



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра химической технологии и новых материалов

Ионов Сергей Геннадьевич

**Электронный транспорт и физико-химические свойства
интеркалированных соединений графита и углеродных материалов,
получаемых на их основе**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва - 2016

Содержание

Список основных сокращений	7
Список основных обозначений.....	9
ВВЕДЕНИЕ.....	11
ГЛАВА 1. Структура, физические свойства графита и интеркалированных соединений графита	28
1.1. Природный графит	28
1.2. Структура графита	29
1.3. Электропроводность графита	38
1.3.1. Теория электропроводности квазидвумерных графитов	42
1.4. Интеркалирование слоистых структур	44
1.5. Кристаллическая структура интеркалированных соединений графита ...	49
1.6. Методы синтеза интеркалированных соединений графита.....	55
1.7. Энергетический спектр носителей тока в графите	57
1.8. Энергетический спектр интеркалированных соединений графита	63
ГЛАВА 2. Методики измерений и синтез интеркалированных соединений графита акцепторного типа, окисленного графита, низкоплотных углеродных материалов	68
2.1. Методики измерений	68
2.1.1. Рентгенофазовый анализ	68
2.1.2. Исследование процесса внедрения H_2SO_4 в графит методом рентгенофазового анализа <i>in situ</i>	70
2.1.3. Калориметрическое и потенциометрическое (<i>in situ</i>) исследование реакций внедрения серной кислоты в графит	73
2.1.4. Элементный анализ.....	76
2.1.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	77
2.1.6. Сканирующая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ	77
2.1.7. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	78
2.1.8. Определение механических характеристик графитовой фольги	78

2.1.9. Методика определения коэффициента Пуассона графитовой фольги..	83
2.1.10. Термогравиметрический анализ	85
2.1.11. Определение удельной поверхности и объема пор	86
2.1.12. Измерение теплопроводности.....	87
2.1.13. Определение удельной теплоемкости.....	90
2.2. Синтез интеркалированных соединений графита	90
2.2.1. Графиты, используемые для синтеза интеркалированных соединений	90
2.2.2.Прекурсоры для получения интеркалированных соединений графита и модифицированных низкоплотных углеродных материалов.....	91
2.2.3. Синтез интеркалированных соединений графита двухсекционным газофазным методом	92
2.2.4. Синтез интеркалированных соединений графита монохлорида йода...	94
2.2.5. Жидкофазный метод синтеза интеркалированных соединений графита	96
2.2.6. Синтез гетероинтеркалированных соединений графита	97
2.2.7. Получение окисленного графита.....	101
2.3. Получение и модификация низкоплотных углеродных материалов.....	101
2.3.1. Лабораторная и опытная линии для получения гибких графитовых фольг и низкоплотных углеродных материалов	101
2.3.2. Установка модификация низкоплотных углеродных материалов пиролитическим углеродом	107
2.3.3. Динамика пироуплотнения графитовой фольги в зависимости от ее плотности	111
2.3.4. Модифицирование графитовой фольги продуктами термолиза полимеров и оксидом бора	115
2.3.4.1. Получение и идентификация поли(гидрокарбина) и поли(нафталингидрокарбина).....	115
2.3.4.2. Модифицирование графитовой фольги полимерами	117
2.3.4.3. Модифицирование графитовой фольги оксидом бора.....	118

2.4. Методики измерения гальваномагнитных и электрофизических свойств интеркалированных соединений графита и низкоплотных углеродных материалов	119
2.4.1. Монтаж образцов интеркалированных соединений графита	119
2.4.2. Ячейка для измерения электропроводности in situ	121
2.4.3. Низкотемпературная установка для измерения осцилляционных явлений	122
2.4.4. Бесконтактный метод измерения электропроводности	124
2.4.5. Четырёхзондовый метод измерения электросопротивления.....	130
2.4.6. Экспресс метод измерения электросопротивления низкоплотных углеродных материалов.....	131
2.5. Методики создания высоких давлений.....	132
2.5.1. Методика создания высоких давлений при низких температурах	132
2.5.2. Установка для определения объемных свойств.....	136
2.5.3. Установка для создания высоких гидростатических давлений	141
ГЛАВА 3. Энергетический спектр и кинетические свойства носителей заряда у моноинтеркалированных и гетероинтеркалированных соединений графита акцепторного типа	144
3.1. Гальваномагнитные и осцилляционные эффекты у интеркалированных соединений графита акцепторного типа.....	144
3.1.1. Осцилляции Шубникова-де Гааза у интеркалированных соединений графита первой ступени.	147
3.1.2. Осцилляции Шубникова-де Гааза у интеркалированных соединений графита вторых ступеней	155
3.1.3. Эффект свернутой зоны Бриллюэна у интеркалированных соединений графита акцепторного типа.....	165
3.1.4. Исследование осцилляций Шубникова де Гааза у интеркалированных соединений графита акцепторного типа под действием давления.	169
3.2. Эффект Шубникова де Гааза у гетероинтеркалированных соединений графита типа акцептор-акцептор	180

ГЛАВА 4. Электрофизические свойства интеркалированных соединений графита акцепторного типа	187
4.1. Температурная зависимость сопротивления интеркалированных соединений графита акцепторного типа в направлении базисной плоскости	190
4.2. Зависимость электропроводности интеркалированных соединений графита акцепторного типа от параметров энергетического спектра носителей заряда	193
4.3. Исследование электропроводности интеркалированных соединений графита с серной кислотой <i>in situ</i>	199
4.4. Особенности электрон-фононного, фонон-фононного взаимодействий у интеркалированных соединений графита при фазовых переходах	203
4.5. Особенности электрофизических свойств у интеркалированных соединений графита с хлоридом алюминия первой ступени при фазовом переходе типа двухмерного плавления.....	212
4.6. Исследование фазового перехода типа двухмерного плавления у интеркалированных соединений графита монохлорида йода второй ступени под высоким давлением.....	216
4.7. Дилатометрические исследования интеркалированных соединений графита монохлорида йода 2-ой ступени	218
4.8. Модель электропроводности интеркалированных соединений графита акцепторного типа вдоль оси "с"	223
Глава 5. Механические, электрофизические, физико-химические свойства материалов на основе терморасширенного графита.....	229
5.1. Механические свойства гибкой графитовой фольги.....	230
5.2. Сжимаемость, восстанавливаемость и коэффициент Пуассона гибкой графитовой фольги.....	243
5.3. Влияние примесей в исходном природном графите на физико-химические свойства гибкой графитовой фольги	245
5.4. Температурная зависимость теплоемкости графитовой фольги.....	249

5.5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности гибкой графитовой фольги.....	250
5.6. Электрофизические свойства графитовой фольги	255
5.7. Магнитотранспортные эффекты в графитовых фольгах с различной степенью графитации.....	259
5.7.1. Структурные особенности исследованных образцов гибкой графитовой фольги.....	259
5.7.2. Исследование температурной зависимости сопротивления, поперечного магнетосопротивления и эффекта Холла у графитовых фольг	261
5.8. Механические, электрофизические и физико-химические свойства химико-термически модифицированных графитовых фольг.....	270
5.8.1. Механические свойства модифицированных графитовых фольг.....	271
5.8.2. Особенности структуры модифицированной графитовой фольги	276
5.8.3. Электрофизические свойства модифицированных графитовых фольг	280
5.8.4. Исследование кинетики окисления исходной графитовой фольги и модифицированных пироуглеродом графитовых фольг	282
5.8.5. Термическая стабильность и механические свойства графитовой фольги графитовой фольги модифицированной оксидом бора	286
5.9. Электропроводность и теплопроводность бинарных композиционных материалов в системах диэлектрик-терморасширенный графит	295
Основные результаты и выводы	304
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	308
Список публикаций по теме диссертации.....	310
Список литературы	335
Приложение 1. Дифрактограммы и штрих диаграммы исследованных образцов интеркалированных соединений графита.....	371
Приложение 2. Определение плотности графитовой фольги неразрушающими методами.....	379

Список основных сокращений

- АСМ – атомно-силовой микроскоп;
БЭТ метод – метод Брунауэра, Эмметта и Теллера;
ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит;
ВТСП – высокотемпературные сверхпроводники;
ВД – высокие давления;
ГАК – графит аккумуляторный;
ГФ – графитовая фольга;
ГИСГ – гетероинтеркалированные соединения графита;
ГК – графит карандашный;
ГСМ – графит специальный малозольный;
ГМ – гальваномагнитные;
ГТ – графит тигельный;
ДГВА – Де Газа Ван Альфена;
ДМЭ – диметоксиэтан;
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
ДТА – дифференциальный термический анализ;
ИК – инфракрасная спектроскопия;
ИСГ – интеркалированные соединения графита;
КДГ – квазидвумерный графит;
КЛТР – коэффициент линейного термического расширения;
КР – спектроскопия комбинационного рассеяния;
НУМ – низкоплотные углеродные материалы;
ОГ – окисленный графит;
ОМС – отрицательное магнетосопротивление;
ПГ – пенографит;
ПГК – поли(гидрокарбин);
ПНГК – поли(нафталингидрокарбин);
ПУ – пиролитический углерод;
ПФ – поверхность Ферми;

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп;
РФА – рентгенофазовый анализ;
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
СВМкК – модель Слончевского-Вейса-МакКлюра;
СКО – среднеквадратичное отклонение
СТМ – сканирующий туннельный микроскоп;
СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;
ТГ – термическая гравиметрия;
ТГА – термогравиметрический анализ;
ТГФ – тетрагидрофуран;
ТРГ – терморасширенный графит;
УМ – углеродный материал;
УПВ-1 – пироуглерод;
УПВ-1Т – марка графита (углерод пиролитический высокоориентированный термообработанный) – квазимонокристал;
УКП – ультраквантовый предел;
ФП – фазовый переход;
ЭДС – электродвижущая сила;
Эффект ШдГ – эффект Шубникова-де Газа;
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;
ЯМР – ядерный магнитный резонанс;
ASTM – American System for Testing Materials (стандарт);
CVD – chemical vapor deposition;
CVI – chemical vapor infiltration;
EDXs – Energy Dispersive X –ray spectroscopy;
HOPG – Highly Oriented Pyrolytic Graphite;
HWHM – half width at half maximum – половинная ширина на уровне половинной амплитуды: $HWHM = FWHM/2$. FWHM – полная ширина на уровне половинной амплитуды;
PVD – Physical Vapor Deposition.

Список основных обозначений

- d_0 – расстояние между графенами в графите [\AA]; $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$;
- d_i – толщина слоя интеркалята в ИСГ [\AA];
- I_c – период идентичности структуры ИСГ в направлении оси "с" [\AA];
- N – номер ступени интеркалированных соединений графита;
- $d_{\text{трг}}$ – насыпная плотность терморасширенного графита [г/л ; кг/ м^3];
- L_a – размер кристаллита графита в направлении базисной плоскости [\AA];
- L_c – размер кристаллита графита в направлении тригональной оси [\AA];
- d – латеральный размер частицы природного графита [м];
- $d_{\text{пт}}$ – насыпная плотность пенографита [г/л ; кг/ м^3];
- ρ – плотность графитовой фольги [г/см^3];
- ρ_a – удельное сопротивление вдоль базисной плоскости [$\text{Ом}\cdot\text{см}$];
- ρ_c – удельное электрическое сопротивление вдоль оси "с" ИСГ [$\text{Ом}\cdot\text{см}$];
- σ_a – удельная электропроводность вдоль базисной плоскости [$\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$];
- σ_c – удельная электропроводность вдоль тригональной оси [$\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$];
- λ_a – теплопроводность вдоль базисной плоскости графита [$\text{Вт/м}\cdot\text{К}$];
- λ_c – теплопроводность вдоль тригональной оси графита [$\text{Вт/м}\cdot\text{К}$];
- σ_p – предел прочности графитовой фольги при растяжении [Па];
- E – модуль Юнга графитовой фольги при растяжении [Па];
- $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность [$\text{м}^2/\text{г}$];
- $V_{\text{пор}}$ – удельный объем пор [$\text{м}^3/\text{кг}$];
- $\Delta m/m_0$ – относительный привес [%];
- Θ – угол разориентации графитовых кристаллитов [$^\circ$];
- C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении [$\text{Дж/кг}\cdot\text{К}$];
- C_V – теплоемкость при постоянном объеме [$\text{Дж/кг}\cdot\text{К}$];
- ν – скорость увеличения относительного привеса ПУ от времени [с^{-1}];
- K – коэффициент связности;
- α – степень превращения;
- E_a – энергия активации [Дж];

P – давление, [Па] или [кбар] ; 1 кбар = 0,1 ГПа;

\mathbf{B} – вектор магнитной индукции [Тл]; H – напряженность магнитного поля [Э]

a – коэффициент температуропроводности, [$\text{м}^2/\text{с}$];

T – температура [К];

T_D – температура Дингла [К];

t – температура [$^{\circ}\text{C}$];

β – сжимаемость [%];

μ – приведенный уровень Ферми;

N_A – число Авогадро; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$;

Rec – восстанавливаемость [%];

Res – упругость [%];

T_k – температура ФП [К];

τ – время релаксации носителей заряда [с];

ω – циклическая частота [с^{-1}];

p_F – импульс Ферми [кг·м/с];

ε_F – энергия Ферми [эВ]; 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж;

k_B – постоянная Больцмана [Дж/К]; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ [Дж/К];

\hbar – редуцированная постоянная Планка ($h/2\pi$) [Дж·с]; $h = 6,6210 \cdot 10^{-34}$ [Дж·с];

v_F – скорость Ферми носителей тока [м/с];

m^* – эффективная масса носителей тока [кг];

m_0 – масса свободного электрона [кг]; $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг;

p – концентрация дырок [см^{-3}];

n – концентрация электронов [см^{-3}];

e – заряд электрона [Кл]; $e = 1,610 \cdot 10^{-19}$ Кл;

R_H – коэффициент Холла [$\text{м}^3/\text{Кл}$];

$S_{\text{экстр}}$ – экстремальное сечение поверхности Ферми [$\text{кг}^2\text{м}^2/\text{с}^2$];

F – частота осцилляций Шубникова де Гааза [Тл];

μ_n, μ_p – подвижность электронов и дырок соответственно [$\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$];

U_H – Холловское напряжение [В];

I – сила тока [А].

ВВЕДЕНИЕ

Вот уже на протяжении нескольких столетий углерод дает пищу для размышлений и постоянно находится в фокусе внимания ученых самых различных специальностей: химиков, физиков, материаловедов. Естественно, что для такого интереса должны быть веские причины, и их предостаточно, даже если оставить в стороне тот факт, что углерод является основой органической жизни. С уверенностью можно сказать, что ни один элемент периодической системы Д.И. Менделеева не обладает таким разнообразным спектром порой диаметрально противоположных физических свойств: диэлектрик и металл, полупроводник и полуметалл, сверхтвердый и сверхмягкий, теплоизолятор и лучший проводник тепла, эталон прозрачности и абсолютно черное тело, диамагнетик, парамагнетик и даже ферромагнетик [1]. Открытие фуллеренов [2, 3, 4], многослойных [5] и монослойных [6, 7] углеродных нанотрубок, углеродных нанолуковиц [8], получение графена [9], в очередной раз показали, что возможности атомов углерода образовывать простые соединения далеко не исчерпаны, и он по-прежнему остается «старым, но всегда новым элементом» [10]. Ещё хотелось бы отметить, что если бы среди всех элементов и даже любых химических соединений регистрировались рекорды физических свойств, то, безусловно, пальму первенства получил бы углерод. Очевидно, что имея такой диапазон уникальных физических свойств, углерод незаменим в различных областях науки и техники.

Актуальность темы. Огромные возможности открываются перед исследователями при химической модификации различных аллотропных форм углерода. Так, на допированных щелочными металлами фуллеритах был открыт новый класс высокотемпературных сверхпроводников [11, 12, 13]. Гидрирование и фторирование графена позволяет плавно управлять шириной запрещенной зоны: от $E_g = 0$ у графена до $E_g = 3-5$ эВ у графана и фторграфена, оксида графена [14, 15]. Достаточно давно привлекают внимание химиков, физиков, материаловедов интеркалированные соединения графита (ИСГ),

получаемые при внедрении различных атомов и молекул в вандерваальсовы щели между графенами [16]. Высокая термическая и химическая стойкости графита делают его идеальной матрицей для проведения реакций типа «гость-хозяин» в самых жестких условиях. Амфотерность графита позволяет получать интеркалированные соединения графита как донорного типа (гости: щелочные, редкоземельные и щелочноземельные металлы) так и акцепторного типа (интеркаляты: галогены, интергаллоиды, 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 тип интеркалята), синтезированы гетероинтеркалированные соединения графита (ГИСГ) типа акцептор-акцептор, акцептор-донор, донор-донор (два типа интеркалята в разных межслоевых пространствах) и ко-интеркалированные соединения: различные интеркаляты в одном межслоевом пространстве [16, 17].

Интерес научного сообщества к слоистым соединениям вполне объясним: поиск сверхпроводников с нефононным механизмом сверхпроводимости [18, 19]; получение новых синтетических металлов с электропроводностью при комнатной температуре на уровне меди при существенно меньшей плотности; исследование особенностей энергетического спектра низкоразмерных электронных систем; изучение фазовых переходов: типа двумерного плавления, порядок-беспорядок, сверхпроводящих, магнитных, волн зарядовой плотности, структурных под действием давления и др. (Рисунок 1).

Своеобразие физических и химических свойств ИСГ позволяет найти им практическое применение в качестве электродных материалов в химических источниках тока с высокой плотностью энергии; одного из основных ингредиентов пассивных огнезащитных материалов; прекурсоров для получения графена и нанослоистых углеродных материалов; катализаторов сочетающий особенности нанесенных и металлокомплексных; монохроматоров

для низкоэнергетических нейтронов; электрохимических устройств в оптических дисплеях; контейнеров для хранения высокоактивных веществ и др. [15, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31] (Рисунок 1).



Рисунок 1. Научный и практический интерес к ИСГ и гетеро-ИСГ.

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 (большая удельная поверхность, достаточно высокая термическая и химическая стойкости, низкая теплопроводность, высокая пористость, большое аспектное отношение частиц и др. [32,33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47]) (Рисунок 2).

Одним из важных свойств ТРГ является способность при холодной прокатке без связующего образовывать ГФ, которая находит широкое применение в качестве уплотнительного материала; экранов от электромагнитного излучения; резистивных элементов в гибких электрических нагревате-

лях; газодиффузионных слоях и биполярных пластинах в водородно-воздушных топливных элементах и др. [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54] (Рисунок 3).

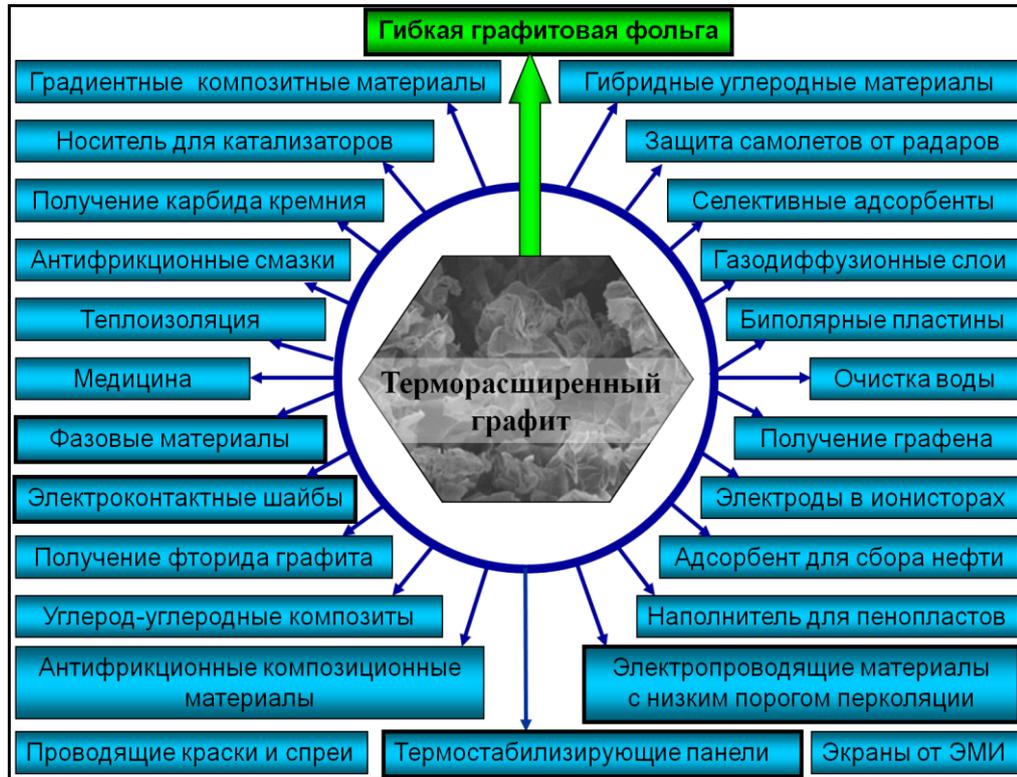


Рисунок 2. Области применения терморасширенного графита.

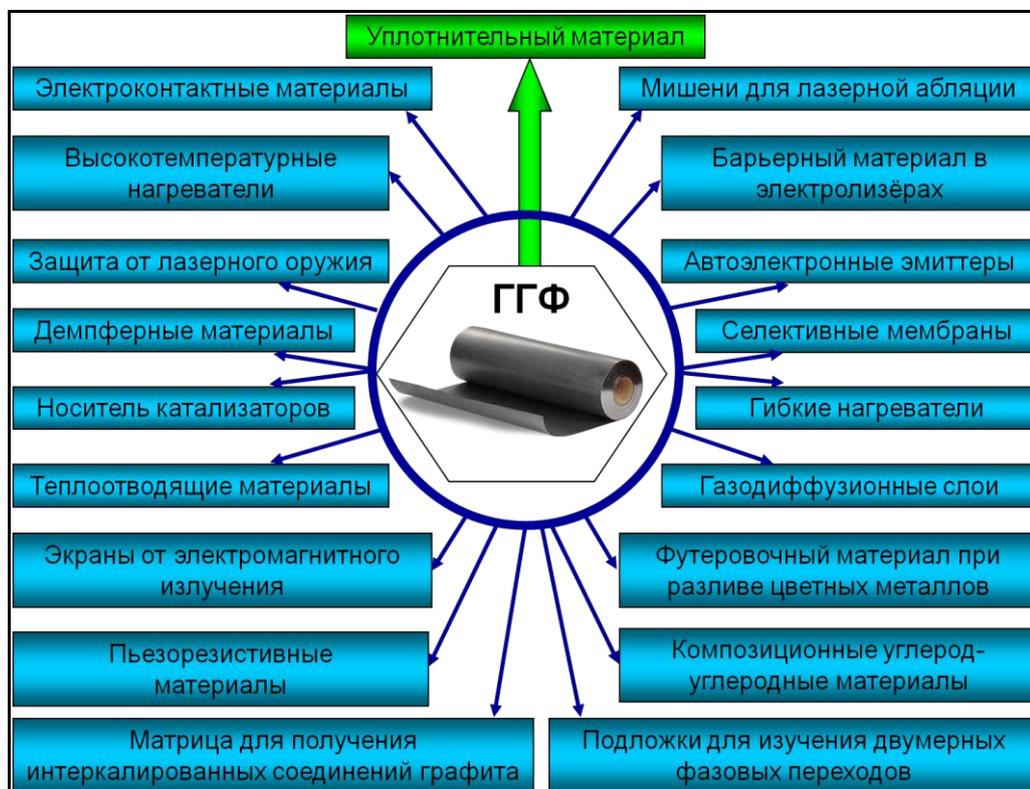


Рисунок 3. Области применения гибкой графитовой фольги.

Несмотря на большое количество работ по синтезу и исследованию ИСГ с применением самых разнообразных методов: ЯМР, ЭПР, ЯГР, ДСК, ТГА, электропроводности и др. [16, 17], количество публикаций, посвященных изучению энергетического спектра ИСГ и ГИСГ акцепторного типа и его связи 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" при гигантской анизотропии: $\rho_c/\rho_a \sim 10^5-10^6$. Несомненный интерес представляет проблема воздействия высоких давлений (ВД) на интеркалированные соединения графита, охватывающая широкий круг вопросов – от фундаментальных задач устойчивости, структурных фазовых превращений и их интерпретации, до технических и материаловедческих приложений. Использование давления в сочетании с высокими температурами позволило получить метастабильные ИСГ донорного типа с необычайно высоким содержанием щелочных металлов в слоевом пакете [55], которые до последнего времени обладали рекордными для интеркалированных соединений графита температурами сверхпроводящего перехода ($T_c \sim 5,5$ К [56]) и только сравнительно недавно получены соединения донорного типа $C_6Yb - T_c = 6,5$ К ; $C_6Ca - T_c = 11,5$ К [57] и $Li_3Ca_2C_6 - T_c = 11,15$ К [58].

Что касается гибкой графитовой фольги (ГФ), то в научной литературе отсутствуют сведения о ее физико-химических свойствах при плотностях $\rho > 1,3$ г/см³. 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 представляет систематические исследования зависимости электрофизических и механических свойств ГФ в це-

почке: исходный графит (зольность, фракционный состав) – условия синтеза – химический состав – режим термобработки – плотность – текстура – физические и физико-химические свойства.

Цель работы состоит в решение классической задачи физики и химии твердого тела: установление соответствия между типом исходной графитовой матрицы, условиями синтеза, химическим составом, структурой и электрофизическими, механическими и физико-химическими свойствами для интеркалированных соединений графита акцепторного типа, многофункциональных углеродных материалов получаемых на их основе (Рисунок 4).

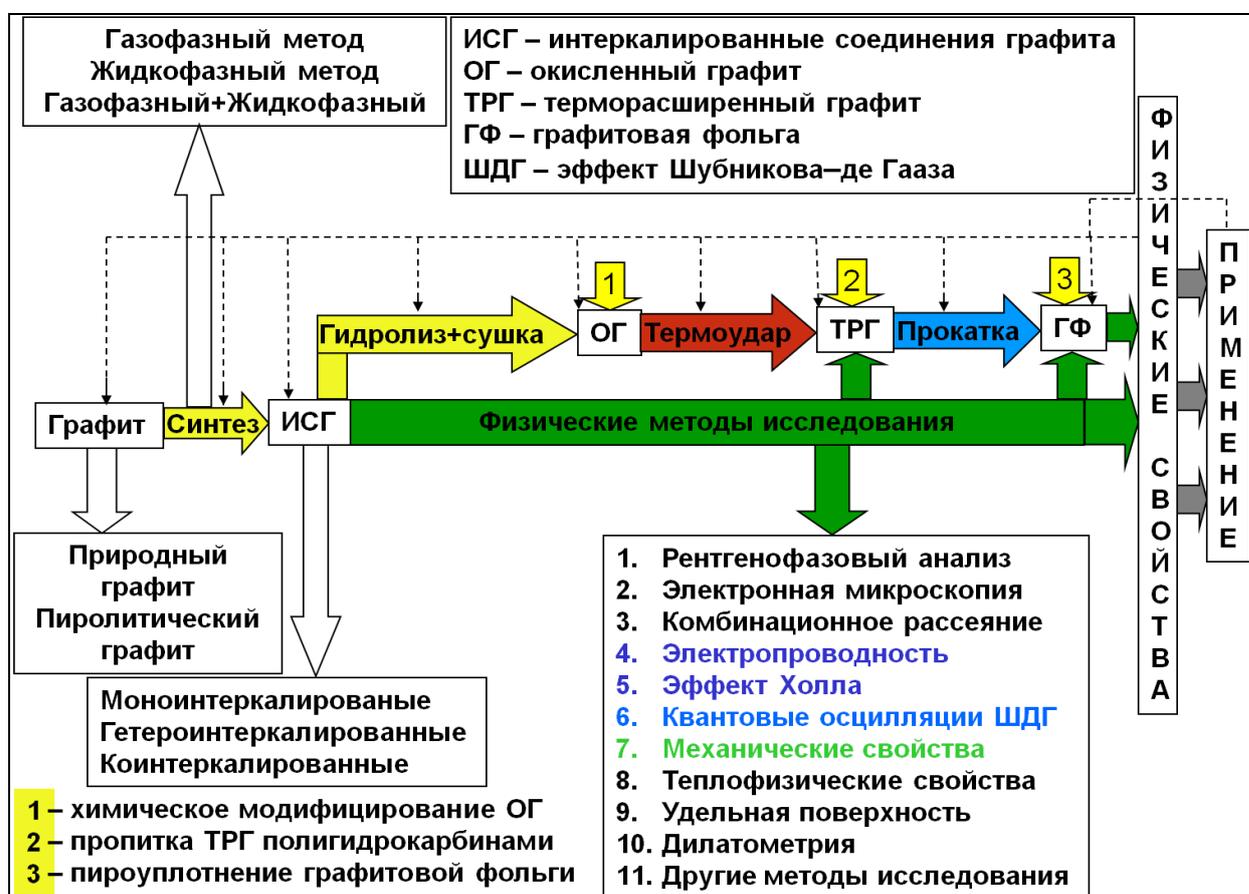


Рисунок 4. Объекты исследования , методы исследования и цель работы.

Конкретные задачи исследования включали в себя:

1. Разработку методов и создание установок по исследованию реакций интеркалирования методами рентгенофазового анализа, электропроводности, калориметрии, потенциометрии *in situ*; разработку методов измерения сопротивления химически активных ИСГ; усовершенствование стандартных и раз-

работку новых методов синтеза моно- и гетероинтеркалированных соединений графита; создание лабораторных установок по получению гибких графитовых фольг 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 у моно- и гетероинтеркалированных соединений графита, в том числе и при высоких давлениях.

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

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

Объекты исследования: моноинтеркалированные соединения графита акцепторного типа различных ступеней ($1 \leq N \leq 5$) с галогенидами элементов, сильными протонными кислотами, галогенами, интергалоидами, гетероинтеркалированные соединения графита типа акцептор-акцептор; гибкие графитовые фольги плотностью ($0,2 \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1,8 \text{ г/см}^3$) и нанослоистые углеродные материалы, получаемые термической деструкцией гидролизированных интеркалированных соединений с сильными протонными кислотами; композиционные углеродные материалы (Рисунок 4).

Методы исследований: рентгенофазовый анализ; оптическая, электронная растровая и атомно-силовая микроскопии; спектроскопия комбинационного рассеяния; гальваномагнитные эффекты (эффекты Холла, поперечного магнетосопротивления); эффект Шубникова-де Газа в магнитных полях до 35 Тл, в диапазоне температур 0,3 К–4,2 К, в том числе, при высоких давлениях до 1,5 ГПа; бесконтактный и четырехзондовый методы измерения сопротивления в интервале температур $0,3 \text{ К} \leq T \leq 300 \text{ К}$; механические испы-

тания: модуль Юнга, коэффициент Пуассона, прочность на разрыв, сжимаемость, восстанавливаемость, упругость; термоаналитические методы: термогравиметрический анализ, теплопроводность, дилатометрия и другие

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: $C_{9,3}AlCl_{3,4}$, $C_{9,5}AlCl_3Br_{0,6}$, $C_8H_2SO_4$, $C_{5,5}HNO_3$; второй ступени: $C_{9,8}CuCl_2$, $C_{16,1}ICl_{1,1}$, $C_{12}FeCl_3$, $C_{18,6}AlCl_3$, $C_{27}ICl_3$, $C_{16}ICl_{0,8}$, $C_{11,1}HNO_3$; третьей ступени: $C_{24,8}ICl_{1,1}$, $C_{24}H_2SO_4$, $C_{16,5}HNO_3$; четвертой ступени: $C_{32,8}ICl_{1,1}$, $C_{32}H_2SO_4$, $C_{22}HNO_3$. По зависимости экстремальных сечений поверхности Ферми от угла θ между тригональной осью «с» и направлением вектора магнитной индукции установлено, что поверхность Ферми у исследованных ИСГ близка по форме к цилиндру, ориентированному вдоль оси «с». Обнаружено резкое уменьшение амплитуд квантовых осцилляций Шубникова-де Гааза при возрастании угла θ у ИСГ второй ступени. Определены параметры энергетического спектра носителей тока у интеркалированных соединений графита акцепторного типа: экстремальные сечения поверхности Ферми (ПФ), эффективные массы, концентрации, подвижности, времена релаксации дырок, температуры Дингла. По данным квантовых осцилляционных эффектов даны конкретные практические рекомендации для разработки методов получения квазимонокристаллов интеркалированных соединений графита акцепторного типа низших ступеней и гетеро-ИСГ типа акцептор-акцептор.

2. Показано, что у всех моноинтеркалированных соединений графита первой ступени имеется только одна группа носителей тока, а у ИСГ второй ступени в зависимости от химической природы интеркалянта может быть как одна группа носителей тока ($C_{9,8}CuCl_2$, $C_{16,3}ICl_{1,1}$, $C_{12}FeCl_3$, $C_{27}ICl_3$), так и две ($C_{18,6}AlCl_3$, $C_{16}ICl_{0,8}$). Установлено существенное влияние совнедренного галогена на концентрацию делокализованных дырок в интеркалированных соединениях графита галогенидов элементов. Показано, что у моноинтеркали-

рованных соединений графита высоких ступеней ($N \geq 4$) наблюдаются частоты осцилляций Шубникова-де Газа близкие к дырочной поверхности Ферми исходного 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 Газа. У гетероинтеркалированных соединений графита $\text{C}_{12}\text{FeCl}_3(\text{ICl})_{0,75}$ и $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{0,6}$ обнаружено несколько групп дырок с 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 $\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$, $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{0,6}$.

5. Методами электропроводности, рентгенофазового анализа (РФА), дилатометрии исследованы фазовые переходы типа порядок-беспорядок в слое интеркалята у интеркалированных соединений графита акцепторного типа: $\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_3$, $\text{C}_{24}\text{SbCl}_5$, $\text{C}_{8N}\text{ICl}_{1,1}$ ($1 \leq N \leq 5$), $\text{C}_{16,2}\text{Br}_2$, $\text{C}_{8N}\text{H}_2\text{SO}_4$ ($1 \leq N \leq 5$), $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{0,6}$, $\text{C}_{15}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{1,2}$, $\text{C}_{12}\text{FeCl}_3(\text{ICl})_{0,75}$. Показано, что при температуре фазового перехода $T_{\text{фп}}$ типа порядок-беспорядок у ИСГ наблюдается скачкообразное изменение электропроводности в направлении оси «с», температурного коэффициента сопротивления вдоль базисной плоскости, межплоскостного расстояния в слое интеркалята, коэффициента линейного теплового расширения (α_{\parallel} и α_{\perp}). Наблюдаемое отрицательное значение α_{\parallel} объяснено в рамках теории мембранного эффекта, предсказанного И.М. Лифшицем для слоистых кристаллов. Установлено, что $T_{\text{фп}}$ зависит от номера ступени. Исследована барическая зависимость температуры фазового перехода. Показано, что в гетеро-ИСГ заряженные комплексы интеркалята, в которых не происходит фазового перехода, оказывают влияние на $T_{\text{фп}}$.

6. Получена зависимость электропроводности σ_a ИСГ от вида исходного графита, условий синтеза, структуры, химического состава, концентрации, подвижности, длины свободного пробега, времени релаксации носителей тока. Показано, что удельная электропроводность большинства ИСГ различных галогенидов элементов, кислот Бренстеда, гетеро-ИСГ лежит в интервале $(1 \div 4,4) \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а максимальной электропроводностью обладает ИСГ монохлорида йода ($N=3$) $C_{24,6}ICl_{1,1}$: $4,4 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Уменьшение удельного сопротивления ИСГ (ρ_a) в первую очередь связано с увеличением концентрации носителей тока и их высокой подвижностью и слабым электрон-фононным взаимодействием. Предложена модель механизма электропроводности ИСГ акцепторного типа в направлении тригональной оси, объясняющая металлический характер температурной зависимости сопротивления и наблюдаемую гигантскую анизотропию $\rho_c/\rho_a \sim 10^5-10^6$.

7. Комплексное исследование реакций интеркалирования методами РФА, калориметрии, потенциометрии, электропроводности *in-situ* показало, что образование ИСГ в системе графит- H_2SO_4 - $K_2Cr_2O_7$ идет от высших ступеней к низшим по схеме $N \rightarrow N-1 \rightarrow \dots \rightarrow 2 \rightarrow 1$. Установлено, что после образования первой ступени наблюдается переокисление графитовой матрицы, приводящее к нарушению планарности углеродных слоев, а с течением времени и к ее полной аморфизации.

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

9. Установлено, что прочность графитовой фольги, при фиксированной

плотности, определяется 1) номером ступени гидролизованного ИСГ используемого для получения ТРГ, 2) температурой вспенивания и скоростью нагрева частиц окисленного графита, 3) содержанием примесей в исходном графите и его фракционным составом. Показано, что путем незначительного (до 3-4%) пироуплотнения ГФ на основе ТРГ можно существенно повысить их прочность (в 2-3 раза), упругость, термическую и химическую стойкости, понизить удельное электросопротивление, газопроницаемость и удельную поверхность. Показано, что в широком интервале температур ($4,2 \text{ К} \leq T \leq 300 \text{ К}$) сопротивление гибких графитовых фольг и композиционных углерод-углеродных материалов на их основе хорошо описывается теорией электрофизических свойств квазидвумерных графитов.

10. Показано, что в бинарных системах диэлектрик (стеарин, пек) – проводник (ТРГ) порог перколяции 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 характеристикам графитовой фольги (теплоемкость, теплопроводность, коэффициент линейного термического расширения) используются при расчетах новых уплотненных узлов насосов и запорной арматуры конструкторами НПО Унихимтек, ФГУП ОКБ Гидропресс (г. Подольск), Центральным конструкторским бюро арматуростроения (г. Санкт-Петербург), ПКБ "Автоматика" (г. Санкт-Петербург) и др.

Полученные результаты могут быть использованы для: 1) синтеза совершенных квазимонокристаллов моноинтеркалированных и гетероинтеркалированных; соединений графита акцепторного типа и синтетических метал-

лов на основе ИСГ; 2) целенаправленного получения низкоплотных углеродных материалов с заданными механическими, теплофизическими и электрофизическими свойствами; 3) создания плоских гибких электрических нагревателей, экранов от электромагнитного 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 абляцией 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 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 подходов, обеспечивающих решение поставленных задач, критическом анализе литературы, построение теоретических моделей, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировки основных положений, написании диссертации. Основная экспериментальная часть работы выполнена совместно с сотрудниками, аспирантами, студентами кафедры химиче-

ской технологии и новых материалов (до 2004г 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 экспериментальных методик, использованием современного оборудования, большим статистическим объемом экспериментальных данных, 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 химии и физики высоких давлений Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (с 2004 года кафедра химической технологии и новых материалов) "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 (гос. контракт № 02.190.11.01) и Министерства Образования и Науки РФ (гос. контракт № 02.467.11.2006).

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

Всесоюзных совещаниях по физике низких температур (XXII - Кишинев, 1982г.; XXIII - Таллинн, 1984г.; XXIX - Казань, 1992г.; XXX - Дубна, 1994г.; XXXI - Москва, 1998г.); 10 межвузовской конференции «Химия и физика твердого тела» (Ленинград, 1983г.); Республиканском межвузовском совещании «Физика композиционных и анизотропных материалов» (Челябинск,

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

Сендай, Япония, 2013г., ISIC-18, Страсбург, Франция, 2015г.); шестой международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, Россия, 2015г.

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

Публикации. По теме диссертации опубликовано 59 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов докторских диссертаций, 26 трудов конференций, 59 тезисов, 7 Авторских свидетельств СССР, 23 патента РФ и два международных. Полный список публикаций по теме работы приведен в конце диссертации (стр. 308).

P.S. К вопросу о терминологии объектов исследования диссертации

Отметим, что в отечественной научной и патентной литературе часто встречаются и другие названия интеркалированных соединений графита: соединения внедрения в графит; слоистые соединения графита; клатратные соединения графита; кристаллические соединения графита; ламинарные соединения графита; соединения включения в графит; межслоевые соединения графита. В зарубежных научных статьях после публикации работ Боема, Штумпа и Сеттона о номенклатуре и терминологии в области интеркалированных соединений графита [59, 60] общепринятым является название *graphite intercalation compounds*. Кстати, в работе [58] впервые предложен термин графен для гексагонального моноатомного слоя атомов углерода в графите.

Удивительным является многообразие названий низкоплотного углеродного материала, получаемого термической деструкцией интеркалирован-

ных соединений графита или продуктов гидролиза интеркалированных соединений графита, которые встречается в научной, патентной, публицистической литературе: терморасширенный графит; пенографит; терморасщепленный графит; вспученный графит; вспененный графит; расширенный графит; набухший графит; пухообразный графит; термографинит; вермикулярный графит; червеобразный графит; дендридный графит; развернутый графит; наноструктурированный графит; нанофрактальный графит; углеродный наноматериал; высокорасщеплённый наноструктурированный графит; мультиграфеновый материал; распушённый графит; пластинчатый графит; хлопьевидный графит; пенодендридный графит; экспандированный графит; червеобразный дендридный графит; углеродная смесь высокой реакциспособностью (УСВР); мягкий графит; черный снег.

Такое многообразие названий с нашей точки зрения связано с несколькими причинами: а) необычная морфология углеродных частиц (Рисунок 5); б) желанием подчеркнуть метод получения данного материала; в) «нанолихорадкой» и «графеновым ажиотажем»; г) желание скрыть за новым названием вещество которое впервые было получено в 1841г. [61] в прочем об этом мы узнали только в 2007г. в результате исторического расследования проведенного немецкими профессорами Боем и Штумпфом [62], до этого во всех многочисленных обзорах писали, что в работе [60] были получены первые интеркалированные соединения графита с серной кислотой, а первой работой, в которой упоминалось о возможно применении терморасширенного графита, чаще всего цитировали патент Лузи 1891г. [63], а в некоторых публикациях патенты Олсфорса 1915г. [64] или 1916г. [65]; д) богатой фантазией и образностью восприятия СЭМ и фото изображений данного материала учеными, изобретателями, журналистами.

Наиболее часто в настоящее время в российских научно-технических публикациях используются: терморасширенный графит и пенографит, а в англоязычной литературе: exfoliated graphite. Получение графена внесло новые веяния в терминологию двумерных углеродных материалов, которые

отражены в работе [66]. Термин exfoliated graphite сохранен, но отмечено пересечение с graphite nanoplates; graphite nanosheets; graphite nanoflakes.

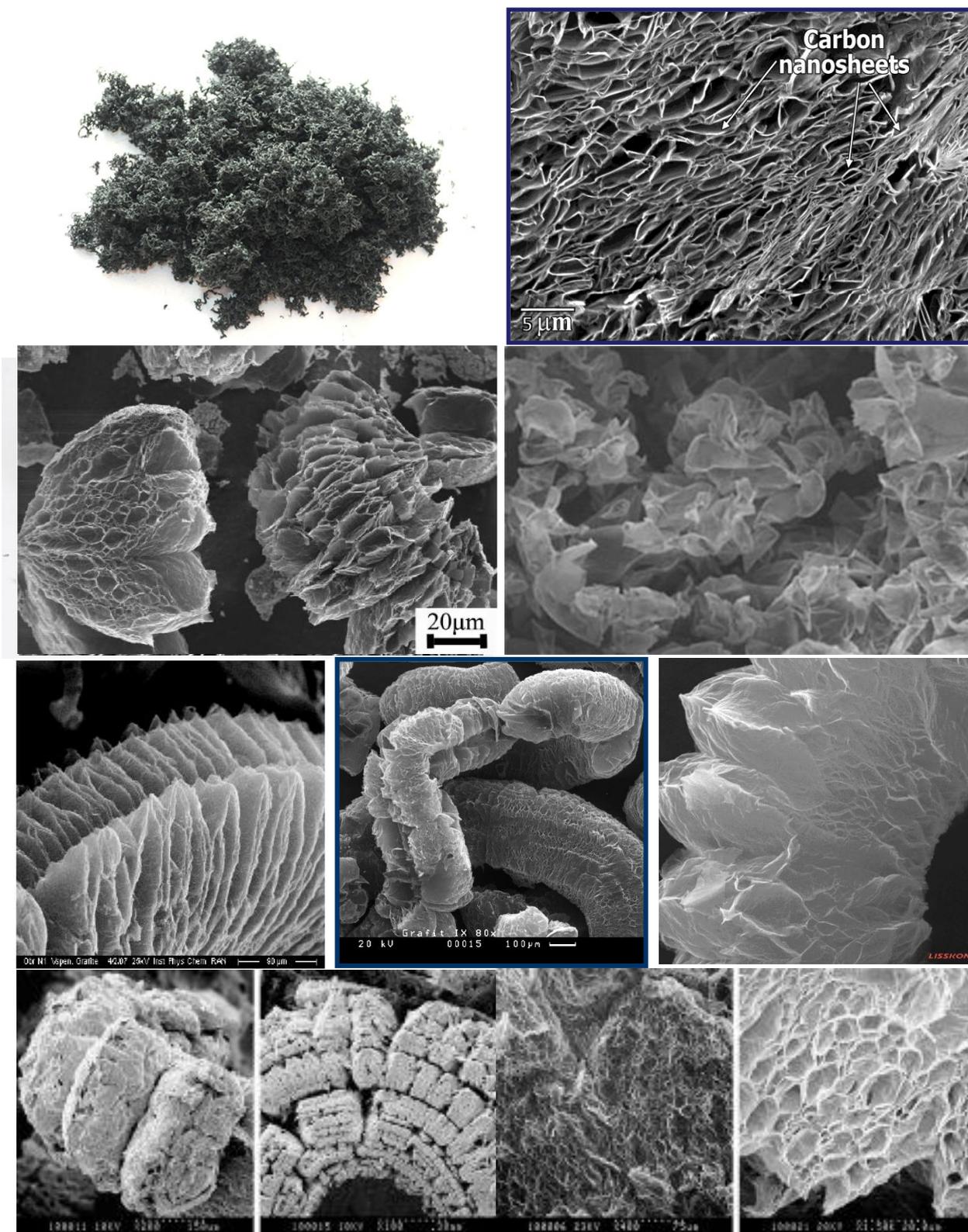


Рисунок 5. Фотографии и СЭМ изображения терморасширенного графита.

ГЛАВА 1. Структура, физические свойства графита и интеркалированных соединений графита

1.1. Природный графит

Слово графит (A.G.Werner, 1789г.) происходит от греческого $\gamma\rho\alpha\phi\epsilon\upsilon\iota$ (графо-пишу) и для большинства людей на всю жизнь так и ассоциируется с карандашом. Они даже не подозревают о том, что марок и видов различных графитов и графитоподобных материалов существует не один десяток [67]. Графит – наиболее распространенная модификация углерода в природе. Он является широко распространенным минералом, залегающим в виде чешуйчатых и пластинчатых масс. Чаще всего встречается в метаморфических породах, содержащих карбонатный материал, иногда в качестве первичного компонента в изверженных породах [68]. Природный графит в различных частях земного шара распространен в количествах, обеспечивающих рентабельность его разработок [69]. С коммерческой точки зрения его разделяют на аморфный, кусковый и чешуйчатый. Аморфный графит – это мелкокристаллический графит, сформировавшийся в результате кристаллизации углерода из органических отложений. Он обычно встречается в виде смеси с неграфитизирующимися материалами с содержанием графита от 15 до 98 %. Кусковый графит имеет вулканическое происхождение и формируется, вероятно, в гидротермальных условиях. Его размеры варьируются от мелких зерен до больших кусков. Чешуйчатый графит распространен в виде вкраплений в кремнеземные и известковые отложения, такие как мрамор, гнейс и сланец. Наиболее крупные месторождения графита находятся в Китае, Бразилии, Канаде, Мадагаскаре, Шри-Ланка (Цейлонский графит). Внешний вид естественных графитов различен. В месторождениях относительно свободных от других минералов и после флотационного обогащения графит часто получается в форме чешуек с металлическим блеском (Рисунок 6а). Хорошие трехмерные кристаллы графита встречаются очень редко (Рисунок 6б). Интересно отметить, что графит широко распространенный аксессуарный минерал

многих железных метеоритов, в которых он встречается в виде пластинок и нодулей [70, 71].

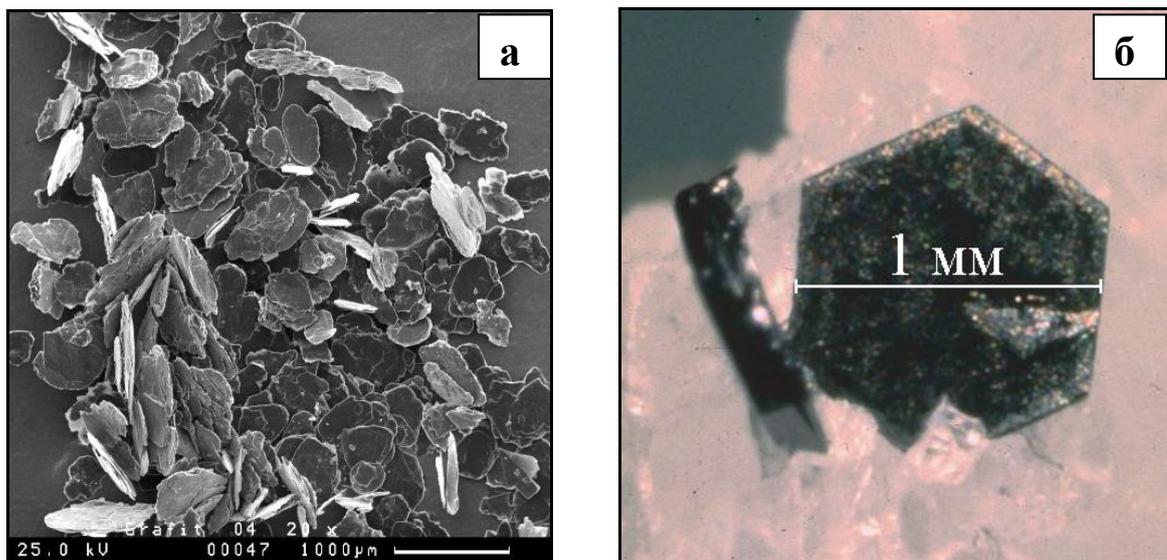


Рисунок 6. Образцы природного графита: а) в виде чешуек; б) трехмерные монокристаллы графита в кальците.

