁷ C23C16/00, C04B35/80. Устройство для импульсного пиролитического насыщения пористых заготовок / **Ионов С.Г.**, Павлов А.А., Бучнев Л.М., Авдеев В.В., Ступников В.А., Шкиров И.С. (РФ). – опубл. 27.06.06. Бюл. № 18. – С. 860.
53. Добровольский Ю.А., Укше А.Е., Левченко А.В., Архангельский И.В., **Ионов С.Г.**, Авдеев В.В., Алдошин С.М. Материалы для биполярных пластин топливных элементов на основе протонпроводящих мембран // Российский Химический Журнал. 2006. Т. 50. № 6. С. 83-94.
54. Аникеенко В.А., **Ионов С.Г.**, Левин В.Н., Гуляева Е.С. Карлов В.В., Полякова Н.С., Продан В.Д. Исследование герметичности разъемных соединений с прокладками из терморасширенного графита // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2007. № 12. С. 30-31.
55. Zerrouk I., **Ionov S.G.**, Popov V.P., Hamamda S. Anisotropy of thermal expansion coefficient of pressed graphite foam measured over the temperature interval 20-500°C // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 534-536. Part 1. P. 241-244.
56. Пат. 2337895 Российская Федерация, МПК⁷ C 04 B 35/536. Способ изготовления связующего для производства электродных материалов / Авдеев В.В., Годунов И.А., **Ионов С.Г.**, Морозов В.А., Афанасов И.М., Саввин С.Н., Кепман А.В., Селезнев А.Н., Крюковский В.А. (РФ). – опубл. 10.11.08, Бюл. № 31. – С. 193.
57. Patent US 7374653 B2. Method for producing oxidized graphite / Avdeev

- V.V., Finaenov A.I., Sorokina N.E., Krasnov V.V., Yakovlev A.V., **Ионов С.Г.**, Sezemin V.A., Sezemin A.V., Maksimova N.V., Nikolskaya I.V. – № US 11/333628; publ. 20.05.08.
58. Пат. 2343112 Российская Федерация, МПК⁷ С 01 В 31/04, С 04 В 35/536. Способ получения электроконтактной прокладки (варианты) / **Ионов С.Г.**, Павлов А.А. Савченко Д.В., Селезнев А.Н., Авдеев В.В., Фокин В.П., Обыденная Н.П. (РФ). – опубл. 10.01.09, Бюл. № 1. – С. 786-787.
59. Afanasov I.M., Morozov V.A., Kerpan A.V., **Ионов С.Г.**, Seleznev A.N., Van Tendeloo G., Avdeev V.V. Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites // Carbon. 2009. V. 47. P. 263-270.
60. Савченко Д.В., **Ионов С.Г.**, Сизов А.И. Свойства углерод-углеродных композитов на основе терморасширенного графита // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 170-176.
61. Sorokina N.E., Savchenko D.V., **Ионов С.Г.**, Tikhomirov A.S., Nikol'skaya I.V., Avdeev V.V. Low-dense carbon material modified with pyrolytic carbon // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. P. 499-502.
62. Savchenko D.V., **Ионов С.Г.** Physical properties of carbon composite materials with low percolation threshold // J. Phys.Chem.Solids. 2010. V. 71. P. 548-550.
63. Пат. 2421427 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 35/536. Установка для получения фольги из терморасширенного графита / **Ионов С.Г.**, Сорокина Н.Е., Козлов А.В., Павлов А.В., Шорникова О.Н., Тихомиров А.С., Селезнев А.Н., Авдеев В.В. (РФ). – опубл. 20.06.11, Бюл. № 17. – С. 703.
64. Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., **Ионов С.Г.** Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of graphite foil by boron oxide impregnation // New carbon materials. 2012. V.27.№ 1.P.12-18.
65. Калашник А.В., Сердан А.А., Кошина Н.А., **Ионов С.Г.** Получение и физико-химические свойства композиционных материалов на основе нанослоистых неорганических матриц // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 7. С. 12-16.
66. Syrtsova D.A., Efimova E.A., Teplyakov V.V., **Ионов С.Г.**, Roizard D. Permeability of foil based on exfoliated graphite to C1-C6 alkanes // Petroleum Chemistry. 2013. V. 53. № 8. P. 612-618.
67. Калашник Н.А., Калашник А.В., Архангельский И.В., Малахо А.П., **Ионов С.Г.** Физико-химические свойства низкоплотных углеродных материалов полученных термообработкой графитовых фольг,пропитанных водными растворами // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 5. С. 41-45.