1.2. Структура графита

Структура графита одна из первых изучалась методами рентгеноструктурного анализа [72, 73], причем с развитием экспериментальной техники точность подобных измерений повышалась [74-78]. Согласно этим данным атомы углерода в графите располагаются в параллельных слоях, расстояние между которыми при комнатной температуре $d_0=3,3538\text{Å}$. В каждом плоском слое атомы углерода образуют сетку правильных гексагонов с расстоянием С-С равным $a_0=1,415\text{Å}$. Согласно предложенной Берналом [73] кристаллической структуре, слои идеально плоские и ряд атомов в каждом слое расположен точно над центром гексагонов нижнего слоя (Рисунок 7).

Порядок упаковки слоев выражается чередованием – АВАВАВ... Такая структура соответствует гексагональной решетке с четырьмя атомами углерода на элементарную ячейку и принадлежит к пространственной группе симметрии $R6_3/mmc (D^4_{6h})$. Кроме описанной выше структуры существует еще ромбоэдрическая фаза графита [78], чередование слоев в которой можно представить последовательностью АВСАВСАВС...

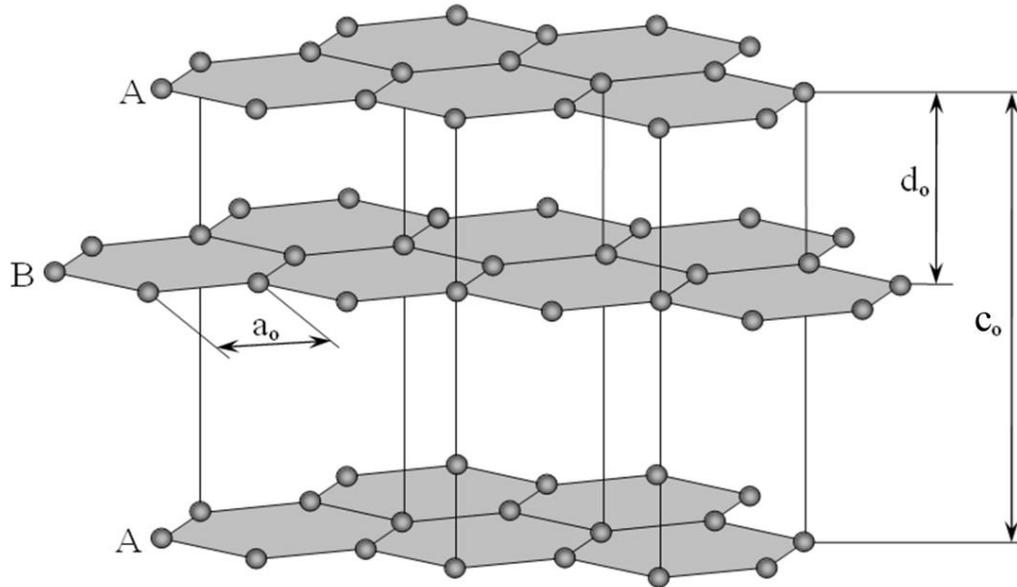


Рисунок 7. Кристаллическая структура гексагонального графита.

Основные векторы трансляции элементарной ячейки имеют следующие координаты в прямоугольной декартовой системе:

$$\vec{a}_1(a;0;0); \vec{a}_2\left(\frac{a}{2}; \frac{a\sqrt{3}}{2}; 0\right); \vec{a}_3(0;0;c_0), \text{ причем } |\vec{a}_1|=|\vec{a}_2|=a=2,46 \text{ \AA}, \quad c_0=6,70 \text{ \AA}. \text{ Объём}$$

элементарной ячейки равен

$$V_{\text{я}} = [\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2] \vec{a}_3 = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ \frac{a}{2} & \frac{a\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c_0 \end{vmatrix} = \frac{a^2 c_0 \sqrt{3}}{2}.$$

Отсюда легко получить теоретическое значение плотности графита равное: $\rho_{\text{сп.}}^{\text{теор.}}=2265 \text{ кг/м}^3$ (плотность встречающегося в природе графита имеет близкое значение $\rho_{\text{сп.}}^{\text{пр.}} \approx 2220 \text{ кг/м}^3$).

Атомы углерода в слое связаны сильными ковалентными связями. Энергия связи 167,6 кДж/моль. Взаимодействие между слоями осуществляется слабыми силами типа Ван-дер-Ваальса с энергией связи 16,75 кДж/моль при 15°C [79].

Расположение атомов углерода в углах правильных шестиугольников вызывает предположение о равноценности трех связей атома углерода с тремя ближайшими соседями. В этом случае атомы углерода находятся в sp^2 -

гибридном состоянии. Один s-электрон и два p-электрона участвуют в образовании трех ковалентных σ -связей между атомами углерода в слое. Дополнительные связи образуются четвертыми валентными электронами атомов углерода. Эти электроны находятся в p-состоянии. Они осуществляют π -связи и называются p-электронами. Коллективизация p-электронов в графитовом слое придает его электрическим и оптическим свойствам металлический характер.

В настоящее время с помощью современных методов изучения поверхности: сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) получены изображения поверхности графита с атомным разрешением. На полученных изображениях СТМ поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) марки НОРГ (highly ordered pyrolytic graphite) хорошо видна гексагональная сетка с расстоянием между ближайшими соседними атомами 0,142 нм (Рисунок 8б). Это хорошо согласуется с данными, полученными методом рентгеновской дифракции (1,415 Å). Подробный анализ исследований поверхности графита методами зондовой микроскопии с атомным разрешением проведен в обзоре [80]

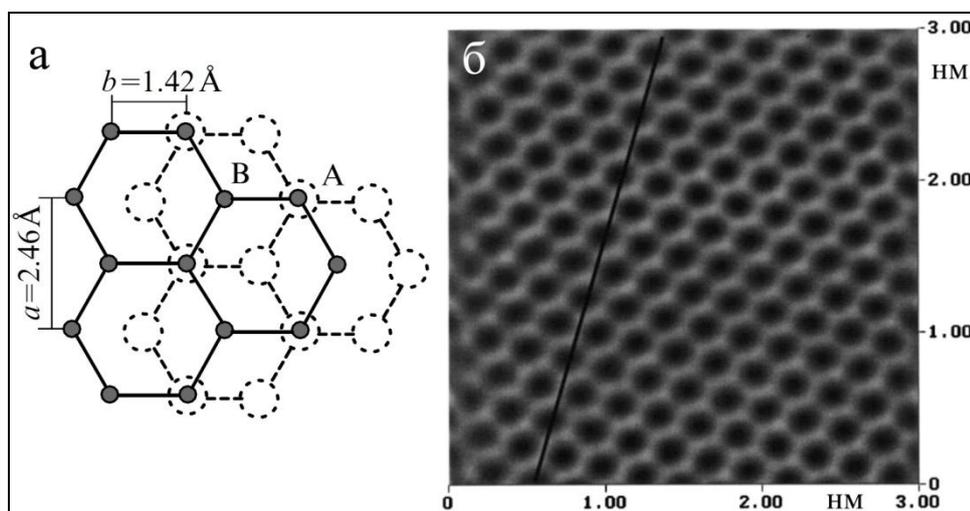


Рисунок 8. а) графитовые слои в структуре графита; б) изображение поверхности НОРГ с атомным разрешением [81], полученные с помощью СТМ.

Почти идеальной структурой обладают три основных типа графитов: природный графит, киш-графит (выделения графита, кристаллизующиеся в

процессе выплавки чугуна) и искусственный ВОПГ [69]. Оптимальным материалом для изучения физико-химических свойств графита и соединений на его основе являются кристаллы высокоориентированного пиролитического графита, получаемого разложением углеводородов при пониженном давлении на нагретой до 2000-2500°C графитовой подложке, с последующей термомеханической обработкой полученного материала под высоким давлением при 3000-3300°C (HOPG – "Union Carbide Co, США; PGCCCL – "Carbon Lorain", Франция; УПВ-1Т – НИИГрафит, СССР, Россия) [67].

Реальные структуры графитов и материалов с графитоподобной структурой отличаются от идеальных наличием дефектов разных типов. Их удобно разделять на две группы: дефекты упаковки слоев, характерные для слоистых соединений, и точечные, одно-, двух- и трехмерные дефекты, присутствующие во всех твердых телах. Для первых характерно нарушение последовательности чередования слоев, но с сохранением их параллельности. При отсутствии какой-либо периодичности в чередовании слоев, но с сохранением их параллельности, образуется так называемая «турбостратная» структура. Расстояние между слоями в такой структуре $\sim 3,44 \text{ \AA}$. При термообработке в диапазоне температур 2500°C турбостратный графит переходит в упорядоченный гексагональный с межплоскостным расстоянием $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$ (Рисунок 9).

Бэйкон обобщил свои экспериментальные результаты и данные Франклин [75] предложил эмпирические формулы для определения доли (p) плоскостей, находящихся в турбостратном состоянии, в зависимости от среднего межплоскостного расстояния d , устанавливаемого по рентгеновским отражениям ($00l$) исследуемого графитового материала:

$$d = 3,44 - 0,086 \cdot (1 - p) - 0,064p \cdot (1 - p), \quad \text{при } p < 0,25 \quad (1),$$

$$d = 3,44 - 0,086 \cdot (1 - p) - 0,086p \cdot (1 - p), \quad \text{при } p > 0,25 \quad (2),$$

где $d(\text{ \AA})$ – межплоскостное расстояние в графитовом материале.

Легко видеть, что при отсутствии упорядоченности слоев вокруг гекса-

гональной оси ($p=1$) значение $d=3,44\text{Å}$ (полностью турбостратная структура). Для структуры с идеальной упаковкой слоев ($p=0$) получим $d=3,35\text{Å}$ (структура гексагонального графита).

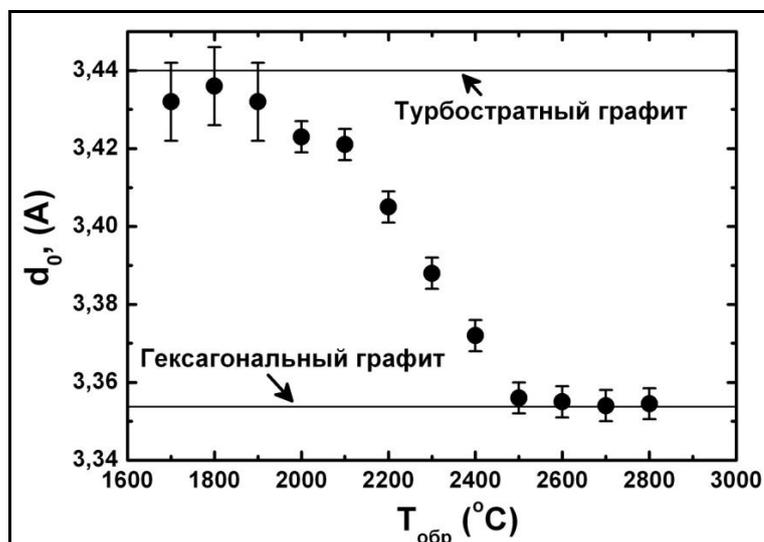


Рисунок 9. Изменение межплоскостного расстояния d_0 в пироуглероде от температуры обработки $T_{обр}$ [82].

Ко второй группе дефектов относятся точечные (вакансии и примесные атомы), линейные (дислокации, микротрещины), двумерные (межзеренные границы). Скопление дефектов по Шоттки может приводить к разрыву углеродной сетки и образованию «клещевидных» дефектов, у которых вероятно возникновение винтовых дислокаций [69].

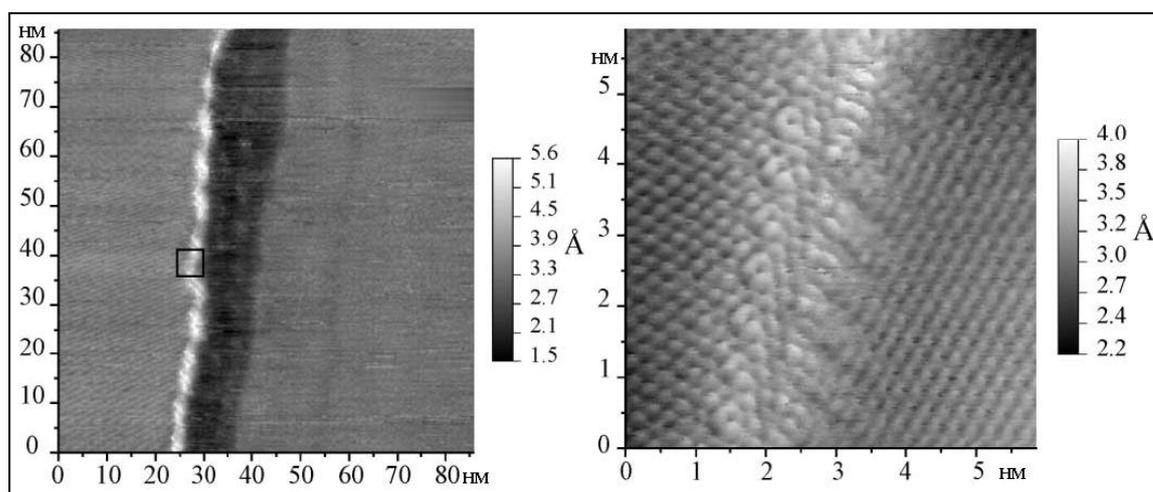


Рисунок 10. STM-изображение межзеренной границы НОРГ [83].

Границы доменов на изображениях STM (Рисунок 10) проявляются в

виде структур, протяженность которых более 500 нм и ширина около 5 нм. Для данной структуры в работе [83] предложена модель, включающая пяти- и семиугольные углеродные фрагменты (дефекты Стоуна-Уолеса [84]).

Характерной особенностью реальной структуры графита, как впрочем и других слоистых матриц, является наличие кроме обычных краевых и винтовых дислокаций сидящих дислокаций Франка (Рисунок 11) [85].

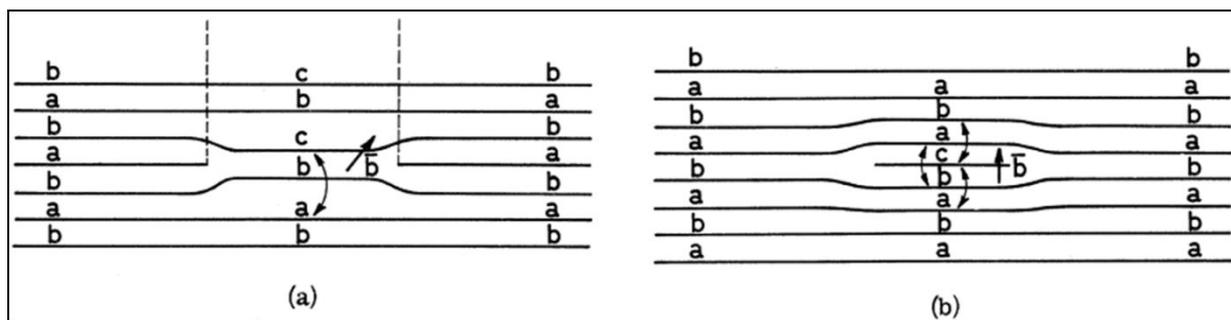


Рисунок 11. Дефекты упаковки: а) дефект вычитания; б) дефект внедрения [85].

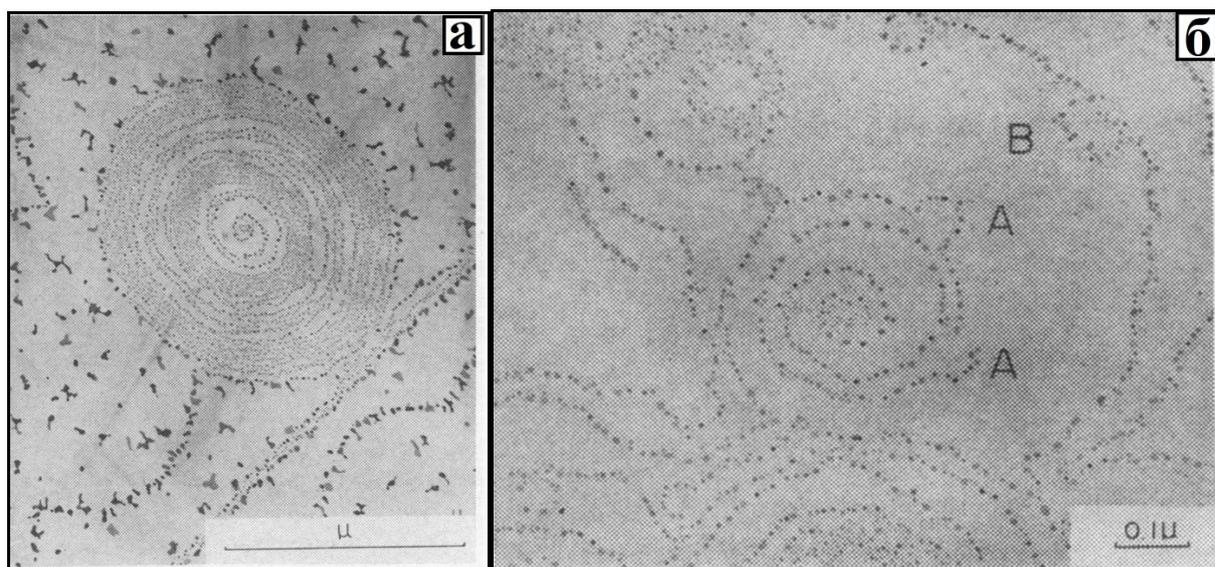


Рисунок 12. Декорированные в парах золота винтовые дислокации на поверхности а) HOPG, отожженного 46 мин в атмосфере CO₂ при 1150°C; б) HOPG, отожженного 24 мин в атмосфере CO₂ при 1150°C, затем 1 мин в атмосфере O₃ при 40°C и 10 мин в атмосфере Cl₂ и O₂ при 650°C [86].

Винтовые дислокации наблюдались на поверхности природных графитов, ВОПГ самыми различными методами: оптическая микроскопия, методом декорирования, АСМ, СТМ, ПЭМ [86,87, 88] (Рисунок 12-14).

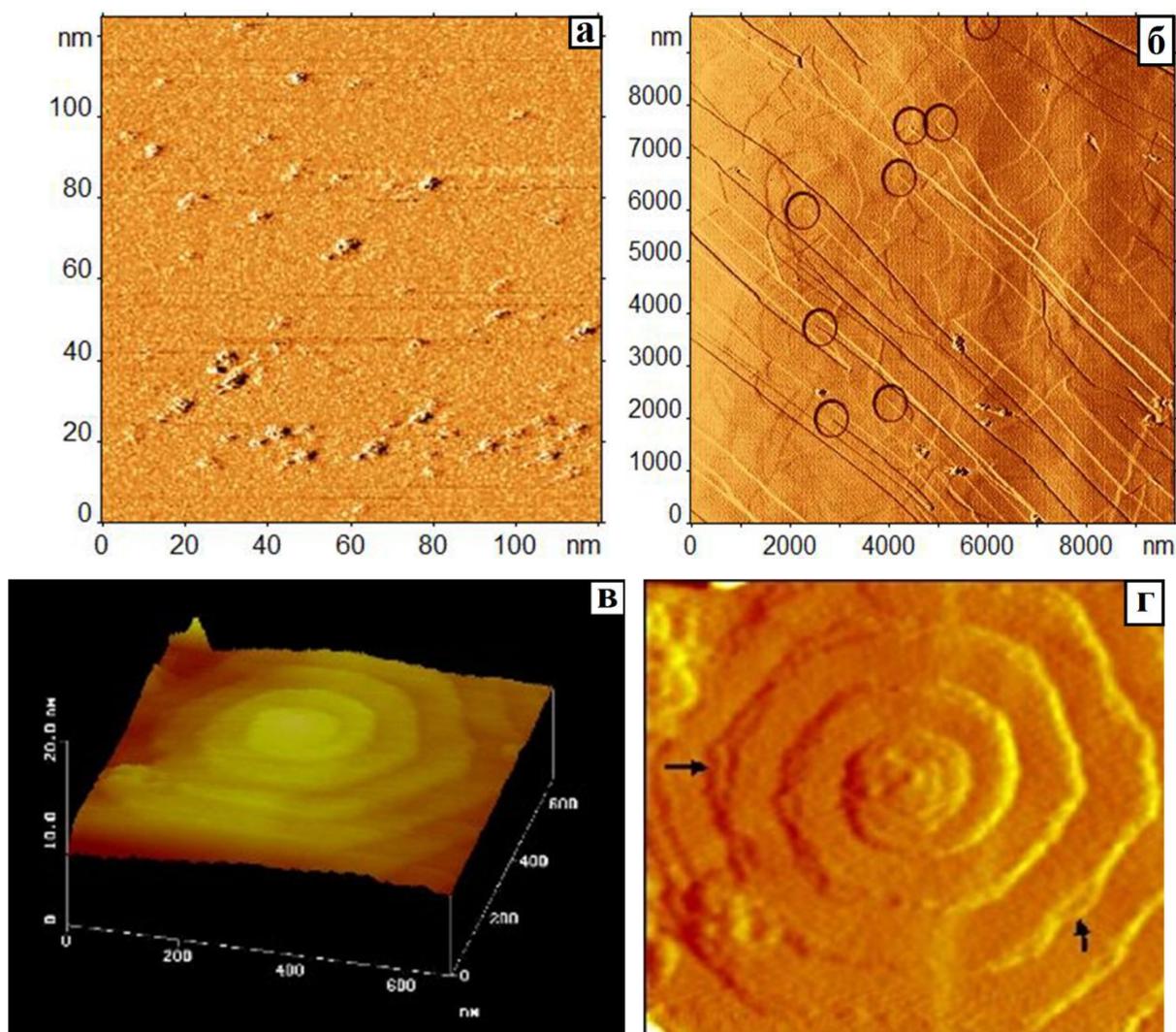


Рисунок 13 а) СТМ изображение точечных дефектов; б) АСМ изображение винтовых дислокаций. Применен фильтр подсветки; в), г) АСМ изображения винтовых дислокаций [89].

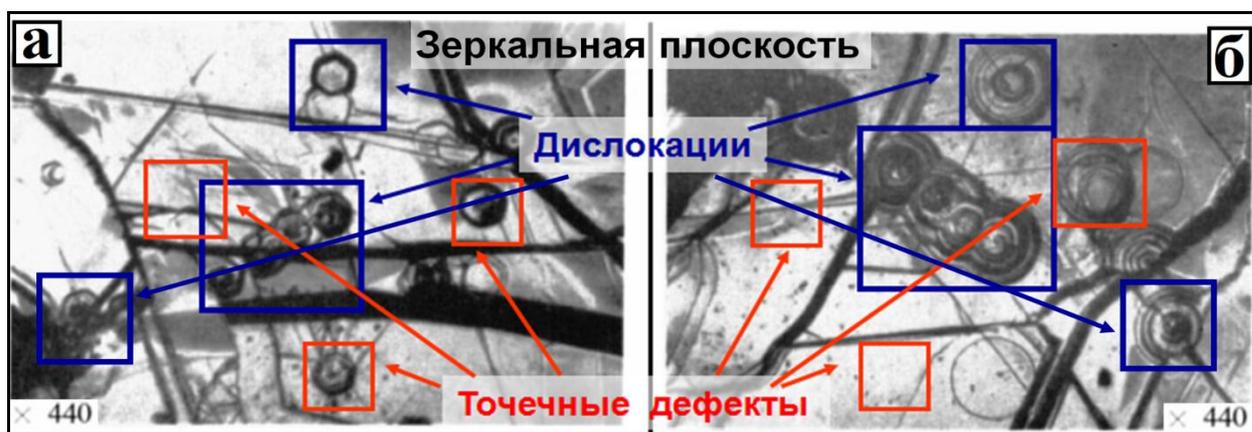


Рисунок 14. Верхняя (а) и нижняя (б) поверхности образца графита после травления в расплаве пероксида натрия [90].

В статье Букалова С.С. и др. [91] методом комбинационного рассеяния

были охарактеризованы различные графиты с точки зрения дефектности их структуры. В работе [91] проведены измерения в спектрах многих образцов графитов различного генезиса, как природных (цейлонский, вьетнамский, завальевский, джезказганский, ботогольский и др.), так и синтетических (более 1500 спектров КР различных графитов). Результаты КР-микрокартографирования показывают, что даже самые совершенные природные графиты неоднородны на микроуровне и содержат дефекты различного вида (Рисунок 15).

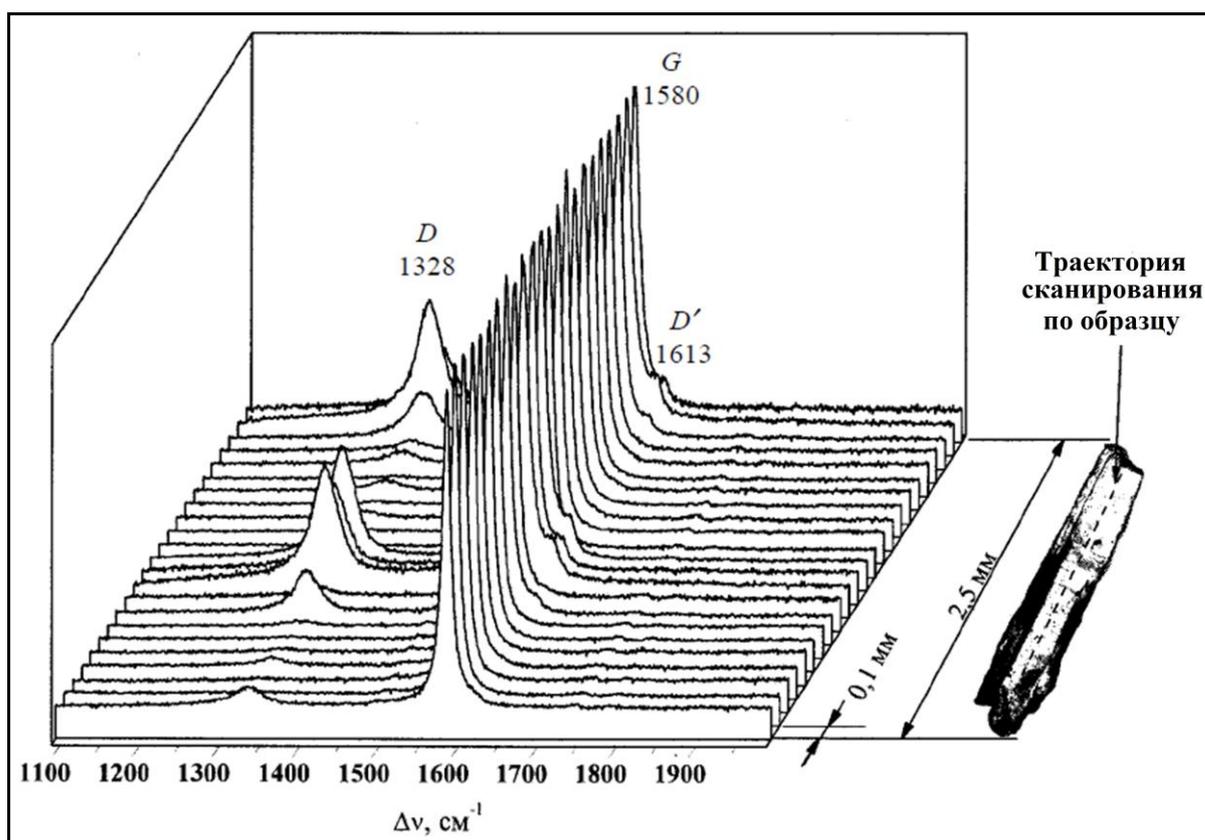


Рисунок 15. Результаты КР-микрокартографирования образца монокристалла цейлонского графита вдоль указанной линии сканирования [91].

Обнаружено, что в спектре КР идеального графита единственная линия G (graphite) имеет частоту $1581 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ и полуширину $12,5 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$. Разупорядочение графитов сопровождается появлением в спектре линии D (disorder, defects) и ростом ее интенсивности, при этом частота линии G может изменяться в пределах от 1570 до 1585 см^{-1} , полуширина увеличивается от 13 до 25 см^{-1} (Рисунок 16).

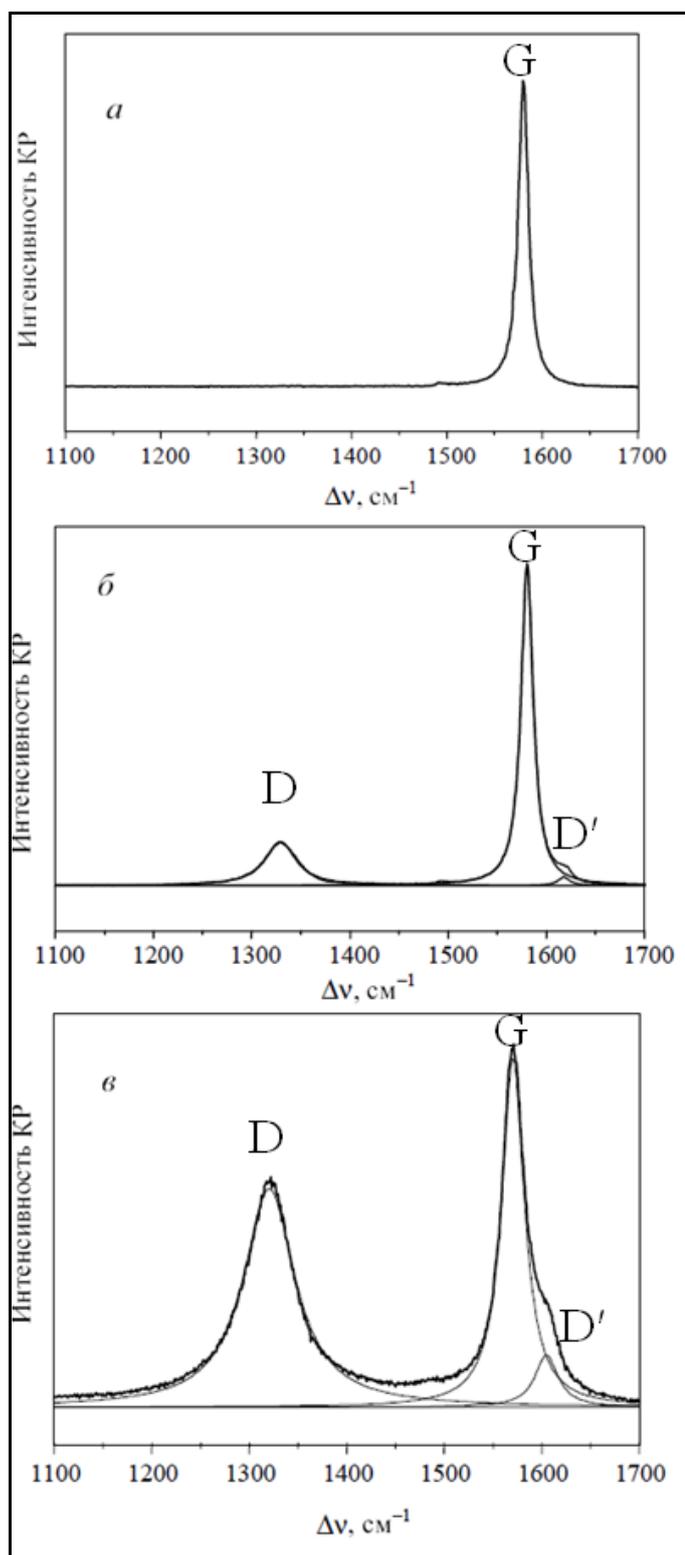


Рисунок 16. Эволюция спектра КР графита по мере его разупорядочения. а) высоко упорядоченный графит $\nu_G - 1580 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} - 12,6 \text{ см}^{-1}$; б) «слегка» разупорядоченный графит $\nu_G - 1580 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} - 15,3 \text{ см}^{-1}$; в) сильно разупорядоченный графит $\nu_G - 1580 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} - 22,5 \text{ см}^{-1}$. Приведено разложение контуров линий G и D' [91].

Различие в типах связи между слоями (слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие) и внутри слоя (прочная ковалентная связь) обуславливают анизотропию свойств графита и графитовых материалов. Поэтому свойства графита принято рассматривать относительно главных кристаллографических направлений – параллельно (вдоль тригональной оси «с») и перпендикулярно гексагональной оси кристалла (вдоль базисной плоскости - ось «а»). В большей или меньшей степени анизотропия свойственна и искусственным графитам. Ее величина зависит от способа получения материала. В связи с этим свойства искусственных графитов принято рассматривать либо относительно преимущественной ориентации элементов структуры, либо относительно направления приложения давления при прессовании.

Графит – весьма инертное вещество. При обычных условиях он стоек к действию кислот, растворов солей, не взаимодействует с азотом, хлором и другими простыми веществами. Кислородом графит окисляется только при высокой температуре ($>450^{\circ}\text{C}$) с образованием углекислого газа CO_2 . Реакции, протекающие с участием графита и приводящие к разрыву связей С-С, требуют весьма жестких условий.

Температура плавления графита несомненно очень высокая и определяется на данный период в течении более полувека, но до сих пор является спорным вопросом: по экспериментальным данным одних авторов $T_{\text{пл. гр.}} \sim 4000\text{K}$ [92], а другие настаивают и доказывают, что температура плавления лежит в диапазоне $4530\text{K}-5080\text{K}$ [93].

1.3. Электропроводность графита

Электросопротивление углеродных материалов – легко измеряемое свойство, позволяющее судить о степени совершенства его кристаллической структуры и ее изменениях вследствие различного рода превращений. Простота метода измерения обусловила его широкое распространение при исследованиях как монолитных образцов, так и порошков графитов.

Как и для любого анизотропного проводника, соотношение между

плотностью тока j_k и напряженностью электрического поля E_i в монокристалле графита может быть представлено формулой 3:

$$E_i = \rho_{ik} j_k \quad (3),$$

где ρ_{ik} – компоненты тензора удельного электросопротивления.

Электросопротивление природных и пиролитических графитов в плоскости слоев ρ_a достаточно широко исследовалось [94, 95]. Температурная зависимость сопротивления $\rho_a(T)$ носит металлический характер (Рисунок 17), т.е. электропроводность и подвижность носителей заряда уменьшаются с ростом температуры (Таблица 1).

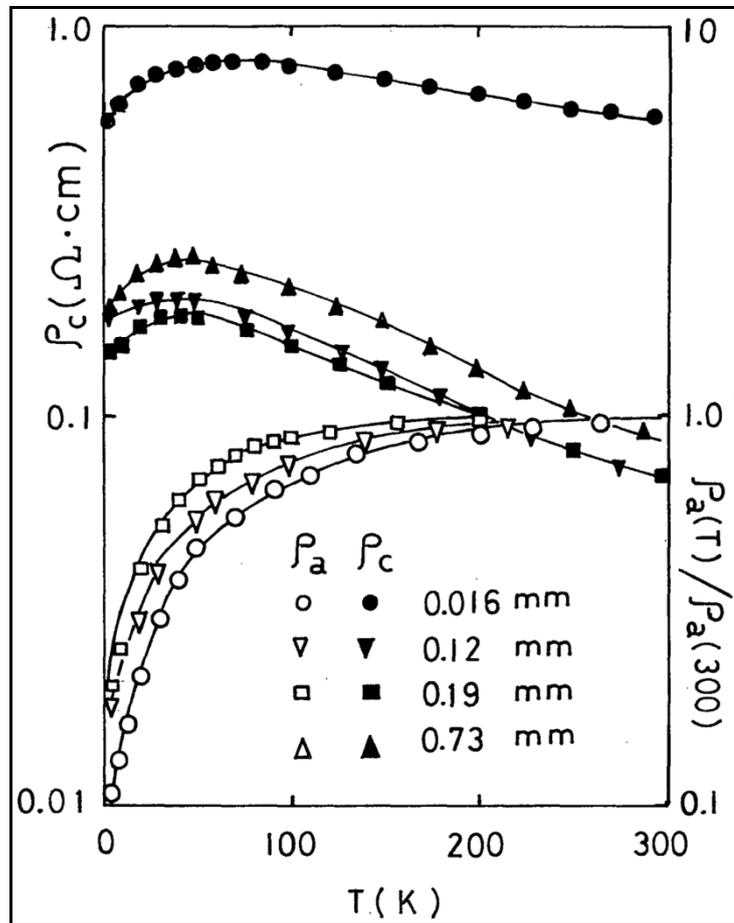


Рисунок 17. Температурная зависимость удельного электросопротивления вдоль оси «с» (ρ_c) и относительное удельное электросопротивление вдоль базовой плоскости ($\rho_a(T)/\rho_a(300)$) образцов пиролитического графита с различной толщиной [96].

Таблица 1.

Сравнительные данные удельного электросопротивления (ρ), подвижности носителей заряда (μ), общей концентрации свободных носителей заряда (N+P) природного графита (ПГ-1, ПГ-2), высокоориентированного пиро-литического графита (НОРГ) и киш-графита (КГ).

Физическое свойство	Температура	Единицы измерения	Образец			
			ПГ-1	ПГ-2	НОРГ	КГ
ρ	298	$\text{Ом}\cdot\text{м}\cdot 10^{-7}$	4,1	4,1	3,95	6
	77,4		2	2	2,205	-
	4,2		0,106	0,235	0,215	0,133
μ	298	$\text{м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	1,54	1,5	1,173	1,2
	77,4		9,4	8,9	6,68	-
	4,2		115	83	126,3	100
(N+P)	298	$\text{м}^{-3}\cdot 10^{24}$	9,9	10,1	13,5	-
			14,5	14,5		
	77		3,3	3,5	4,25	-
			4,3	4,7		
	4,2		5,2	3,2	2,3	-
			5,7	4,2		
$\rho_{298}/\rho_{4,2}$			37,9	17,1	18,3	45

Дефекты структуры сложным образом влияют на электронные свойства графитоподобных материалов. Так дефекты в слое с одной стороны являются ловушками электронов и создают избыточную концентрацию дырочных носителей, а с другой – они становятся эффективными центрами рассеивания носителей заряда и значительно снижают их подвижность. Если эффект снижения подвижности преобладает над эффектом увеличения концентрации носителей заряда (как например у облученных графитов), то сопротивление УМ повышается. В поликристаллических образцах графита, кроме дефектности структуры и микрогетерогенности, на электропроводность заметное влияние оказывают такие макроскопические факторы, как текстурированность, пористость и трехмерные дефекты [67]. Даже у лучших квазимонокристаллов графитов имеется разброс удельного сопротивления (Рисунок 18).

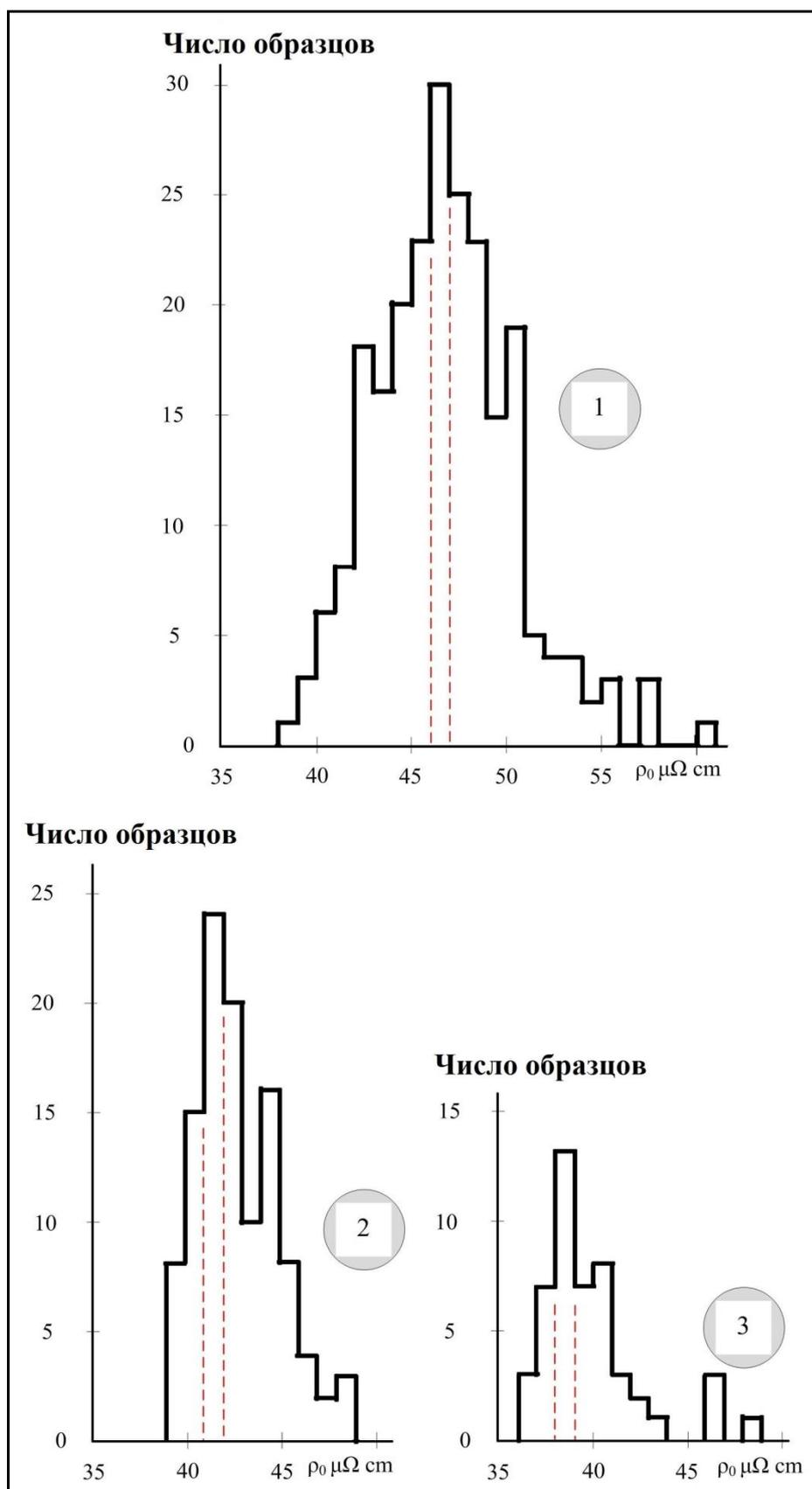


Рисунок 18. Гистограммы зависимости удельного электрического сопротивления от числа образцов для искусственных высокоориентированных графитов различных марок 1) HOPG-ZYD; 2) PGCCL; 3) HOPG-ZYB [97].

1.3.1. Теория электропроводности квазидвумерных графитов

Для описания электропроводности поликристаллических графитоподобных материалов А.С.Котосоновым предложена теория электросопротивления квазидвумерных графитов (КДГ) [98], согласно которой:

$$\sigma = \sigma_1 \cdot F\left(\frac{\sigma_3}{\sigma_1}, \theta\right) \cdot K(\varepsilon) \quad (4),$$

где σ_1, σ_3 – электропроводности кристаллита вдоль и перпендикулярно углеродным слоям соответственно,

F – текстурный фактор, зависящий от отношения σ_3/σ_1 и взаимной пространственной ориентации соседних кристаллитов (распределения кристаллитов по углу θ относительно оси текстуры),

K – коэффициент связности, макроструктурный фактор, зависящий от пористости ε и пористой структуры.

В рамках этой теории, выражение для электропроводности двумерного слоя, полученное в приближении кинетического уравнения Больцмана, может быть представлено в виде

$$\sigma_s = \frac{e^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} N_s(E) \cdot \tau \cdot v^2 \cdot \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE \quad (5).$$

Здесь e – заряд электрона, E – энергия электрона, отсчитываемая от точки касания зон, N_s – двумерная плотность состояний, τ – время релаксации носителей заряда в слое, v – скорость носителей заряда в слое, $f(E)$ – функция распределения Ферми-Дирака.

Согласно зонной модели двумерных графитов, энергетический спектр носителей заряда в достаточно широкой области энергий E , включающей в себя точку касания зон, описывается линейным законом дисперсии [99].

$$E = \pm \hbar \cdot v_0 \cdot k \quad (6), \quad v_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{a \cdot \gamma_0}{\hbar} \quad (7),$$

где a – параметр двумерной решетки, равный 0,246 нм, γ_0 – двумерный зонный параметр, $\gamma_0 \approx 3$ эВ, k – волновое число, v_0 – скорость носителей заряда, значение которой в случае двумерных графитов не зависит от энергии E и

для данных γ_0 и a составляет $9,7 \cdot 10^5$ м/с. Из этих соотношений можно получить, что плотность состояний на единицу энергии и площади с учетом двукратных вырождений по спину

$$N_s(E) = \frac{2 \cdot |E|}{\pi \cdot \hbar^2 \cdot v_0^2} = \frac{8 \cdot |E|}{3 \cdot \pi \cdot \gamma_0^2 \cdot a^2} \quad (8).$$

Подставляя значение $N_s(E)$ в формулу (1) и принимая во внимание, что τ в двумерных графитах, как и v_0 , не зависит от энергии электрона, получаем

$$\sigma_s = \left(\frac{e^2}{2 \cdot \pi \cdot \hbar} \right) \cdot \frac{2 \cdot l}{\hbar \cdot v_0} \int_{-\infty}^{+\infty} |E| \cdot \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (9),$$

где $l = \tau \cdot v$ – средняя длина свободного пробега носителя заряда.

Интеграл в (5) вычисляется после разбиения его на два с интервалами интегрирования $(-\infty; 0]$ и $[0; +\infty)$. Таким образом, рассчитанная в рамках модели двумерных графитов электропроводность слоя

$$\sigma_s = \left(\frac{e^2}{2 \cdot \pi \cdot \hbar} \right) \cdot \frac{2 \cdot l}{\hbar \cdot v_0} \cdot k_B \cdot T \cdot \ln[2 + \exp(-\eta) + \exp(\eta)] \quad (10),$$

где $\eta = \mu/k_B \cdot T$ – приведенный уровень Ферми, μ – уровень Ферми.

При низких температурах для вырожденной системы носителей, т.е. когда $\eta \gg 1$, электропроводность слоя

$$\sigma_{s0} = \left(\frac{e^2}{2 \cdot \pi \cdot \hbar} \right) \cdot \frac{2 \cdot l_0}{\hbar \cdot v_0} \cdot \mu_0 = 2 \cdot \left(\frac{e^2}{2 \cdot \pi \cdot \hbar} \right) \cdot \sqrt{\pi \cdot n_s} \cdot l_0 \quad (11),$$

где μ_0 – уровень Ферми вырожденной системы носителей. Его значение связано с концентрацией несобственных носителей n_s соотношением

$$\mu_0 = \hbar \cdot v_0 \cdot \sqrt{\pi \cdot n_s} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \cdot \gamma_0 \cdot a \cdot \sqrt{\pi \cdot n_s} \quad (12).$$

Поскольку в квазидвумерных графитах значение l_0 определяется рассеянием на дефектах и n_s обычно совпадает с концентрацией дефектов, то $l = 1/\sqrt{n_s}$, причем коэффициент пропорциональности зависит только от типа дефектов и не зависит от их концентрации. В связи с этим σ_{s0} слоев в КДГ при низких температурах не зависит от концентрации дефектов, если их природа

остаётся неизменной.

С другой стороны рассеяние электронов на дефектах в КДГ приводит к размытию плотности состояний в окрестности конической точки ($E = 0$). Влияние эффектов рассеяния носителей заряда на их распределение по энергетическим состояниям зон формально можно учесть, вводя в соответствующие формулы вместо температуры решетки T эффективную температуру $T_e = T + \delta$, где

$$\delta \cong \frac{\hbar}{\pi \cdot k_B \cdot \tau} = \left(\frac{e^2}{2 \cdot \pi \cdot \hbar} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot T_0}{\pi \cdot \sigma_{s0}} \right) \quad (13).$$

Здесь $\tau = l/v$ – время релаксации носителей, связанное с их нетепловым рассеянием на структурных дефектах. Как видно, дополнительная температура δ прямо пропорциональна температуре вырождения T_0 и обратно пропорциональна низкотемпературной электропроводности σ_{s0} .

При высоких температурах заметную роль играет рассеяние на фононах. Согласно правилу Маттисена, значение l определяется соотношением $1/l = 1/l_0 + 1/l_\phi$, где l_ϕ – длина свободного пробега при рассеянии на фононах. В первом приближении для углеродных слоев $1/l_\phi = a_1 \cdot T$, где $a_1 \approx 10^2$ (см·К)⁻¹. Однако для объяснения экспериментальных данных в широком интервале температур более приемлемым оказалось следующее соотношение для l :

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_0} + a_1 \cdot T \cdot (1 + a_2 \cdot T) \quad (14),$$

где $a_2 \approx 10^{-3}$ К⁻¹.

Используя найденные соотношения, можно получить конечную формулу для электропроводности кристаллитов КДГ вдоль слоев:

$$\sigma_1(T) = \left(\frac{\sigma_{s0}}{d_c} \right) \cdot \frac{T \cdot \ln[2 + \exp(-\eta) + \exp(\eta)]}{T_0 \cdot [1 + l_0 \cdot a_1 \cdot T \cdot (1 + a_2 \cdot T)]} \quad (15),$$

где d_c – межслоевое расстояние.

1.4. Интеркалирование слоистых структур

Характерной особенностью слоистых материалов, к которым относятся

графит, сульфиды, йодиды, селениды различных элементов и др. (Таблица 2), является сильная анизотропия резонансных интегралов перекрытия их волновых функций, приводящая к резкому различию энергии связи атомов, принадлежащих одному слою, и атомов различных слоев. Это обстоятельство обуславливает возможность различным атомам и молекулам металлов, кислот, галогенов, интергаллоидов, хлоридов металла внедряться внутрь кристалла, заполняя межслоевые пространства (Рисунок 19).

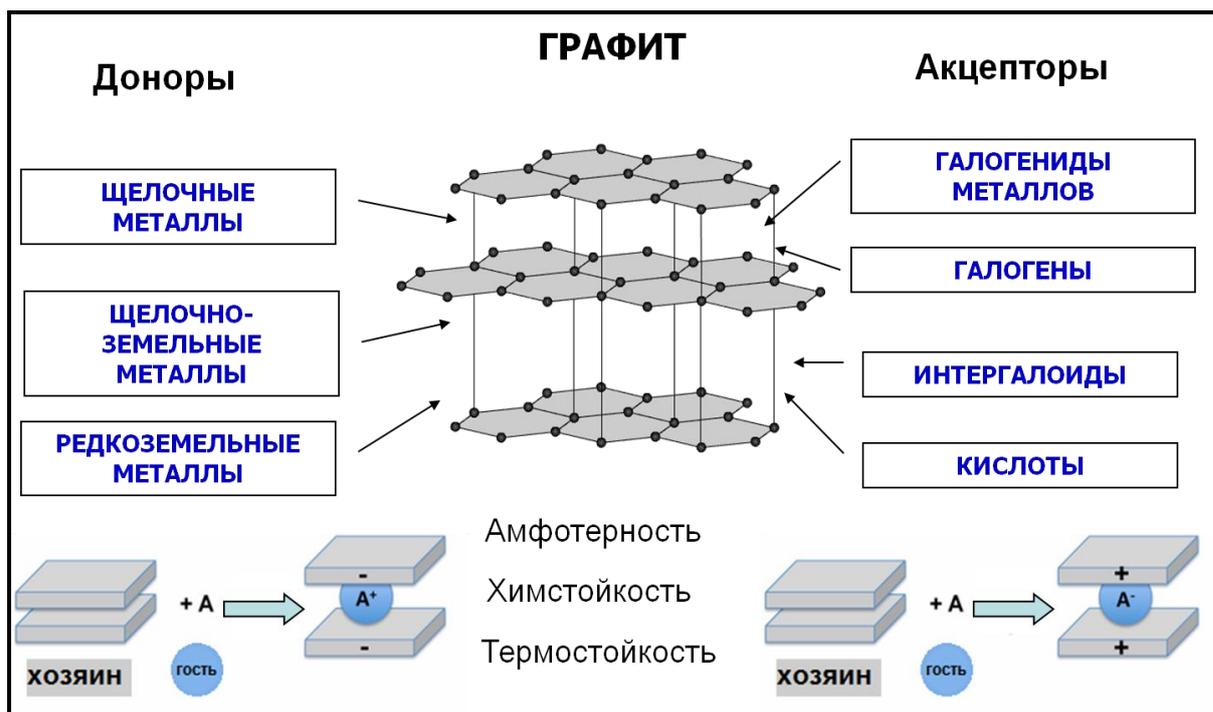


Рисунок 19. Реакции интеркалирования характерные для графита.

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, редкоземельные и щелочноземельные металлы) так и акцепторного типа (интеркаляты: галогены, интергаллоиды, галогениды металлов, протонные кислоты) (Рисунок 19).

Типы слоистых матриц для интеркаляции [100].

Слоистый материал	Формула
1. Незаряженные слои	
(а) Изоляторы	
Глины	
каолинит, дикит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
серпентин	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Цианид никеля	$Ni(CN)_2$
(б) Электропроводящие слои	
Графит	C
Дихалькогениды переходных металлов	MX_2 (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W; X = S, Se, Te)
Оксифосфаты металлов (IV)	$VOPO_4, NbOPO_4, TaOPO_4$
2. Заряженные слои	
(а) Анионные слои	
Глины	
монтмориллонит	$Na_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4O_{10})(OH)_2$
сапонит	$Ca_{x/2}Mg_3(Al_xSi_{4-x}O_{10})(OH)_2$
вермикулит	$(Na, Ca)_x(Mg_{3-x}Li_xSi_4O_{10})(OH)_2$
мусковит	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
β-оксид алюминия-натрия	$NaAl_{11}O_{17}$
Оксиды переходных и щелочных металлов	$M^I XO_2$ (M^I - щелочной металл; X = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)
(б) Положительно заряженные слои	
Гидротальцит	$[Mg_6Al_2(OH)_6]CO_3 \cdot 4H_2O$

Процесс интеркалирования графита можно разделить на несколько стадий, каждая из которых в зависимости от условий реакции может быть лимит-

тирующей: 1) перенос интеркалята к поверхности графита; 2) адсорбция интеркалята на поверхности графита; 3) перенос заряда и внедрение интеркалята в графит; 4) перенос интеркалята в графите; 5) реакция образования и превращения ступеней ИСГ, происходящая на границе раздела между начальной ступенью и исходным графитом или между двумя последовательными ступенями. Когда интеркалят доставлен на поверхность графита и произошло его внедрение в образец, возникает необходимость объяснить длительность промежутка времени, необходимого для переноса интеркалята вглубь образца. В первом приближении этот процесс можно рассматривать как диффузию. В частности, если диффузионной длиной считать расстояние до определенной концентрации (например, переднего края границы раздела между интеркалированной и неинтеркалированной областями), тогда диффузионная длина l_d пропорциональна корню квадратному из времени интеркалирования: $l_d = \sqrt{Dt}$, где D — коэффициент кажущейся диффузии; t — время, затраченное на диффузию.

В соединениях внедрения происходит перераспределение электронной плотности. Для донорных соединений характерно появление избыточных свободных электронов на графитовых слоях, для акцепторных — появление дополнительных делокализованных дырок (Рисунок 20).

Согласно Дж. Фишеру [101], все интеркалированные соединения по типу взаимодействия интеркалята с графитовой матрицей можно разделить на три класса: донорные; слабые и сильные акцепторы электронов (Рисунок 20).

В 1965 году Хоулей с сотрудниками [102] провел эксперименты, которые позволили получить некоторые наглядные представления о кинетике процессов внедрения [103]. Помещенный в пары брома цилиндрический образец графита с течением времени, как и следовало ожидать, увеличивал свой размер в направлении перпендикулярном базисной плоскости. Удивительным оказался тот факт, что при нанесении на торцевые (базисные) плоскости образца защитного слоя окиси цинка процесс расширения прекращался, даже

при приложении фиксированного внешнего растяжения.

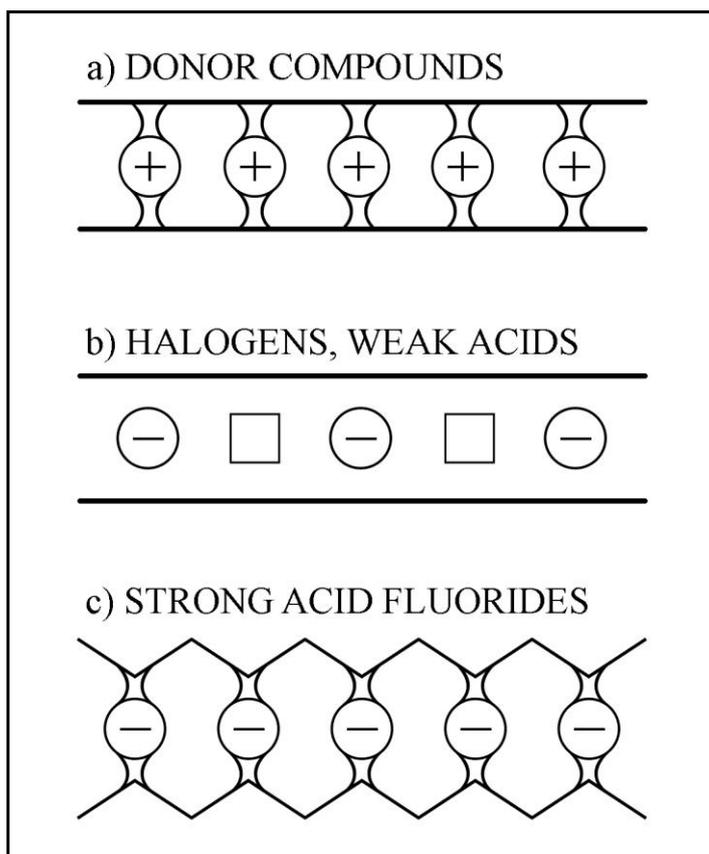


Рисунок 20. Типы взаимодействия интеркалянта с графитовой матрицей [101].

Внедрение возможно только при превышении определенного давления паров интеркалянта, характерного для образования той или иной ступени. Движущей силой при внедрении молекул интеркалянта в графит является электростатическое взаимодействие, проявляющееся из-за перераспределения электронной плотности между молекулами интеркалянта и атомами углерода. При этом необходимо, чтобы такое перераспределение произошло прежде всего на базисных гранях образца, где атомы углерода имеют лишь одностороннюю связь с соседним слоем. Процесс внедрения сопровождается последовательным растяжением соответствующих межслоевых пространств. В случае графита формально оказывается возможным растяжение любого межслоевого пространства образца. Однако какое именно по счету от базисной грани пространство окажется открытым зависит от температуры и давления паров внедряемого вещества (Рисунок 21).

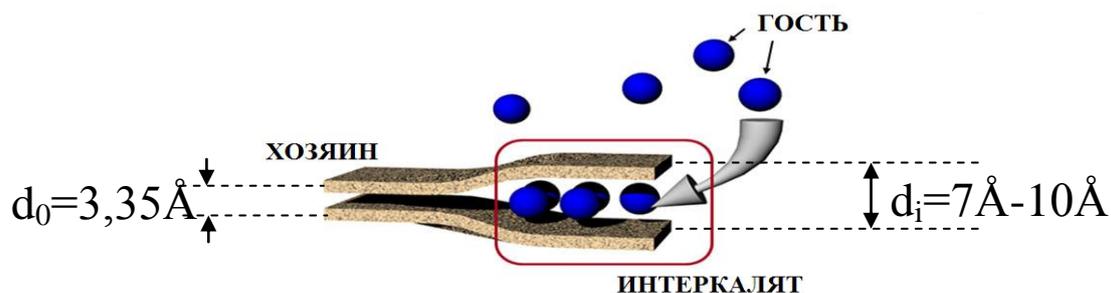


Рисунок 21. Схематическое изображение процесса внедрения интеркалянта в графит.

Однако в реальном случае неомогенность в распределении дефектов и статическая природа равновесия молекул в абсорбированных слоях будут также определять расстояние от торцевой грани до первого открывающегося пространства. Естественно, что кинетика процесса внедрения существенным образом зависит от степени совершенства кристаллической структуры исходного графита.

1.5. Кристаллическая структура интеркалированных соединений графита

При интеркаливании всегда происходит значительное увеличение расстояния между графенами, соседними с интеркалятом, нарушается порядок чередования слоев, характерный для исходного графита.

В 1938-х году Рюдорфф и Хофман [104] на основании рентгеновских исследований интеркалированных соединений графита серной кислоты, ввели ставшее классическим понятие ступеней для ИСГ. Номер ступени соединений внедрения в графит (N) определяется чередованием слоев графита и интеркалята и равен числу графенов между двумя ближайшими слоями внедренного вещества (Рисунок 22). Во многих научных публикациях классическую модель называют моделью Рюдорффа, что с нашей точки зрения несправедливо, потому что во время написания работы [104] Рюдорфф был аспирантом Хофмана.

В настоящее время синтезировано большое количество ИСГ. Для всех

этих соединений хорошо изучены рентгеновские (001)-рефлексы, по которым определены толщины заполненных слоев d_i и периоды идентичности I_c :

$$I_c = d_i + (N - 1) \cdot d_0 \quad (16),$$

где $d_0=3.35\text{\AA}$, N - номер ступени.

Как видно из Таблица 3, толщина заполненного интеркалятом слоя изменяется в пределах $3,7 \text{\AA} \leq d_i \leq 5,95 \text{\AA}$ у ИСГ донорного типа, а у ИСГ акцепторного типа $d_i \sim 8-10 \text{\AA}$. Толщина заполненного интеркалятом слоя практически одинакова для данного вещества у ИСГ различных ступеней.

Прецизионные рентгеновские исследования, выполненные рядом авторов, показали, что при интеркалировании незначительно изменяются расстояния между атомами углерода в графитовом слое. У интеркалированных соединений графита донорного типа оно увеличивается, а у соединений акцепторного типа - уменьшается, причем симметрия графитового слоя сохраняется (Таблица 3). Петронеро и Штраслер в своей работе [105] вычислили, что это изменение хорошо описывается следующим выражением:

$$\Delta d_{C-C}(1) = 0,157 f_c + 0,146(f_c)^{3/2} + 0,236 f_c^2 \quad (17)$$

для соединений первой ступени ($N = 1$) и

$$\Delta d_{C-C}(N) = \frac{2}{N} \left[0,157 f_c + 0,146(f_c)^{3/2} + 0,236 f_c^2 \right] \quad (18)$$

для соединений второй ступени и выше ($N \geq 2$), где f_c – доля делокализованных носителей тока в слое на один атом углерода. f_c берется со знаком плюс для соединений внедрения в графит донорного типа и со знаком минус для ИСГ акцепторного типа. Следует отметить, что уравнения (17) и (18) довольно часто используются для определения концентрации свободных носителей заряда у ИСГ в случае прецизионного проведения рентгеноструктурного анализа образцов [106]. Хотя с нашей точки зрения такие расчеты серьезно уступают прямым гальваномангнитным методам определения концентрации носителям заряда.

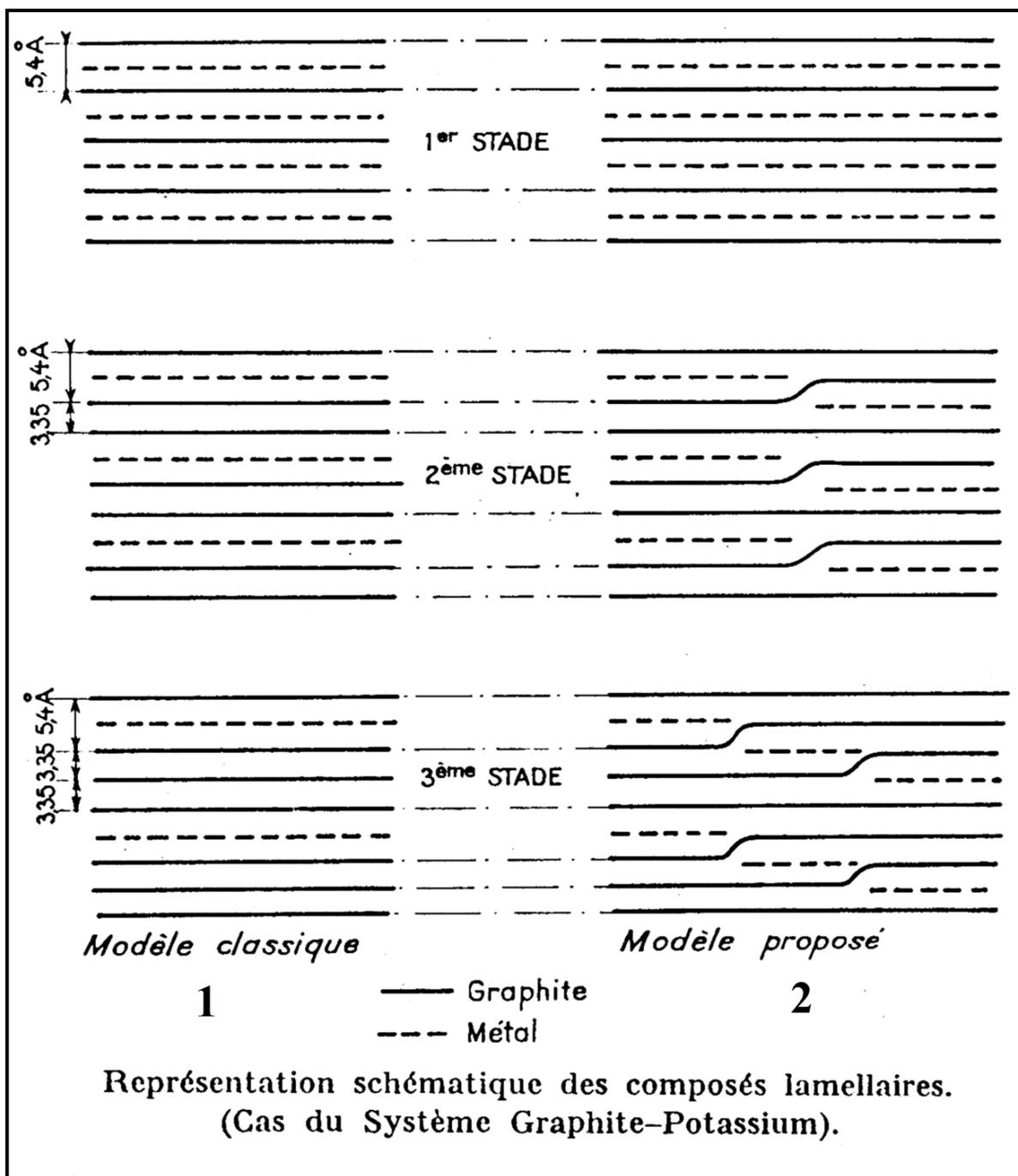


Рисунок 22. Классическая модель строения интеркалированных соединений – Рюдорфа-Хофмана (1) и доменная (складчатая) модель строения интеркалированных соединений – Дюма-Эрольда (2) [107].

Таблица 3.

Экспериментальные значения периода идентичности кристаллической структуры в направлении тригональной оси "с" для различных интеркалированных соединений графита донорного и акцепторного типов.

ИСГ акцепторного типа	N	I _c , Å	Работа	ИСГ донорного типа	N	I _c , Å	Работа
C _{9,3} AlCl _{3,3}	1	9,54	[108]	C ₈ K	1	5,35	[109]
C ₁₈ AlCl _{3,3}	2	12,83	[108]	C ₂₄ K	2	8,75	[110]
C _{4,9} CuCl ₂	1	9,40	[111]	C ₃₆ K	3	12,10	[110]
C _{12,6} AuCl ₃	1	6,80	[112]	C ₈ Rb	1	5,65	[110]
C ₂₄ AuCl ₃	2	10,15	[112]	C ₂₄ Rb	1	9,05	[110]
C _{16,6} ZnCl ₂	3	16,29	[113]	C ₃₆ Rb	3	12,40	[110]
C ₁₂ SbCl ₅	1	9,42	[114]	C ₈ Cs	1	5,95	[115]
C ₂₄ SbCl ₅	2	12,75	[114]	C ₂₄ Cs	2	9,36	[115]
C ₉ AlBr ₃	1	10,24	[116]	C ₆ Li	1	3,706	[117]
C ₈ AsF ₅	1	8,10	[118]	C ₁₂ Li	2	7,06	[117]
C ₁₆ AsF ₅	2	11,45	[119]	C ₁₈ Li	3	10,40	[117]
C _{6,5} SbF ₅	1	8,46	[120]	C ₆ Ca	1	4,55	[121]
C ₁₂ SbF ₅	2	11,76	[120]	C ₆ Sr	1	4,95	[121]
C ₉ CaCl _{3,2}	1	9,56	[122]	C ₆ Ba	1	5,25	[121]
C _{5,6} F	1	5,19	[123]	C ₆ Sm	1	4,72	[121]
C ₂₂ PdAl ₂ Cl _{8,5}	1	9,56	[124]	C ₆ Eu	1	4,85	[121]
C ₁₈ YCl _{3,25}	2	12,86	[125]	α-C ₆ Li ₃ Ca ₂	1	7,76	[126]
C ₂₁ CrF _{4,5}	2	11,45	[127]	β-C ₆ Li ₃ Ca ₂	1	9,70	[126]
C ₂₂ CuAl ₂ Cl _{8,5}	1	9,48	[128]	C ₆ Yb	1	4,57	[121]
C _{21,8} PdAl ₂ Cl _{8,5}	1	9,65	[128]	C ₆ Ce		4,49	[121]
C ₁₈ IBr	2	10,56	[129]	C ₆ Nd		4,53	[121]
C _{23,8} HoCl _{3,7}	2	13,13	[130]	C ₆ Pr		4,57	[121]
C ₃₅ SmCl _{3,24}	4	19,73	125	C ₄ K _{1,3} Au _{1,5}		13,11	[131]

Таблица 4.

Изменение расстояния между атомами углерода в графитовом слое у интеркалированных соединений графита донорного и акцепторного типа.

Тип ИСГ	Формула	Степень	d_{c-c} , нм	Работа
ИСГ донорного типа	C_8K	1	+0,0109	[132]
	$C_{24}K$	2	+0,00476	[132]
			+0,0050	[132]
	$C_{36}K$	3	+0,0029	[132]
			+0,0028	[133]
	$C_{48}K$	4	+0,00191	[132]
+0,0018			[133]	
ИСГ акцепторного типа	C_9AlCl_3	1	-0,0022	[133]]
	$C_{5,9}FeCl_3$	1	-0,0026	[133]
	$C_{12}FeCl_3$	2	-0,0009	[133]
	$C_{10}NiCl_2$	2	-0,0009	[133]

Информацию о структуре слоя внедренного вещества можно получить, изучая (hk0)-рефлексы (Рисунок 23). Но ввиду химической и термической неустойчивости некоторых ИСГ, возникновения новых дефектов при интеркаливании и пр., эти исследования затруднены. Но для некоторых соединений все же была определена структура слоя внедренного вещества. Так, например, слой хлорида железа имеет решетку несоразмерную с графитовой, а ИСГ $SbCl_5$, Br_2 образует гексагональную решетку, соразмерную с графитовой. Для некоторых ИСГ при интеркаливании расстояние между молекулами интеркалянта увеличивается по сравнению со свободным состоянием этого вещества. Так межатомное расстояние между йодом и хлором в ИСГ с ICl на 0,0292 нм больше, чем в газообразном состоянии и еще больше, чем в твердом [16].

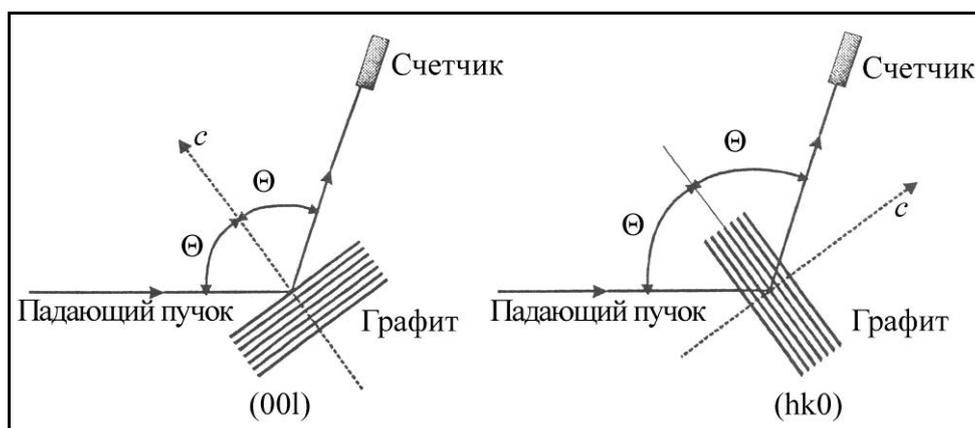
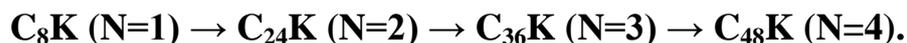


Рисунок 23. Геометрия съёмки (001) и (hk0) рефлексов образцов ИСГ.

При интеркалировании может нарушаться порядок чередования графенов, характерных для монокристаллического графита. Определить новую последовательность в расположении слоев можно, исследуя рентгеновские (hkl)-рефлексы, но это связано с большими экспериментальными трудностями, так как их интенсивность слабее, даже чем интенсивность (hk0)-линий.

В 1969 году Дюма и Эрольд изучали ИСГ первой ступени C_8K [107]. При этом они снимали рентгеновские спектры, по которым определяли, как изменяется номер ступени при разложении вышеупомянутого ИСГ. Схему их опытов можно представить в виде:



Переходы между некратными ступенями, пользуясь классической моделью Рюдорффа-Хофмана, объяснить нельзя. Для интерпретации своих результатов Дюма и Эрольд предложили складчатую, или доменную, модель структуры ИСГ различных ступеней (Рисунок 22). Эта модель предполагает существование в пределах кристаллита ИСГ любой ступени доменов. Внутри доменов действуют все положения классической концепции ступеней, образование дефектов в виде изгибов графитовых слоев, являющихся прямым следствием реакции внедрения. На протяжении всего образца ИСГ слои графита, оставаясь плоскими лишь на некотором расстоянии, изгибаются так, что в каждом слоевом пакете фиксируется заданная ступень.

В цикле работ Сафрана и Хаммана и Кирченова теоретически показано, что при определенных термодинамических условиях энергетически выгодно

образование “чистых” ступеней, а не ИСГ с хаотическим чередованием слоев интеркалята, но при этом "островки" (домены) внедренного вещества в слоевом пакете ИСГ могут иметь различные латеральные размеры [134, 135, 136].

Томас с сотрудниками [137] на электронном микроскопе с разрешающей способностью $2,9\text{Å}$ получили фотографию соединения $\text{C}_{35,54}\text{FeCl}_{2,12}$ (3-я ступень), на которой четко видны границы доменов. Авторы [138] наблюдали с помощью сканирующего ионного микроскопа домены в ИСГ с SbCl_5 2 и 4 ступеней размером ~ 200 нм. Эти работы могут служить экспериментальным подтверждением справедливости доменной модели ИСГ Дюма-Эрольда.

В более поздних работах [139] методом рентгенофазового анализа *in situ* с применением мощного белого рентгеновского излучения было показано, что образование насыщенных соединений внедрения донорного типа происходит через образование более высоких ступеней. Этот факт также служит подтверждением модели Дюма-Эрольда. Данная модель также использовалась для интерпретации структурных фазовых переходов между некратными ступенями, наблюдаемых при высоких давлениях донорного типа [140, 141, 142, 143, 144].

1.6. Методы синтеза интеркалированных соединений графита

Существует несколько методов синтеза интеркалированных соединений:

1. В методе Эрольда (Рисунок 24), графит и интеркалят помещаются в разные отсеки двухсекционной стеклянной ампулы. После этого ампула отпаивается и помещается в градиентную электрическую печь (причем температура графита $T_{\text{гр}}$ всегда больше температуры интеркалята $T_{\text{инт}}$). Варьируя разность температуры ($\Delta T = T_{\text{гр}} - T_{\text{инт}}$) и время реакции, можно получить образцы различного стехиометрического состава. Метод применим для синтеза ИСГ как акцепторного, так и донорного типа. К недостаткам метода относится то, что он применим только для внедрения веществ с хорошей летучестью (для интеркалятов с большим давлением насыщенных паров).

Сущность безградиентного метода синтеза ИСГ с хлоридами металлов

заключается в том, что смесь порошков графита и галогенида выдерживают в течение определенного времени в односекционной ампуле с последующей очисткой ИСГ от избытка галогенида отгонкой последнего, либо отмывкой от галогенида водой, кислотами или органическими растворителями. За счет тесного контакта частиц графита и галогенида безградиентный метод позволяет во многих случаях существенно сократить продолжительность синтеза ИСГ.

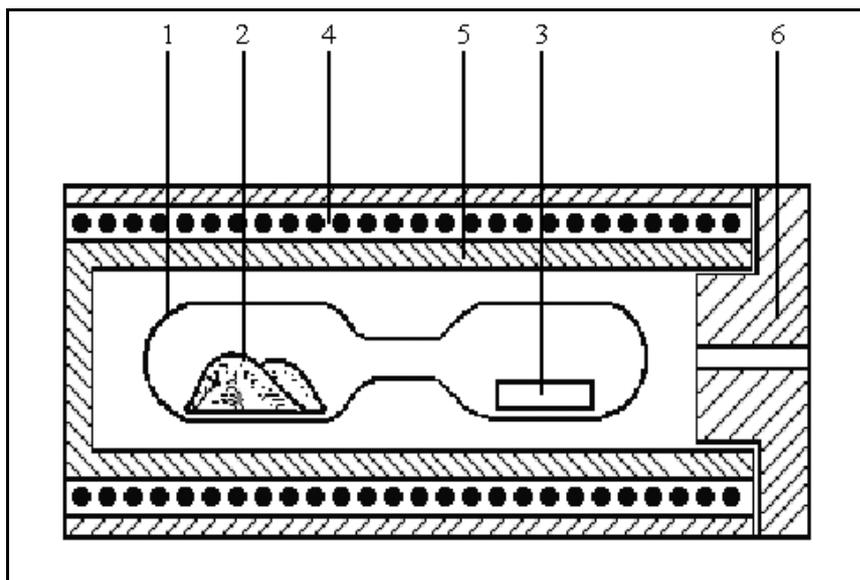


Рисунок 24. Типичная установка для синтеза образцов интеркалированного соединения графита методом Эрольда. 1 – стеклянная ампула, 2 – интеркалят, 3 – графит, 4 – нагреватель, 5 – корпус, 6 – крышка [16].

ИСГ с хлоридами также синтезируют хлорированием смеси графита и металла. Преимуществом данного метода является протекание процесса внедрения при более низких температурах, однако образующиеся соединения отличаются неупорядоченной структурой [145]. Необходимость удаления адсорбированного хлорида металла с образцов ИСГ кипячением в соляной кислоте приводит к частичному разложению соединений, а также затрудняет определение их состава.

2. В жидкофазном методе интеркалят растворяется (обычно при комнатной температуре) в растворителе. Образец графита помещается в растворитель и реагирует в нем с интеркалятом. Температура, при которой проис-

ходит реакция, может лежать в интервале $0^{\circ}\text{C} - T_{\text{кип.}}$, где $T_{\text{кип.}}$ – температура кипения растворителя. Методика успешно используется для получения соединений внедрения в графит бромидов (в качестве растворителя используется нитрометан), ИСГ монохлорида йода (растворитель четыреххлористый углерод).

Основным способом получения ИСГ с кислотами является жидкофазный, который подразумевает обработку графита раствором интеркалята в присутствии сильного окислителя (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [146, 147], HNO_3 [148], Cl_2 , O_3 , SO_3 [149] и др.).

Вещества с низкой летучестью и плохой растворимостью могут внедряться в графит непосредственно из расплава, например ИСГ лития и других щелочных металлов.

3. В электрохимическом методе графит используется как катод или анод в электролитической ячейке, где электролит содержит растворенный интеркалят.

1.7. Энергетический спектр носителей тока в графите

Расчету электронно-энергетической структуры графита посвящено значительное количество работ [150], подробное обсуждение которых можно найти в обзорных статьях [157].

Отметим, что в первых теоретических работах [150, 151] рассматривалась двумерная модель с единственным параметром который определяет энергетический спектр графита γ_0 - резонансный интеграл перекрытия волновых функций π -электронов ближайших соседних атомов углерода в слое. Более подробно эта модель рассмотрена в параграфе 1.8.

В трехмерной модели Слончевского-Вейса-МакКлюра (СВМкК) структура энергетического спектра графита полностью описывается при помощи семи независимых параметров. Эти параметры имеют следующий физический смысл (

Таблица 5).

Таблица 5.

Значение параметров, описывающих энергетический спектр графита.

Параметр	Какое взаимодействие описывает	Величина (эВ)
γ_0	взаимодействие двух ближайших атомов углерода в слое	$2 \div 4$
γ_1	взаимодействие атомов углерода типа А в соседних слоях	$0.2 \div 0.4$
γ_2	взаимодействие атомов углерода типа В через слой	$-0.02 \div 0.02$
γ_3	взаимодействие атомов углерода типа В в соседних слоях	$0.1 \div 0.4$
γ_4	взаимодействие атомов углерода типа А и В в соседних слоях	$0 \div 0.25$
γ_5	взаимодействие атомов углерода типа А через слой	
Δ	неэквивалентность положений атомов углерода типа А и В в слое	$0 \div 0.1$

Собственные значения энергии для графита находятся путем решения секулярного уравнения четвертого порядка:

$$\hat{H}(\varepsilon_i - \varepsilon_0) = 0 \quad (19),$$

где матрица гамильтониана \hat{H} :

$$H = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 & H_{13} & H_{13}^* \\ 0 & \varepsilon_2 & H_{23} & -H_{23}^* \\ H_{13}^* & H_{23} & \varepsilon_3 & H_{33} \\ H_{13} & -H_{23} & H_{33}^* & \varepsilon_3 \end{vmatrix} \quad (20),$$

$$\varepsilon_1 = \Delta + 2\gamma_1 \cos \varphi + 2\gamma_5 \cos^2 \varphi \quad (21),$$

$$\varepsilon_2 = \Delta - 2\gamma_1 \cos \varphi + 2\gamma_5 \cos^2 \varphi \quad (22),$$

$$\varepsilon_3 = 2\gamma_2 \cos^2 \varphi \quad (23),$$

$$H_{13} = (\sqrt{3}/2 \cdot \sqrt{2})(2\gamma_4 \cos \varphi - \gamma_0) \cdot ak \cdot \exp(i\alpha) \quad (24),$$

$$H_{23} = (\sqrt{3}/2 \cdot \sqrt{2})(2\gamma_4 \cos \varphi + \gamma_0) \cdot ak \cdot \exp(i\alpha) \quad (25),$$

$$H_{33} = \sqrt{3}(\gamma_3 \cos \varphi) \cdot ak \cdot \exp(i\alpha) \quad (26),$$

где $\varphi = k_z d_0$, α – азимутальный угол вблизи угла зоны, $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$, $a = 2,46 \text{ \AA}$.
Зависимость энергии от волнового числа для графита показана на Рисунок 25.

Если пренебречь параметром γ_3 , то четыре ветви энергетического спектра графита описываются следующими формулами:

$$E_{1\pm} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2} \pm \left\{ \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)^2}{4} + \frac{3}{4} \gamma_0^2 a^2 \left[1 - 2 \frac{\gamma_4}{\gamma_0} \cos \varphi \right]^2 k_\rho^2 \right\}^{1/2} \quad (27),$$

$$E_{2\pm} = \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{2} \pm \left\{ \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2}{4} + \frac{3}{4} \gamma_0^2 a^2 \left[1 + 2 \frac{\gamma_4}{\gamma_0} \cos \varphi \right]^2 k_\rho^2 \right\}^{1/2} \quad (28),$$

где $k_\rho = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ волновой вектор в графене.

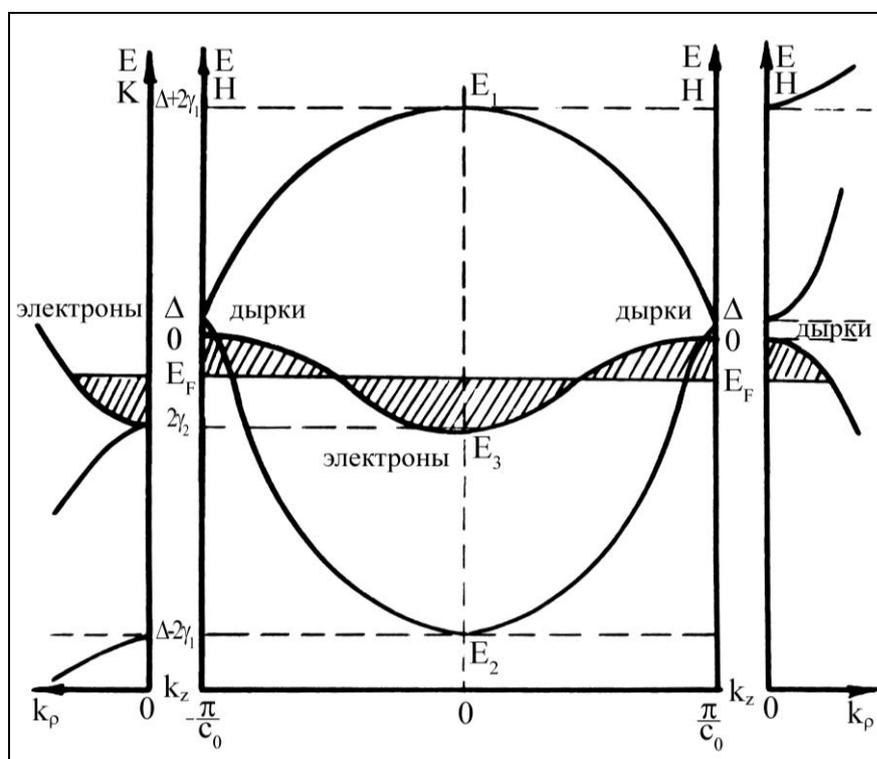


Рисунок 25. Зависимость энергии от волнового числа в модели "трехмерного" графита Слончевского-Вейса-МакКлюра.

Общий вид изоэнергетических поверхностей графита в первой зоне Бриллюэна показан на Рисунок 26:

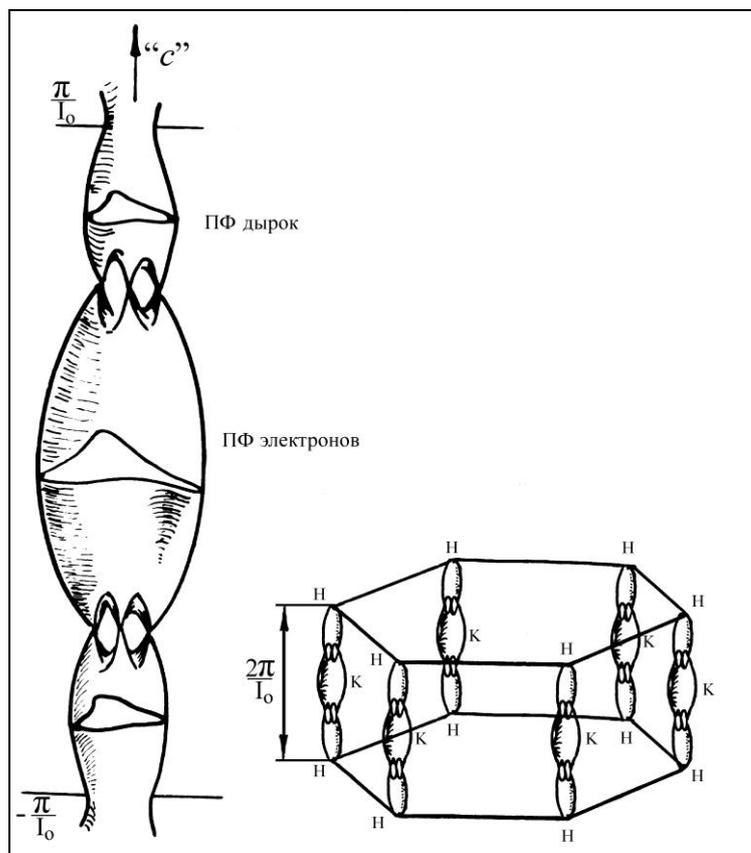


Рисунок 26. Поверхность Ферми и зона Бриллюэна графита.

Наиболее полное экспериментальное исследование ПФ графита проведено в работах Соула, Макклюра и Смита [158, 159] с помощью эффекта ШДГ и Дрессельхауза [160] с помощью эффекта ДГВА. Вуллом [161] исследовал ПФ высокоориентированного ПГ и монокристалла природного графита методом квантовых осцилляций, термо-ЭДС и эффекта Холла и показал, что они имеют одинаковую ПФ (Таблица 6). В первом приближении на основании исследования угловой зависимости частот осцилляций ШДГ и ДГВА поверхность Ферми имеет форму эллипсоида вращения с соотношением осей 12,6:1 для дырок и 11:1 для электронов, причем большие оси совпадают с направлением тригональной оси (Рисунок 26). Экспериментально определенные эффективные массы электронов и дырок соответственно равны $0,06m_0$ и $0,04 m_0$ для движения вдоль слоя и $14 m_0$ и $5,7 m_0$ – перпендикулярно слою. В

связи с этим электронные свойства монокристалла графита имеют значительную анизотропию.

Таблица 6.

Частоты квантовых осцилляций ШдГ и дГвА для различных графитов.

Работа	Изучаемый графит	Используемый метод	Низкие частоты		Высокие частоты	
			F(T)	Носители заряда	F(T)	Носители заряда
McClure [162]	Природный	дГвА		электроны		дырки
Soule [162]	Природный	ШдГ	4,8	электроны	6,7	дырки
Williamson [163]	Пиролитический	дГвА	4,8±0,3	электроны	4,8±0,3	дырки
Schroeder [164]	Пиролитический	Магнитооптические осцилляции		дырки		электроны
Woollam [165]	Пиролитический	ШдГ,	4,9±0,1	дырки	6,2±0,3	электроны
Luk'yanchuk [166]	НОРГ	дГвА и ШдГ	4,68	электроны	6,41	дырки
Luk'yanchuk [167]	НОРГ	ШдГ	4,68	электроны	6,41	дырки
Mikitik [168]		дГвА и ШдГ		дырки		электроны
Schneider [169]	Природный и НОРГ	ШдГ	4,51±0,05	дырки	6,14±0,05	электроны
Hubbard [170]	НОРГ	дГвА, эффект Холла и ШдГ	4,36±0,05	дырки	5,97±0,01	электроны

Наиболее важным следствием учета межслоевых взаимодействий является перекрытие валентной зоны и зоны проводимости на величину $2\gamma_2$ и искажение линейного закона дисперсии в интервале $2\gamma_1$ вблизи ребра НКН зоны Брюллюэна. Перекрытие зон приводит к равной концентрации электронов и дырок порядка $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 0\text{К}$, т.е. монокристалл графита является типичным полуметаллом. В то время как в двумерной модели графит является полупроводником с нулевой запрещенной зоной.

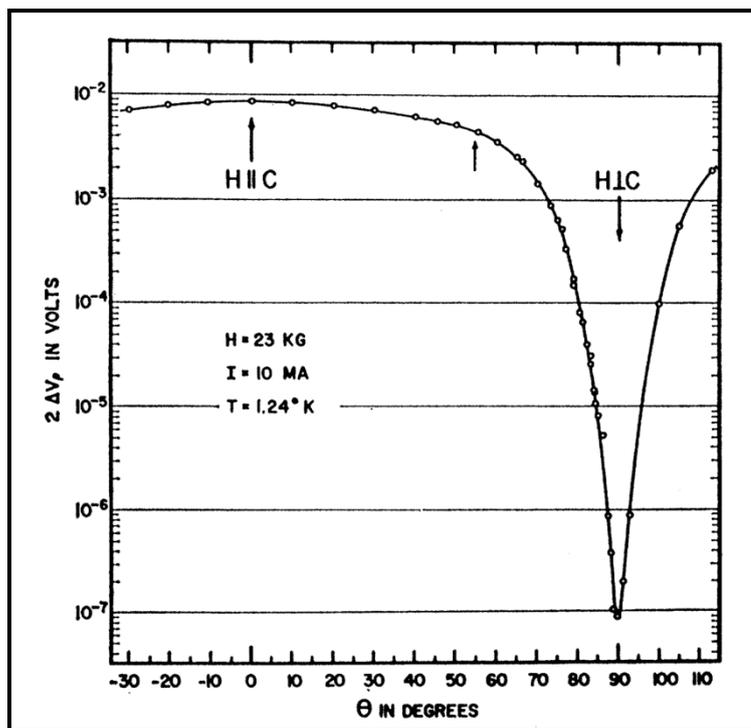


Рисунок 27. Зависимость амплитуды осцилляций Шубникова-де Гааза графита от угла (θ) между вектором магнитной индукции и осью «с» [159].

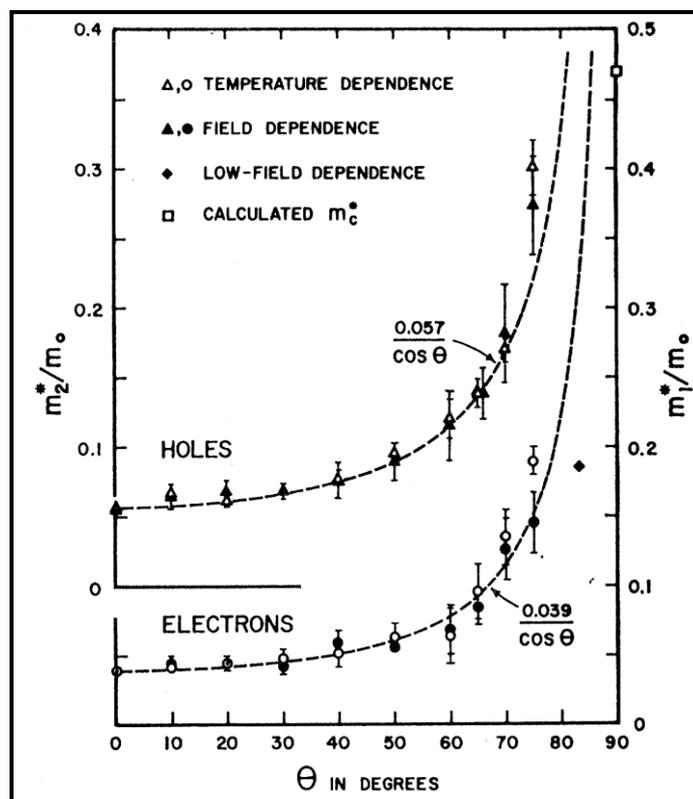


Рисунок 28. Зависимость эффективной массы электронов и дырок в графите от угла (θ) между вектором магнитной индукции и осью «с» [159].

1.8. Энергетический спектр интеркалированных соединений графита

При образовании соединений внедрения в графит происходит перераспределение электронной плотности между атомами углерода и молекулами интеркалята. Увеличение межслоевого расстояния и образование модулированной в направлении оси “С” электронной структуры приводят к изменению зонной структуры ИСГ по сравнению с графитом.

Блиновским и Ригго предложена модель энергетического спектра ИСГ акцепторного типа низких ступеней, в основе которой лежат следующие предположения [171173]:

1. N^a - ступень представляет собой совокупность эквивалентных подсистем, содержащих N - графитовых слоев, ограниченных двумя слоями интеркалята.

2. Электрон, переходя от атома углерода к молекуле интеркалята, становится локализованным, в то время как в графитовом слое появляется свободная дырка.

3. Так же как и в графите, резонансные интегралы перекрытия волновых функций атомов углерода внутри одной подсистемы существенно больше в базисной плоскости, чем в направлении оси “с”.

В рамках этой модели ИСГ первой ступени рассматриваются как система эквивалентных невзаимодействующих графитовых слоев. Элементарная ячейка содержит два атома углерода, а зона Бриллюэна является правильным гексагоном (Рисунок 29).

Собственные значения энергии находятся путем решения секулярного уравнения:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (29),$$

необходимым условием разрешимости которого является равенство нулю детерминанта:

$$\det \begin{vmatrix} -E & -(\gamma_0 + SE)g(\vec{k}) \\ -(\gamma_0 + SE)g^*(\vec{k}) & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (30),$$

где S - интеграл перекрытия:

$$S = \int \varphi_z(\vec{r})\varphi_z(\vec{r} - \vec{\tau}_2)d^3r \quad (31),$$

$$g(\vec{k}) = e^{i\vec{k}\vec{\tau}_2} + e^{i\vec{k}\hat{D}_3\vec{\tau}_2} + e^{i\vec{k}\hat{D}_3^{-1}\vec{\tau}_2}, \quad (32),$$

\hat{D}_3 - оператор вращения на $2/3\pi$ вокруг оси “с”, γ_0 - резонансный интеграл перекрытия волновых функций атомов углерода в слое:

$$\gamma_0 = -\int \varphi_z(\vec{r})[V(\vec{r}) - V_{at}(\vec{r})]\varphi_z(\vec{r} - \vec{\tau}_2)d^3r + S \int \varphi_z(\vec{r})[V(\vec{r}) - V_{at}(\vec{r})]\varphi_z(\vec{r})d^3r \quad (33),$$

$V(\vec{r})$ и $V_{at}(\vec{r})$ - кристаллический и атомный потенциалы соответственно.

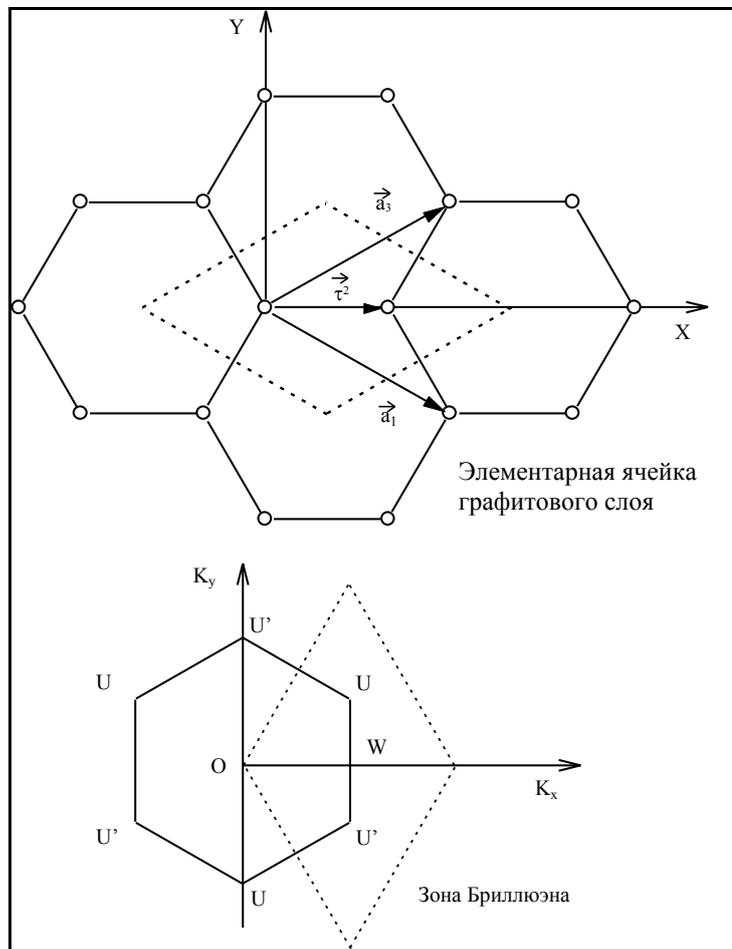


Рисунок 29. Элементарная ячейка и зона Бриллюэна для интеркалированных соединений в графит акцепторного типа первой ступени.