Список цитируемой литературы

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite // *Adv. Phys.* 2002. V. 51. N. 1. P. 1-186.
2. Enoki T., Suzuki M., Endo M. Graphite intercalation compounds and applications. – Oxford University Press, 2003. – 440 p.
3. Chung D.D.L. Flexible graphite for gasketing, adsorption, electromagnetic interference shielding, vibration damping, electrochemical applications, and stress sensing // *J. Mater. Eng. Perform.* 2000. V. 9. N. 2. P. 161-163.
4. Blinowski J., et al. Band structure model and dynamical dielectric function in lowest stages of graphite acceptor compounds // *J. Physique*. 1980. V. 4. N. 1. P. 47-58.
5. Налимова В.А. Сильносжатые щелочные металлы в углеродных матрицах: дис. на соискание ученой степени доктора хим. наук: 02.00.01. М., 1997. 358 с.
6. Аким В.Я., Давыдов В.Н., Кульбачинский В.А., Никитина О.М. Энергетический спектр гетероинтеркалированных соединений внедрения в графит акцепторного типа // *Письма в ЖЭТФ*. 1987. Т. 45. № 12. С. 568-571.
7. Антипов Е.В., Абакумов А.М. Структурный дизайн сверхпроводников на основе сложных оксидов меди // *УФН*. 2008. Т. 178. № 2. С. 190-202.
8. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах // *ЖЭТФ*. 1952. Т. 22. № 4. С. 475-483.
9. Mooij J.H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys // *Phys. Status Solidi*. 1973. V. 17. P. 521-530.
10. Wiesmann H., et al. Simple model for characterizing the electrical resistivity in A-15 superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1977. V. 38. N. 14. P. 782-785.
11. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. – М.: Мир, 1968. – 440 с.
12. Hennig G.R. Screw dislocations in graphite // *Science*. 1965. V. 147. N. 2. P. 733-734.
13. Clarke R., Uher C. High pressure properties of graphite and its intercalation compounds // *Adv. Phys.* 1984. V. 33. N. 5. P. 469-566.
14. Котосонов А.С. Электропроводность углеродных материалов со структурой квазидвумерного графита // *ФТТ*. 1989. Т. 31. С. 146-152.
15. Wittmann H.-P., Schmid A. Anomalous magnetoconductance beyond the diffusion limit // *J. Low Temp. Phys.* 1987. V. 69. N. 1/2. P. 131-149.
16. Piraux L. Weak localization and coulomb interaction in graphite intercalation compounds and related materials // *J. Mater. Res.* 1990. V. 5. N. 6. P. 1285-1298.
17. Geim A.K., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Novoselov K.S. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair // *Nature materials*. 2003. V. 2. N. 6. P. 461-463.
18. Persson B.N.J., Albohr O., Tartaglino U., et al. On the nature of surface roughness with application to contact mechanics, sealing, rubber friction and adhesion // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2005. V. 17. N. 1. P. 1-62.
19. Филиппов А.Э., Попов В.Л. Эффект скачкообразного изменения площади контакта между поверхностями со случайными шероховатостями // *Письма в ЖТФ*. 2005. Т. 31. № 17. С. 35-41.

В заключение, я хотел бы выразить искреннюю благодарность заведующему кафедрой ХТиНМ, профессору В.В. Авдееву, который, образно говоря, привел меня в удивительный мир углерода и с которым нас связывает долговременное и плодотворное сотрудничество не только в сфере фундаментальных наук, но и совместные разработки технологий в области многофункциональных материалов на основе ИСГ.

Я не могу не отметить огромный вклад в работу грамотнейшего химика, талантливого ученого к.х.н. В.А. Муханова, общение с которым и в настоящее время доставляет мне большое удовольствие. Я искренне признателен к.х.н. А.А. Павлову и А.В. Козлову, без участия которых мне трудно представить проведение технологической части работы. Я благодарен профессору В.А. Кульбачинскому, с которым был начат новый этап этой работы: исследование квантовых осцилляционных эффектов у гетеро-ИСГ и гальваномагнитных свойств графитовых фольг. Приношу глубокую благодарность моим аспирантам С.А. Лапину и Д.В. Савченко, с которыми было очень приятно работать и получено много интересных результатов.

Приношу глубокую благодарность моим дипломникам и соавторам, с которыми получены некоторые результаты работы: к.х.н. Л.А. Монякиной, к.х.н. И.В. Никольской, к.х.н. О.К. Гулиш, к.х.н. И.В. Архангельскому, к.х.н. А.И. Сизову, к.х.н. И.Ю. Мартынову, к.х.н. В.А. Морозову, к.х.н. И.М. Афанасову, PhD R.T.F. Schaijk и профессору A. de Visser, (University of Amsterdam), к.х.н. Е.В. Коган, к.х.н. А.А. Сердану (мл.), к.ф.-м.н. С.И. Кудряшову, к.ф.-м.н. В.П. Попову (ХНУ имени В.Н. Каразина).

Я признателен всем сотрудникам, кафедры ХТиНМ и кафедры физики низких температур и сверхпроводимости МГУ им. М.В. Ломоносова за помощь и внимание, оказанные при выполнении диссертационной работы. Особо я хотел бы отметить моих аспирантов Александра Калашника и Наталью Калашник за неоценимую помощь в оформлении диссертации, профессора Б.М. Булычева за многочисленные консультации и каждодневные обсуждения самых различных научных проблем, профессора В.Н. Вербецкого и профессора Б.И. Лазоряка, многократное общение с которыми способствовали уточнению некоторых положений диссертации.

Я с благодарностью вспоминаю людей, которых уже нет среди нас: заведующего кафедрой физики низких температур и сверхпроводимости, профессора Н.Б. Брандта и заведующего кафедрой химии и физики высоких давлений, профессора К.Н. Семененко, общение с которыми было очень полезным для меня на протяжении многих лет. Моего друга к.ф.-м.н. С.В. Кувшинникова, прекрасного экспериментатора и ученого, который является для меня эталоном трудолюбия и с которым были начаты работы по квантовым осцилляционным эффектам у ИСГ. Моих соавторов профессора А.С. Котосонова и профессора Н.Е. Сорокину, с которыми автора связывало долгосрочное и плодотворное сотрудничество.