В области k - пространства, где $S|g(\vec{k})| \ll 1$ из (30), получаем закон дисперсии для ИСГ акцепторного типа первой ступени, который полностью совпадает с моделью Уолесса для двумерного графита [151] (Рисунок 30а):

$$E_{c,v} = \pm \frac{3}{2} \gamma_0 b_0 k \quad (34)$$

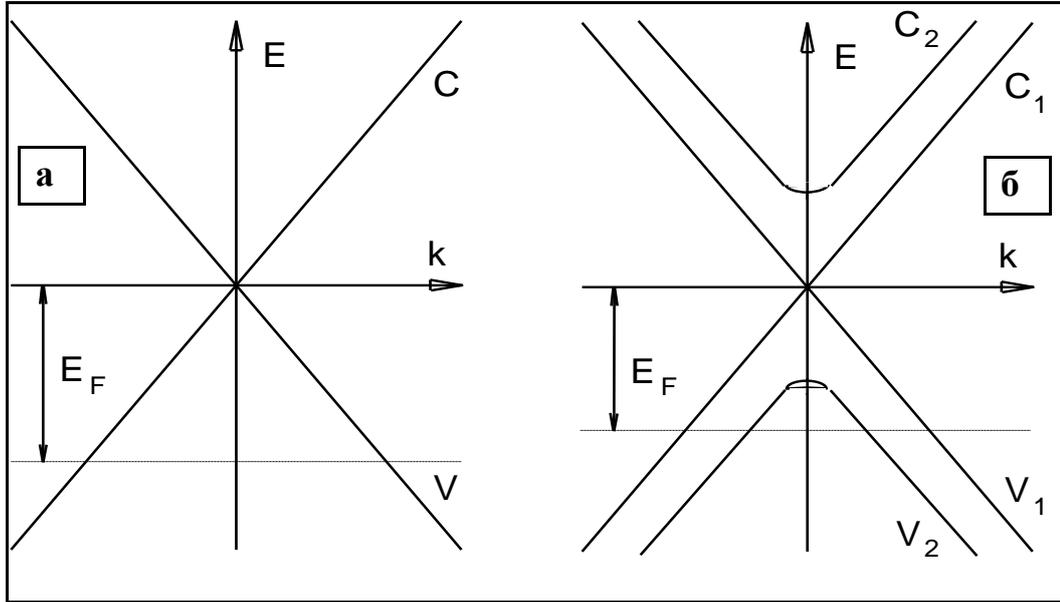


Рисунок 30. Закон дисперсии носителей заряда у соединения внедрения в графит первой (а) и второй ступени (б).

Для интеркалированных соединений графита второй ступени в подсистеме двух графитовых слоев рассматривается только взаимодействие между соседними атомами углерода в базисной плоскости и атомами типа А-А в соседних плоскостях. Не учитывается возможное смешивание π и σ - зон, а также предполагается выполнение следующих неравенств в окрестностях точки U зоны Брюллюэна:

$$SE \ll \gamma_0; S_1 E \ll \gamma_1 \quad (35)$$

Собственные значения энергии находятся из условия:

$$\det \begin{vmatrix} \Delta - E & -\gamma_0 & \gamma_1 & 0 \\ -\gamma_0 g^*(\vec{k}) & -E & 0 & 0 \\ \gamma_1 & 0 & \Delta - E & -\gamma_0 g^*(\vec{k}) \\ 0 & 0 & -\gamma_0 g(\vec{k}) & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (36),$$

где γ_1 - резонансный интеграл перекрытия волновых функций ближайших атомов углерода в соседних слоях:

$$\gamma_1 = - \int \varphi_z(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V_{at}(\vec{r})] \varphi_z(\vec{r} - \vec{r}_3) d^3r - S_1 \int \varphi_z(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V_{at}(\vec{r})] \varphi_z(\vec{r}) d^3r \quad (37)$$

Закон дисперсии для валентной зоны и зоны проводимости, полученные из (34), имеют следующий вид:

$$E_{V_1}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left\{ \gamma_1 + \Delta - \left[(\gamma_1 + \Delta)^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 k^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (38)$$

$$E_{V_2}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left\{ -\gamma_1 + \Delta - \left[(\gamma_1 - \Delta)^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 k^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (39)$$

$$E_{C_1}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left\{ -\gamma_1 + \Delta + \left[(\gamma_1 - \Delta)^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 k^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (40)$$

$$E_{C_2}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \left\{ \gamma_1 + \Delta + \left[(\gamma_1 + \Delta)^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 k^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (41)$$

Параметр Δ отвечает за вертикальное перекрытие между валентной зоной и зоной проводимости, в случае соединений внедрения в графит второй ступени его роль незначительна и можно в уравнениях (38-41) положить его равным нулю. После этого получаем:

$$E_1 \equiv -E_{V_1} = E_{C_1} = \frac{1}{2} \left\{ -\gamma_1 + \left[\gamma_1^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 k^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (42)$$

$$E_2 \equiv -E_{V_2} = E_{C_2} = \frac{1}{2} \left\{ \gamma_1 + \left[\gamma_1^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 k^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (43)$$

Зонная структура ИСГ второй ступени представлена на Рисунок 30б. Для соединений внедрения в графит третьей ступени слои графита не являются больше эквивалентными по отношению к интеркаляту, и в расчетах появляется параметр δ , характеризующий различие в потенциальной энергии атомов углерода внешних и внутренних слоев. Для соединений внедрения в графит третьей ступени энергетический спектр состоит из шести ветвей:

$$E_1^{c,v} = \delta \pm |x| \quad (44)$$

$$E_2^{c,v} = \pm \left\{ \delta^2 + \gamma_1^2 + |x|^2 - \left[\gamma_1^4 + (4\delta^2 + 2\gamma_1^2) |x|^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \equiv \pm E_- \quad (45)$$

$$E_3^{c,v} = \pm \left\{ \delta^2 + \gamma_1^2 + |x|^2 + \left[\gamma_1^4 + (4\delta^2 + 2\gamma_1^2)|x|^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \equiv \pm E_+ \quad (46)$$

Модель Блиновского достаточно хорошо описывает данные по оптическому отражению и часто используется для определения энергии Ферми из эффектов ШдГ и ДгВА у ряда ИСГ акцепторного типа низких ступеней.

В рамках этой модели поверхность Ферми у соединений внедрения в графит акцепторного типа первой ступени (N=1) состоит из шести цилиндров, расположенных в углах гексагональной зоны Бриллюэна (точки U и U'). У соединений второй ступени (N=2) в случае сильных акцепторов части поверхности Ферми представляют из себя два коаксиальных цилиндра, а у ИСГ третьей ступени число таких цилиндров может быть равно трем.

Для описания энергетического спектра разбавленных соединений внедрения в графит (большие номера ступеней: N≥5) М. и Ж. Дрессельхаузы и Фишер [174] предложили модель, согласно которой внедрение интеркалята не приводит к существенному изменению зонной структуры графита, а вызывает лишь понижение (в случае внедрения акцепторов) или повышения (доноры) уровня Ферми (модель жестких зон).

ГЛАВА 2. Методики измерений и синтез интеркалированных соединений графита акцепторного типа, окисленного графита, низкоплотных углеродных материалов

2.1. Методики измерений

2.1.1. Рентгенофазовый анализ

Изучение структуры полученных ИСГ, ОГ, НУМ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2,0 (изучение CuK_α) в интервале углов 2θ 10–100° при скорости сканирования 1–2 °/мин., геометрия съёмки на отражение.

Точность определения межплоскостного расстояния при использовании в качестве внутреннего стандарта металлического германия марки В-0000 составляла 0,01 Å. Рентгенофазовый анализ образцов также проводили на дифрактометре *ARL X'TRA* (корпорация *THERMO*, США - Швейцария, $\text{Cu-K}_{\alpha 1+2}$ излучение, $\lambda = 1,5418$ Å, геометрия съёмки на отражение, полупроводниковый *Peltier* детектор). Съёмку осуществляли в интервале углов 2θ : 5°-90° с шагом сканирования 0,02° и экспозицией 0,3 сек. в каждой точке. Положение рефлексов определялось с помощью программы PROFAN. Рентгенограммы ИСГ снимали в специальной кварцевой кювете под рентгеноаморфной пленкой, обеспечивающей фиксацию образцов в кювете и изоляцию от влаги воздуха. Съёмку образцов интеркалированных соединений графита проводили непосредственно после синтеза, так как ИСГ неустойчивы и быстро гидролизуются под действием влаги воздуха.

Размер кристаллитов (L_c) вдоль кристаллографической оси «с» рассчитывали по формуле Дебая-Шерера:

$$L_c = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

где λ – длина волны использованного рентгеновского излучения (1,5418 Å), β – ширина пика на полувысоте, θ – брэгговский угол.

Угол разориентации графитовых кристаллитов (Θ) в фольге определяли

следующим образом. Сначала производили съемку в геометрии $\theta/2\theta$. После этого снимали кривые качания для дифракционного отражения [006]. Для этого сканировали интенсивность отражения в зависимости от угла поворота образца при постоянном угле 2θ . Выбор дифракционного отражения обусловлен большим значением угла 2θ , что позволяет провести измерения в широком диапазоне углов поворота образца. Угол разориентации определяли как половина ширины пика на полувысоте (FWHM)/2. Математическую обработку рентгенограмм проводили по методу наименьших квадратов. Примеры рентгенограмм снятых на дифрактометре ДРОН-2 и ARL X'TRA и штрих диаграммы исследованных ИСГ представлены в приложении 1.

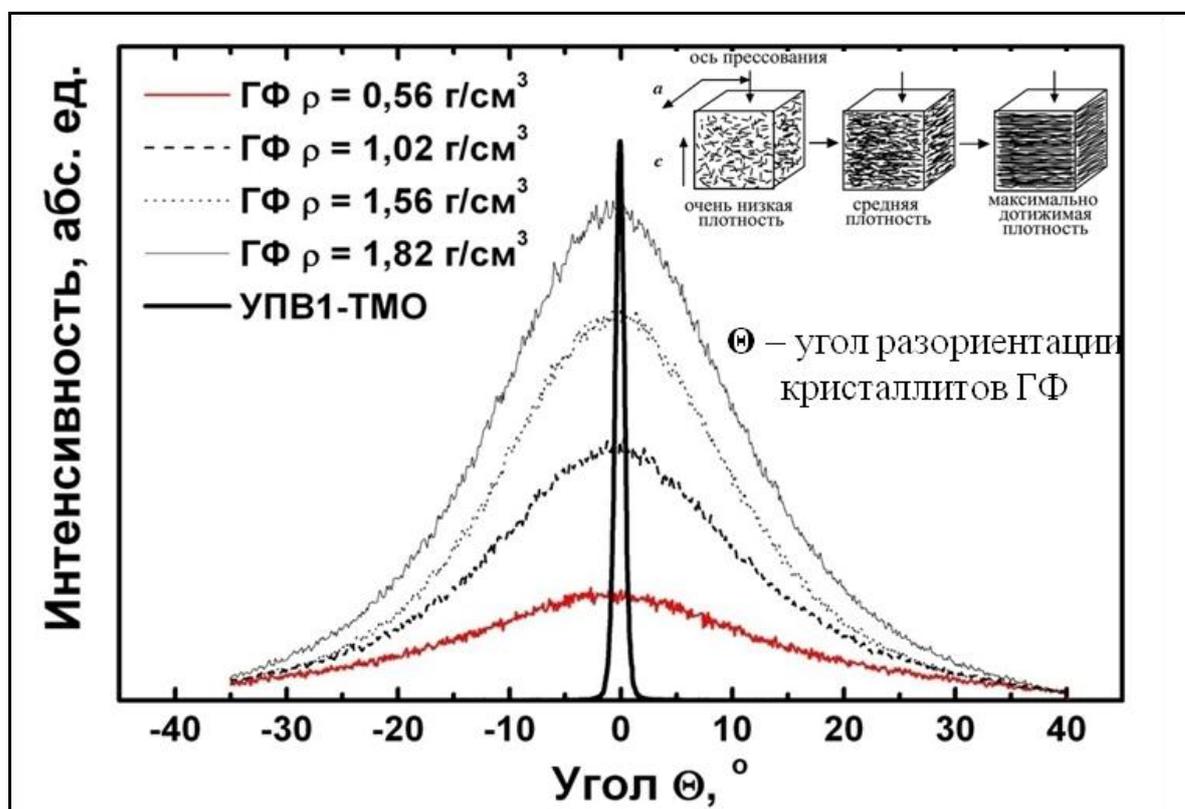


Рисунок 31. Кривые качания графитовой фольги с различной плотностью и высокоориентированного пиролитического графита УПВ1-Т.

2.1.2. Исследование процесса внедрения H_2SO_4 в графит методом рентгенофазового анализа *in situ*

Для наблюдения процесса внедрения H_2SO_4 в графит была сконструирована и изготовлена специальная кювета, позволяющая вести съемку образца, не прерывая хода реакции (Рисунок 32).

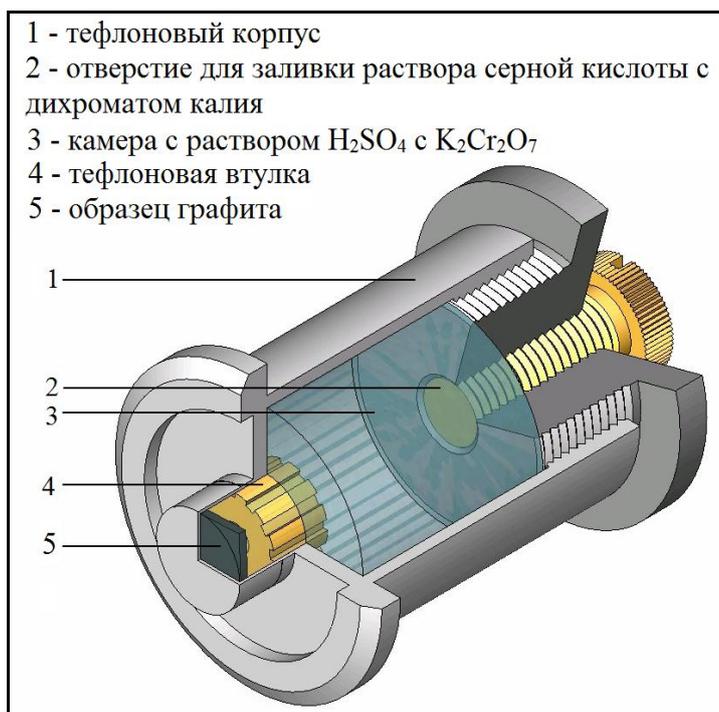


Рисунок 32. Ячейка для проведения рентгенофазового анализа образцов графита в ходе химических реакций в агрессивных средах.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 (излучение CuK_{α} , Ni-фильтр). Образец графита помещался на дно тефлонового стакана. Размеры пластинки выбирались довольно большие (7×7 мм²). С обратной стороны образец графита прижимался тефлоновой втулкой, которая могла довольно легко двигаться, что необходимо для беспрепятственного расширения графита, которое наблюдалось при внедрении H_2SO_4 между графенами. Во втулке сделаны пазы, облегчающие доступ раствора $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 к образцу. После помещения пластинки графита в кювету проводился холостой опыт, чтобы подобрать оптимальное положение образца, дающее максимальную интенсивность (001)- рефлексов на дифрактограмме. Затем в

кювету заливался за сутки приготовленный насыщенный раствор бихромата калия в серной кислоте. Раствор брался насыщенный, так как из-за довольно больших размеров пластинки и ограниченного доступа реагента внедрение проходило достаточно медленно. Кювета герметично закрывалась и закреплялась в держателе образца дифрактометра ДРОН-2. РФА проводили при комнатной температуре в интервале углов 2θ : $20 \div 100^\circ$ через каждые $15 \div 20$ минут.

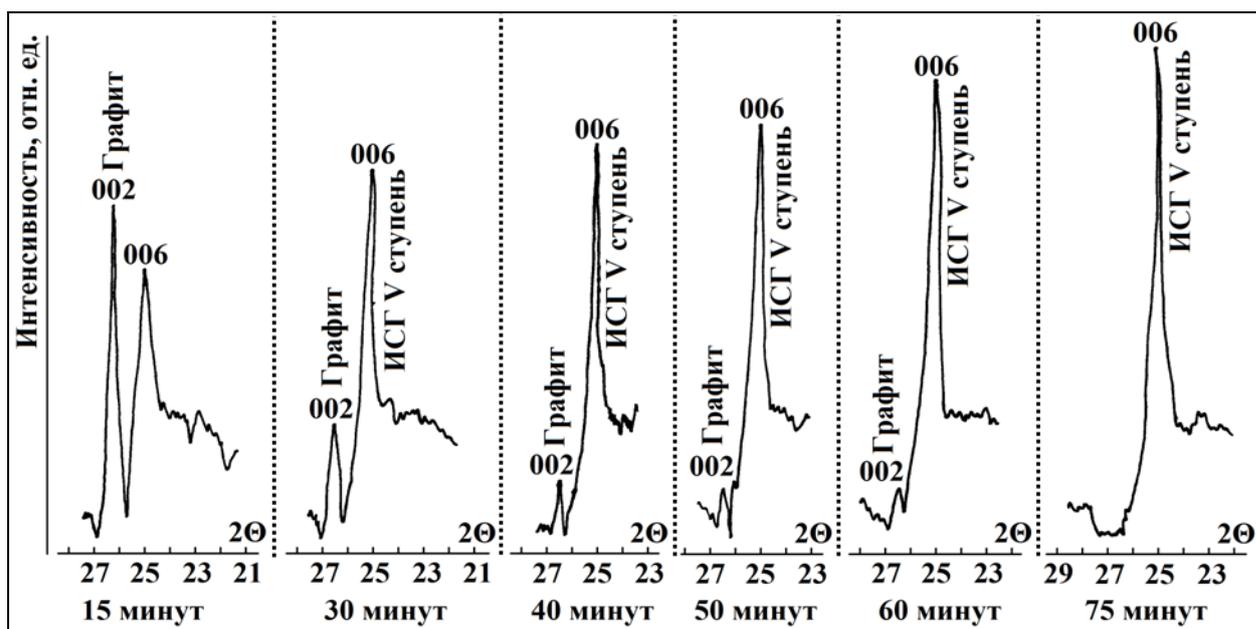


Рисунок 33. Изменение интенсивностей 002-рефлекса графита и 006-рефлекса бисульфата графита пятой ступени с течением времени интеркалирования при жидкофазном методе синтеза.

Согласно полученным данным, в различных опытах внедрение серной кислоты начиналось с образования, 5 или 4 ступеней бисульфата графита и проходило последовательно через все ступени вплоть до образования ИСГ- H_2SO_4 первой ступени. Обнаружить ступени высших порядков (7-ой, 8 и так далее) не удалось. Образование ступеней бисульфата графита контролировалось по сдвигу наиболее интенсивного пика в интервале углов 2θ $21-27^\circ$ (Рисунок 33). Видно, что постепенно увеличивается интенсивность (006)-рефлекса 5 ступени бисульфата графита, и уменьшается интенсивность (001)-рефлекса исходного чистого графита, пока не образуется чистая 5 ступень

ИСГ- H_2SO_4 . Так как интенсивность пика на дифрактограмме пропорциональна количеству фазы, можно построить зависимость $I(t)$ и проследить скорость образования или убывания той или иной фазы (Рисунок 34).

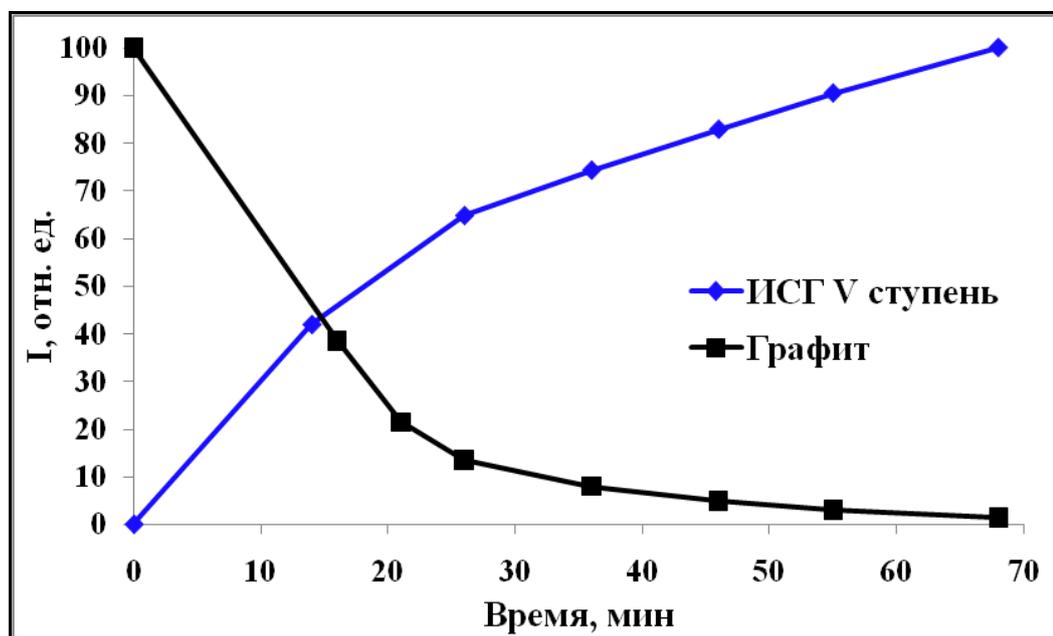


Рисунок 34. Изменение относительной интенсивности 002-рефлекса графита и 006-рефлекса ИСГ с серной кислотой пятой степени от времени.

После образования чистой 5 степени бисульфата графита начинала постепенно образовываться 4 степень. Наиболее интенсивные пики этих ступеней, которым соответствуют углы 2θ $25,0^\circ$ и $24,68^\circ$, на дифрактограмме не разделились, а наблюдалось только небольшое уширение пика и постепенное смещение его в сторону меньших углов до момента образования чистой 4 степени бисульфата графита. Аналогичная ситуация наблюдалась для 3 и 2 ступеней, поэтому далее контроль осуществлялся на больших углах 2θ : $45\div 57^\circ$ и $80\div 110^\circ$, что тем не менее позволяло довольно точно фиксировать время образования чистых ступеней бисульфата графита. Чем выше номер ступени, тем быстрее она образовывается. После образования первой ступени наблюдалось заметное изменение интенсивности 001-рефлексов ИСГ с серной кислотой со временем, что мы связываем с переокислением графитовой матрицы с образованием кетонных, эпоксидных и других кислородсодержащих групп в графитовой матрице, что приводит к образованию ковалентных

связей и частичной гофрировке графенов (Рисунок 35).

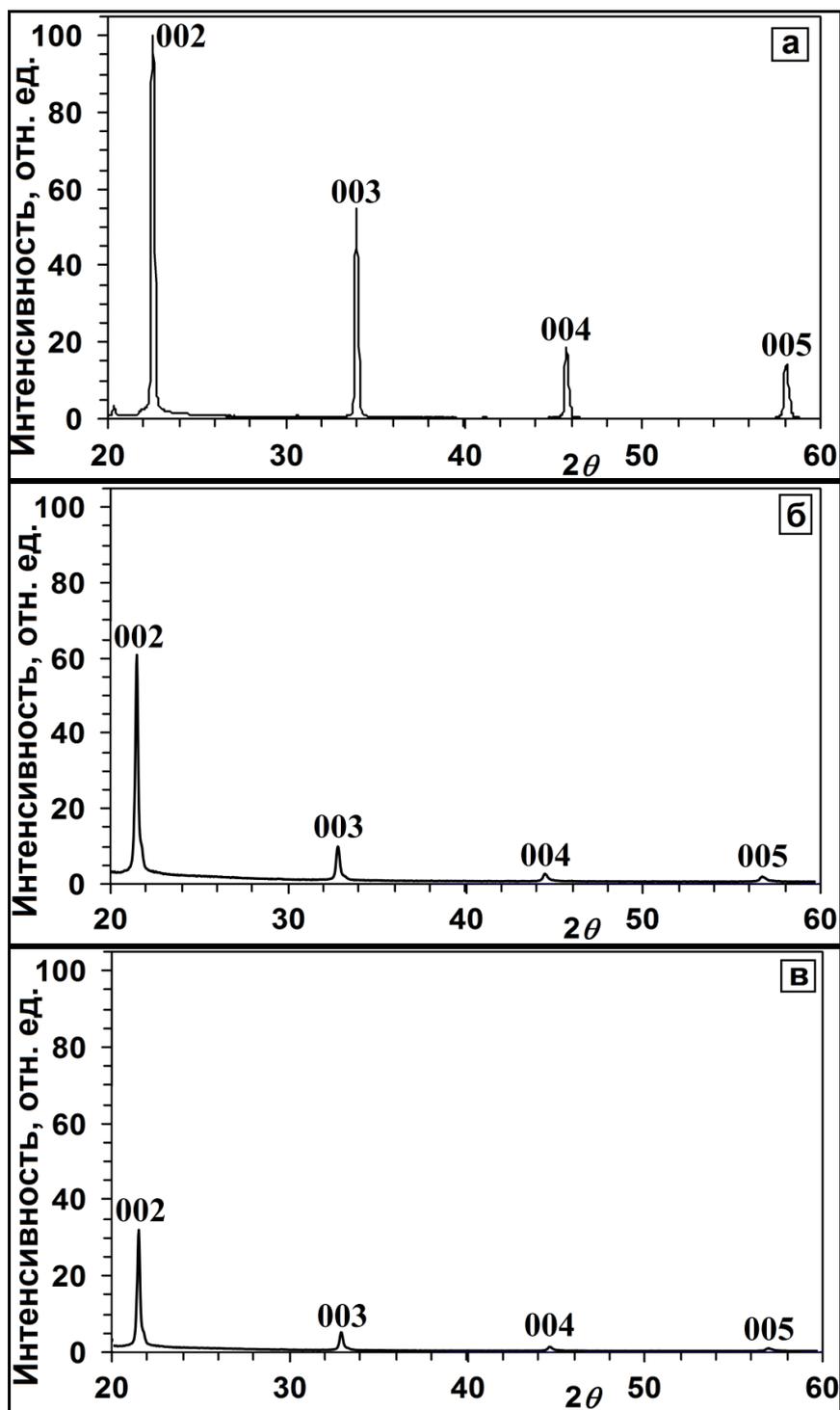


Рисунок 35 Дифрактограммы первой ступени БГ (а) и частично перекисленных первых ступеней бисульфата графита (б) и (в).

2.1.3. Калориметрическое и потенциометрическое (in situ) исследование реакций внедрения серной кислоты в графит

Для проведения калориметрических и потенциометрических исследо-

ваний реакций интеркалирования *in situ* была сконструирована и изготовлена специальная ячейка (Рисунок 36).

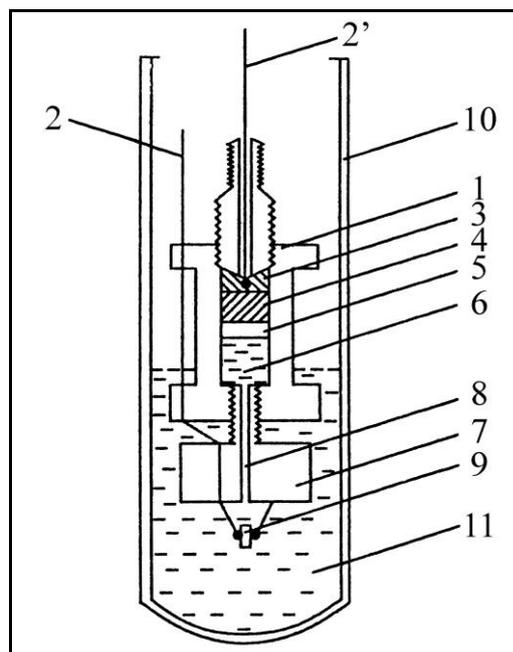


Рисунок 36. Ячейка для калориметрических и потенциометрических исследований *in situ* процесса интеркалирования серной кислоты в графит :1- тefлоновый стакан; 2- индикаторные Pt электроды; 3- металлическая ртуть; 4- Hg_2SO_4 ; 5- H_2SO_4 ; 6- стекловолокно; 7- тefлоновый держатель образца; 8- стеклянный капилляр; 9- образец графита УПВ-1Т; 10- стеклянная пробирка; 11— раствор серной кислоты с бихроматом калия.

В качестве исходного образца для интеркалирования использовали пластинку графита марки УПВ1-Т в виде параллелепипеда размером $\sim 3 \times 5 \times 0.2 \text{ мм}^3$. При приготовлении раствора для жидкофазного внедрения 1.70 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (х.ч.) растворяли в 100 см^3 94.3% H_2SO_4 (х.ч.). Ячейку с образцом графита помещали в вводный канал калориметра ДАК-1А, а аналогичную, но без графита, использовали как ячейку сравнения. Одновременно с записью теплового потока от времени проводили измерения потенциала ИСГ иономером ЭВ-74 с непрерывной записью на самописце КСП-4. Потенциалы измеряли относительно электрода сравнения: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 94.3% H_2SO_4 . После каждого эксперимента образцы анализировали методом рентгенофазового анализа. На Рисунок 37 приведена зависимость теплового потока (Q) от вре-

мени (t) для реакции образования БГ при мольном отношении $K_2Cr_2O_7$ /графит = 0.256 и соответствующая ему зависимость потенциала бисульфата графита (U) от времени (t).

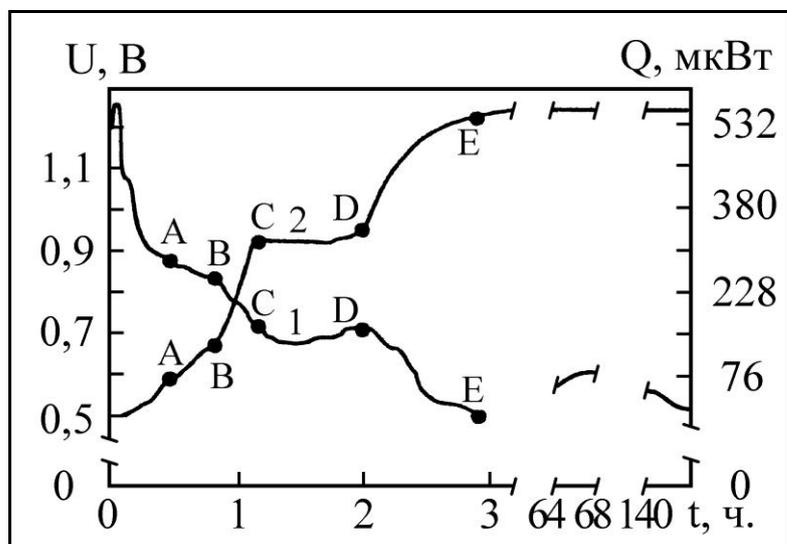


Рисунок 37. Зависимость теплового потока от времени $Q(t)$ для реакции образования бисульфата графита при мольном отношении $K_2Cr_2O_7$ /графит = 0.256 и соответствующая ему зависимость от времени потенциала бисульфата графита $U(t)$.

Как видно из Рисунок 37, на кривой тепловыделения наблюдаются два экзоэффекта. Обращает на себя внимание то, что изломы на кривой тепловыделения первого экзоэффекта и на соответствующей потенциометрической кривой хорошо согласуются между собой (точки А; В; С; D; E). Для расшифровки этих кривых нами были проведены эксперименты, в которых реакция прекращалась при определенных значениях потенциалов БГ, и методом РФА определялся фазовый состав продуктов реакции. Показано, что изломам на зависимости $Q(t)$ и $U(t)$ отвечают образования чистых ступеней бисульфата графита (DE; BC), плато соответствуют смеси последовательных ступеней (CD), а наклонные участки кривой принадлежат областям гомогенности различных ступеней (Таблица 7). В Таблица 7 также приведены энтальпии реакций внедрения, которые определялись графическим интегрированием соответствующих участков кривой тепловыделения. Следует отметить, что методом РФА были идентифицированы третья, вторая и первая ступени БГ. Но, в

отличие от I-ой и II-ой ступеней, области существования III-ей, а также смеси III-ей и II-ой ступеней достаточно узкие и не проявляются на экспериментальных кривых.

Таблица 7.

Потенциалы и энтальпии реакций внедрения серной кислоты в графит с участием бихромата калия в качестве окислителя.

Точки на Рисунок 37	$E_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, В	$-\Delta H$, кДж/г-ат С	Ступень ИСГ
А	0,563	1,16	III
В	0,660	1,87	II
С	0,920	2,41	II
Д	0,941	3,28	I
Е	1,200	3,65	I

Анализ кривых на Рисунок 37 показывает, что до завершения первого экзоэффекта калориметрический и потенциометрический методы адекватно отражают реакцию внедрения, однако к последующим процессам, наблюдавшимся калориметрически (второй экзоэффект), потенциометрия нечувствительна: второй экзоэффект проявлялся при неизменном потенциале ($U_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,25$ В). Постоянное значение потенциала на участке потенциометрической кривой (Рисунок 37, точка Е), с нашей точки зрения, соответствующей “переокислению” бисульфата графита I ступени, свидетельствует об отсутствии выделения кислорода в этом процессе [175] и хорошо коррелирует с данными рентгенофазового анализа *in situ*. Следует отметить, что ранее “переокисление” БГ (N=1) исследовалось только электрохимически [176, 177, 178].

2.1.4. Элементный анализ

Элементный анализ проводили на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ 2, предназначенном для проведения элементного анализа твердых об-

разцов. Образец переводили в газовую фазу при помощи сфокусированного импульсного лазерного излучения, удельная мощность которого составляла 10^8-10^{10} Вт/см². Процесс проводили в режиме сканирования по области 25 мм².

2.1.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование образцов ГФ (модифицированной оксидом бора и немодифицированной) при помощи метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре *AXIS Ultra DLD* фирмы Kratos. Для получения спектров использовали монохроматический источник излучения (*Al K_α*, $E=1486,6$ эВ). Размер анализируемой области составлял около 300×700 мкм. Запись спектров осуществляли в режиме постоянной энергии пропускания анализатора (5-160 эВ) с шагом 0,05-0,5 эВ, число сканов для каждой области энергий варьировали для достижения оптимального соотношения сигнал/шум.

Энергии связи определяли путем описания экспериментальных спектров набором функций Гаусса и Лоренца (*Pseudo-Voigt*) методом наименьших квадратов в программе Origin. Полученные значения энергии связи фотоэлектронов для различных пиков сравнивали с имеющимися литературными данными.

2.1.6. Сканирующая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ

Исследование микроструктуры углеродных материалов методом сканирующей электронной микроскопии и элементный анализ методом EDXs (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) проводили на сканирующем электронном микроскопе *Jeol JEM-5510* с приставкой для рентгеновского микроанализа *INCA*. Образцы графитовой фольги крепили на держатель углеродным скотчем. Съемку спектров EDXs проводили в течение 600-3000 с при ускоряющем напряжении 15-20 кВ.

2.1.7. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния образцов снимали на рамановском микроскопе *Renishaw InVia*. Длина волны лазера 514 нм (Ar, 20 мВт), мощность варьировали в интервале 0,00005 - 100% с помощью *ND (neutral density)* фильтров. Исследование образцов осуществляли при комнатной температуре на воздухе в геометрии обратного рассеяния с помощью конфокального микроскопа *Leica DMLM* (100' объектив), фокусное расстояние 250 мм, размер пучка лазера меняли от 1 до 300 мкм. В качестве детектора использовали CCD-камеру (576x384 пикселей). Калибровку шкалы осуществляли с использованием стандартного образца – монокристаллического кремния (520 см^{-1}). Положение резонансных линий определяли путем описания экспериментальных спектров набором функций Гаусса и Лоренца (*Pseudo-Voigt*) методом наименьших квадратов в программе “*WiRE 2.0*”.

2.1.8. Определение механических характеристик графитовой фольги

Определение предела прочности при растяжении ГФ проводили по методике, разработанной в соответствии со стандартом ASTM F152-95 (2002).

Для испытаний вырезали образцы прямоугольной формы длиной 150 мм и шириной 25 мм, определяли вес образцов с точностью 0,001 г., микрометром определяли толщину каждого образца с точностью 0,01 мкм.

Механические испытания образцов проводили на универсальной испытательной машине *Hounsfield H100K-S*, управляемой с помощью пакета программ *Qmat 3.95s*. Измерения проводили при комнатной температуре, скорость перемещения зажима – 7 мм/мин, рабочая длина образца (расстояние между зажимами) – 100 мм, предварительная нагрузка на образец – 0,5Н. Данные испытаний передавались на компьютер и фиксировались в виде зависимости величины нагрузки (F , Н) от удлинения образца (l , мм). По полученным данным рассчитывали следующие характеристики материала:

$$\text{предел прочности на разрыв: } \sigma_{np} = \frac{F_{max}}{b \cdot \delta}, \quad F_{max} - \text{максимальная нагрузка,}$$

b - ширина, δ – толщина образца; относительное удлинение при разрыве:

$$\varepsilon = \frac{(l_{\max} - l_0)}{l_0}, \text{ где } l_{\max} - \text{удлинение образца при максимальной нагрузке,}$$

l_0 - начальная длина образца.

По кривым зависимости напряжения (σ) от относительного удлинения (ε) определяли модули упругости E образцов. Модуль определялся по начальному линейному участку кривой, который подчиняется закону Гука: $\sigma = E \cdot \varepsilon$. Работа разрушения образца, определялась интегрированием кривой нагружения в координатах «сила»-«перемещение».

Определение упругих свойств (сжимаемость, восстанавливаемость, упругость) образцов проводили по методике, разработанной в соответствии со стандартом ASTM F- 36-99 (Рисунок 38). Размеры образцов $25 \times 25 \text{ мм}^2$ и высота не менее 1,6 мм. Перед началом испытаний определяли толщину наборного образца с использованием микрометра.. Измерения упругих характеристик образцов проводили с помощью индентора диаметром $D=6,3 \text{ мм}$. Измерения проводили на испытательной машине *Hounsfield H100K-S* при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего зажима 0,8 мм/мин.

Сначала к образцу прикладывали предварительную нагрузку (2% от основной нагрузки F) и выдерживали 15 с. Затем образец нагружали до основной нагрузки ($F = P_0 \pi D^2 / 4$, где $P_0 = 35 \text{ МПа}$, $D = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$) и выдерживали в течение 1 минуты, после чего нагрузку уменьшали до предварительной.

Designation: F 36 – 99 (Reapproved 2003)		Standard Test Method for Compressibility and Recovery of Laminated Composite Gasket Materials ¹				
Procedure ^A	Type of Gasket Material	Conditioning Procedure ^B	Penetrator Diameter, mm (in.)	Pre-Load N (lbf)	Major Load, N (lbf)	Total Load (Sum of Major Load and Pre-Load)
						N (lbf) MPa (psi)
A	Compressed asbestos sheet; asbestos beater sheet; flexible graphite	1 h at 100 ± 2°C (212 ± 3.6°F). Cool in desiccator over a suitable desiccant at 21 to 30°C (70 to 85°F)	6.4 (0.252)	22.2 (5)	1090 (245)	1112 (250) 34.5 (5000)

9. Calculation

9.1 The compressibility and recovery shall be calculated as follows: where:

P = thickness under preload, mm (in.),
 M = thickness under total load, mm (in.), and
 R = recovered thickness, mm (in.).

① Compressibility, % = $[(P - M)/P] \times 100$
 ② Recovery, % = $[(R - M)/(P - M)] \times 100$
 ③ Resiliency, % = $[(R - M)/M] \times 100$

4. Test Specimen
 a minimum area of 6.5 cm²
 a minimum nominal thickness of 1.6 mm

①-СЖИМАЕМОСТЬ

②-ВОСТАНАВЛИВАЕМОСТЬ

③-УПРУГОСТЬ

Initial Condition Under Preload

Compressed Condition

Recovered Condition

FIG. 1 Representation of Specimen Thickness

Рисунок 38. Методика измерения сжимаемости, восстанавливаемости и упругости по ASTM F 36 – 99.

Механические характеристики материала рассчитывали по следующим формулам (Рисунок 39), где L_0 –толщина образца под предварительной нагрузкой, L_1 – толщина образца под основной нагрузкой, L_2 - толщина образца

после снятия нагрузки.

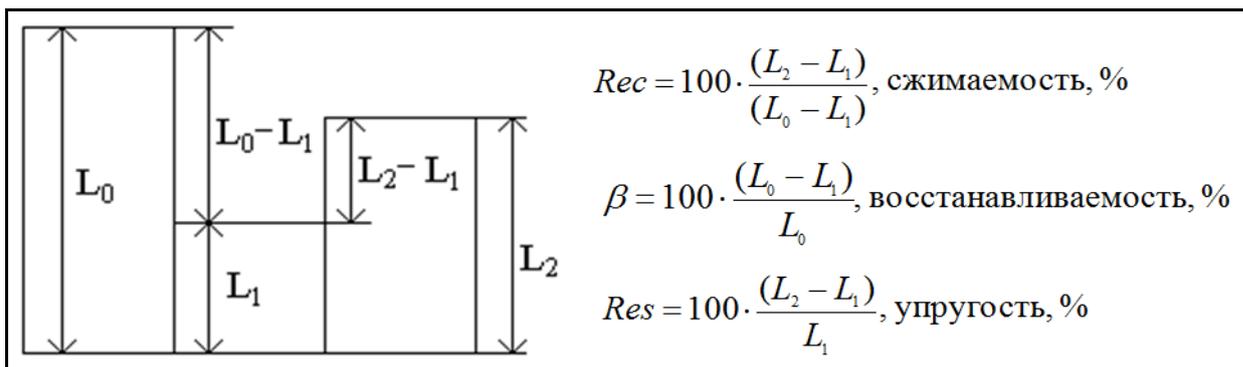


Рисунок 39. Схематичное представление геометрических размеров образца без давления и под давлением для расчета сжимаемости, восстанавливаемости и упругости.

Зависимость сжимаемости, восстанавливаемости, пористости от плотности графитовой фольги; зависимость плотности термически расширенного графита от давления представлены на Рисунок 40.

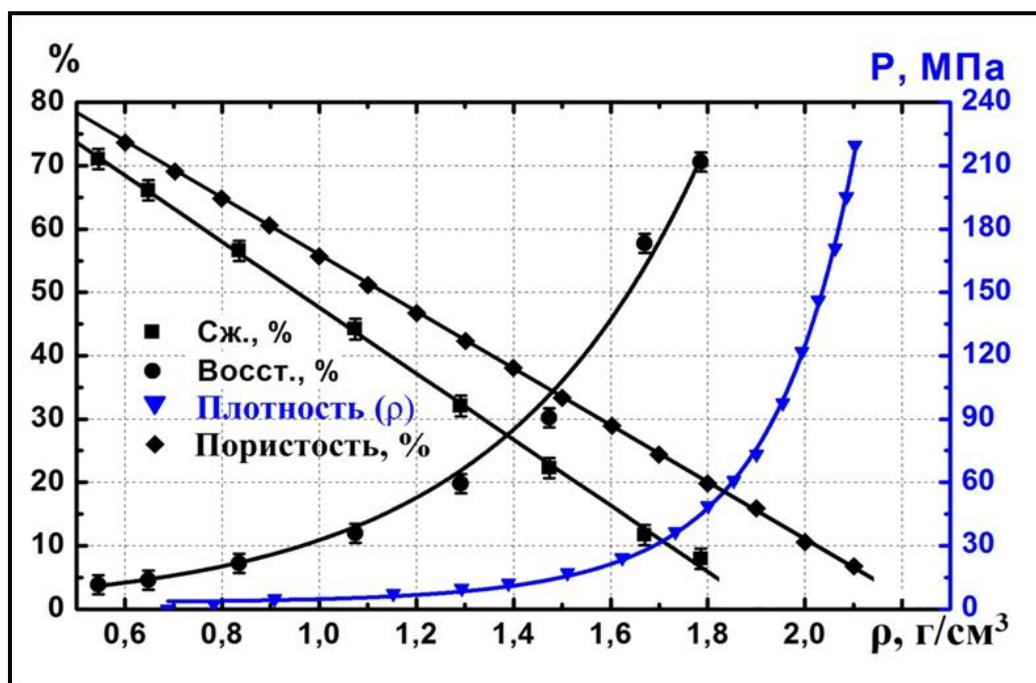


Рисунок 40. Зависимость сжимаемости, восстанавливаемости, пористости от плотности графитовой фольги; зависимость плотности ТРГ от давления.

Величина пористости (Π_3), определяется по следующей формуле [67]:

$\Pi_3 = (d_{2p} - d_{2ф}) / d_p$, где $d_{2p} = 2,26 \text{ г/см}^3$ - рентгеновская плотность монокристалла графита, $d_{2ф}$ - плотность графитовой фольги.

Методика измерения прочностных свойств низкоплотных углеродных материалов представлена на Рисунок 41. По данной методике испытуемый образец (3) фиксировался зажимами (1) механизма захвата испытательной машины, между образцом и зажимами помещались полоски наждачной бумаги или двухстороннего скотча (2), которые исключали "выскальзывание" образца из зажимов.

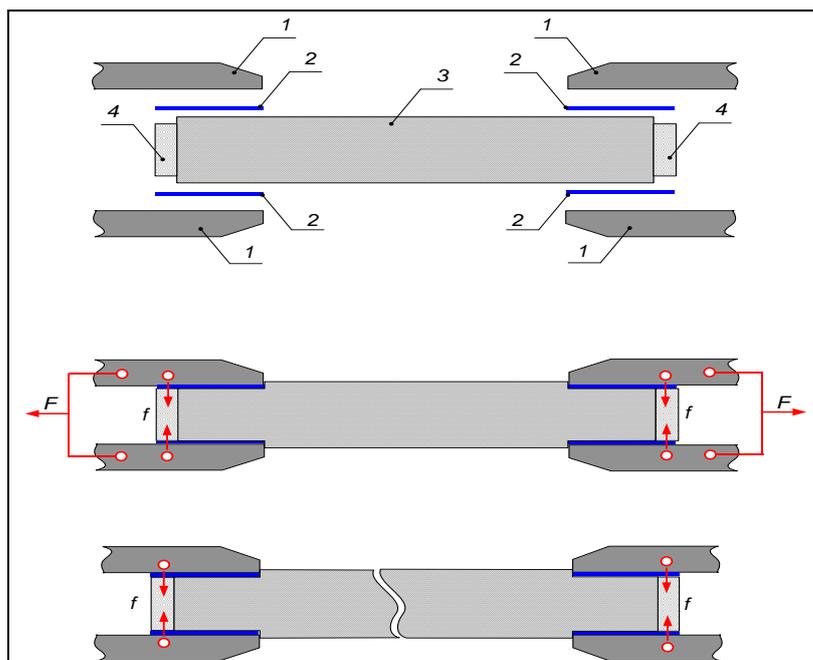


Рисунок 41. Схема крепления образцов в зажиме испытательной машины при определении прочностных свойств НУМ: 1 – зажимы, 2 – наждачная бумага, 3 – испытуемый образец, 4 – ограничители сжатия.

Механизм захвата снабжался концевыми ограничителями сжатия (4), которые воспринимали основное усилие обжатия (f), сам же образец в области зажимов деформировался незначительно. Под действием растягивающей силы (F) закреплённые указанным образом НУМ разрушались вне области торцов зажимов, как это всегда происходит в случае при их закреплении без использования ограничителей сжатия (в следствие значительной концентрации механических напряжений в области крепления образца). Использование этой методики впервые позволило определить прочностные характеристики НУМ вне исследованного ранее диапазона плотностей $0,2 \text{ г/см}^3 - 0,5 \text{ г/см}^3$.

2.1.9. Методика определения коэффициента Пуассона графитовой фольги

Определение коэффициента Пуассона графитовой фольги проводили на универсальной испытательной машине Н 100 KS фирмы Hounsfield Test Equipment Ltd. с предельной нагрузкой 10^5 Н с помощью специально разработанной измерительной оснастки (Рисунок 42), включающей: пресс-форму типа «замок» (2; 3) для полых цилиндрических образцов размером 30 мм*24 мм, у которой наружные стенки матрицы выполнены из двух подвижных полуколец (1), дополнительный датчик силы и две кольцевые печи (нагревательный элемент). Для нагревания пресс-формы использовали кольцевые печи мощностью по 500 Вт, закрепленные непосредственно на основании матрицы и пуансоне (Рисунок 42). Максимальная рабочая температура печей 700°C . Температура измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары и регулировалась тиристорным регулятором мощности. Точность измерения и поддержания температуры составляла $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Геометрические размеры образцов измеряли штангенциркулем с погрешностью не более $\pm 0,03$ мм. Массу образцов определяли на аналитических весах с погрешностью не более $\pm 10^{-4}$ г. Образцы подвергались циклическим нагрузкам (нагружения и разгрузки) с разными скоростями.

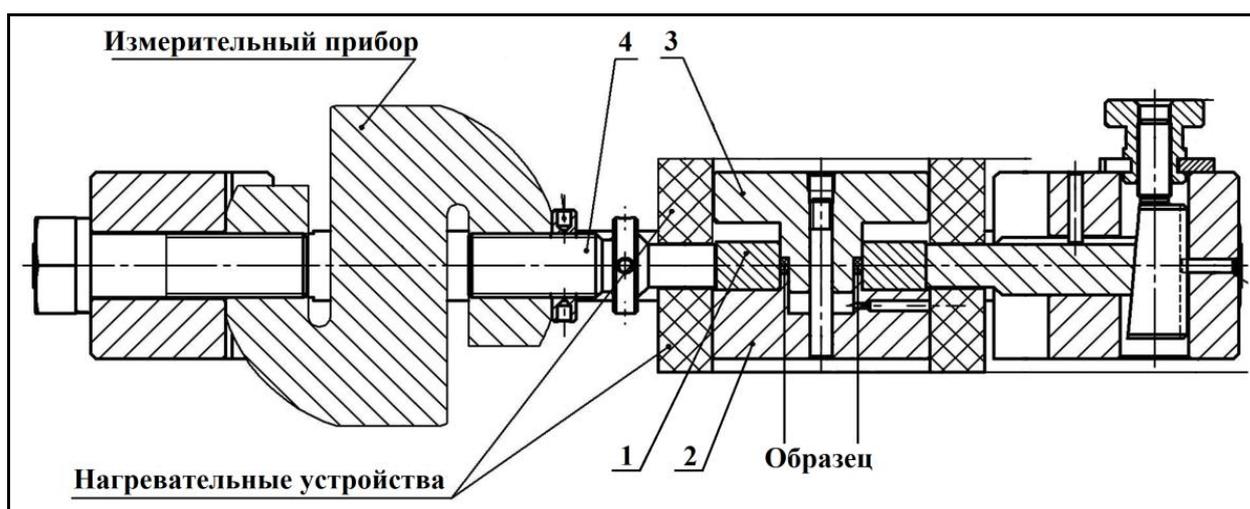


Рисунок 42. Чертеж общего вида измерительной оснастки для определения коэффициента Пуассона.

Для компенсации деформации под нагрузкой датчика, измеряющего радиальную нагрузку, и уменьшения величины раскрытия полуколец пресс-формы в ходе эксперимента датчик предварительно нагружали специальным винтом (4). Применение преднагрузки в пределах до 30 Н не изменяет показаний датчика радиального усилия в экспериментальных точках осевого нагружения (от 5МПа до 120 МПа). Раскрытие пресс-формы в ходе эксперимента не превышало 50 мкм. Это приводило к незначительному (в пределах погрешности эксперимента) увеличению внутреннего объема пресс-формы и уменьшению расчетной высоты кольца (менее 1%). При раскрытии пресс-формы под действием нагрузок часть материала прокладки выходила в образовавшуюся щель, образуя облой высотой до 2 мм. Масса облоя составляла от 6 до 20 мг, что при массе колец от 2г до 3 г также не превышает 1%. Эффектами изменения объема и массы колец пренебрегали, так как они малы и проявляются только при осевом давлении более 120 МПа.

Для определения поправок на величину перемещения траверсы испытательной машины, связанных с деформациями датчика и оснастки под воздействием нагрузок и температуры, проводили калибровки без помещения образца в пресс-форму.

Для испытаний при повышенной температуре образец ГФ предварительно нагревали до заданной температуры в течение времени, необходимом для стабилизации показаний (как правило от 30 до 45 мин). Осевое нагружение образца проводили в соответствии с заданными нагрузками. При каждом давлении фиксировали значение осевого перемещения и значение радиальной нагрузки.

Элементарный прирост радиальной нагрузки, фиксируемой датчиком силы: $dQ = hRq_r \sin(\varphi)d\varphi$, а нагрузка, передаваемая на датчик силы от половины кольца равна:

$$Q = hRq_r \int_0^{\pi} \sin(\varphi)d\varphi = 2hRq_r \quad (47).$$

Удельная радиальная нагрузка (боковое давление):

$$q_r = \frac{Q}{2hR} \quad (48),$$

где h – текущая высота образца, мм, R – наружный радиус образца, мм, Q – полная измеренная нагрузка на датчик, Н. При испытании ГФ текущую высоту образца находили по формуле: $h = h_0 - \Delta h$, где h_0 - начальная высота образца, мм, h - величина деформации образца с поправками калибровки, мм.

Коэффициент бокового давления k определяли по формуле: $k = q_r/q_z$,

где q_z – удельная осевая нагрузка, МПа.

Коэффициент Пуассона μ вычисляли по формуле [179]:

$$\mu = \frac{k}{1+k} \quad (49).$$

2.1.10. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термоанализаторе *NETZSCH STA 449C Jupiter*. Данный прибор оснащен высокотемпературной печью ($T_{\text{рабоч.}} = 20^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$) и электромагнитными компенсационными микровесами, точность которых составляет 0,1 мкг. Относительная погрешность определения массы составляла 0,5 %. Для данных исследований использовали держатель образцов с Pt/PtRh термопарой.

Для определения кинетических параметров реакции окисления ГФ (модифицированной ПУ и немодифицированной) проводили серию экспериментов по определению потери массы при динамическом нагреве образца от 300°C до 950°C в потоке воздуха (50 мл/мин) при скоростях нагрева: 3 К/мин, 5 К/мин, 7,5 К/мин, 10 К/мин и 15 К/мин. Для каждой скорости параллельные измерения проводили до получения не менее 3 сходящихся в пределах ошибки измерения результатов.

Для сравнения окислительной стабильности обычной ГФ (на основе гидролизированных ИСГ 2 ступени с азотной кислотой) и модифицированной оксидом бора образцы нагревали со скоростью 10 К/мин до 950°C в потоке

воздуха 50 мл/мин.

Все образцы для ТГ анализа были одного диаметра (5 мм) и массой от 5 мг до 7 мг. Эксперименты проводили на корундовой подложке в открытом объеме.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью пакета программ фирмы Netzsch - "Proteus Analysis", "Peak Separation", "Thermokinetics". Статистическая обработка данных проводилась с использованием программ Excel, Origin 3.

2.1.11. Определение удельной поверхности и объема пор

Для определения удельной поверхности использовали метод, в основе которого лежит проточный (динамический) способ измерения изотерм адсорбции азота на исследуемых образцах при 77°К (прибор *Qsurf Surface Area Analyzer 9600*).

Измерение удельной поверхности образцов проводили одноточечным методом при 30% содержании азота в потоке гелия. Оптимальная величина навески образца и размер используемой адсорбционной ячейки определяли таким образом, чтобы ожидаемая удельная поверхность в ячейке лежала в диапазоне 0,5 - 30 м². Так как образцы адсорбируют из воздуха различные газы, перед измерением их выдерживали при t = 250°С в потоке инертного газа в течение 4 часов.

Адсорбцию азота проводили при температуре 77 К, а десорбцию - при нагревании до комнатной температуры. Изменение концентрации азота в газовом потоке измеряли катарометром. Расчет величины удельной поверхности основан на теории полимолекулярной адсорбции БЭТ, разработанной в 1938 г. Брунауэром, Эмметтом и Теллером. В процессе измерения определяли величину объема адсорбированного азота, после чего, рассчитывали емкость монослоя V_m :
$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot \sigma}{V_0 \cdot m_s}$$
 где N_A - число Авогадро, σ - площадь, приходящаяся на одну молекулу N₂ (16,2·10⁻²⁰ м²), V_0 - молярный объем газооб-

разного азота при нормальных условиях, m_s – масса образца (г).

Расчетная оценочная зависимость числа графенов в частице терморасширенного графита и ее толщины от удельной поверхности ТРГ (в предположении их полной идентичности) представлена на Рисунок 43.

Полагая, что состояние адсорбированного азота близко к состоянию жидкой фазы и считая, что при давлении близком к насыщению поры образца заполнены полностью, можно рассчитать общий объем пор.

Изучение распределения пор в ГФ по размерам проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на стандартном оборудовании *Sorptomatic1990 (Thermo Electron Corporation)*. Для этого были получены изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К. Распределение микро- и мезопор по размерам оценивали методом Доллимора-Хила [180] с помощью программного обеспечения прилагаемого к прибору (Рисунок 44).

2.1.12. Измерение теплопроводности

Определение коэффициента температуропроводности (a) осуществляли с помощью метода лазерного импульса на приборе *Netzsch LFA 457*. В методе лазерного импульса передняя сторона плоскопараллельного образца нагревается коротким лазерным импульсом. Возрастающая температура на обратной стороне образца измеряется с помощью инфракрасного детектора. Анализ зависимости результирующей температуры от времени позволяет определить коэффициент температуропроводности, который характеризует скорость изменения температуры материала при нестационарных тепловых процессах, т.е. является мерой теплоинерционных свойств вещества.

Значения температуропроводности (a) пересчитывали в коэффициент теплопроводности (λ) с использованием значений удельной теплоемкости (C_p) и объемной плотности (ρ) в соответствии с соотношением:

$$\lambda = aC_p\rho.$$

Для определения теплоемкости в работе использовали калориметр теплового потока *Netzsch DSC 204 Phoenix*.

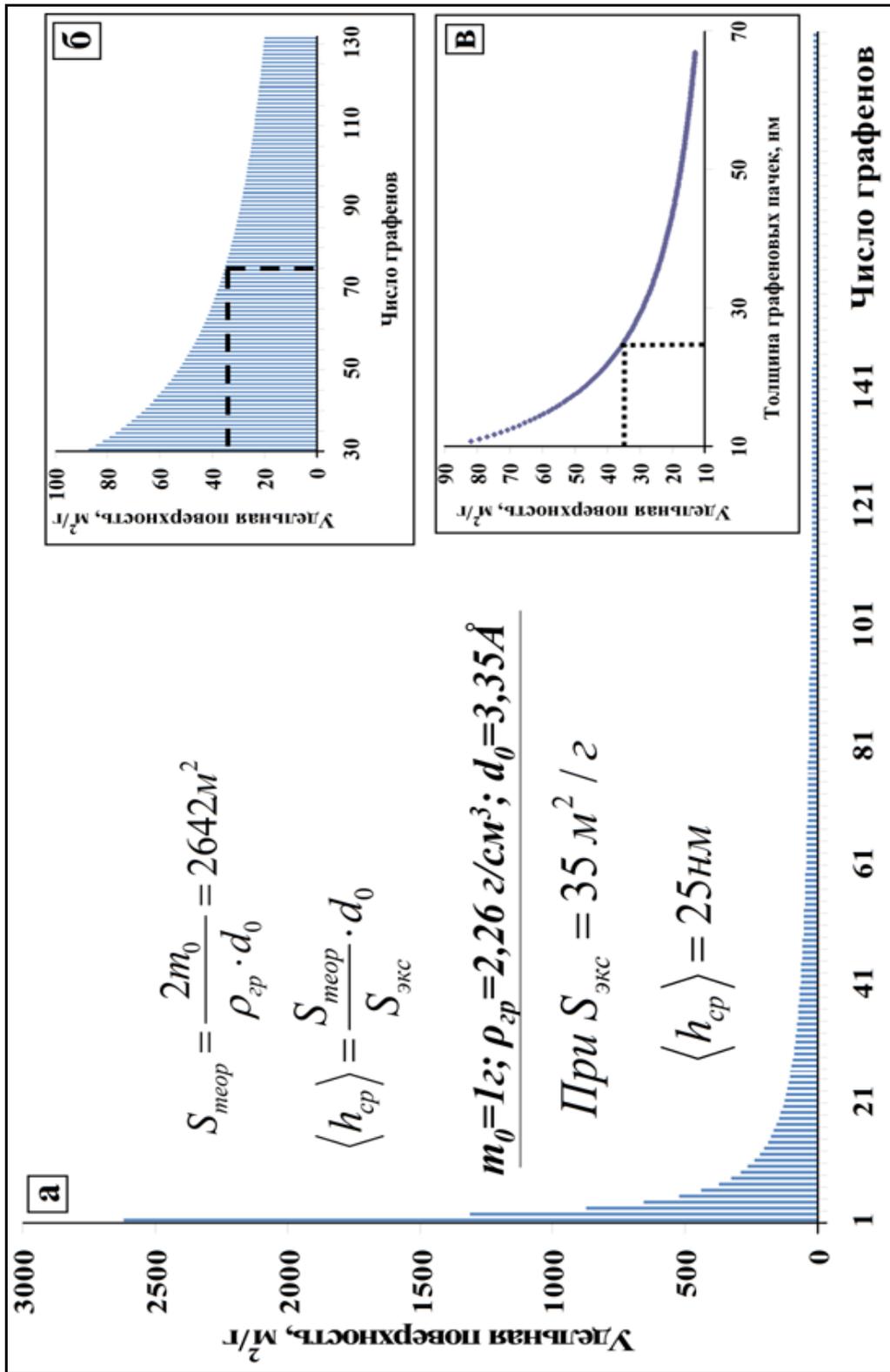


Рисунок 43. Оценочная зависимость числа графенов (а, б) и толщины (в) частицы терморасширенного графита от удельной поверхности ТРГ.

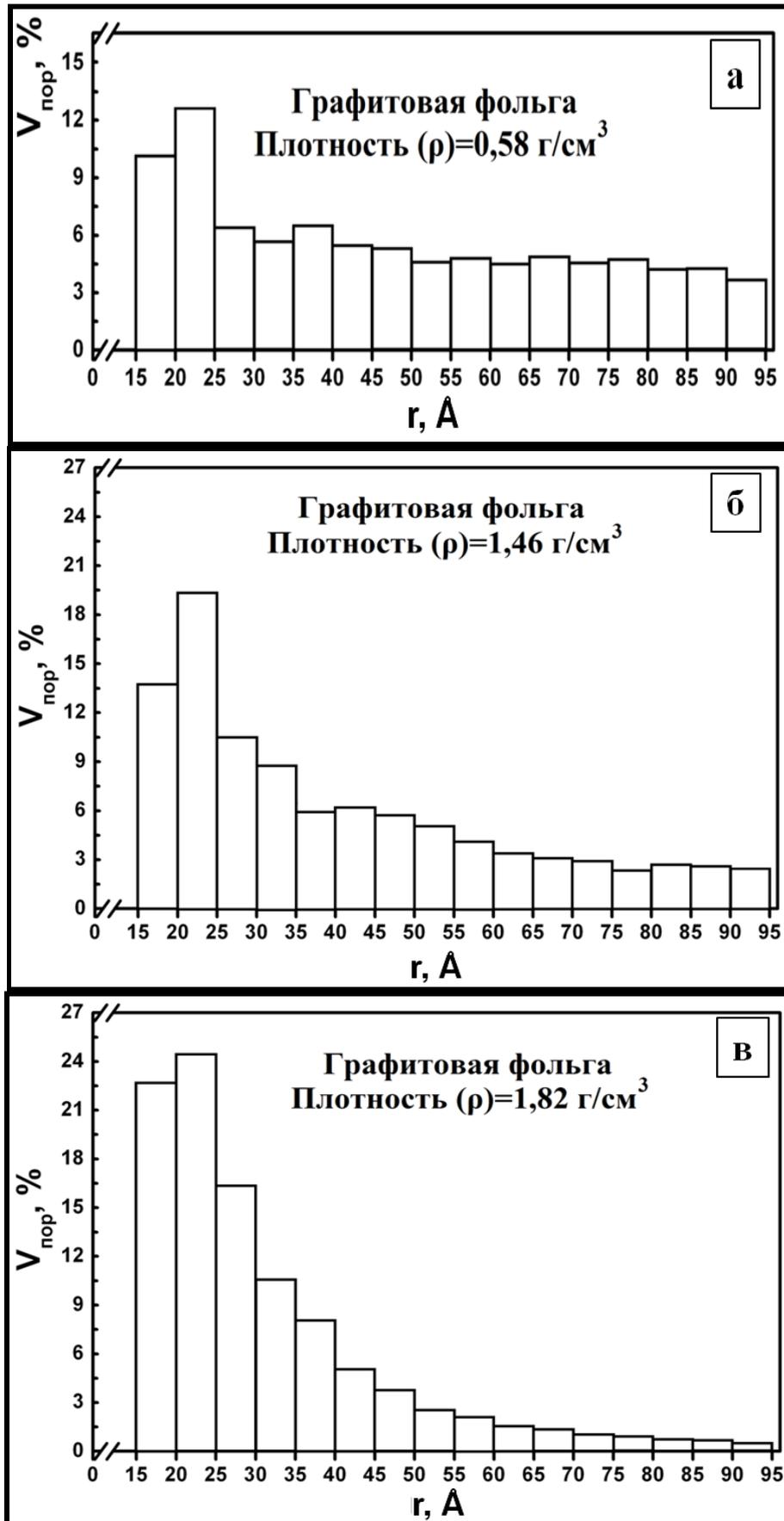


Рисунок 44. Распределение пор по размерам для гибкой графитовой фольги с плотностями: а) $\rho=0,58$ г/см³, б) $\rho=1,46$ г/см³, в) $\rho=1,82$ г/см³.

2.1.13. Определение удельной теплоемкости

Для определения теплоемкости в работе использовали калориметр теплового потока *Netzsch DSC 204 Phoenix*. Температурную калибровку проводили по фазовым переходам ртути (-38,8°C) и n-гексана (-87°C). Калибровка чувствительности осуществлялась по температурной зависимости теплоемкости эталонного высокочистого стандартизированного сапфира.

Для определения теплоёмкости сначала снимали базовую линию двух пустых тиглей, потом измеряли эталонный образец сапфира, для которого в данном интервале температур теплоёмкость известна. Все эксперименты проводили в одинаковых условиях. Расчёт теплоёмкости производили программным обеспечением фирмы *Netzsch* по формуле:

$$C_p = C_{p_c} \cdot m_c / m_o \cdot (ДСК_o - ДСК_{\text{базовая линия}}) / (ДСК_c - ДСК_{\text{базовая линия}}),$$

где C_{p_c} – теплоемкость сапфира при постоянном давлении, m_c – масса сапфира, m_o – масса образца, $ДСК_c$ – значение теплового потока тигля с сапфиром, $ДСК_o$ – значение теплового потока тигля с образцом, $ДСК_{\text{базовая линия}}$ – значение теплового потока пустого тигля.

Для измерения теплоемкости готовили по три образца графитовой фольги заданной плотности. Диаметр образца составлял 6 мм, толщина – 1 мм. Съёмку проводили в стандартных герметично закрытых алюминиевых тиглях в атмосфере азота (70 мл/мин) со скоростью нагрева ± 10 К/мин в температурном интервале от 25 до 400°C. После измерения теплоемкости тигель с образцом взвешивали и убеждались в отсутствии окисления и потери массы образца графитовой фольги.

2.2. Синтез интеркалированных соединений графита

2.2.1. Графиты, используемые для синтеза интеркалированных соединений

Для синтеза ИСГ использовались квазимонокристаллы пиролитических графитов марок: УПВ-1Т, с углом разориентации кристаллитов (α) относительно тригональной оси "с" $\alpha < 1^\circ$ и $1 \leq \alpha \leq 3$, размер кристаллитов в базисной

плоскости порядка 10^4 - 10^5 \AA , $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$; пиролитический графит марки УПВ-1 с углом разориентации кристаллитов относительно оси "с" порядка 40° , $d_0 = 3,42 \text{ \AA}$.

Для получения терморасширенного графита, низкоплотных углеродных материалов, графитовой фольги, композиционных углеродных материалов, использовали природный графит различных марок (Таблица П2 и Таблица П3 приложение-2),. Термическая очистка природных графитов, различного фракционного состава производилась в электрических печах прямого нагрева (типа печей Ачессона), резистивным элементом в которых служил электропроводящий порошок природного графита. При нагреве графита без доступа воздуха до температур $\sim 3300\text{K}$ практически все примеси испаряются и возможно получить графит с содержанием углерода до 99,99%.

Нами также использовался природный графит очищенный химическим методом: смешение природного графита с раствором каустической соды и спекание данной смеси в электрической печи; кислотное выщелачивание графита раствором азотной кислоты в пульсационной колонне; фильтрация водно-графитовой суспензии на вакуум-фильтре; сушка очищенного графита (99,4% углерода). Применение двухстадийной очистки по данной технологии позволяет получать графит с содержанием углерода 99,9%.

2.2.2. Прекурсоры для получения интеркалированных соединений графита и модифицированных низкоплотных углеродных материалов

Безводные хлориды железа, висмута, сурьмы синтезировали согласно [181] путем взаимодействия чистых металлов (99,9% – 99,99%) с хлором и очищали двойной перегонкой в токе галогена. Монохлорид йода получали синтезом из элементов, далее очищали многократной перекристаллизацией. Безводный хлорид алюминия (III) (AlCl_3) «хч» очищали перегонкой в вакууме. Безводный хлорид меди (II) (CuCl_2) получали при взаимодействии дигидрата $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с хлористым тионилем (SOCl_2). Образующийся продукт (после удаления SOCl_2 отгонкой при $350 - 370\text{K}$) очищали возгонкой под

давлением 0,3 МПа в атмосфере хлора при температуре 870К. Бром (Br_2) марки «ч» перегоняли над 98% серной кислотой. Йод (I_2) марки «хч» возгоняли в присутствии йодида калия (KI) и сушили над пятиокисью фосфора (P_2O_5).

Для синтеза ИСГ использовали серную (H_2SO_4 , $d=1,84 \text{ г/см}^3$) и азотную (HNO_3 , $d=1,5 \text{ г/см}^3$) кислоты, а в качестве окислителей – KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Все реактивы марки «х.ч». Растворы H_2SO_4 и HNO_3 различных концентраций готовили разбавлением кислот дистиллированной водой с дальнейшим уточнением концентрации титриметрическим методом. Точность определения концентраций кислот $\pm 0,3\%$.

Для модифицирования графитовой фольги использовали кристаллическую борную кислоту H_3BO_3 (марки х.ч.).

В качестве источника пиролитического углерода использовался природный газ по ГОСТ 5542-87 под низким давлением (1050 мбар). Газообразный хлор получали действием концентрированной соляной кислоты на перманганат калия марки «ч», очищали от хлористого водорода и паров воды пропусканием соответственно через воду и 98% серную кислоту и колонку с пятиокисью фосфора.

2.2.3. Синтез интеркалированных соединений графита двухсекционным газофазным методом

Для получения высокоупорядоченных образцов интеркалированных соединений графита акцепторного типа «чистых» ступеней использовали газофазный метод синтеза. Синтез проводили в двухсекционных пирексовых или кварцевых ампулах заполненных газообразным галогеном (хлором или бромом) при давлении 0,1 – 1,0 МПа. Ампулы помещались в трубчатые электрические печи длиной 0,5 – 1,0 м с шириной изотермической зоны 10 – 20 см. Для создания более равномерного температурного поля в секциях с графитом и интеркалятом использовали специальные металлические кассеты на четыре ампулы (Рисунок 45). В некоторых случаях (для точного поддержки-

вания заданного температурного градиента) применяли двухпечной метод: в печь большего диаметра (6 – 13 см) помещали печь меньшего диаметра (3 – 10 см) с более высокой температурой. Точность поддержания температуры с использованием электронного регулятора температуры в интервале 400 – 900К составляла $\pm 3\text{K}$. Перед синтезом пластинки графита промывали ацетоном, затем дегазировали под откачкой форвакуумным насосом до полного испарения ацетона, прокаливали в вакууме на коптящем пламени газовой горелки в кварцевой ампуле в течение приблизительно 15 минут.

С целью предотвращения конденсации непрореагированного галогенида на образующемся ИСГ создавали градиент температур между секциями графита и интеркалята ($T_{\text{гр}} > T_{\text{инт}}$), изменяя который (при постоянной температуре секции с графитом) можно было получать соединения различных ступеней. Продолжительность синтеза варьировали от нескольких часов до нескольких месяцев (Таблица 8). По окончании синтеза ампулы охлаждали в условиях обратного градиента температур, исключая возможность довнедрения галогенида и его конденсации в секции с образцами интеркалированных соединений графита.

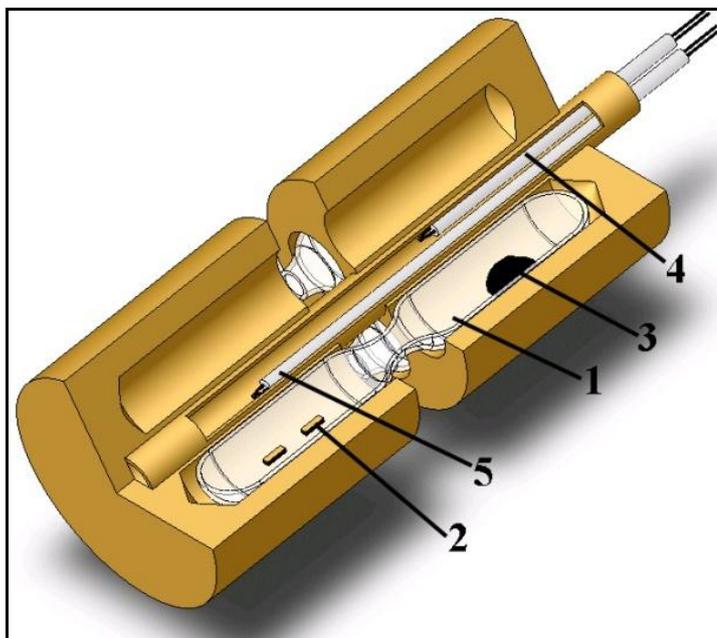


Рисунок 45. Синтез ИСГ двухсекционным газофазным методом. 1 – ампула, 2 – графит, 3 – интеркалят, 4 – термопара, 5 – термопара.

Таблица 8.

Условия и время синтеза интеркалированных соединений графита.

Формула ИСГ	N	T _{гр} , °C	T _{инт.} , °C	τ, час
C _{9,3±0,1} AlCl _{3,3±0,1}	1	250	240	24
C _{18,6±0,1} AlCl _{3,3±0,05}	2	400	300	5
C _{9,8±0,1} CuCl _{2,05±0,02}	2	610	600	360
C _{21,0±0,5} AlBr _{3,0±0,1}	2	220	210	24
C _{9,5±0,2} AlCl ₃ Br _{0,6±0,05}	1	205	180	30
C _{8,31±0,14} ICl _{1,07±0,03}	1	21	20	350
C _{16,5±0,5} ICl _{1,07±0,03}	2	40	20	24
C _{24,8±0,5} ICl _{1,06±0,05}	3	53	20	24
C _{32,8±0,5} ICl _{1,06±0,05}	4	64	20	8
C _{27,5±0,5} ICl _{3,0±0,1}	2	20	20	48
C _{28,5±0,5} AlCl ₃ Br _{0,6}	3	200	170	15
C _{24,5±0,5} SbCl _{5,0±0,1}	2	160	160	24
C _{16,2±0,1} Br _{0,2±0,1}	2	20	20	720

2.2.4. Синтез интеркалированных соединений графита монохлорида йода

Синтез ИСГ монохлорида йода проводили газофазным методом в установках, показанных на Рисунок 46 (для уплотнения шлифовых соединений была использована фторированная смазка).

Внедрение проводили по следующей методике: в нижнюю часть установки помещали 5–10 г монохлорида йода (4) и охлаждали его жидким азотом; затем в верхней части установки закрепляли кварцевую пружину (1) Пружины предварительно калибровались, а чувствительность кварцевых пружин в различных опытах изменялась в пределах 0,30÷0,65 мм/мг. Удлинение пружины, на которой была подвешена чашечка с образцом графита (2), определяли с помощью катетометра КМ-6 с точностью до 10⁻⁵ м; установку вакуумировали, определяли начальное положение чашечки. Секции с монохлоридом йода и графитом термостатировали с помощью термостата «U-10» в течение всего опыта (точность поддержания температуры ±0,1К). Во всех

опытах верхняя часть установки, где находился образец графита, имела большую температуру ($T_{ГР} > T_{ICl}$).

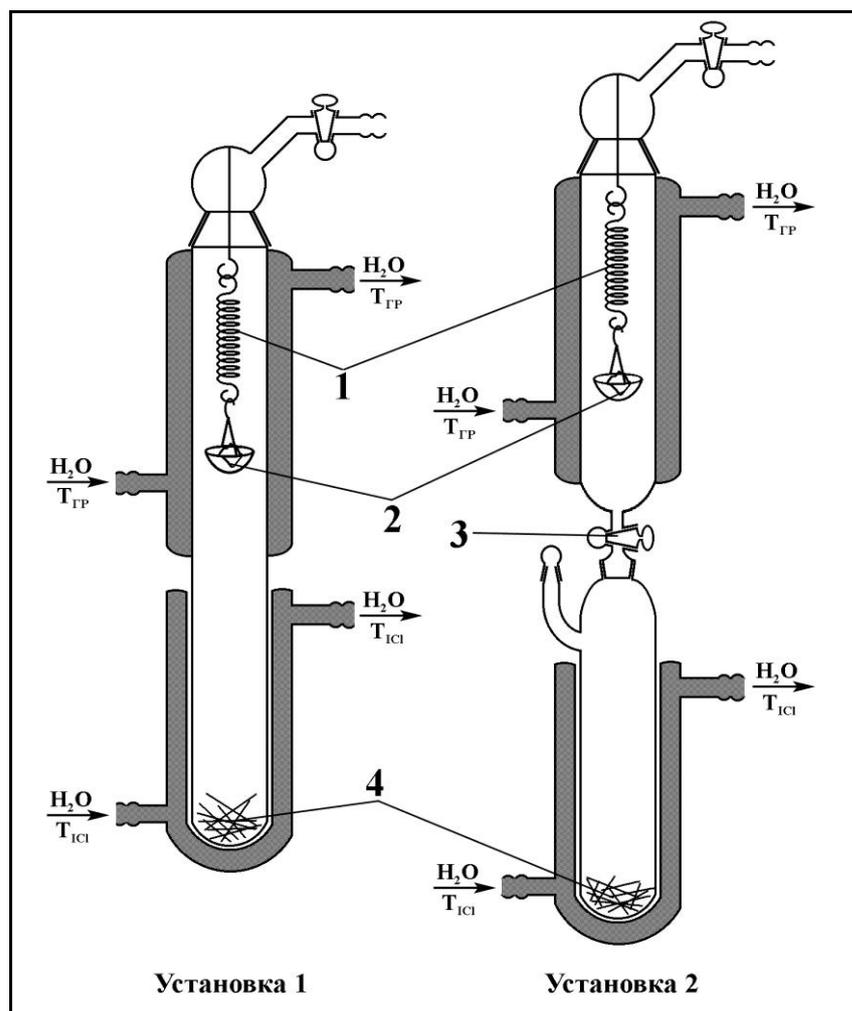


Рисунок 46. Установки для синтеза ИСГ с монохлоридом йода. 1 – кварцевая пружинка, 2 – чашечка с образцом графита, 3 – кран, 4 – ICl.

На установке 1 внедрение монохлорида йода начиналось до установления температурного равновесия в нижней секции, а в установке 2 кран (3) открывался, и пары ICl впускали в секцию с графитом лишь после установления температурного равновесия в секции с монохлоридом йода.

Во время синтеза проводили измерение привеса образца. (Рисунок 47). После завершения реакции образцы взвешивали для более точного определения массы на аналитических весах с точностью $\pm 0,2$ мг, проводили химический анализ ИСГ, методом РФА определяли период идентичности структуры ИСГ.

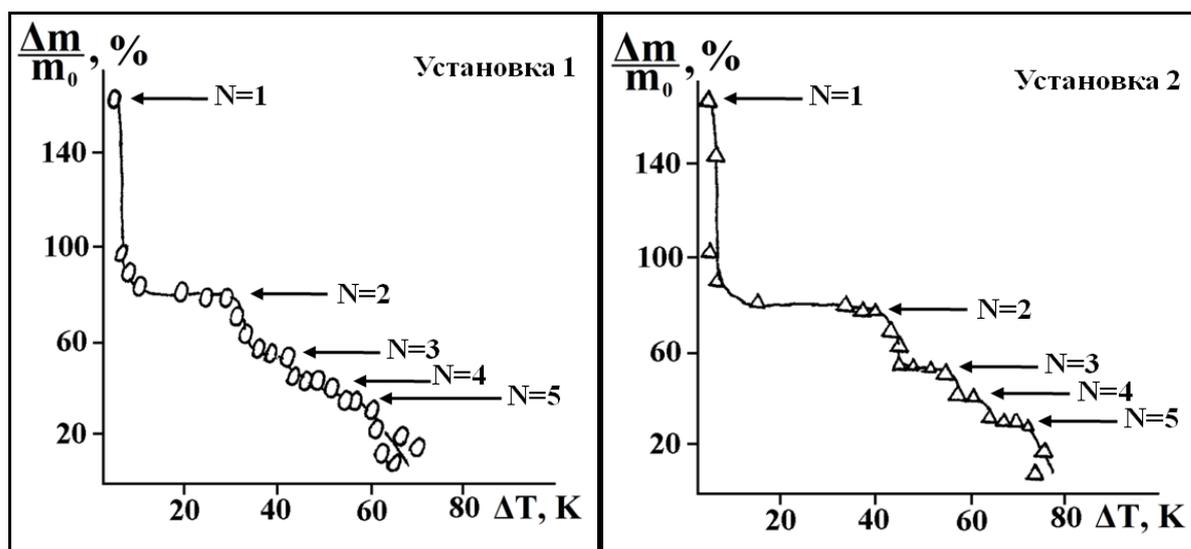


Рисунок 47. Зависимость привеса ИСГ монохлорида йода от градиента температур между секциями с графитом и ICl.

Использование установки 2 (Рисунок 47) позволяет синтезировать ИСГ монохлорида йода в контролируемых условиях, что крайне важно для определения оптимальных условий получения совершенных образцов для исследования квантовых осцилляционных эффектов (Глава 3.)

2.2.5. Жидкофазный метод синтеза интеркалированных соединений графита

Интеркалированные соединения графита брома (Br_2), серной кислоты (H_2SO_4), азотной кислоты (HNO_3), монохлорида йода первой степени получали жидкофазным методом синтеза. Жидкофазная обработка исходных образцов графита проводилась по стандартной методике: пластина графита погружалась в герметичный сосуд, содержащий 3–10 мл интеркалята или окислительного раствора, и выдерживалась в течение 2–200 ч. при комнатной температуре. Через определенные промежутки времени образцы извлекали из реакционной смеси и методом РФА определяли фазовый состав.

Спонтанное взаимодействие графита с растворами азотной кислоты исследовали по следующей методике. Пластины графита массой 3–10 мг помещали в герметичный бюкс, содержащий 3–5 мл раствора HNO_3 различной концентрации. Время синтеза варьировалось от 15 минут до нескольких суток. Эксперименты проводили при комнатной температуре. Через опреде-

ленные промежутки времени образцы извлекали из реакционного раствора, размещали в кварцевой кювете, методом РФА определяли фазовый состав продуктов синтеза и устанавливали время образования той или иной ступени ИСГ. Соединение первой ступени получали действием на графит дымящей азотной кислоты с примесью N_2O_5 . После окончания синтеза образец извлекали из раствора кислоты, избыток кислоты осторожно удаляли с поверхности пластины и гравиметрически определяли привес нитрата графита с последующим определением состава.

Взаимодействие в системах графит $H_2SO_4 - [Ox]$ ($[Ox] = K_2Cr_2O_7, KMnO_4, (NH_4)_2S_2O_8$ др.) осуществляли по следующей методике. Навеску порошка природного графита массой 1–10 г помещали в герметичный бюкс, содержащий 5–15 мл окислительного раствора (варьировали массовое соотношение $C_{гр}:[Ox]$ и концентрацию кислоты). При перемешивании выдерживали в течение 0,5–3 ч при комнатной температуре. После окончания синтеза образец извлекали из раствора, избыток кислот удаляли на фильтре со стеклянным дном, методом РФА определяли фазовый состав продуктов синтеза.

2.2.6. Синтез гетероинтеркалированных соединений графита

Методы синтеза гетероинтеркалированных соединений графита были основаны на получении сначала ИСГ $CuCl_2$ или $FeCl_3$ ($N \geq II$), обладающих достаточно большой химической и термической устойчивостью. На втором этапе проводили жидкофазным методом довнедрение монохлорида йода.

Хлорид меди (II) внедряли в графит (УПВ-1Т) в двухсекционных кварцевых ампулах. Довнедрение монохлорида йода проводили из жидкой фазы при температуре 317 К. Химический состав полученных соединений определяли гравиметрическим анализом. Периоды идентичности вдоль оси "с" (I_c) и условия синтеза исходных соединений внедрения в графит $CuCl_2$ приводятся ниже:

Таблица 9.

Условия синтеза и период идентичности структуры ИСГ

Состав	N	t, ч	$T_{гр} - T_{CuCl_2}$, К	I_c , Å	Привес $CuCl_2$, %
$C_{10}CuCl_2$	II	350	10	12.75	117 ± 2
$C_{15}CuCl_2$	III	350	50	16.10	75 ± 2

При довнедрении ICl в ИСГ- $CuCl_2$ были получены гетероинтеркалированные соединения внедрения в графит с составами и периодами идентичности, представленными ниже:

Таблица 10.

Условия синтеза и период идентичности структуры гетеро-ИСГ

Состав	t, ч	T, К	I_c , Å	Привес ICl , %
$C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$	72	317	16,56	33 ± 2
$C_{15}CuCl_2 \cdot 1,2ICl$	72	317	23,70	58 ± 2

Период идентичности $C_{10}CuCl_2 \cdot 0.6ICl$ можно оценить как $I_c = d_i^{ICl} + d_i^{CuCl_2}$, где d_i^{ICl} и $d_i^{CuCl_2}$ — толщины заполненных слоев ICl и $CuCl_2$ в соответствующих бинарных ИСГ вторых ступеней. Такой расчет дает значение $I_c^{теор} = 7,12 \text{ Å} + 9,40 \text{ Å} = 16,52 \text{ Å}$. Экспериментально определенное значение несколько выше: $16,56 \text{ Å}$. Для соединений состава $C_{15}CuCl_2 \cdot 1,2ICl$: $I_c^{теор} = 2d_i^{ICl} + d_i^{CuCl_2} = 14,24 \text{ Å} + 9,40 \text{ Å} = 23,64 \text{ Å}$, $I_c^{эксп} = 23,70 \text{ Å}$.

Синтез гетероинтеркалированных соединений акцепторного типа в системе графит- $FeCl_3$ - ICl проводился внедрением жидкого монохлорида йода во вторую ступень хлорида железа $C_{12}FeCl_3$ при температуре 316—320 К. Все операции проводились в специальном боксе в атмосфере сухого азота. Химический состав полученных образцов контролировался химическим и гравиметрическим методами. Внедрение ICl во вторую ступень $C_{12}FeCl_3$ изучалось также с помощью РФА. Серия образцов $C_{12}FeCl_3$ с максимально одинаковыми геометрическими размерами, массой, составом помещалась в ICl , и

каждые 12 ч проводился рентгенофазовый анализ. Оказалось, что по мере увеличения времени синтеза гетеро-ИСГ интенсивность пиков, соответствующих ИСГ второй ступени $C_{12}FeCl_3$, уменьшается и возникают новые рефлексы, отвечающие образованию ГИСГ $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ (Рисунок 48). Однофазные образцы получают приблизительно через 70 ч (дифрактограмма 3 на Рисунок 48). При увеличении времени синтеза ICI замещает $FeCl_3$ и появляются рефлексы, соответствующие первой ступени C_8ICI , интенсивность которых растет (4, 5 на Рисунок 48). Аналогичные эффекты наблюдались в работе [182] при синтезе гетероинтеркалированных соединений в системе графит- $MnCl_2$ - $AlCl_3$. Из данных РФА были определены периоды идентичности ИСГ в направлении оси "с". Периоды идентичности $I_c = d_i + (N-1)d_0$ (где d_i — толщина слоя интеркалята, $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$ — межслоевое расстояние графита) оказались равны $10,47 \text{ \AA}$, $12,75 \text{ \AA}$ и $16,53 \text{ \AA}$ для ИСГ $C_{16}ICI$, $C_{12}FeCl_3$, $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ соответственно.

Проведение количественного анализа экспериментально определенных интегральных интенсивностей (001) рефлексов гетероинтеркалированных соединений графита с использованием программы EASY-001, написанной специально для слоистых структур (авторы программы: Фатеев О.В., Налимова В.А., Gerard D. [183]), позволило рассчитать профиль электронной плотности (ρ_z) вдоль тригональной оси у гетеро-ИСГ $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ (Рисунок 49).

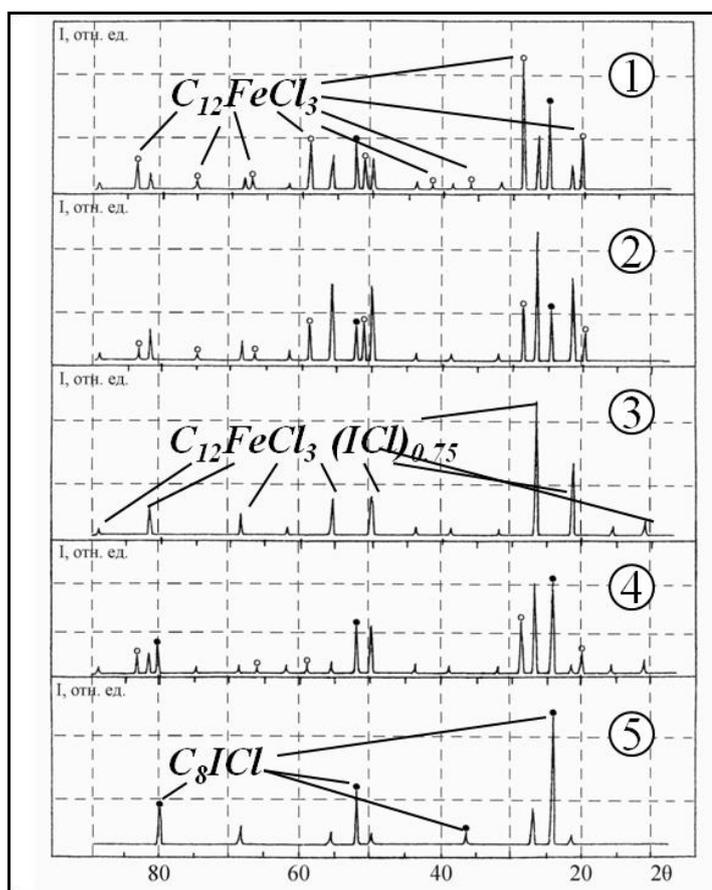


Рисунок 48. Дифрактограммы второй ступени $C_{12}FeCl_3$, помещенного для синтеза гетеро-ИСГ $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$. Время синтеза: 1) 24 ч; 2) 48 ч; 3) 72 ч; 4) 120 ч; 5) 172 ч. Светлые кружки соответствуют 001-рефлексам $C_{12}FeCl_3$ ($N=2$), темные кружки – C_8ICI ($N=1$).

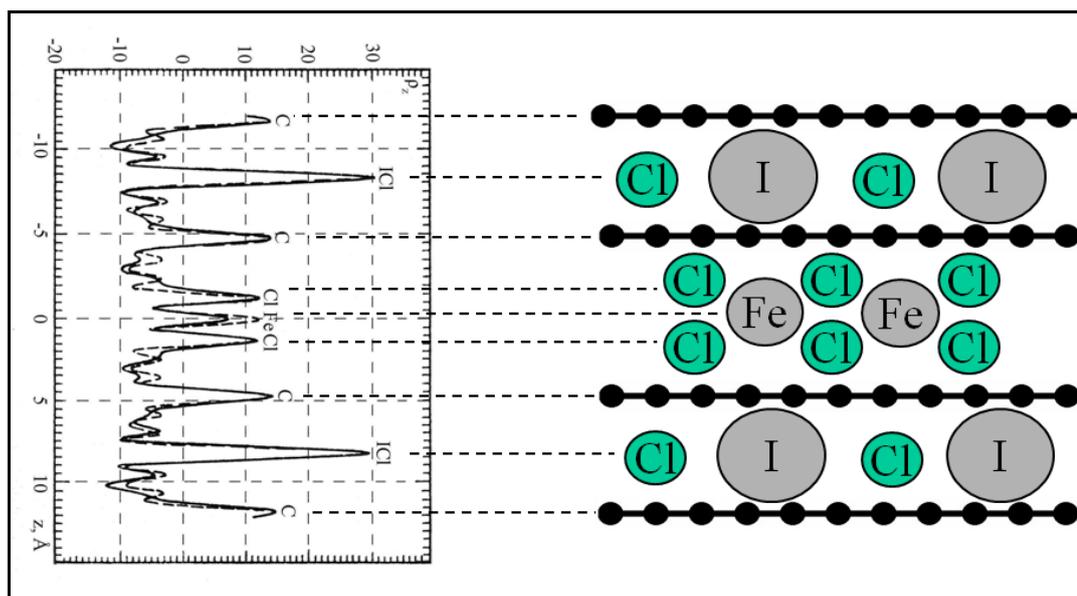


Рисунок 49. Распределение профиля электронной плотности (ρ_z) вдоль оси «с» у соединения $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$.

2.2.7. Получение окисленного графита

Для получения гидролизированных образцов ИСГ с серной или азотной кислотами (окисленный графит – ОГ) синтезированные ИСГ несколько раз промывали небольшими порциями дистиллированной воды (15–20 мл) при интенсивном перемешивании в течение 30 минут. Затем образцы переносили на фильтр, промывали 2 раза и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Привес Δm (%) окисленного графита (ОГ) определяли по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

где m_1 – масса исходного графита; m_2 – масса гидролизованного бисульфата или нитрата графита определенной ступени. Для получения укрупнённых партий ОГ массы исходных веществ были увеличены с сохранением исходных соотношений и условий синтеза.

2.3. Получение и модификация низкоплотных углеродных материалов

2.3.1. Лабораторная и опытная линии для получения гибких графитовых фольг и низкоплотных углеродных материалов

Для проведения научных и технологических исследований по созданию новых углеродных материалов на основе интеркалированных соединений графита (ИСГ) нами была разработана и создана лабораторная установка, в которой не только соблюдены все технологические особенности обычной промышленной линии по выпуску графитовой фольги, но и добавлены новые возможности:

- а) проведение термического вспенивания в атмосфере гелия, аргона, азота, углекислого газа и их двухкомпонентных смесей заданного состава;
- б) регулирование скорости нагрева частиц окисленного графита;
- в) работа с малыми количествами ИСГ и с модифицированными ОГ;
- г) получение непрессованного порошка терморасширенного графита.

Установка предназначена для получения терморасширенного графита

(ТРГ) и графитовой фольги (ГФ) вспениванием окисленного графита (ОГ) в потоке газа в проточном реакторе при температуре до 1100°C. Для обеспечения устойчивости в среде реакционных газов, образующихся при вспенивании ОГ, технологическая вентиляция изготовлена в коррозионно-стойком исполнении. Общий вид установки приведен на Рисунок 50. Линия представляет собой ряд функционально связанных агрегатов и электронного оборудования: дозатор окисленного графита (1), электрическая печь вспенивания (2), прокатный стан (3) с узлом намотки ГФ (4), пневмотранспортная система, включающая компрессор (5) и сменные газовые баллоны (6), узел контрольно-измерительных приборов и аппаратуры (КИП и А) (7 и 8), включающий смонтированное в двух распределительных шкафах оборудование управления прокатным станом, дозатором, электропневматическими приборами (7) и печью вспенивания (8).

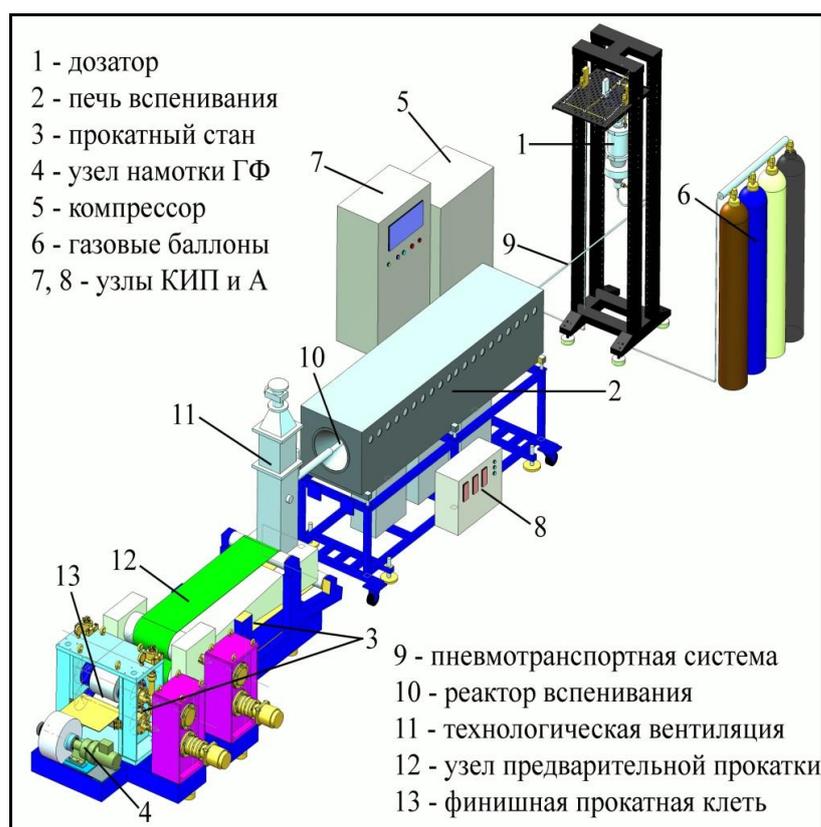


Рисунок 50. Лабораторная установка для получения терморасширенного графита и графитовой фольги.

Установка работает следующим образом. Дозатор (1) формирует не-

прерывный поток ОГ и направляет его в трубопровод пневмотранспортной системы (9). В трубопроводе ОГ подхватывается газовым потоком и вместе с ним инжектируется в цилиндрический реактор вспенивания из алунда (10) установленный в шахте резистивной печи (2). При прохождении полости нагретого до заданной температуры реактора ОГ нагревается, выделяет реакционные газы, за счет чего диспергируется и переходит в ТРГ. Использование трех независимых нагревателей позволяет компенсировать влияние радиального и продольного теплопереноса, возникающего в трубчатом реакторе при термоллизе ОГ. Поддержание температуры в шахте электропечи обеспечивают микропроцессорные регуляторы температуры (8), отслеживающие сигнал термоэлектрических преобразователей, по которому управляют работой оптосимисторов. Выходящий из реактора вспенивания газовый поток выносит ТРГ или в полость накопителя ТРГ, или, при получении ГФ, – в полость приемника ТРГ прокатного стана, где ТРГ отделяется от газовой фазы, удаляемой вентилятором технологической вентиляции (11). Узел получения низкоплотного графитового полотна (3) включает в себя два расположенных друг над другом, сходящихся под углом 10° ленточных транспортера (12) и прокатную двухвалковую клетку (13). Валки этой прокатной клетки одновременно используются в качестве приводных шкивов транспортерных лент. В центре пространства между верхним и нижним транспортерами выделен продольный клинообразный канал для ТРГ, сверху и снизу ограниченный сходящимися лентами транспортеров, а с боков – отстоящими друг от друга на 150 мм специальными стенками. Финишная клетка прокатного стана предназначена для формирования ГФ заданной толщины и плотности.

Одной из основных стадий получения низкоплотных углеродных материалов (НУМ) является термическая обработка окисленного графита, которая во многом определяет физико-химические свойства ТРГ, графитовой фольги и изделий на ее основе. При прочих равных условиях качество ТРГ (насыпная плотность, степень расширения, удельная поверхность) сильно зависит от температуры, при которой осуществляется термодеструкция частиц ОГ

(Рисунок 51, Рисунок 52). Нами также показано, что существенную роль в получении низкоплотных углеродных материалов играет номер ступени исходного ИСГ (Рисунок 53, Рисунок 54). Электрические печи имеют температуру вспенивания порядка 1100°C, а использование газовой горелки позволяет повысить температуру до 1400°C. С целью исследования зависимости механических свойств графитовой фольги от режимов термообработки нами была создана опытная линия, в которой термолит окисленного графита производился за счет энергии, выделяющейся при сгорании пропан-бутановой смеси (Рисунок 55 и Рисунок 56).

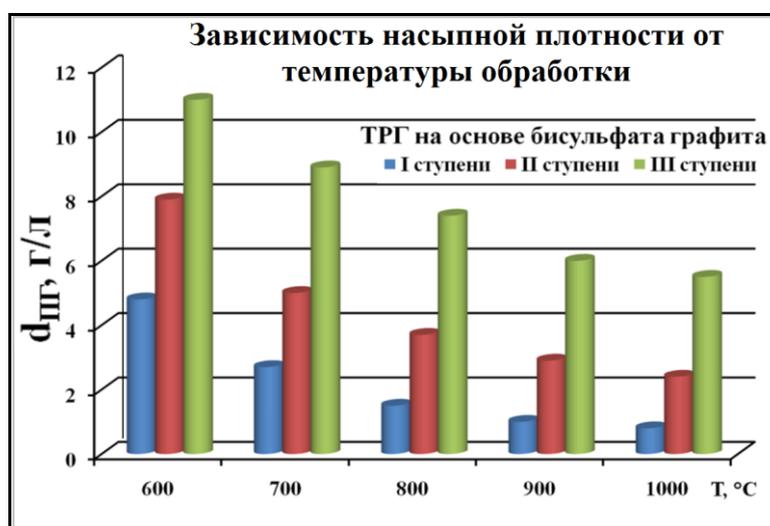


Рисунок 51. Зависимость насыпной плотности ТРГ от температуры обработки окисленного графита на основе ИСГ различных ступеней.

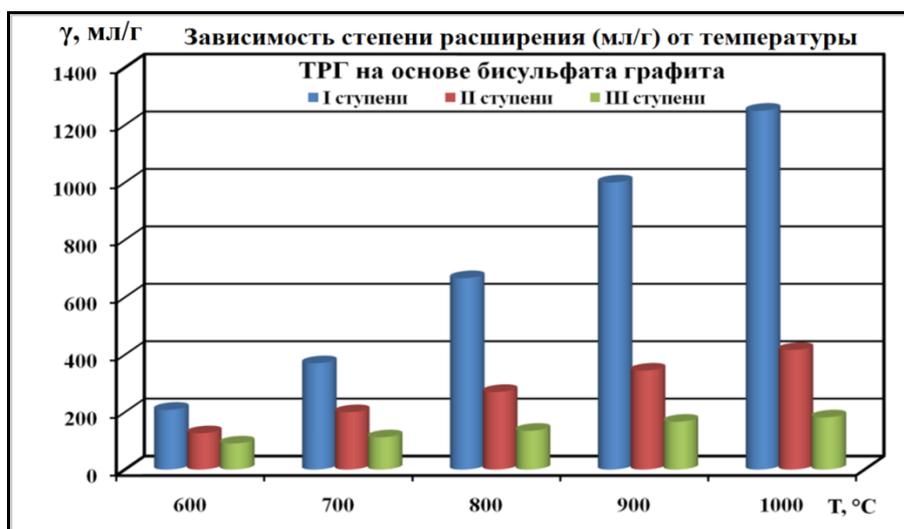


Рисунок 52. Зависимость степени расширения окисленного графита на основе ИСГ различных ступеней от температуры обработки.



Рисунок 53. Зависимость насыпной плотности ТРГ, полученного на основе ИСГ различных ступеней с использованием различных окислителей.



Рисунок 54. Зависимость степени расширения окисленного графита, полученного на основе ИСГ различных ступеней с использованием различных окислителей (температура термодеструкции $1000^{\circ}C$).

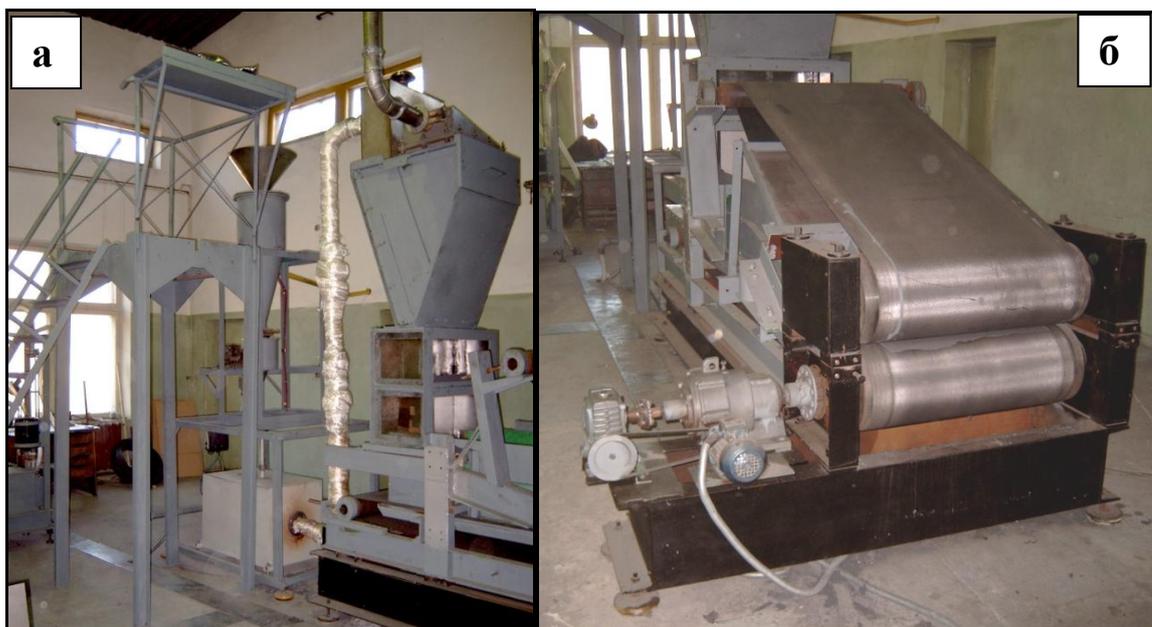


Рисунок 55. Установки газопламенного получения терморасширенного графита (а) и узел предварительной прокатки ТРГ (б).

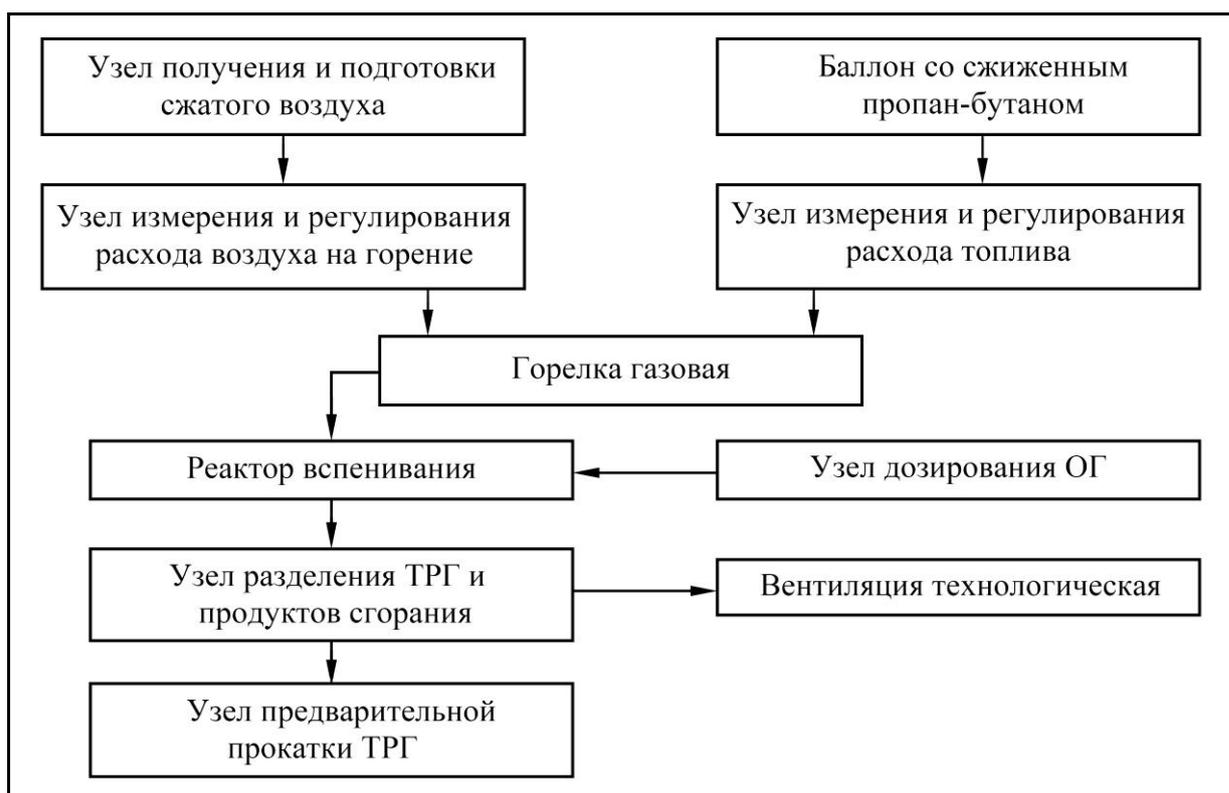


Рисунок 56. Принципиальная схема вспенивания окисленного графита в высокотемпературном реакторе.

Использование установки газопламенного вспенивания позволило показать, что существенную роль на насыпную плотность, а, следовательно, и механические свойства, кроме температуры термодеструкции играет и ско-

рость нагрева частиц окисленного графита (Рисунок 57).

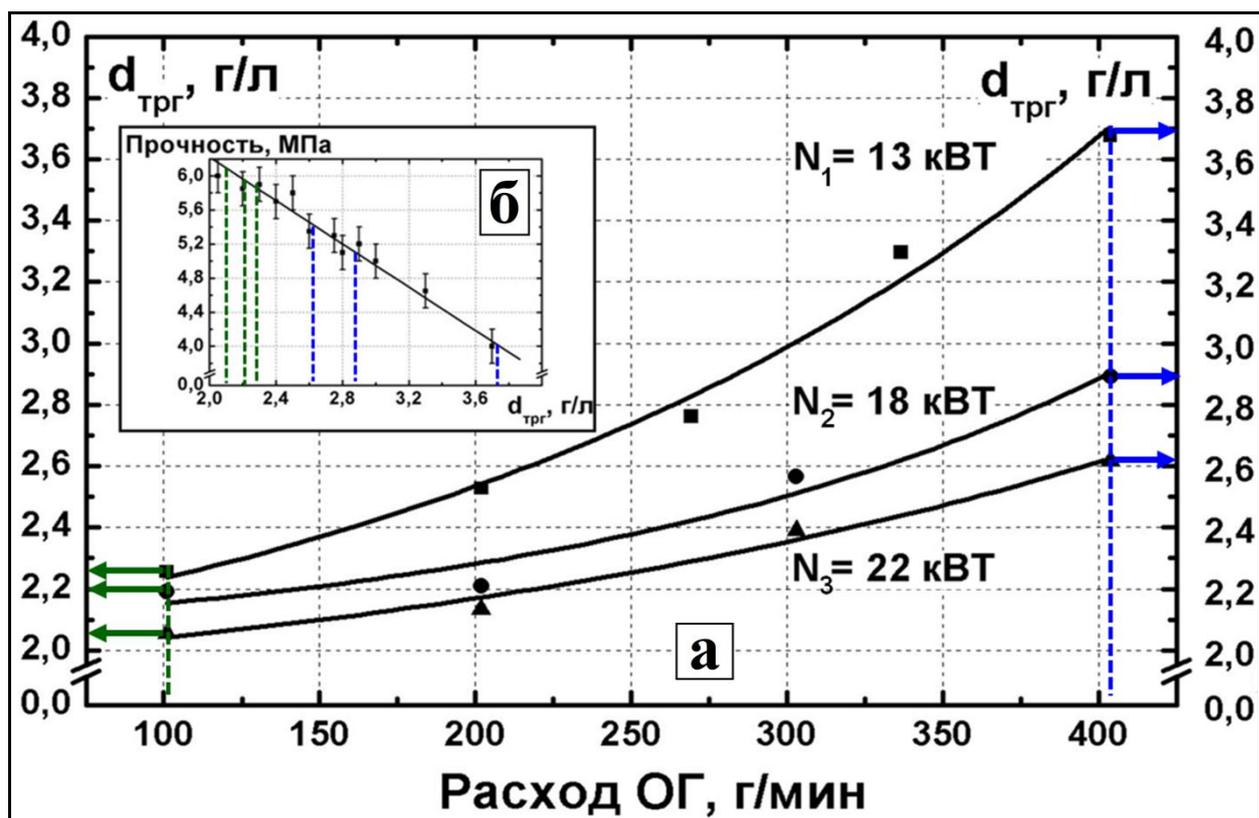


Рисунок 57. а) Зависимость насыпной плотности терморасширенного графита от расхода окисленного графита и мощности газовой горелки (скорости нагрева частиц ОГ); б) зависимость прочности графитовой фольги от насыпной плотности ТРГ.

2.3.2. Установка модификация низкоплотных углеродных материалов пиролитическим углеродом

Для получения образцов низкоплотных углеродных материалов, насыщенных пироуглеродом, нами была создана установка (Рисунок 58), позволяющая производить пиролиз метана в импульсном режиме при температурах до 1100°C. Используемый для пиролиза природный газ отбирался от городской распределительной сети низкого давления (1,05 МПа) или от баллона с метаном. Образцы низкоплотного углеродного материала (графитовая фольга, прессованные образцы ТРГ различной плотности) при комнатной температуре помещались в кварцевый реактор, представляющий собой трубу диаметром 68×4 мм, длиной 1000 мм. Размеры реакционной зоны реактора

пиролиза ограничивают предельные габариты заготовок 500 мм по длине и 50 мм по ширине и высоте. Образцы помещались в центральную часть реактора, расположенную в изотермической зоне спирального нагревателя печи изготовленного из фехралевого сплава (Рисунок 58, поз. 1).

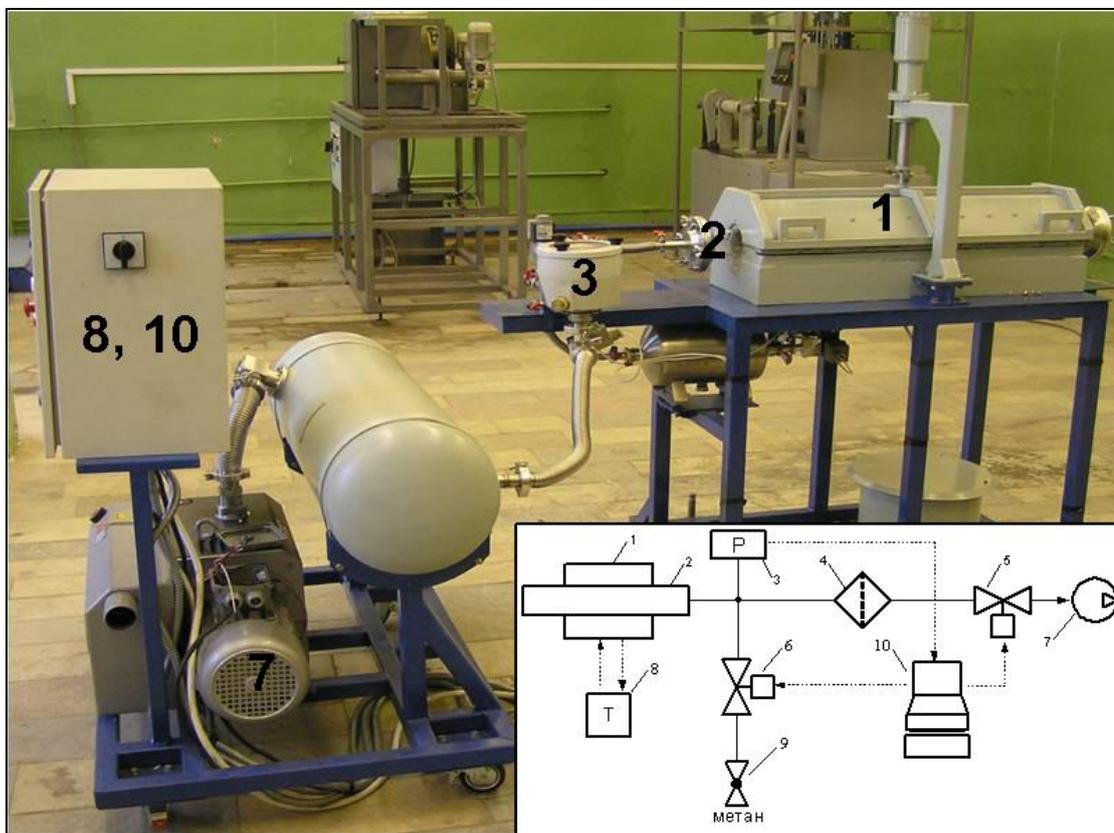


Рисунок 58. Установка для пиролиза метана.

Процесс пиролиза метана автоматизирован и управляется программами, заложенными в процессоры регулятора температуры и контроллера пневматической системы. Задание режимных параметров процесса пиролиза осуществляется с пульта оператора. С помощью кнопок управления регулятора температуры (Рисунок 59, поз. 10; Рисунок 58, поз. 3) задается требуемый режим работы нагревателя печи (Рисунок 58, поз. 1), для чего в память регулятора вводятся:

- стационарная температура пиролиза, T ;
- время, необходимое для достижения этой температуры, τ .

Процесс нагрева контролируется по показаниям цифрового регулятора температуры. В память контроллера (Рисунок 59, поз. 12; Рисунок 58, поз. 5)

вводятся также параметры, определяющие работу пневматической системы в режиме пиролиза:

- рабочее давление, P_2 , в смесительной емкости (Рисунок 59, поз. 14);
- длительность состояния «открыт», t_1 , (см. врезку Рисунок 59) впускного электромагнитного клапана (Рисунок 59, поз. 11);
- длительность единичного рабочего цикла, t_3 , и длительность состояния «закрыт» в этом цикле, t_2 , выпускного электромагнитного клапана (Рисунок 59, поз. 11);
- общая длительность проведения пиролиза, t .

Уровень откачки воздуха отслеживается цифровым табло контроллера (Рисунок 58, поз. 4), показывающим давление, измеряемое пьезодатчиками (Рисунок 59, поз. 3 и 13). При достижении предельного вакуума электромагнитные клапаны установки переводятся в состояние «закрыто». В этом состоянии визуально в течение минуты фиксируется факт отсутствия/наличия произвольного роста давления, измеряемого датчиками, чем проверяется герметичность вакуумной системы и ее частей. После проверки герметичности при разогретой до требуемой температуры печи контроллер пневматической системы переводится в режим «пиролиз» и открывается шаровой кран линии метана (Рисунок 59, поз. 18) и установка работает в авторежиме:

- таймер контроллера обнуляется и начинается отсчет текущего времени (t);
- запускается внутренняя программа контроллера, отрабатывающая циклограмму импульсного пиролиза (см. врезку Рисунок 59) с установленными выше (п. 4.2.1.3) длительностями t_1 , t_2 и t_3 ;
- метан поступает в реактор, где при высокой температуре подвергается пиролизу, разлагаясь на углерод и водород согласно уравнению



- по истечении времени t_2 , отведенного в цикле импульсного пиролиза на реакцию разложения метана, открывается выпускной клапан, и газовая фаза из реактора сбрасывается в ресивер (поз. 6);

– из ресивера газообразные продукты непрерывно работающим вакуумным насосом (поз. 7) удаляются в трубопровод технологической вентиляции (благодаря этому давление в ресивере постоянно поддерживается на низком уровне), откуда после разбавления воздухом в соотношении 1:100 000 сбрасываются в атмосферу;

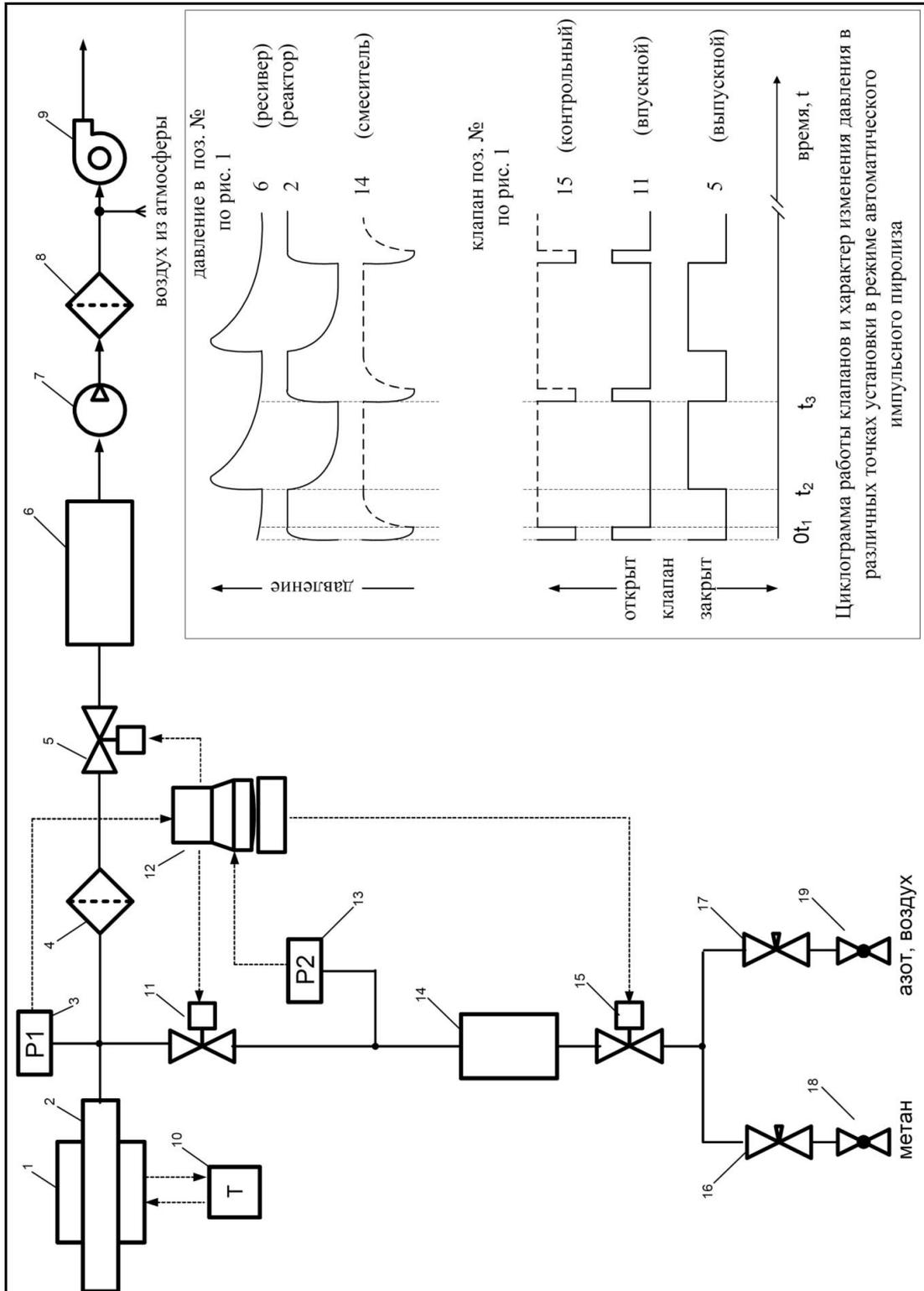


Рисунок 59. Схема установки для пиролиза метана.

– по завершении периода единичного цикла, с момента t_3 , в изложенном выше порядке импульсный пиролиз многократно повторяется в течение заданного времени t ;

– при истечении t контроллер автоматически переходит в режим «ручное управление» (все электромагнитные клапаны закрываются) и выдается сигнал «пиролиз окончен».

В процессе пиролиза также образуется мелкодисперсная сажа, которая улавливается специальным фильтром (поз. 4), предотвращающим ее вынос в атмосферу. По завершении пиролиза реактор охлаждался до комнатной температуры. Контроль над процессом охлаждения осуществляли по показаниям регулятора температуры (8).

Полученные образцы извлекали из реактора, и определяли относительный процент привеса (Δm):

$$\Delta m = 100 \cdot \frac{(m_{\text{кон.}} - m_{\text{исх.}})}{m_{\text{исх.}}},$$

где $m_{\text{кон.}}$ – масса образца после пиролиза, $m_{\text{исх.}}$ – масса исходного образца. Массу образцов определяли на аналитических весах с точностью 0,0001 г.

2.3.3. Динамика пироуплотнения графитовой фольги в зависимости от ее плотности

Пироуплотнение графитовых фольг осуществляли путем пиролиза метана в импульсном режиме при температуре $1060 \pm 3^\circ\text{C}$ и давлении метана 20 ± 2 кПа на специальной созданной установке (рисунок 58). Количество осаждаемого пироуглерода изменяли путем варьирования времени процесса.

С целью исследования динамики пироуплотнения графитовой фольги были исследованы образцы одинаковой толщины и площади базисных поверхностей, но при этом они имели с различную исходную плотность.

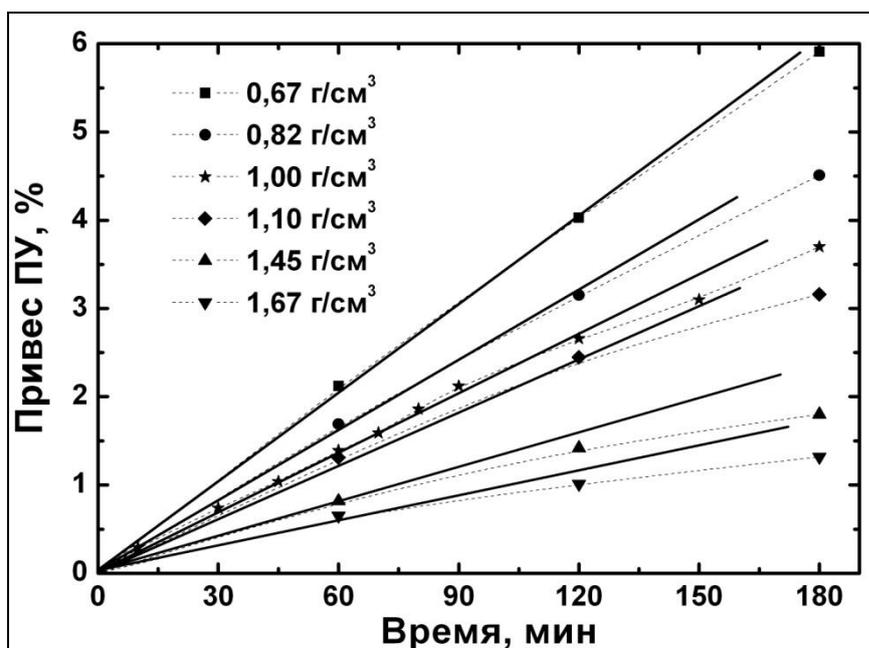


Рисунок 60. Относительный привес ПУ в зависимости от времени процесса для ГФ толщиной $h=0,3$ мм с различной начальной плотностью.

Зависимость относительного привеса ПУ от времени для ГФ разной плотности на начальном участке линейна и отличается угловыми коэффициентами (Рисунок 60). Уменьшение скорости уплотнения ПУ при увеличении времени процесса свидетельствует о том, что часть пор в ГФ закрывается осажденным ПУ (увеличивается закрытая пористость) и дальнейшее пироуплотнение идет преимущественно на поверхности материала.

На линейном участке графика (аппроксимирован методом наименьших квадратов) по тангенсу угла наклона (угловой коэффициент) прямой были рассчитаны скорости привеса ПУ в процессе пироуплотнения (v).

Результаты расчетов для ГФ различной плотности показали, что скорость уплотнения растет с увеличением пористости (Рисунок 60). При этом зависимость относительного привеса от времени начинает отклоняться от линейной тем раньше, чем ниже пористость графитовой фольги. Другими словами, закрытие пор пироуглеродом происходит тем быстрее, чем больше плотность ГФ. Зависимость v (ρ) хорошо описывается экспоненциальной функцией: $v=0,065 \cdot e^{-\rho/\rho_1}$, где $\rho_1=1$ г/см³ (Рисунок 61).

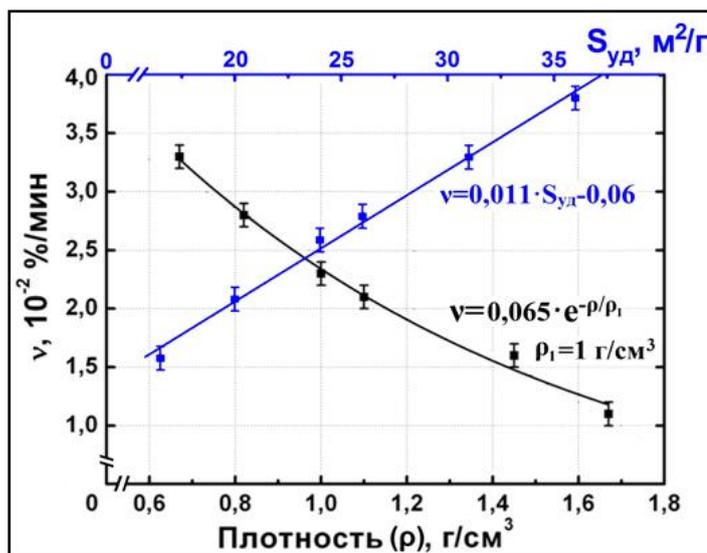


Рисунок 61. Зависимость скорости уплотнения ПУ от плотности (ρ) и удельной поверхности ($S_{уд}$) исходной графитовой фольги.

В зависимости от условий получения ТРГ (природа интеркалянта, номер ступени интеркалированного соединения графита, исходный графит и т.д.) графитовая фольга при одной и той же плотности может иметь сильно различающуюся удельную поверхность [184]. Поэтому более корректно, с нашей точки зрения, будет рассмотреть зависимость начальной скорости уплотнения ПУ от удельной поверхности исходной графитовой фольги (Рисунок 61). Зависимость скорости уплотнения от удельной поверхности исходной ГФ ($S_{уд}$) в диапазоне от 16 м²/г до 38 м²/г хорошо описывается линейной функцией: $v=0,0011 \cdot S_{уд} - 0,006$. При $S_{уд} < 16$ и $S_{уд} > 38$ м²/г данная зависимость может отклоняться от линейной или изменять угловой коэффициент. Полученные уравнения можно использовать для расчета степени пироуплотнения ГФ различной удельной поверхности (плотности) при заданных условиях пиролиза метана (температура, давление, рабочее время импульса). Для образцов исходной ГФ ($\rho_0=1$ г/см³) и модифицированных ПУ ($0 < \Delta m/m_0 < 4$ масс.%) были определены удельная поверхность и объем открытых пор методом низкотемпературной адсорбции азота (Рисунок 62). При осаждении пироуглерода удельная поверхность уменьшается в ~ 4 раза (с 28 м²/г у исходных образцов ГФ до 7 м²/г у графитовой фольги с 4 % ПУ), а объем пор изменяется в ~ 7 раз (с 0,055 мл/г у исходной ГФ до 0,0078 мл/г у ГФ с 3 % ПУ). Далее

удельная поверхность и объем пор практически не меняется. Это подтверждает выводы, сделанные ранее: сначала идет осаждение пироуглерода по всему объему образца, а после достижения некоторого значения привеса (определяется начальной плотностью фольги, для $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$ это $\sim 3\text{-}4\text{ масс. \%}$) практически все микро- и мезопоры уже закрыты и осаждение идет на поверхности материала. Конечно, некоторое количество макропор не полностью закрываются ПУ, и внутри них может идти осаждение пироуглерода.

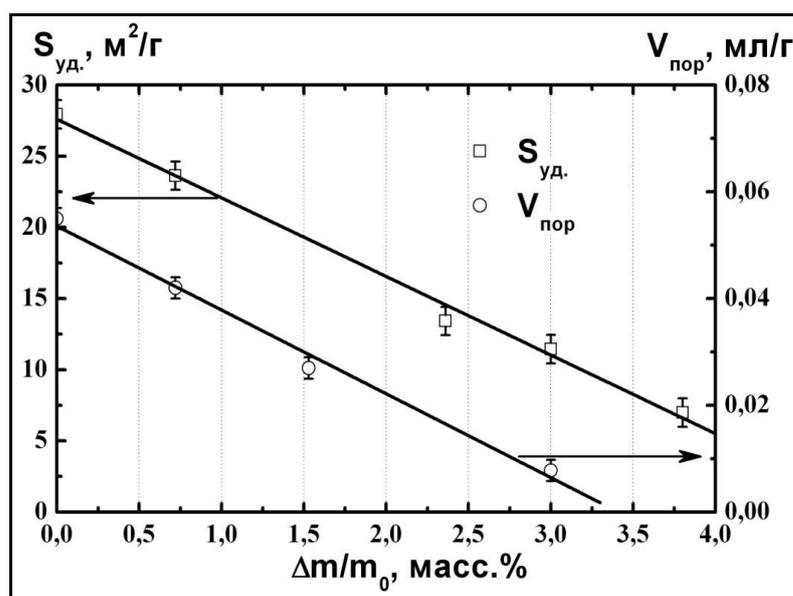


Рисунок 62. Зависимость удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) и объема пор ($V_{\text{пор}}$) образцов ГФ с различным содержанием пироуглерода.

Уменьшение удельной поверхности ГФ сказывается на ее химических свойствах. Так, помещение модифицированного 4,0 % ПУ материала в водный 0,5 М раствор серной кислоты с 3% перекиси водорода при температуре 80°C в течение 100 часов не приводит к его заметному окислению и разрушению, в то время как обычная графитовая фольга начинает разрушаться за счет окисления уже через 1 час. Увеличение коррозионной стойкости также наблюдалось на промышленно изготовленных углеродных композиционных материалах, полученных путем объемного уплотнения пиролитическим углеродом из газовой фазы.

2.3.4. Модифицирование графитовой фольги продуктами термолиза полимеров и оксидом бора

2.3.4.1. Получение и идентификация поли(гидрокарбина) и поли(нафталингидрокарбина)

На основании анализа литературных данных, для модификации низкоплотных углеродных материалов нами были выбраны два полимера, различающиеся по соотношению sp^3 - и sp^2 -гибридизованного углерода: поли(гидрокарбин) (ПГК) состава $(CH)_n$, построенный преимущественно из sp^3 -гибридизованных атомов углерода, и поли(нафталингидрокарбин) (ПНГК) состава $[(CH)_{29}C_{10}H_8]_n$, который содержит sp^3 - и sp^2 -гибридизованный углерод в отношении близком 3:1. Полимер ПГК представляет собой алифатическую полициклическую структуру, в которой каждый атом углерода связан одинарными связями с тремя другими атомами углерода и одним атомом водорода. Аналогичная структура лежит и в основе полимера ПНГК, однако в этом случае внутри такой алифатической сетки дополнительно рассредоточены молекулы нафталина $C_{10}H_8$.

Операции по синтезу полимеров проводили в атмосфере аргона. Используемую для синтеза посуду высушивали в сушильном шкафу при $120^\circ C$, вакуумировали в горячем виде и заполняли аргоном. Тетрагидрофуран (ТГФ) и 1,2-диметоксиэтан (ДМЭ) очищали кипячением и перегонкой над бензофенилкетилем натрия в атмосфере аргона. Бромформ очищали перегонкой. Нафталин высушивали в вакууме при $50^\circ C$ в течение получаса. Полимеры ПГК и ПНГК были синтезированы нами по методике [185], их строение было подтверждено с помощью ряда физико-химических методов, а затем оба полимера были использованы для модифицирования низкоплотных углеродных материалов (синтез полимеров проводил в.н.с., к.х.н. А.И.Сизов).

Поли(гидрокарбин) $(CH)_n$ был получен по методике, описанной в [185], путем восстановления бромформа жидким сплавом KNa (реакция Вюрца) в условиях активации реакции ультразвуковым излучением (Рисунок 63).

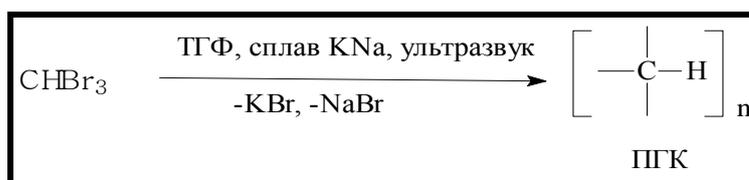


Рисунок 63. Схема синтеза предкерамического полимера ПГК.

В связи с высокой химической активностью сплава KNa, синтез ПГК проводили в атмосфере аргона в специальном стеклянном реакторе, оснащенном погруженным ультразвуковым излучателем высокой интенсивности, капельной воронкой для добавления CНBr_3 , обратным холодильником и системой для ввода аргона. Процесс проводили таким образом, чтобы сплав KNa под воздействием ультразвука образовывал в растворителе ультрадисперсную эмульсию (что можно контролировать по возникновению голубой окраски), после чего в реакционную смесь по каплям добавляли CНBr_3 , который в этих условиях быстро реагировал, образуя полимер с наименьшим возможным содержанием побочных продуктов с ненасыщенными углеводородными фрагментами [185]. После завершения реакции и отделения смеси солей NaBr, KBr, полимер был выделен из реакционной смеси и очищен путем двукратного растворения в хлористом метиле с последующим выделением из раствора добавлением гексана. После высушивания в вакууме при 140°C полученный полимер представлял собой коричневатый порошок, легко растворимый в ТГФ, хлороформе, CH_2Cl_2 . В толуоле и бензоле соединение растворимо заметно хуже, в гексане практически не растворимо.

Синтез второго полимера – поли(нафталингидрокарбина) (ПНГК) был осуществлен без применения ультразвука. Известно, что в качестве реагентов для реакции Вюрца (а рассматриваемые реакции, как уже упоминалось выше, относятся к этому типу) могут быть использованы не только собственно щелочные металлы, но и их комплексы с ароматическими углеводородами. Это позволяет заменить технически сложную и небезопасную реакцию с участием сплава KNa (Рисунок 64) на гораздо менее «напряженное» гомогенное взаимодействие CНBr_3 с комплексом $\text{M}^+[\text{Ar}]^-$. В данном случае, в качестве комплекса $\text{M}^+[\text{Ar}]^-$ мы выбрали хорошо растворимый нафталид натрия

$\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$, который был предварительно получен нами по стандартной методике [186] взаимодействием в ТГФ металлического натрия с нафталином.

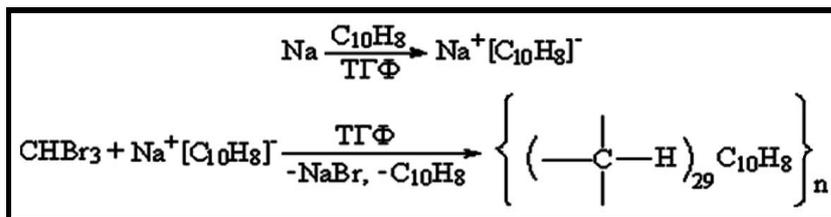


Рисунок 64. Схема синтеза предкерамического полимера ПНГК.

При добавлении СНВr_3 к раствору $\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$ в ТГФ даже при -78°C реакция протекает быстро, причем ее завершение легко контролировать по исчезновению характерной темно-зеленой окраски соли $\text{Na}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$. После разложения реакционной смеси водой, избыточное количество нафталина удаляли экстракцией остатка гексаном. Как и ПГК, ПНГК хорошо растворим в таких растворителях, как ТГФ, СНCl_3 , $\text{СН}_2\text{Cl}_2$, и был очищен от примесей путем осаждения гексаном из раствора в хлористом метиле. После высушивания в вакууме при 140°C полимер представлял собой светло-коричневый рентгеноаморфный порошок, данные элементного анализа которого оказались близки брутто-формуле $\text{C}_{39}\text{H}_{36}$ или $[(\text{СН})_{29}\text{C}_{10}\text{H}_8]_n$

Полимеры поли(гидрокарбина) и поли(нафталингидрокарбина) были использованы для модифицирования графитовой фольги.

2.3.4.2. Модифицирование графитовой фольги полимерами

ГФ плотностью $1,0 \text{ г/см}^3$ плохо сорбирует хлороформ, в котором растворяются используемые нами полимеры, поэтому мы проводили пропитку низкоплотного образца ГФ ($0,2 \text{ г/см}^3$), а затем прокатывали его до нужной плотности. Для этого сначала определяли объем впитываемого хлороформа образцом ГФ плотностью $0,2 \text{ г/см}^3$ и толщиной 1 мм по его привесу после пропитки. Для образцов размером $20 \times 100 \text{ мм}$ весом $0,63 \text{ г} - 0,65 \text{ г}$ привес составлял $\sim 1,1 \text{ г}$ ($0,73 \text{ мл}$) СНCl_3 . Затем готовили растворы для пропитки добавлением навесок полимеров в хлороформ таким образом, чтобы масса полимера, содержащаяся во впитываемом объеме раствора ($0,73 \text{ мл}$) составляла

10 % от массы образца (0,063 г), т.е. 0,088 г/мл. Пропитанные раствором полимера образцы низкоплотной ГФ высушивали на воздухе в течение 2 ч, и уплотняли их прокаткой на лабораторной линии (Рисунок 50) до плотности 1 г/см³.

Полученные образцы помещали в цилиндрический кварцевый реактор, который вакуумировали и заполняли аргоном. Реактор нагревали до температуры 600°C со скоростью 2 градуса в минуту. После термолиза полимеров образцы ГФ медленно охлаждали до комнатной температуры, вынимали из реактора, взвешивали и определяли привес продуктов разложения полимеров.

2.3.4.3. Модифицирование графитовой фольги оксидом бора

Получение терморасширенного графита и графитовой фольги, модифицированных оксидом бора: 20,0 г окисленного графита, полученного гидролизом нитрата графита II ступени, смешивали с 3,5 мл 5% раствора борной кислоты для получения содержания оксида бора (с учетом реакции разложения $2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) в ТРГ ~ 0,5 масс.%. Смесь высушивали до постоянной массы при комнатной температуре. Из модифицированного таким образом ОГ при температуре 900°C получали ТРГ и далее при комнатной температуре на лабораторной установке (Рисунок 50) его прокатывали в графитовую фольгу (плотность 1 г/см³).

Для получения модифицированных терморасширенного графита и ГФ с содержанием ~ 2 масс.% и 5 масс.% оксида бора 20 г ОГ смешивали с 14 и 35 мл 5% раствора борной кислоты соответственно.

Для проверки возможности внедрения данного способа в технологический процесс были получены образцы ТРГ и ГФ модифицированные другим способом. Борную кислоту вводили на стадии получения ОГ из интеркалированных соединений графита: гидролиз ИСГ и дальнейшую промывку проводили 5% раствором борной кислоты вместо дистиллированной воды. Из модифицированного таким образом ОГ на лабораторной установке (Рисунок 50)

при 900°C далее получали ТРГ и графитовую фольгу плотностью 1 г/см³.

2.4. Методики измерения гальваномагнитных и электрофизических свойств интеркалированных соединений графита и низкоплотных углеродных материалов

2.4.1. Монтаж образцов интеркалированных соединений графита

Все ГМ и ЭФ измерения проводились на пластинах ИСГ размерами (3-4)х(1,5-2)х(0,1-0,5) мм³. Для гальваномагнитных измерений при низких температурах образцы монтировались на держателе из слоновой кости (диаметр 5 мм, длина 50 мм), на боковой поверхности которого были проточены пазы для медных проводов (диаметр 0,2 мм). Провода крепились к цилиндру клеем БФ-2. Так как соединения внедрения в графит акцепторного типа обладают большой анизотропией проводимости, то необходим хороший контакт потенциальных, холловских и токовых проводов с поверхностью пластин ИСГ. С этой целью токовые, холловские и потенциальные провода приклеивались к образцу серебряной пастой, после чего образец заливался обезвоженным парафином (Рисунок 65а и Рисунок 65б). В том случае, если ИСГ подвержены гидролизу ($C_{9,3}AlCl_{3,3}$, $C_{9,5}AlCl_3Br_{0,6}$, $C_{18,6}AlCl_{3,3}$, $C_{24,5}SbCl_5$ и др.), монтаж образцов проводили в герметичном перчаточном боксе в атмосфере сухого азота.

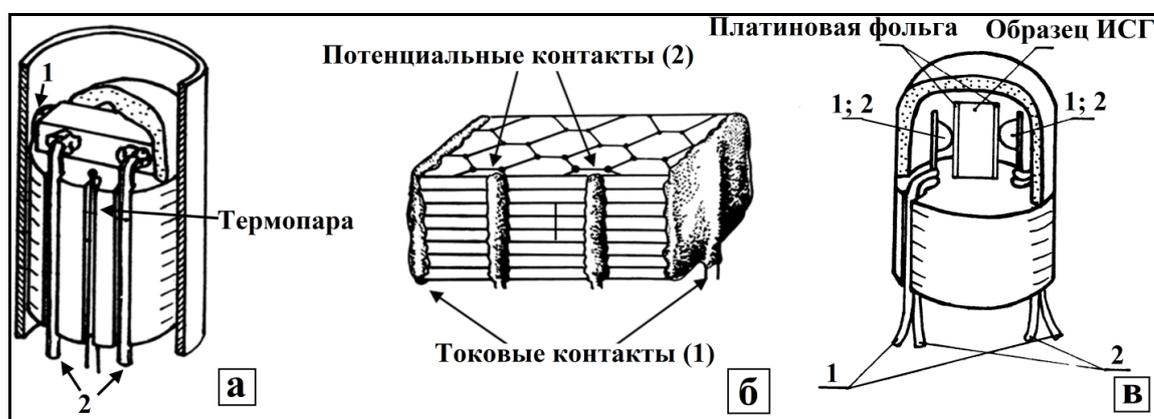


Рисунок 65. Схема монтажа образца для гальваномагнитных и электрофизических измерений в базисной плоскости (а) и (б) и в направлении тригональной оси (в).

Условия и качество монтажа образцов для электрофизических и гальваноманнитных измерений играют важную роль для всех интеркалированных соединений графита, как, впрочем, и для любых слоистых матриц, так как при монтаже образцов может происходить их расслоение вследствие механических повреждений, резкого охлаждения при опускании в криостат с жидким гелием или гидролиза (Рисунок 66). Учитывая высокую анизотропию электропроводности в слоистых матрицах, это приводит к существенным ошибкам при расчете удельного электросопротивления и концентрации носителей заряда по эффекту Холла.

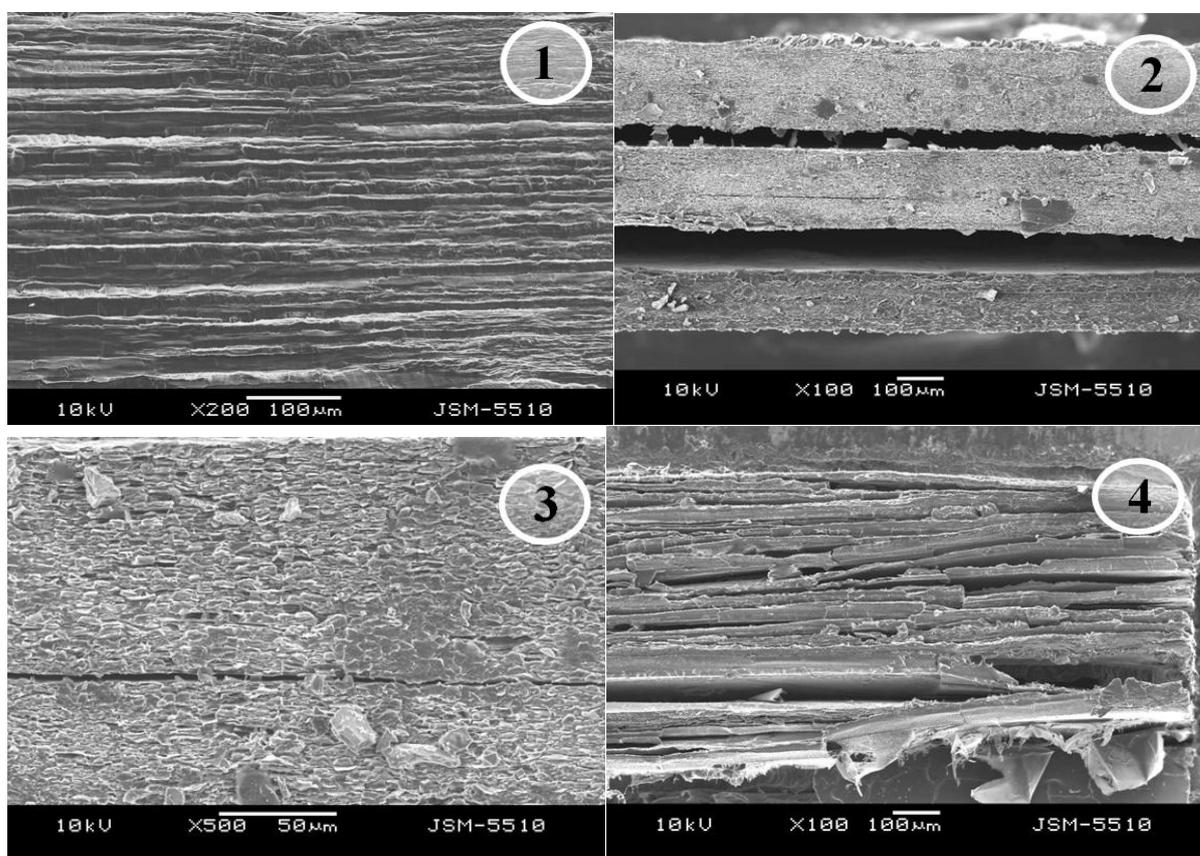


Рисунок 66. Изображение СЭМ исходного графита УПВ-1Т (1), интеркалированного соединения графита с серной кислотой первой ступени (2-3) и гидролизованного ИСГ серной кислоты первой ступени (4).

При измерении сопротивления вдоль оси «с» образец ИСГ вставляли в держатель с упругими платиновыми контактами между двумя тонкими платиновыми пластинами толщиной ~ 0,2 мм (Рисунок 65в).

2.4.2. Ячейка для измерения электропроводности *in situ*

Для изучения изменения электропроводности графита в процессе внедрения серной кислоты в межслоевое пространство графита была сконструирована специальная ячейка (Рисунок 67). Корпус ячейки изготовлен из тефлона, токовые и потенциальные контакты - из жгутов, свитых из тонкой платиновой проволоки. Благодаря применению оригинального механизма натяжения платиновых контактов, пластинка из предварительно подготовленного графита жестко укреплялась, что обеспечивало хороший контакт в течение всего эксперимента и в то же время не препятствовало расширению графита в направлении тригональной оси в процессе реакции внедрения. Электропроводность измерялась четырехконтактным методом на постоянном токе.

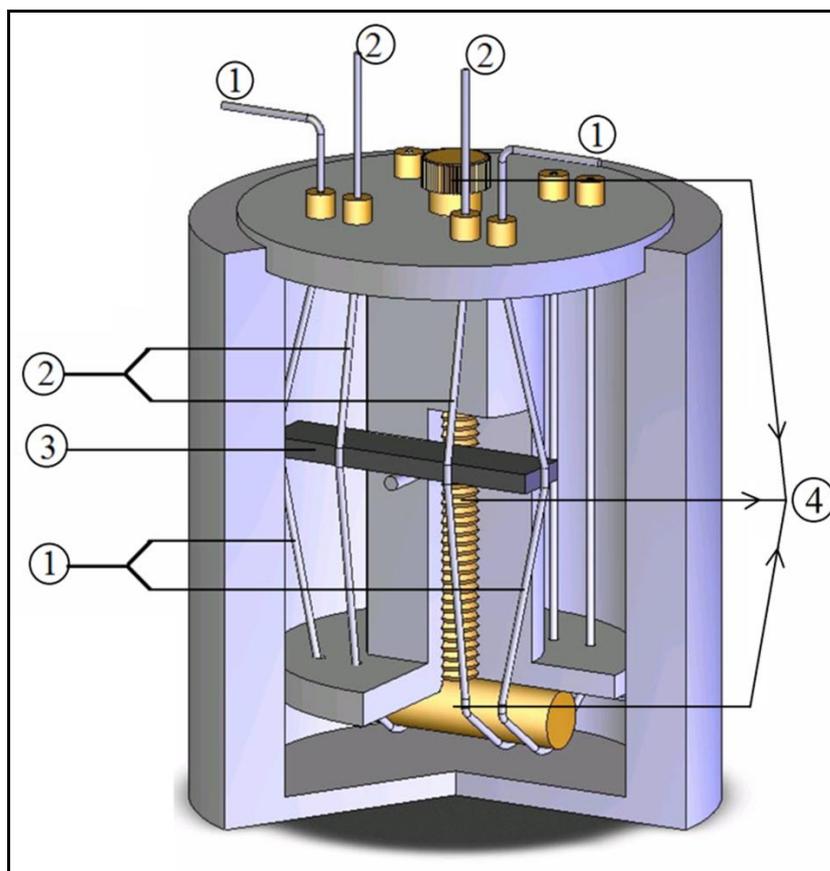


Рисунок 67. Ячейка для измерения электрического сопротивления в агрессивных средах четырех зондовым методом *in situ* (1 – токовые контакты, 2 – потенциальные контакты, 3 – образец графита, 4 – натяжное устройство платиновых токовых и потенциальных контактов).

К двум токовым контактам подключался источник питания постоянного тока Б5-49. Для исключения термоэлектродвижущей силы, все измерения проводились при двух противоположных направлениях тока. Величина тока варьировалась от 1 до 30 мА. Сила тока измерялась цифровым прибором Щ4313 с точностью $\sim 0,01\%$. Напряжение измеряли цифровым прибором Щ300 также с точностью $\sim 0,01\%$.

Таким образом, не прерывая хода реакции и не извлекая образец из реакционной смеси, можно контролировать процесс внедрения молекул H_2SO_4 в графит путем измерения электропроводности, которая изменяется в следствие увеличения концентрации делокализованных дырок из за перераспределения π -электронной плотности между атомами углерода и интеркалятом.

2.4.3. Низкотемпературная установка для измерения осцилляционных явлений

Для проведения исследований температурной зависимости электросопротивления, гальваномагнитных исследований (продольное и поперечное магнитосопротивления, эффект Холла) и квантовых осцилляционных измерений (эффект Шубникова де Гааза) была использована стандартная установка для проведения магнитных измерений при низких температурах (Рисунок 68). Определение сопротивления образцов проводилось четырехконтактным методом на постоянном токе. Ток через образец и напряжение на нем регистрировались, соответственно, цифровыми ампервольтметрами Щ4310 и Ф30. Для измерения зависимости сопротивления от температуры, образец в специальной вакуумной вставке помещался в гелиевый криостат. Регулировать температуру образца можно было, изменяя его положение в криостате над уровнем жидкого азота, либо гелия. Определение температуры производилось с помощью медь-константановой термопары в области от 77 до 300К, и с помощью термопары медь-железо в области температур 4,2–77К, сигнал с которых регистрировался цифровым ампервольтметром Ф30. В области от 1,5 до 4,2К понижение температуры осуществлялось откачкой па-

ров жидкого гелия и температура определялась по упругости паров гелия ртутным манометром с точностью $\pm 0,05\text{K}$.

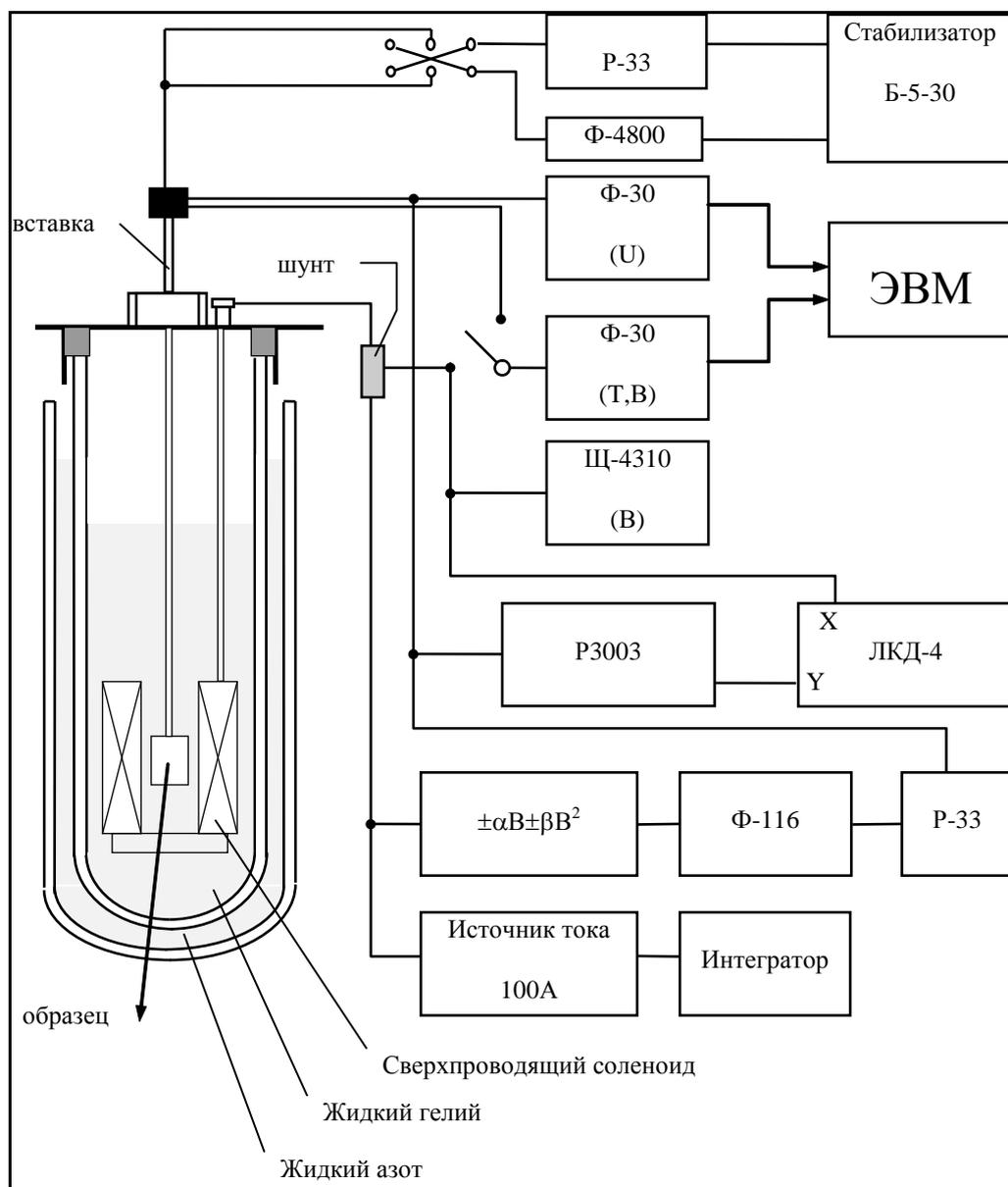


Рисунок 68. Блок-схема установки для проведения гальваномагнитных и квантовых осцилляционных исследований при низких температурах.

Для получения сильных стационарных магнитных полей до 10 Тл, использовался сверхпроводящий соленоид, помещенный в жидкий гелий. Его питание осуществлялось от источника постоянного тока до 100 А, управляемого электронным интегратором. Величина магнитного поля определялась по силе тока через соленоид, которая измерялась амперметром и цифровым вольтметром по падению напряжения на калиброванном сопротивлении,

включенном последовательно с соленоидом, с точностью до 0,5%. Постоянная соленоида была определена по данным ЯМР с точностью до 0,5%. Запись сигналов велась на двухкоординатном самописце ЛКД-4, на одну координату которого подавался сигнал с потенциальных или холловских контактов, усиленный компаратором Р3003, на другую - сигнал, прямо или обратно пропорциональный магнитному полю с калибровочного сопротивления. При исследовании квантовых осцилляционных эффектов необходимо было выделить слабые осцилляционные особенности на фоне монотонного увеличения сопротивления в магнитном поле. Для этой цели использовался компенсационный блок, вырабатывающий сигнал $U = \pm\alpha B \pm \beta B^2$, складывающийся с сигналом с образца. В этом блоке использовались датчики Холла, размещенные на сердечниках дросселей, в обмотке которых ответвлялся ток, питающий сверхпроводящий соленоид.

Для исключения термоэлектрических и термомагнитных эффектов все измерения проводились по 4 раза при двух противоположных направлениях магнитного поля и тока через образец. Сопротивление образцов бесконтактным способом при комнатной температуре определялось индукционным методом по сигналу раскомпенсации двух катушек, в одной из которых помещался образец. Сигнал раскомпенсации был предварительно прокалиброван на образцах из меди, свинца и олова различной толщины.

2.4.4. Бесконтактный метод измерения электропроводности

Бесконтактные методы измерения сопротивления имеют бесспорное преимущество перед потенциометрическими, так как позволяют избежать дополнительных процедур, связанных с присоединением контактов, в процессе которых возможно загрязнение образца и образование в нем дополнительных дефектов. Применение обычного четырехзондового метода для измерения сопротивления ИСГ может приводить к серьезным ошибкам вследствие их гигантской анизотропии проводимости ($\sigma_a/\sigma_c \sim 10^6$), кроме того, многие интеркалированные соединения графита химически активны, и существ-

вуют большие трудности с присоединением контактов к образцам. По этим причинам бесконтактные методы широко применяются для измерения проводимости интеркалированных соединений графита [187, 188, 189, 190, 191, 192, 193].

Для измерения электропроводности ИСГ была собрана установка, блок-схема которой представлена на Рисунок 69. Сигнал частоты 50–200 кГц подавался на две передающие катушки, намотанные медным проводом $\varnothing 0,05$ мм и содержащие по 700 витков каждая. На оси этих катушек располагались две аналогичные приемные катушки, соединенные последовательно, но таким образом, чтобы принимаемые ими сигналы имели разность фаз $\sim 180^\circ$. Для полной компенсации сигнала разбаланса, в отсутствие образца, был собран транзисторный фазовращатель и аттенюатор, позволяющий компенсировать сигналы от 2 до 10^{-3} В.

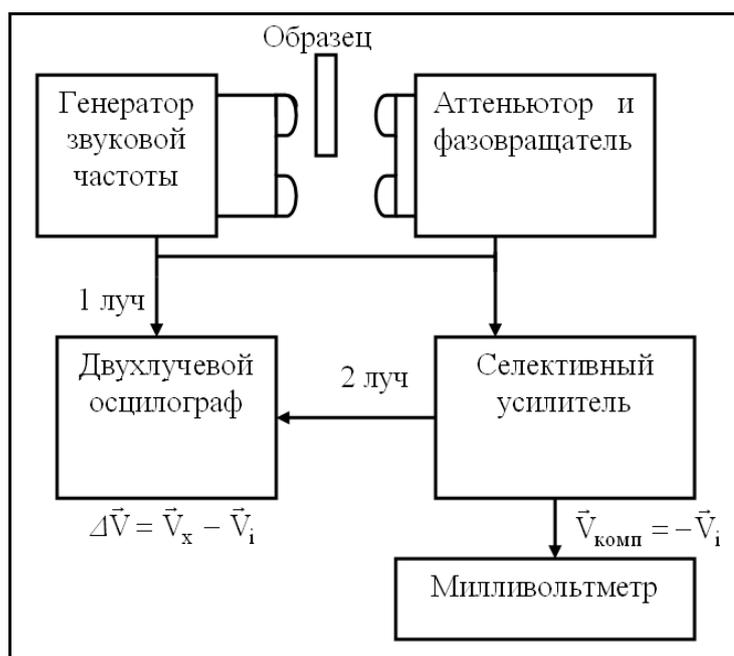


Рисунок 69. Блок-схема установки для измерения сопротивления бесконтактным способом.

Сигнал с приемных катушек поступал на селективный усилитель Ф-582, а с его выхода на ламповый милливольтметр ВЗ-7.

Для калибровки установки использовались медные, латунные, оловянные и свинцовые пластины различной толщины и площади; близкие по раз-

мерам к исследуемым образцам ИСГ. Пластины вырезались на электроэрозионном станке, травились в азотной кислоте, промывались водой. Четырехконтактным методом определялось удельное сопротивление каждого материала (меди, латуни, олова, свинца).

Приемная (1) и передающая (2) катушки расположены так, что изменение тока в катушке (2) вызывает изменение ЭДС в катушке (1), т.е. между ними существует индуктивная связь,

$$\varepsilon_1 = -M_{21} \frac{dJ_2}{dt}; \quad \varepsilon_2 = -M_{12} \frac{dJ_1}{dt} \quad (50),$$

где M_{21} и M_{12} коэффициенты взаимной индукции.

В общем случае можно записать:

$$\varepsilon_1 = -\frac{1}{c} \frac{d}{dt} \int_2 \vec{A} dS_1 \quad (51),$$

где \vec{A} – вектор–потенциал, создаваемый током катушки (2) в области, где расположен элемент контура dS_1 , катушки (1), интеграл берется по контуру (1) приемной катушки.

Если катушки находятся в непроводящей среде, то

$$\vec{A} = \frac{1}{c} \oint_2 \frac{J_2 dS_2}{r_{12}} \quad (52),$$

подставляя выражение (52) в (51) получаем:

$$\varepsilon_1 = -\frac{1}{c^2} \frac{d}{dt} \oint_1 \oint_2 \frac{J_2 dS_1 dS_2}{r_{12}} \quad (53),$$

а сравнивая (50) и (53):

$$M_{21} = \frac{1}{c^2} \oint_1 \oint_2 \frac{dS_1 dS_2}{r_{12}} \quad (54).$$

Из (54) видно, что M_{21} определяется только геометрическими размерами катушек и их взаимным расположением.

Предположим, что между катушками внесли проводящую пластину, толщиной d , проводимостью σ , магнитной проницаемостью μ и диэлектриче-

ской проницаемостью ε . Запишем систему уравнений Максвелла в этой пластине:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \end{aligned} \quad (55a \text{ и } 55b),$$

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{H} &= 0 \\ \operatorname{div} \vec{E} &= 0 \end{aligned} \quad (56a \text{ и } 56b),$$

где плотность тока $\vec{j} = \sigma \vec{E}$.

Взяв ротор от уравнения (55a), получим

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{H} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{H} - \nabla^2 \vec{H} = \frac{4\pi\sigma}{c} \operatorname{rot} \vec{E} + \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\operatorname{rot} \vec{E}) \quad (57),$$

учитывая уравнения (55a) и (56a) из (57), получим:

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma\mu}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \nabla^2 \vec{H} \quad (58).$$

Поступая аналогично с уравнением (55b), легко прийти к уравнению:

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma\mu}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \Delta \vec{E} \quad (59).$$

При протекании в передающей катушке тока частоты ω , магнитное и электрическое поля будут также меняться с той же частотой, и решения уравнений (58) и (59) могут быть найдены в виде:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - px)} \cdot e^{-qx} \quad (60),$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{i(\omega t - px)} \cdot e^{-qx} \quad (61),$$

где x – направление перпендикулярное проводящей плоскости. Величины p и q можно оценить как:

$$\begin{aligned} p &= \frac{\omega}{c} \left[\frac{\mu}{c} (\varepsilon^2 + 16\pi^2 \sigma^2 / \omega^2)^{1/2} + \varepsilon \right]^{1/2} \\ q &= \frac{\omega}{c} \left[\frac{\mu}{c} (\varepsilon^2 + 16\pi^2 \sigma^2 / \omega^2)^{1/2} - \varepsilon \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (62).$$

Если частоты не слишком велики, а проводимость не слишком мала, то $\omega \ll \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}$ (токи смещения пренебрежимо малы), то

$$p \approx q = \frac{\omega}{c} \left(\frac{2\pi\mu\sigma}{\omega} \right)^{1/2} = \frac{1}{\delta} \quad (63),$$

где δ – глубина классического скин-слоя

$$\delta = \frac{c}{(2\pi\mu\sigma\omega)^{1/2}} \quad (64).$$

Таким образом, электромагнитная волна после прохождения проводящей пластины толщиной d , изменит свою амплитуду и фазу:

$$\vec{H}_d = \vec{H}_0 e^{i\left(\omega t - \frac{d}{\delta}\right)} \cdot e^{-\frac{d}{\delta}} \quad (65),$$

$$\vec{E}_d = \vec{E}_0 e^{i\left(\omega t - \frac{d}{\delta}\right)} \cdot e^{-\frac{d}{\delta}} \quad (66).$$

Аналогично меняется амплитуда и фаза вектор–потенциала, а следовательно, и ЭДС индукции ε_1 . При компенсационном методе измерения регистрируется сигнал:

$$\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_{10} - \varepsilon_{1d} = -\frac{1}{c} \frac{d}{dt} \oint_1 (\vec{A}_0 - \vec{A}_d) ds \quad (67),$$

где \vec{A}_0 и \vec{A}_α – соответственно вектор–потенциалы в отсутствии и при наличии проводящей пластины:

$$\Delta\varepsilon_1 \sim \varepsilon_0 \left\{ 1 - e^{-\frac{d}{\delta}(1+i)} \right\} \quad (68).$$

Из выражения (68) видно, что $\Delta\varepsilon_1$ состоит из действительной $\text{Re}(\Delta\varepsilon_1)$ и мнимой $\text{Im}(\Delta\varepsilon_1)$ части, то есть при внесении проводящей пластины между катушками изменяется не только амплитуда, но и фаза сигнала. Таким образом, измеряемое значение ΔV можно найти по формуле:

$$\Delta V = \left[R^2 e(\Delta\varepsilon_1) + Jm^2(\Delta\varepsilon_1) \right]^{1/2} = \sqrt{2} \text{Re}(\Delta\varepsilon_1) = \varepsilon_0 \left(1 - e^{-\frac{d}{\delta}} \right) \quad (69).$$

Для малых d и больших δ ($\frac{d}{\delta} \ll 1$) можно приближенно считать

$$\Delta\varepsilon_1 \sim \varepsilon_0 \frac{d}{\delta} \sim \varepsilon_0 d \sqrt{\sigma} \quad (70),$$

что экспериментально и наблюдается (Рисунок 70а).

При нарушении условия $\frac{d}{\delta} < 1$ наблюдается отклонение от линейной зависимости (70) и для определения σ_a в зависимости от d и $\Delta\varepsilon_1$ используются номограммы, полученные экспериментальным путем на образцах из олова, свинца, β -латуни и меди известной площади и толщины (Рисунок 70б).

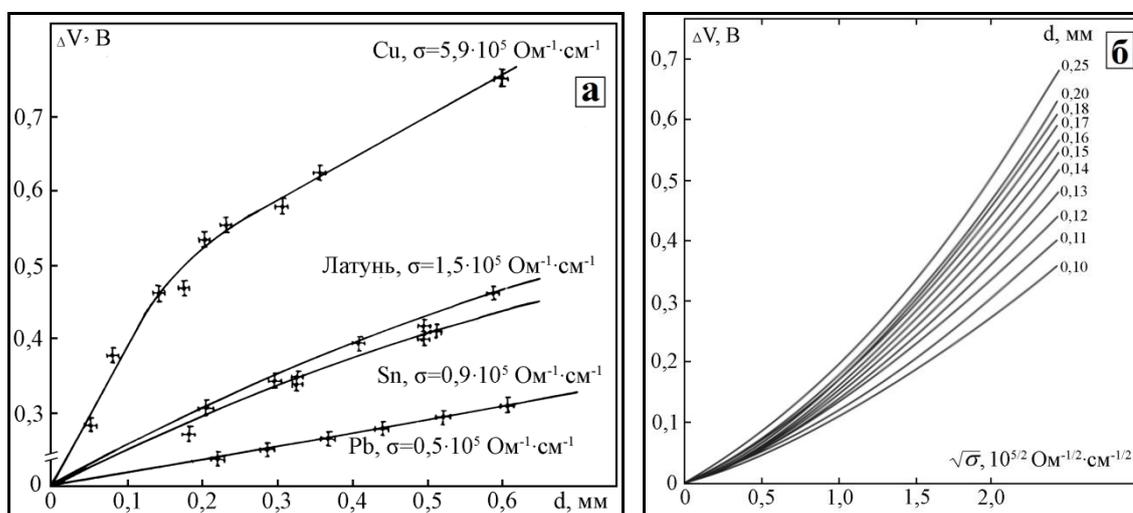


Рисунок 70. а) Зависимость сигнала разбаланса ЭДС от толщины и вида электропроводящих материалов; б) номограмма для определения удельной электропроводности от сигнала разбаланса ЭДС приемных катушек.

Выбор величины стандартной площади проводящей пластины ($\langle S \rangle = 6 \text{ мм}^2$) производился из следующих соображений:

а) Образцы должны быть пригодны для дальнейших измерений электрических характеристик четырехзондовым методом и поэтому должны представлять из себя длинные прямоугольные пластины.

б) Линейные размеры образца (длина и ширина) должны с одной стороны быть достаточно велики, чтобы уменьшить влияние краевых эффектов, с другой стороны некоторые вариации этих размеров должны приводить к заметным изменениям сигнала.

Калибровочные измерения на образцах различных металлов показали, что при $\langle S \rangle = 6,00 \text{ мм}^2 = (1,50 \times 4,0) \text{ мм}^2$ вариации размеров b и a . в пределах $\pm 20\%$ приводят к прямо пропорциональным изменениям сигнала $\Delta \varepsilon_1$, то есть

$$\Delta \varepsilon_1 \sim \varepsilon_0 S_{обр.}$$

и для определения проводимости по номограмме использовалось зна-

чение:
$$\Delta \varepsilon_{1,3} = \Delta \varepsilon_1 \frac{S_{обр.}}{\langle S \rangle} \quad (71),$$

если
$$\frac{|S_{обр.} - \langle S \rangle|}{\langle S \rangle} \quad (72).$$

Соотношение (72) выполнялось для всех исследованных образцов, так как исходный образец графита можно врезать с площадью достаточно близкой к $\langle S \rangle$, а при интеркалировании линейные размеры ИСГ в базисной плоскости почти не меняются. Учитывая возможные погрешности калибровки и точности установки образцов, ошибка в измерениях σ_a оценивается в $\pm 10\%$.

2.4.5. Четырёхзондовый метод измерения электросопротивления

Определение сопротивления образцов проводилось четырехконтактным методом на постоянном токе. Ток через образец и напряжение на нем регистрировались, соответственно, цифровыми ампервольтметрами Щ4310 и Ф30. Для измерения зависимости сопротивления от температуры, образец в специальной вакуумной вставке помещался в гелиевый криостат. Регулировать температуру образца можно было, изменяя его положение в криостате над уровнем жидкого азота, либо гелия. Определение температуры производилось с помощью медь–константановой термопары в области от 77 до 300К, и с помощью термопары медь–железо в области температур 4,2÷77К, сигнал с которых регистрировался цифровым ампервольтметром Ф30. В области от 1,5 до 4,2К понижение температуры осуществлялось откачкой паров жидкого гелия и температура определялась по упругости паров гелия ртутным манометром с точностью $\pm 0,05\text{К}$.

2.4.6. Экспресс метод измерения электросопротивления низкоплотных углеродных материалов

Монтаж образца для измерения электросопротивления стандартным четырехзондовым методом занимает довольно много времени и достаточно трудоемок. Для измерения сопротивления гибких графитовых фольг и любых других эластичных электропроводящих материалов была разработана методика и создана специальная установка, которая позволяет на несколько порядков сократить время измерения (Рисунок 71).

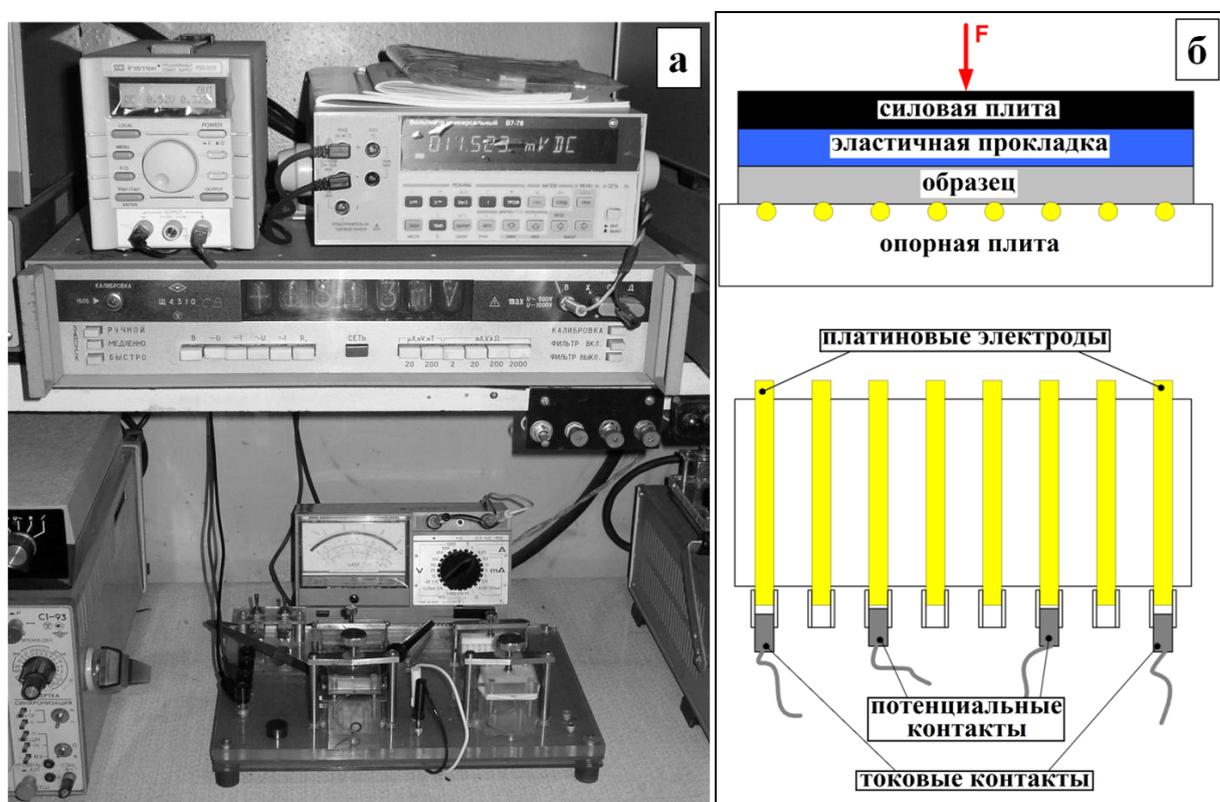


Рисунок 71. Установка для экспресс метода измерения электросопротивления четырех зондовым методом на постоянном токе: а) фото установки; б) схема "монтажа" образца.

Образец ГФ помещался на опорную плиту, на которой эквидистантно через 5мм расположены платиновые электроды, и через эластичную диэлектрическую прокладку прижимался силовой плитой с помощью винта. Достоинством установки является и то, что на ней можно измерять сопротивление различных участков образца, подключая цифровой вольтметр к разным по-

тенциальным контактам. Для исключения термоэлектродвижущей силы, все измерения проводились при двух противоположных направлениях тока.

2.5. Методики создания высоких давлений

2.5.1. Методика создания высоких давлений при низких температурах

Высокие гидростатические давления (до 12 кбар при 4,2К) в настоящей работе создаваясь, при помощи камеры фиксированного давления ("бомбы"), конструкции Е.С. Ицкевича [194, 195]. Чертеж камеры фиксированного высокого давления приведен на Рисунок 72. Основные конструктивные детали модернизированного мультипликатора были выполнены из немагнитного и высокопрочного материала бериллиевой бронзы (БРБ–2), подвергнутой двум циклам термической обработки (закалки), что позволило получить твердость деталей ~ 40 ед. по шкале Роквелла. Все движущиеся детали и рабочий канал изготавливались по 7 классу точности и полировались. Корпус бомбы имел внешний диаметр 21 мм, а диаметр внутреннего канала – 4,5 мм.

Камера состоит из двух свинчивающихся частей. В нижней части находится рабочий канал камеры высокого давления, в которой помещается образец, смонтированный на обтюраторе. Обтюратор, на котором монтируется образец, фиксируется в камере с помощью пробки. В центральной части обтюратора имеется двухступенчатое отверстие, через которое в рабочий канал вводятся потенциальные и холловские контакты образца, а также термомпара. Отверстие обтюратора заполнялось смолой «Аральдит», которая затем подвергалась полимеризации при температурах 180 - 200°С. В качестве рабочей среды, передающей давление на образец, использовалась смесь 70% обезвоженного керосина с 30% трансформаторного масла, либо смесь 50% н-пентана (изо-пентана) с 50% трансформаторного масла. Сжатие рабочей среды в бомбах типа [194] производится путем закручивания пробки 4 (Рисунок 72), при комнатной температуре, с последующим охлаждением до температуры жидкого гелия. При завинчивании пробки усилие по системе подвиж-

ных поршней передается на комбинированный поршень, который, перемещаясь, создает давление в рабочем канале. Комбинированный поршень состоит из двух частей, которые сочленяются муфтой их кембрика. При давлениях $P \sim 10$ кбар нижняя часть поршня должна полностью входить в рабочий канал, так как бронзовый поршень без поддержки при таких нагрузках разрушается.

В работе [196] было установлено, что в процессе охлаждения, из-за различия коэффициентов термического расширения материала камеры (БРБ-2) и рабочей смеси, происходит скачок давления, приводящий к необратимым изменениям структуры образца и наличию значительного градиента давления в рабочем канале. Для повышения степени гидростатичности давления при низких температурах авторы [197, 198] предложили следующий метод: в процессе охлаждения бомбы образец нагревается таким образом, что слой среды непосредственно около его поверхности остается в жидком состоянии даже при температуре корпуса мультипликатора 77К. В настоящей работе нагрев производился манганиновым нагревателем, служащим также датчиком давления при комнатной температуре. Затем нагрев постепенно уменьшался таким образом, чтобы смесь равномерно кристаллизовалась вокруг образца.

Герметизация рабочего канала достигается применением конических уплотнений бриджменовского типа на обтюраторе и поршне из бериллиевой бронзы. Конус обтюратора и поршня имеет двухступенчатую форму (45° и 30°), что существенно удлиняет срок службы уплотнений. На конус последовательно устанавливаются пять прокладок. Первая из них изготавливается из бериллиевой бронзы (толщина 0,8 мм), далее следуют медная, свинцовая, медная и бронзовая прокладки толщиной 1 мм каждая. При сборке камеры прокладки подвергаются предварительной «опрессовке».

Величина давления при низких температурах определялась по смещению температуры сверхпроводящего перехода оловянного датчика, расположенного в непосредственной близости от образца. Для этого использовалась зависимость $T_k = T_k(P)$, экспериментально полученная Дженнигсом и Свен-

соном [199]. В интервале давлений до 50 кбар эта зависимость с хорошей степенью точности описывается следующим полиномом:

$$T_k = 3,72 - 4,95 \times 10^{-5} P + 3,9 \times 10^{-10} P^2 \quad (73),$$

где T_k – температура сверхпроводящего перехода в Кельвинах, P – давление в барах.

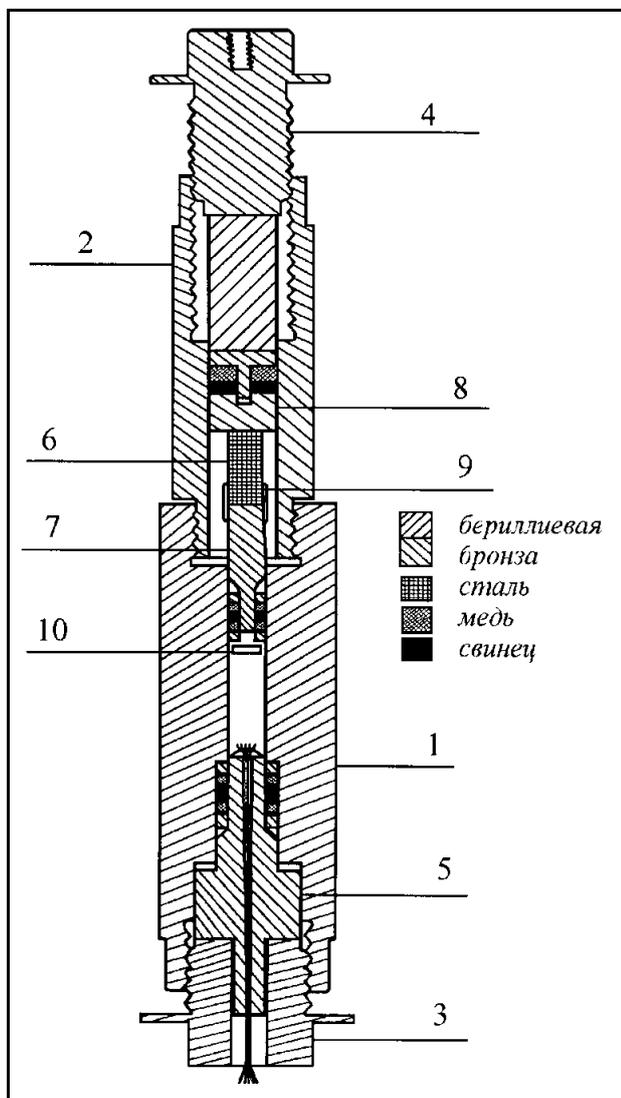


Рисунок 72. Камера высокого давления: 1, 2-нижняя и верхняя часть корпуса; 3 и 4-пробки; 5-обтюратор; 6-стальной поршень; 7-поршень из бериллиевой бронзы; 8 -система подвижных поршней;9-муфта из кембрика;10-оловянная шайба.

Переход оловянной шайбы в сверхпроводящее состояние регистрировался бесконтактным индукционным методом с помощью установки, блок-схема которой приведена на Рисунок 73. Камера высокого давления помеща-

ется внутри измерительной катушки, находящейся в жидком гелии. Измерительная катушка состоит из двух обмоток, включенных навстречу друг другу. Каждая из катушек содержит 5000 витков медного провода диаметром 0,05 мм, намотанных на каркасе из текстолита. Поверх измерительной катушки надевается однослойный соленоид, намотанный медным проводом диаметром 0,1 мм на бумажном каркасе. Соленоид питается током 2-3 мА с частотой 26 Гц от звукового генератора.

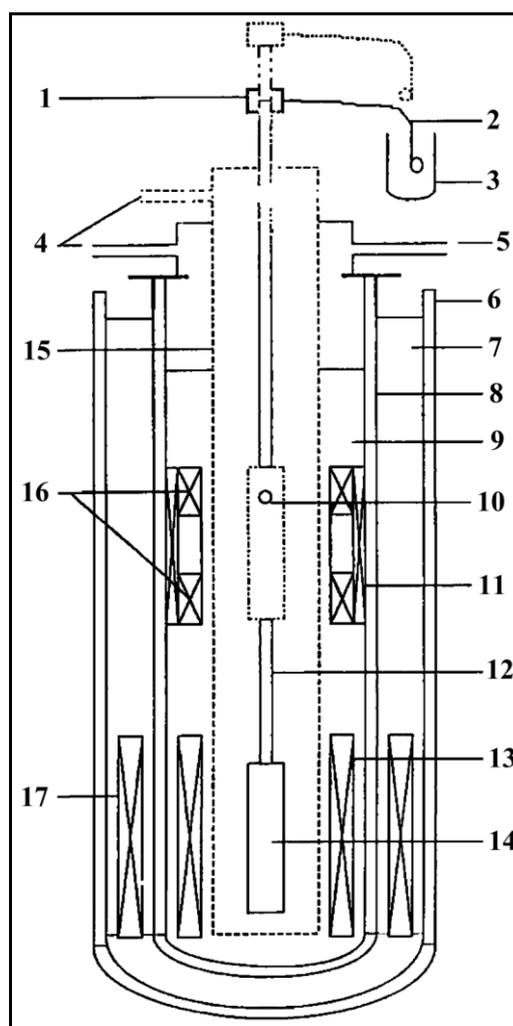


Рисунок 73. Криостат. 1-разъем, 2-«горячий» спай терморпары, 3-дьюар с тающим льдом, 4,5-патрубки, 6-азотный дьюар, 7-азот, 8-гелиевый дьюар, 9-гелий, 10-оловянная шайба, 11-соленоид, 12-штук, 13-с/п соленоид, 14-капсула или КВД, 15-ампула, 16-измерительные катушки, 17-соленоид.

При измерениях камера высокого давления располагается так, чтобы оловянная шайба находилась в центре одной из обмоток. Перед началом из-

мерений сигнал с измерительной катушки сводится к нулю с помощью компенсатора, который вырабатывает компенсирующий сигнал частотой 26 Гц, позволяет плавно изменять его амплитуду и фазу. При переходе оловянной шайбы в сверхпроводящее состояние изменяется магнитный поток в одной из обмоток и происходит разбаланс измерительной катушки. Сигнал разбаланса усиливается узкополосным усилителем и регистрируется с помощью осциллографа и милливольтметра.

Температура гелиевой ванны постепенно понижается откачкой паров гелия форвакуумным насосом и определяется по давлению насыщенных паров гелия, которое измеряется ртутным манометром. За температуру сверхпроводящего перехода принимается температура, соответствующая середине перехода. Точность измерения давления определяется шириной перехода и составляет, как правило, $\pm 0,2$ кбар во всем рабочем диапазоне давления.

2.5.2. Установка для определения объемных свойств

Для исследования фазовых превращений, а также сжимаемости графита, ИСГ, ТРГ и других веществ при давлениях до 3,0 ГПа, использовалась созданная нами установка, состоящая из следующих основных частей:— прессы усилием 15 тонн (Рисунок 74). Давление масла в цилиндре (1) создавали с насосом УНГР-2000 и определяли по образцовому манометру с точностью $\pm 0,1$ атм.— системы поршень—цилиндр (блок А), состоящей из цилиндра (2), выполненного из карбида вольфрама ВК-6, и двух поддерживающих колец (3, 4) из высокопрочных, жаростойких никелевых сплавов ЭП-845 и ЭП-637. Поршни (5) изготовлены из карбида вольфрама ВК-6-ОМ. Внутренние диаметры цилиндров были порядка 7 мм. Поршни и цилиндр подвергались шлифовке и тщательной притирке.

В установке использовали три датчика смещения поршня— два механических: микрометр с точностью определения смещения ± 5 мкм и микрометр с точностью ± 1 мкм, и один электрический.

Схема сборки ячейки высокого давления показана на Рисунок 74, блок

А. Образец (5) при помощи “школьного” пресса запрессовывали в цилиндр (2).

Для определения собственной упругости аппарата проводилась калибровка установки в положении “поршни друг на друге”. Зависимость смещения поршня от давления в этом положении снималась несколько раз для проверки воспроизводимости.

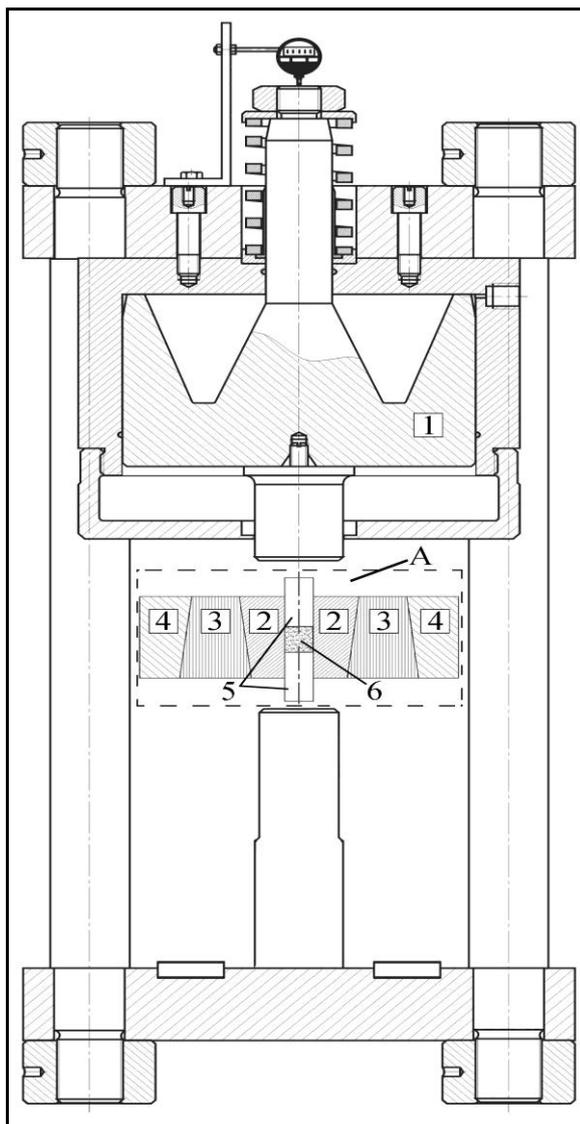


Рисунок 74. Пресс для создания высоких давлений: 1-цилиндр с маслом; 2 - цилиндр из карбида вольфрама ВК-6; 3; 4- поддерживающие кольца из высокопрочных, жаростойких сплавов ЭП-845 и ЭП-637; 5 - поршни из карбида вольфрама ВК-6-ОМ.

Для установления связи между давлением масла в цилиндре и давлением в ячейке проводили калибровку по трем реперным веществам: висмуту,

церию и фториду аммония (Рисунок 75). Давления фазовых переходов этих веществ и скачки объема известны с высокой точностью (Таблица 11).

Для каждой из пар поршень—цилиндр были сняты калибровочные кривые, отражающие зависимость смещения поршня от давления масла для каждого реперного вещества находящегося в стальных ампулах. Высоту таблетки реперного вещества выбирали близкой к высоте исследуемых образцов (~6,0 мм). Давление фазового перехода определяли по давлению начала скачка объема.

Таблица 11.

Фазовые переходы в реперных веществах.

Вещество	Переход	Давление перехода, ГПа	ΔV , %
NH ₄ F	I—II	0.364±0.002	-28.0
Ce	II—IV	0.670±0.015	-14.5
NH ₄ F	II—III	1.161±0.009	-10.67
Bi	I—II	2.550±0.006	-4.76
Bi	II—III	2.69	-3.4

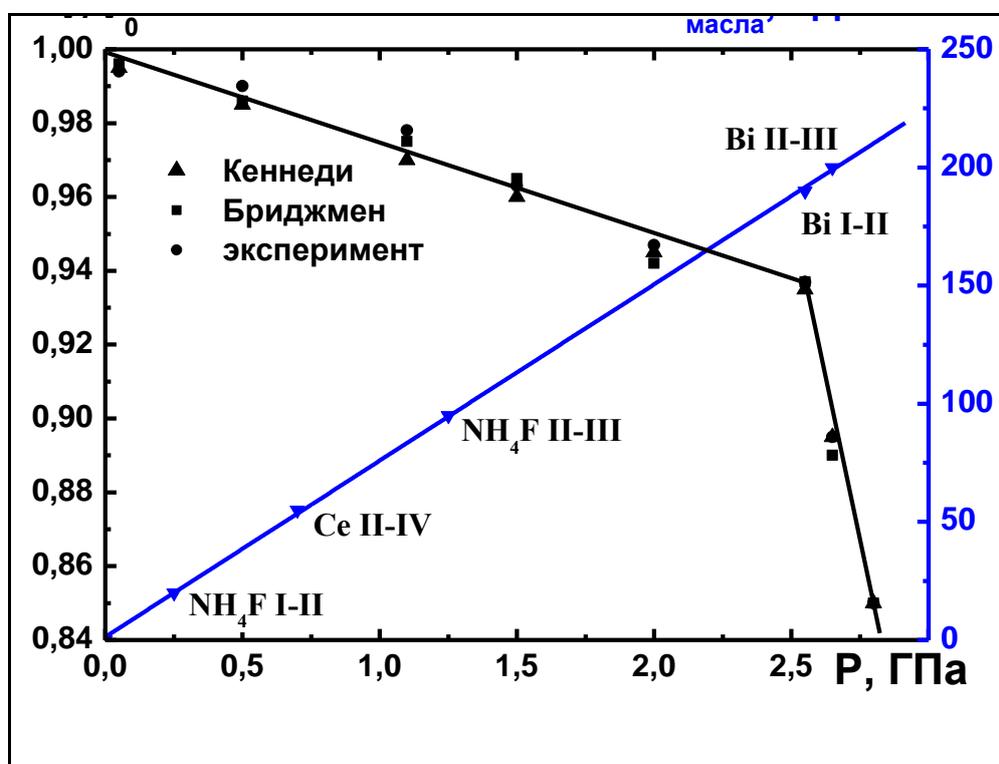


Рисунок 75. Калибровка установки для создания высоких давлений.

При определении объема системы следует учитывать, что диаметр ка-

нала цилиндра D не постоянен и увеличивается с давлением. Определение зависимости диаметра от давления было проведено следующим образом. Из зависимостей смещения поршня от давления для реперных веществ можно найти значение скачков смещения Δl при каждом реперном переходе. Изменение объема ΔV связано с Δl соотношением:

$$\Delta V = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot \Delta l \quad (74).$$

Отсюда, зная ΔV (скачки объема при переходах Таблица 11), можно найти диаметр ячейки. Характерная калибровочная зависимость диаметра ячейки от давления в ячейке приведена на Рисунок 76. Зависимость диаметра ячейки от давления в ячейке. Вышеперечисленные калибровки позволяют определять давление в ячейке и ее объем при любом давлении.

Объем системы при данном давлении P можно выразить следующим образом:

$$V(P)_{\text{сист}} = V(P)_{\text{обр}} + V(P)_{\text{амп}} + V(P)_{\text{кол}}. \quad (75)$$

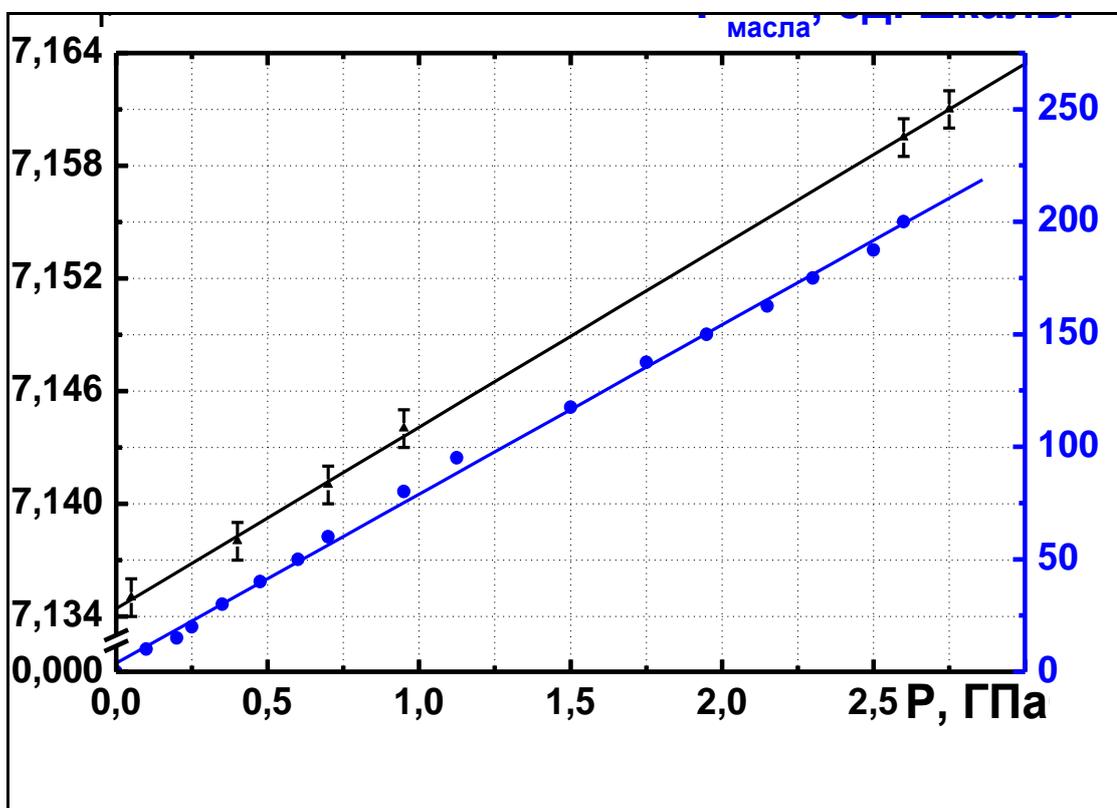


Рисунок 76. Зависимость диаметра ячейки от давления в ячейке.

$V(P)_{\text{сист}}$ определяется непосредственно по смещению поршня при каж-

дом давлением в каждой экспериментальной точке:

$$V(P)_{\text{сист}} = \frac{\pi \cdot D(P)^2}{4} \cdot (l_0(P) - l(P)) \quad (76),$$

где $D(P)$ – диаметр канала цилиндра при данном давлении; $l(P)$ – смещение поршня при данном давлении; начальное смещение $l_0(P)$ – отвечает свободной ячейке (положение “поршни друг на друге”). Объем образца ИСГ $V(P)_{\text{ИСГ}}$ вычисляется по формуле:

$$V(P)_{\text{ИСГ}} = \left(\frac{m_{\text{гр.}}}{\rho_{\text{гр.}}} \right) \cdot \left(\frac{I_c}{d_0} \right) \cdot (1 - K(P)) \quad (77),$$

где $m_{\text{гр.}}$ – исходная навеска графита; $\rho_{\text{гр.}}$ – плотность графита; d_0 – межплоскостное расстояние в графите, для исходного графита при атмосферном давлении эта величина составляет $3,356 \pm 0,001 \text{ \AA}$; I_c – период идентичности в полученном ИСГ при атмосферном давлении. $K(P)$ – сжимаемость ИСГ при данном давлении.

$V(P)_{\text{обр}}$ – объем образца при данном давлении P ; $V(P)_{\text{амп}}$, $V(P)_{\text{кол}}$ – объемы ампулы из нержавеющей стали и стальных уплотнительных колец при том же давлении.

Объемы стальных уплотнительных колец $V(P)_{\text{кол}}$ и самоуплотняющейся ампулы $V(P)_{\text{амп}}$ при любых давлениях определяются по формуле:

$$V(P) = (m/\rho) \cdot \Delta(V) \quad (78),$$

где m , — масса ампулы или колец ρ — плотность вещества ампулы или колец; $\Delta(V)$ — относительное сжатие (V/V_0) вещества ампулы или колец при данном давлении. Для стали были использованы данные по зависимости относительного сжатия от давления, приведенные в работе [200].

Для каждого образца были получены экспериментальные зависимости смещения поршня от давления масла в цилиндре. На основе вышеописанных калибровок с использованием формулы (73) вычисляли объем системы в каждой экспериментальной точке. Соответствующие объемы ИСГ, самоуплотняющейся ампулы и стальных уплотнительных колец определялись по формулам (74) и (75).

В настоящей работе сжимаемость графита, ИСГ, ГФ вычисляли путем дифференцирования функциональной зависимости относительного сжатия образца (V/V_0) от давления (P). Зависимости относительного сжатия твердых тел от давления (V/V_0) описывали уравнением Бриджмена:

$$V/V_0 = 1 - AP + BP^2 \quad (79),$$

где A и B — размерные коэффициенты. Зависимость сжимаемости вещества от давления определяли дифференцированием уравнений (76) во всем диапазоне исследуемых давлений.

2.5.3. Установка для создания высоких гидростатических давлений

Для исследования температурной зависимости сопротивления при высоких гидростатических давлениях (до 1,5 ГПа) в интервале температур $300 < T < 700\text{K}$ использовался двухпоршневой мультипликатор [201] Мультипликатор (Рисунок 77) состоит из двух блоков: блока высокого давления (А) и блока низкого давления (Б).

Блок высокого давления представляет собой систему «конус-поддержка», которая через крестовину (2) связана с камерой манганинового манометра (3) и бомбой для измерения (1). В цилиндрическом отверстии конуса (5) движется поршень. В качестве среды, передающей давление, используется силиконовое масло ПС-2. При перемещении поршня вверх давление в рабочем объеме конуса возрастает обратно пропорционально отношению квадратов радиусов поршней (принцип мультипликации) и вдавливают конус в поддержку (6), чем и обеспечивается автоматический натяг системы «конус-поддержка». Поршень высокого давления уплотняется сальниковым уплотнителем, состоящим из набора стальных и тефлоновых колец, расположенным в теле камеры высокого давления. Действие сальникового уплотнения, а также как и всех других уплотнений установки, основано на принципе «некомпенсированной площади».

Блок низкого давления представляет собой цилиндр, в котором движется поршень большого диаметра (Д). Движение поршня осуществляется с

помощью насоса НГР. Второй насос служит для создания предварительного давления в системе мультипликатор-бомба.

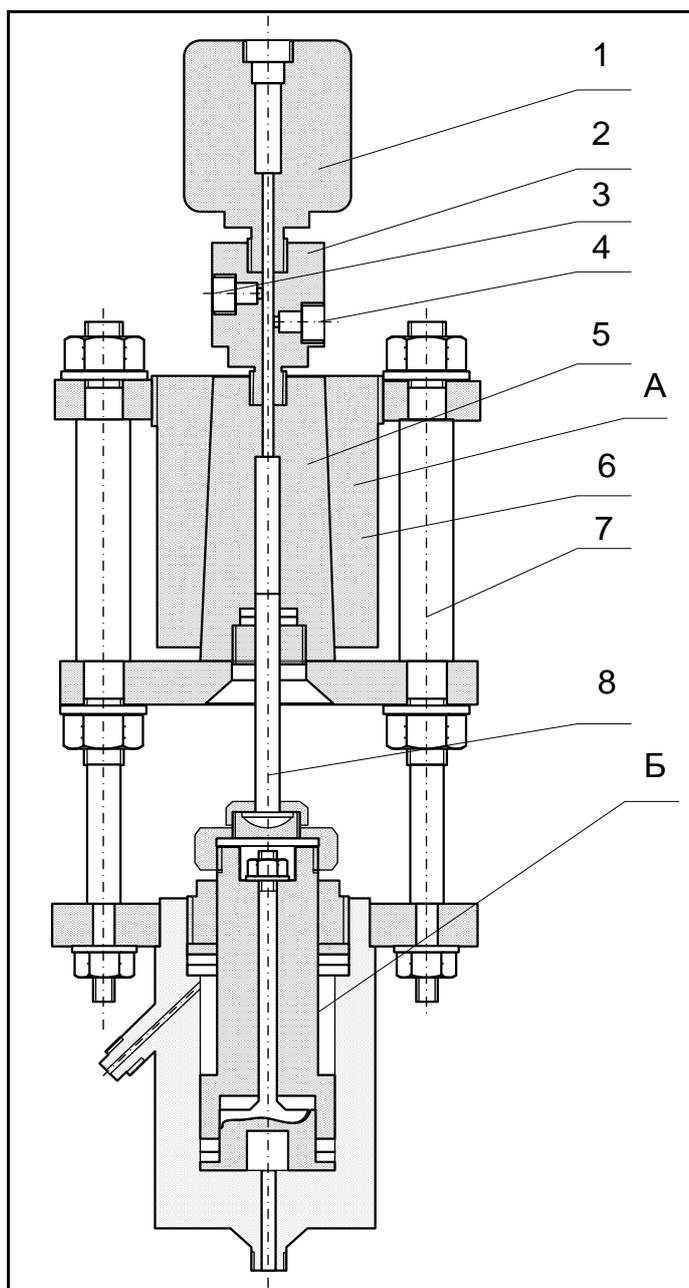


Рисунок 77. Гидравлический мультипликатор на давления до 1,5 ГПа. А и Б – блоки высокого и низкого давления соответственно: 1 – бомба для измерений; 2 – крестовина (тройник); 3 – гнездо бомбы манганинового манометра; 4 – гнездо запорного вентиля, отсекающего предварительное давление; 5 – конус камеры создания давления; 6 – коническая поддержка; 7 – колонна; 8 – поршень.

Создание предварительного давления (до 0,2 ГПа) позволяет значи-

тельно сократить ход поршня высокого давления, поскольку при увеличении давления сжимаемость веществ заметно уменьшается. Предварительное давление в системе измеряется стрелочным манометром 1 класса точности. Давление также измерялось при помощи манометра сопротивления на основе бифилярно намотанной манганиновой проволоки (сплав меди с 11% марганца и 2,5% никеля) с точностью ± 5 МПа.

Манганиновый манометр был изготовлен и откалиброван по абсолютному поршневому манометру во ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ).

Исследуемые образцы помещались в специальной измерительной ячейке (Рисунок 78б) внутрь бомбы с помощью obtюратора (Рисунок 78а). Температура измерялась хромель–алюмелевой термопарой с точностью ± 1 К.

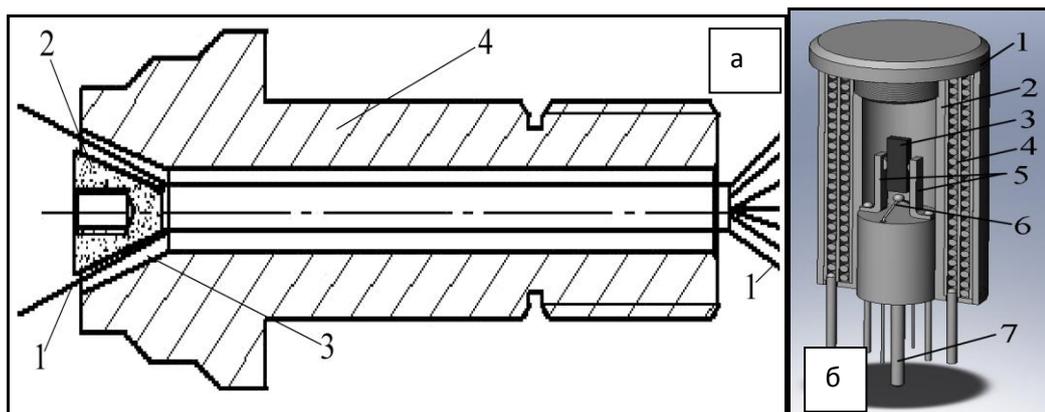


Рисунок 78. Obtюратор (а) и измерительная ячейка (б) для исследования сопротивления образцов при высоких давлениях. (а) – obtюратор: 1 – электроводы; 2 – стальной корпус; 3 – литографический камень; 4 – корпус obtюратора. (б) – измерительная ячейка: 1 – крышка из перовскита; 2 – корпус из латуни; 3 – образец; 4 – нагреватель; 5 – платиновые электродконтакты; 6 – термопара; 7 – крепёжный винт для фиксации измерительной ячейки.

ГЛАВА 3. Энергетический спектр и кинетические свойства носителей заряда у моноинтеркалированных и гетероинтеркалированных соединений графита акцепторного типа

3.1. Гальваномагнитные и осцилляционные эффекты у интеркалированных соединений графита акцепторного типа

Одним из самых интересных физических свойств синтетических металлов на основе интеркалированных соединений графита акцепторного типа является их высокая электропроводность (σ_a) при комнатной температуре, сравнимая с проводимостью нормальных металлов при тех же условиях.

Интенсивное исследование ИСГ разнообразными методами дает обширную информацию о строении и физических характеристиках этих материалов. Для исследования физических и физико-химических свойств ИСГ применяются самые разнообразные методы: РФА, электропроводности, ДТА, ДСК, ЯМР, ЯГР, ЭПР, ТЭДС и другие [16, 17, 95]. Для объяснения природы высокой электропроводности и других физических свойств ИСГ важное значение имеет получение информации об энергетическом спектре носителей заряда в этих соединениях. Не "обижая" другие многочисленные методы исследования зонной структуры твердых тел [202] все же отметим, что наиболее полные сведения о характере электронной структуры, особенностях топологии поверхности Ферми, эффективных массах и концентрации носителей заряда дает изучение квантовых осцилляционных эффектов в сильных магнитных полях при низких температурах. Для наблюдения квантовых осцилляционных эффектов, в частности эффекта ШдГ и ДГВА, которые наиболее часто используются для исследования энергетического спектра твердых тел, необходимо выполнение следующих условий [203]:

$$\varepsilon_F \gg k_B T \quad (80)$$

$$\hbar\omega_c > k_B T \quad (81)$$

$$\omega_c \tau > 1 \quad (82)$$

$$\varepsilon_F > \hbar\omega_c \quad (83)$$

где $\omega_c = |e\hbar\vec{B}|/m^*$ - циклотронная частота, $|\vec{B}|$ - величина индукции магнитного поля, m^* - эффективная масса носителей заряда.

Условие (80) означает, что электронная система должна быть вырождена, согласно условию (81), тепловое размытие уровня Ферми должно быть меньше, чем расстояние между уровнями Ландау, условие (82) требует, чтобы расстояние между уровнями Ландау было больше уширения каждого уровня за счет нетеплового размытия, т.е. определяет степень совершенства образца $\Delta\varepsilon \sim \hbar/\tau$ (τ - время релаксации носителей заряда). Последнее условие (83) означает, что существует магнитное поле $B^{укп} \approx \varepsilon_F m^* / (e\hbar)$, выше которого осцилляция исчезает. Поле $B^{укп}$ определяет границу ультраквантового предела магнитных полей. При этом поле последний уровень Ландау пересекает ε_F .

Таким образом, для экспериментального наблюдения квантовых осцилляционных эффектов необходимы низкие температуры, сильные магнитные поля и совершенные монокристаллы.

Если получение достаточно сильных стационарных магнитных полей (порядка нескольких Тесла) и низких температур (порядка единиц Кельвина) в настоящее время не представляет сложной технической проблемы, то получение совершенных монокристаллов ИСГ является сложной технологической задачей. Это связано с тем, что при внедрении молекул интеркалята в графит возникают новые дефекты, нарушающие периодическую структуру кристалла. Поэтому очень важно правильно выбрать метод синтеза, использовать в качестве прекурсора высокорентрированный пиролитический графит или монокристаллы природного графита, подобрать наиболее «мягкие» условия проведения реакции интеркалирования, а учитывая, что многие ИСГ обладают высокой химической активностью все манипуляции с ИСГ осуществлять в сухой инертной атмосфере, грамотно провести монтаж образца для гальваномагнитных и осцилляционных измерений. По этим причинам число работ,

в которых на ИСГ акцепторного типа наблюдались осцилляции ШДГ, невелико.

Впервые о наблюдении квантовых осцилляций Шубникова - де Гааза у интеркалированных соединений в графит (ИСГ брома) сообщили в 1971 году Бендер и Янг [204]. В этой работе была показана принципиальная возможность синтеза совершенных кристаллов ИСГ, для которых в реально достигаемых магнитных полях при низких температурах выполняются условия (80) и (81). Наблюдаемые частоты квантовых осцилляций более чем на порядок превышали частоты ШДГ монокристаллического графита. Однако исследованные соединения нельзя было охарактеризовать определенной ступенью и, по всей видимости, они относились к типу сильно разбавленных [204].

ИСГ одной и той же ступени могут быть получены при некоторых вариациях условий синтеза (Рисунок 47). Рентгенофазовый анализ не всегда позволяет судить о степени совершенства получаемых ИСГ, в то время как минимальное значение магнитного поля, выше которого начинаются осцилляции, зависит от величины времени релаксации свободных носителей заряда τ , которое определяется совершенством исследуемого образца (так как для наблюдения эШДГ необходимо выполнения условия (82)). Выбор оптимальных условий синтеза квазимонокристаллов ИСГ с наиболее совершенной кристаллической структурой в настоящей работе был сделан на основе исследования осцилляций ШДГ у полученных образцов, что стало возможным после модернизации установок для синтеза ИСГ позволивших проводить синтез в контролируемых условиях (См. глава 2). Так, например, соединения второй ступени с монохлоридом йода синтезировались нами газофазным методом при постоянной температуре монохлорида йода $t_{\text{ICl}}=20^{\circ}\text{C}$ и при этом температура секции, где находился квазимонокристалл графита изменялась с шагом $1-2^{\circ}\text{C}$ в интервале температур $20 < t_{\text{граф}} < 45^{\circ}\text{C}$. Так, например, при температуре графита $t_{\text{граф}} < 34^{\circ}\text{C}$ осцилляции ШДГ не наблюдалось даже в магнитных полях 6,5 Тл при температурах ~ 2 К. При изменении условий реакции ($t_{\text{граф}}=39,5^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ICl}}=20^{\circ}\text{C}$) были получены ИСГ монохлорида йода второй

ступени, на которых отчетливые осцилляции поперечного магнетосопротивления наблюдались, начиная с магнитных полей ~ 3 Тл при гелиевых температурах. Таким образом, были выбраны оптимальные условия синтеза, позволившие получить совершенные квазиоднокристаллы ИСГ акцепторного типа низких ступеней, включая первую, у которых осцилляционные эффекты ранее не наблюдались и сведения о топологии поверхности Ферми и параметрах энергетического спектра носителей заряда отсутствовали.

3.1.1. Осцилляции Шубникова-де Гааза у интеркалированных соединений графита первой ступени.

Нами были получены совершенные квазиоднокристаллы первых ступеней $C_8H_2SO_4$, $C_{9,3}AlCl_{3,4-\delta}$, $C_{5,5}HNO_3$ и $C_{9,5}AlCl_3Br_{0,6}$, у которых впервые наблюдались квантовые осцилляции Шубникова-де Гааза (Рисунок 79).

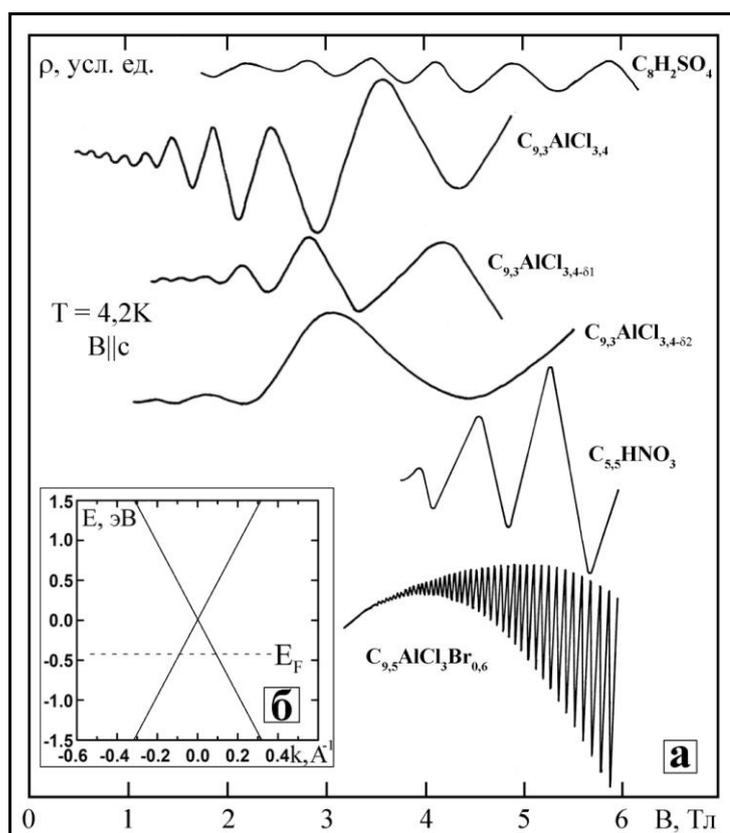


Рисунок 79. Зависимость осциллирующей части магнетосопротивления от индукции магнитного поля для образцов интеркалированных соединений графита первой ступени (а): $C_8H_2SO_4$, $C_{9,3}AlCl_{3,4-\delta}$, $C_{5,5}HNO_3$ и $C_{9,5}AlCl_3Br_{0,6}$. (б): Закон дисперсии дырок для ИСГ акцепторного типа первой ступени.

Для определения топологических особенностей поверхности Ферми (ПФ) у интеркалированных соединений графита первой ступени исследовались угловые зависимости частот ШдГ (Рисунок 80).

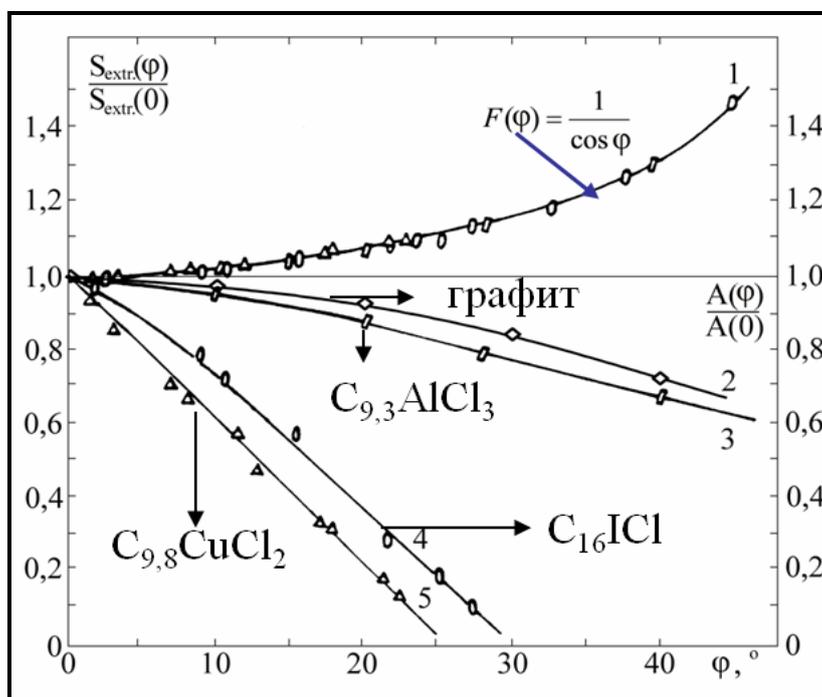


Рисунок 80. Зависимость относительного изменения экстремальных сечений поверхности Ферми от угла (φ) между вектором магнитной индукции и тригональной осью "с" (1); сплошная линия график $F(\varphi) = \cos^{-1} \varphi$; зависимость относительного изменения амплитуды осцилляций ШдГ от угла " φ " для графита (2) и различных интеркалированных соединений графита.

Частоты осцилляций и соответствующие площади экстремальных сечений ПФ у всех соединений при увеличении угла φ между направлениями магнитного поля и осью «с» образца возрастают по закону $S(\varphi) = S(0) \cos^{-1} \varphi$ (Рисунок 80), что свидетельствует о цилиндрической или достаточно близкой к ней по форме поверхности Ферми.

Особенностью осцилляций ШдГ у ИСГ хлорида алюминия является изменение их частоты для образцов первой ступени при нахождении одного и того же образца в атмосфере гелия (или азота) в течение времени $\tau \sim 14 - 40$ часов (Рисунок 81, Таблица 12).

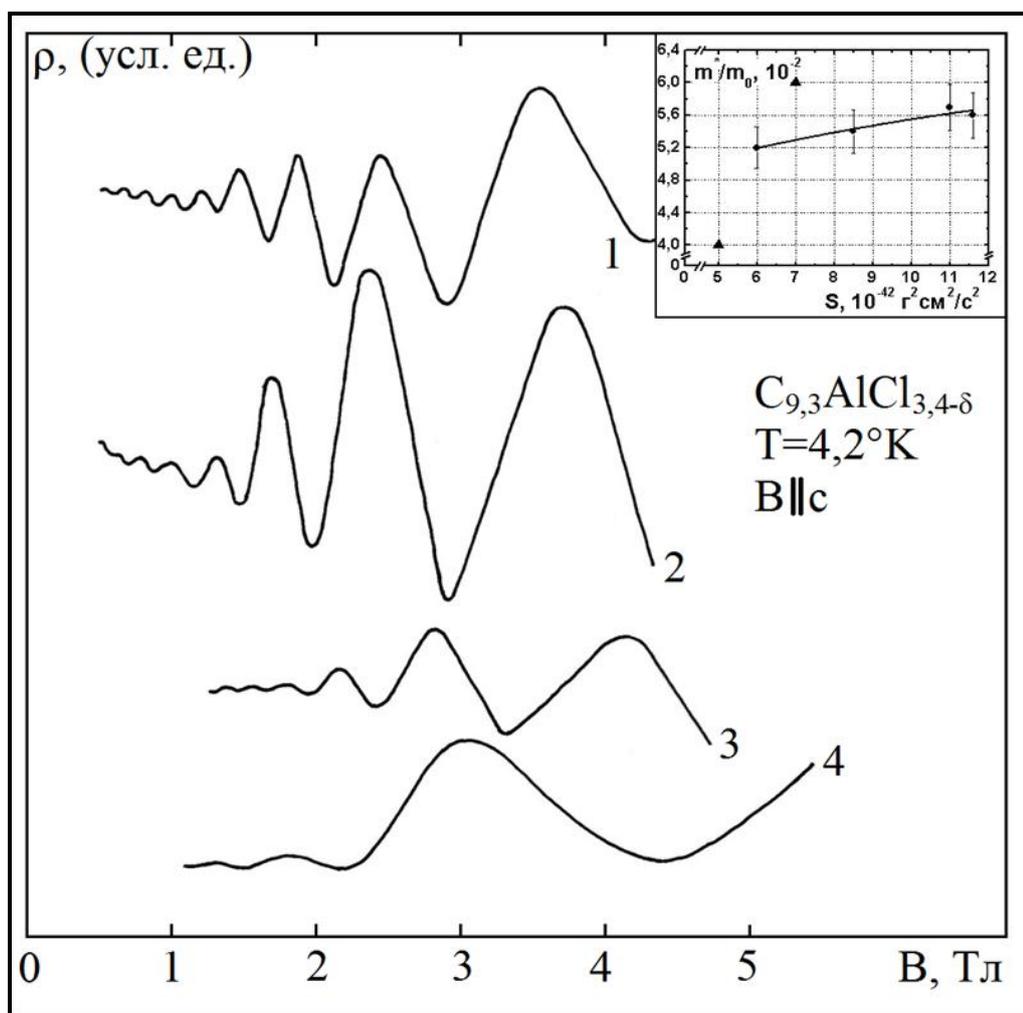


Рисунок 81. Зависимость осциллирующей части магнетосопротивления от индукции магнитного поля для образцов интеркалированных соединений графита: $C_{9,3}AlCl_{3,4-\delta}$ с различным содержанием избыточного хлора. Вставка-изменение эффективных масс дырок от сечения поверхности Ферми.

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 $C_{9,3}AlCl_{3,4}$, 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 поверхности Ферми практически равно S_{exit} для дырочной ПФ графита. Это позволяет предположить, что на основе ИСГ хлорида алюминия первой ступени можно реализовать трехмерную гетероструктуру типа сэндвич: проводник (графен)

– диэлектрик (AlCl₃) – проводник (графен). Для этого необходимо удалить избыточный хлор из слоевого пакета ИСГ, например медленным нагревом образца в вакууме или атмосфере инертного газа.

Таблица 12

Значение экстремальных сечений поверхности Ферми у интеркалированных соединений графита хлорида алюминия первой ступени.

Формула ИСГ	$S_{\text{экстр.}}$, $10^{-52} \text{кг}^2 \text{м}^2 \text{с}^{-2}$	Период идентичности $I_c, \text{Å}$
$C_{9,3 \pm 0,1} AlCl_{3,4 \pm x}$	13,35±0,21	9,54±0,01
	12,22±0,12	9,54±0,01
	11,98±0,08	9,54±0,01
	11,67±0,20	9,54±0,01
	11,30±0,11	9,54±0,01
	11,10±0,12	9,54±0,01
	11,0±0,1	9,54±0,01
	10,92±0,11	9,54±0,01
	8,35±0,08	9,54±0,01
	5,41±0,10	9,54±0,01

Экстремальные сечения поверхности Ферми интеркалированных соединений графита определялись по формуле Лифшица-Онзагера:

$$S_{\text{extr}} = 2 \cdot \pi \cdot |e| \cdot \hbar / \left(\Delta \left(\frac{1}{B} \right) \right), \quad S_{\text{extr}} = 2 \cdot \pi \cdot |e| \cdot \hbar \cdot F(B) \quad (84),$$

где $\Delta \left(\frac{1}{B} \right) = \frac{1}{B_{n+1}} - \frac{1}{B_n}$ - период осцилляций в обратном поле, F- их частота.

Значение концентрации носителей заряда по данным холловских измерений, определялось по формуле:

$$p_H = \frac{1}{|e| R_H} \quad (85),$$

где e-заряд электрона, R_H - константа Холла.



Рисунок 82. Гипотетическая возможность получения трехмерной гетеро-структуры графен - диэлектрик - графен - диэлектрик - графен.

Увеличение межслоевого расстояния и образование модулированной электронной структуры в направлении оси “с” у ИСГ первой ступени позволяет рассматривать эти соединения как совокупность невзаимодействующих между собой эквивалентных графитовых слоев. Для идеального графитового слоя закон дисперсии, без учета спинорбитального взаимодействия, записывается в виде:

$$\varepsilon_{c,v} = \pm \frac{3}{2} \gamma_0 b_0 k \quad (86),$$

где γ_0 - резонансный интеграл перекрытия волновых функций ближайших атомов углерода в базисной плоскости, $b_0 = 1,42 \text{ \AA}$ - расстояния между этими атомами, k - волновой вектор. У ИСГ акцепторного типа носителями заряда являются дырки, принадлежащие валентной зоне. Поверхность Ферми представляет собой цилиндры, ориентированные вдоль оси “с” и расположенные в углах гексагональной зоны Бриллюэна. В рамках этой модели кон-

центрация дырок определяется следующей формулой:

$$P_{осц} = \frac{4S_{1экстр}}{(2\pi\hbar)^2 I_c} \quad (87),$$

где $S_{1экстр}$ - экспериментально определенное значение площади экстремального сечения поверхности Ферми; I_c - период идентичности кристаллической структуры в направлении оси "с" (для ИСГ первой ступени I_c совпадает с толщиной заполненного интеркалятом слоя d_i - Таблица 13).

Таблица 13.

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

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

Концентрация носителей заряда $p_{осц.}$, рассчитанная из осцилляционных данных (87), хорошо совпадает с p_n , оцененной по формуле (85)-(Таблица 14)

Эффективные массы дырок m^* , определялись по температурной зависимости амплитуд квантовых осцилляций ШдГ:

$$m^* = \frac{|e|\hbar B_n}{4\pi^2 kT_1} \text{Arch} \left[\frac{A(T_1, B_n)}{A(2T_1, B_n)} \right] \quad (88),$$

где $A(T_1, B_n)$ - амплитуда осцилляций в магнитном поле B_n , соответствующем выходу уровня Ландау с квантовым номером n ; $T_1=2,1$ К. Для повышения точности величину эффективной массы вычисляли при различных B_n , а затем усредняли полученные значения. Независимость температуры Дингла от температуры измерения для исследуемых образцов делает правомерным такой способ нахождения m^* .

Определенные таким образом экспериментальные значения $m^*_{\text{эксп.}}$ для соединения $C_{9,3}AlCl_{3,3}$ существенно (\sim в 2 раза) превосходят теоретические оценки $m^*_{\text{расч.}}$ по модели Блиновского, выполненные при разумных значениях параметра γ_0 (2,4- 3,2 эВ):

$$m^*_{\text{расч.}} = \frac{1}{2\pi} \frac{S_{1\text{эксп.}}}{d\varepsilon} = \frac{2\hbar}{3b_0\gamma_0} \cdot \left(\frac{S_{1\text{эксп.}}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (89).$$

Такое различие $m^*_{\text{эксп.}}$ и $m^*_{\text{расч.}}$ может быть связано с искажением линейного закона дисперсии у ИСГ ($N=1$) вблизи конической точки (Рисунок 79б).

Согласно общей теории квантовых осцилляционных эффектов И.М. Лифшица и А.М. Косевича, отношение амплитуд осцилляций $A(B,T)$ при двух последовательных значениях магнитных полей равно:

$$\frac{A(T, B_n)}{A(T, B_{n+1})} = \left(\frac{B_{n+1}}{B_n} \right)^{1/2} \cdot \frac{\text{sh} \left(\frac{2\pi^2 m^* kT}{|e|\hbar B_{n+1}} \right)}{\text{sh} \left(\frac{2\pi^2 m^* kT}{|e|\hbar B_n} \right)} \exp \left[\frac{2\pi^2 m^* k T_D}{|e|\hbar} \cdot \left(\frac{1}{B_{n+1}} - \frac{1}{B_n} \right) \right] \quad (90).$$

Температура Дингла находилась логарифмированием выражения (90).

Значения энергии Ферми для ИСГ первой ступени определялись по модели Блиновского (86) с использованием экспериментально определенных значений сечений поверхности Ферми.

$$\varepsilon_F = -\frac{3}{2} \frac{\gamma_0 b}{\hbar} \sqrt{\frac{S_{\text{эксп.}}}{\pi}} \quad (91).$$

Параметры энергетического спектра носителей заряда исследованных ИСГ первой ступени при $T=4,2\text{K}$ представлены в Таблица 14.

Таблица 14

Параметры энергетического спектра носителей заряда ИСГ акцепторного типа первых и вторых ступени при $T=4,2\text{K}$.

Соединение	$R_H, 10^{-6}$ $\text{M}^3/\text{Kл}$	F, Тл	$S_{\text{экстр}}, 10^{-52}$ $\text{кг}^2\text{M}^2\text{c}^{-2}$	$\rho_H, 10^{26}$ M^{-3}	$\rho_{\text{шдг}},$ 10^{26}M^{-3}	m^*/m_0	$\gamma_0,$ эВ	$E_F,$ эВ
$\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3,4}$	0,5	12,6	13,3	0,13	0,13	0,06	3,2	-0,13
$\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3+\delta 2}$	0,52	10,9	11,6	0,12	0,11	0,056	3,2	-0,12
$\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3+\delta 3}$	0,69	7,9	8,4	0,09	0,08	0,055	3,2	-0,105
$\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3+\delta 4}$	0,1	5,1	5,4	0,06	0,05	0,051	3,2	-0,085
$\text{C}_{9,5}\text{AlCl}_3\text{Br}_{0,6}$	0,017	342	363	3,6	3,4	—	3,2	-0,69
$\text{C}_8\text{H}_2\text{SO}_4$	0,27	20	21	0,23	0,23	0,070	3,2	-0,14
$\text{C}_{5,5}\text{HNO}_3$	0,6	31	33	1	0,4	—	3,2	-0,21
$\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_{2,05}$	0,047	169,8	180	1,3	1,3	0,091	2,7	-0,25
$\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$	0,024	284,9	302	2,6	2,5	0,130	2,5	-0,34
$\text{C}_{12}\text{FeCl}_3$	0,025	317,9	337	2,5	2,4	0,145	2,7	-0,35
$\text{C}_{18,6}\text{AlCl}_{3,4}$	0,023	408,5 342	433 363	2,7	2,8	0,150	2,5	-0,43
$\text{C}_{27,5}\text{ICl}_3$	0,022	301	319	2,8	2,9	0,148	2,4	-0,34
$\text{C}_{16}\text{ICl}_{0,8}$	0,016	435 76	461 80	3,9	3,9	0,187	2,5	-0,47
$\text{C}_{11,1}\text{HNO}_3$	0,050	358 15	379 16	1,3	1,6	—	3,2	-0,42

У всех исследованных нами ИСГ первой ступени концентрации дырок, рассчитанные из данных эффектов Холла и Шубникова-де Газа, в пределах ошибки измерений хорошо совпадают (Таблица 14). Это свидетельствует о

высоком качестве полученных образцов, правильности определения топологии ПФ и структурных параметров интеркалированных соединений графита, корректности проведенных гальваномагнитных измерений. Проведенные нами исследование позволило впервые установить важность не только использования свободного галогена для синтеза ИСГ акцепторного типа, но и то, что его количество в слоевом пакете определяет концентрацию дырок.

3.1.2. Осцилляции Шубникова-де Гааза у интеркалированных соединений графита вторых ступеней

У интеркалированных соединений графита второй ступени ($N=2$): $C_{16,5}ICl_{1,1}$, $C_{9,8}CuCl_2$, $C_{27,5}ICl_3$, $C_{12}FeCl_3$. осцилляции ШдГ являются монохроматическими (Рисунок 83).

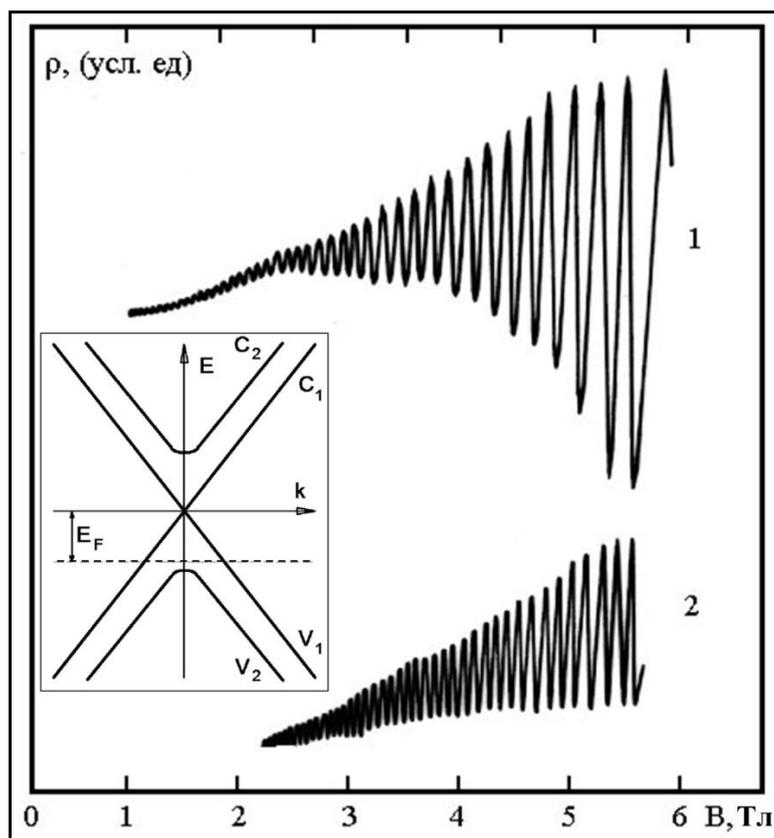


Рисунок 83. Осцилляции ШдГ ИСГ второй ступени (1) - $C_{16,5}JCl_{1,1}$ и (2) - $C_{12}FeCl_3$. Вставка закон дисперсии дырок для ИСГ ($N=2$).

Холловское напряжение положительно и линейно возрастает с увеличением магнитного поля, т.е. коэффициент Холла постоянен (Рисунок 84).

Эти два экспериментальных факта свидетельствуют о наличии только одной группы носителей заряда у этих ИСГ второй ступени.

Для определения топологических особенностей ПФ у интеркалированных соединений графита вторых ступеней, так же как и у ИСГ первых ступеней исследовались угловые зависимости частот ШдГ (Рисунок 83).

Частоты осцилляций и соответствующие площади экстремальных сечений ПФ у всех соединений второй ступени при увеличении угла φ между направлениями магнитного поля и осью «с» образца возрастают по закону $S(\varphi) = S(0)\cos^{-1} \varphi$ (Рисунок 80), что свидетельствует о цилиндрической или достаточно близкой к ней по форме поверхности Ферми. Зависимость относительного изменения экстремальных сечений поверхности Ферми от угла (φ) между вектором магнитной индукции и тригональной осью "с" и зависимость относительного изменения амплитуды осцилляций ШдГ от угла " φ " для различных интеркалированных соединений графита акцепторного типа вторых ступеней представлены на Рисунок 80.

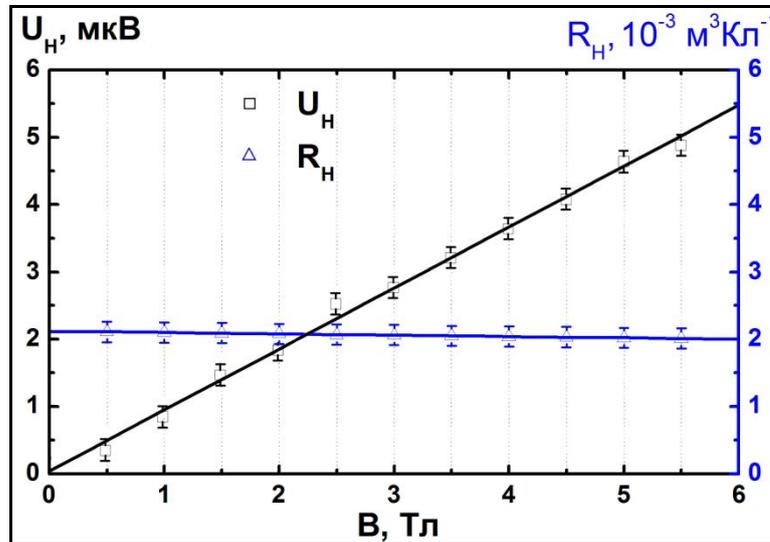


Рисунок 84. Зависимость холловского напряжения (U_H) и коэффициента Холла (R_H) от магнитного поля при температуре 4,2К для образца $C_{16,5}JCl_{1,1}$.

Характерной особенностью осцилляций ШдГ у исследованных ИСГ является резкое уменьшение амплитуд осцилляций- $A(T,B)$ с ростом угла φ (Рисунок 80, Рисунок 85). По этой причине угловые зависимости экстремальных сечений ПФ удалось исследовать только в интервале углов

± 30 градусов. Эта особенность наблюдалась и в других экспериментальных работах в которых исследовались квантовые осцилляции ШдГ или ДГВА. В связи с этим, с формальной точки зрения, сделать вывод об открытости ПФ ИСГ акцепторного типа в направлении тригональной оси нельзя: как видно из рис. 86 и рис.87 различить сильно вытянутый эллипсоид вращения от цилиндра при отношении $a/b > 10$ в пределах ошибки измерений невозможно. Это позволяет в некоторых работах использовать "трехмерные" модели энергетического спектра носителей заряда у ИСГ акцепторного типа.

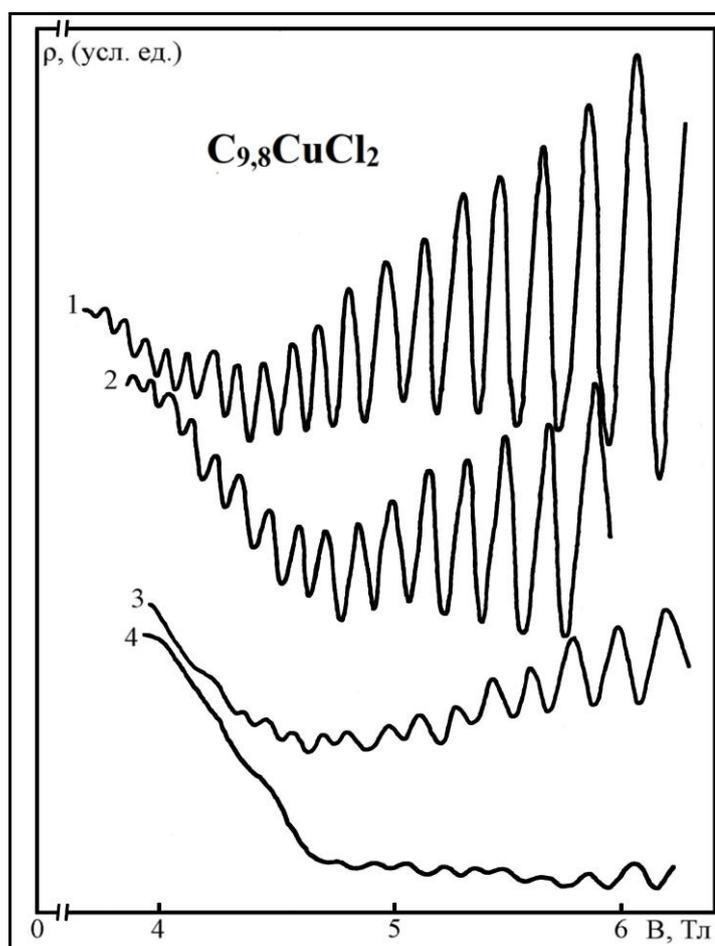


Рисунок 85. Зависимость осцилляций Шубникова- Де Гааза от угла (ϕ) между вектором магнитной индукции и осью «с» 1- 0° ; 2- 10° ; 3- 15° ; 4- 22° .

С нашей точки зрения такая сильная зависимость амплитуд осцилляций поперечного магнетосопротивления связана с несколькими причинами:

1) большие значения температур Дингла у исследованных интеркалированных соединений графита второй ступени ($T_D \sim 12\text{K}-18\text{K}$);

2) зависимостью эффективных масс дырок от угла $m^* = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} = \frac{m_{\varepsilon\phi}^*}{\cos \phi}$;

3) зависимостью температуры Дингла у ИСГ от угла ϕ (Рисунок 88).
Зависимость температуры Дингла от угла ϕ наблюдалась и у графита и связывалась авторами [205] с незначительной турбостратность его структуры;

4) ростом экстремальных сечений поверхности Ферми (Рисунок 80), а следовательно, увеличением длины траектории движения дырок (L), которую легко посчитать используя формулу Рамаджана для периметра эллипса:

$$L = \pi[3(a+b) - \sqrt{(3a+b)(a+3b)}] \quad (92),$$

легко получить зависимость отношения периметра L от угла ϕ

$$\frac{L(\phi)}{L(0)} = \frac{1}{2} \left[3 \left(1 + \frac{1}{\cos \phi} \right) - \sqrt{\left(3 + \frac{1}{\cos \phi} \right) \left(1 + \frac{3}{\cos \phi} \right)} \right] \quad (93).$$

Ясно, что уменьшение $\cos \phi$ приводит росту $L(\phi)$, т.е. увеличивает вероятность рассеяния носителей заряда и приводит к нарушению условий квантования (82)°.

Используя упрощенное выражение для для амплитуды осцилляций ШДГ из формулы (90) и проведя преобразование гиперболического синуса с учетом малости $\exp\left(-\frac{2\pi^2 kT}{\hbar\omega}\right) \sim$ в условиях нашего эксперимента получаем:

$$A(T, B) \sim \text{const}(B)^{-\frac{1}{2}} \cdot T \frac{\exp\left(-\frac{2\pi^2 kT_D}{\hbar\omega}\right)}{\text{sh}\left(\frac{2\pi^2 kT}{\hbar\omega}\right)} \sim \text{const}(B)^{-\frac{1}{2}} \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{2\pi^2 k(T+T_D)}{\hbar\omega}\right) \quad (94),$$

а с учетом зависимости температуры Дингла от угла между вектором магнитной индукции и тригональной осью "с" () окончательно имеем:

$$A(T, B, \phi) \sim \text{const}(B)^{-\frac{1}{2}} \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{2\pi^2 k(T+T_D + \Delta T)m^*}{\hbar |e| B \cos \phi}\right) \quad (95).$$

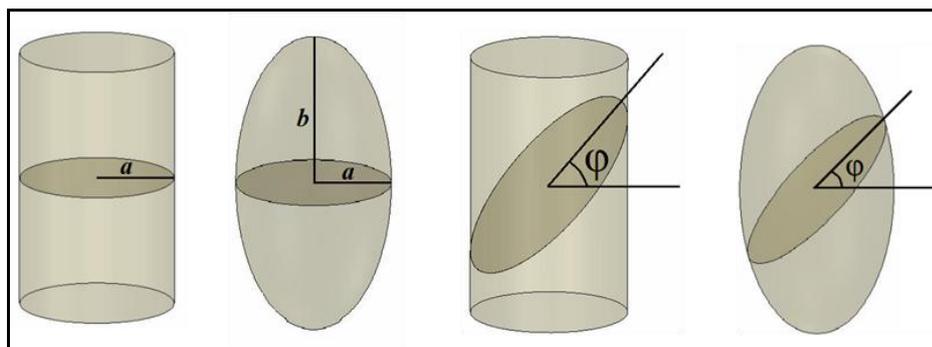


Рисунок 86. Схематические изображения цилиндра и эллипсоида вращения и их экстремальных сечений при определенном угле φ .

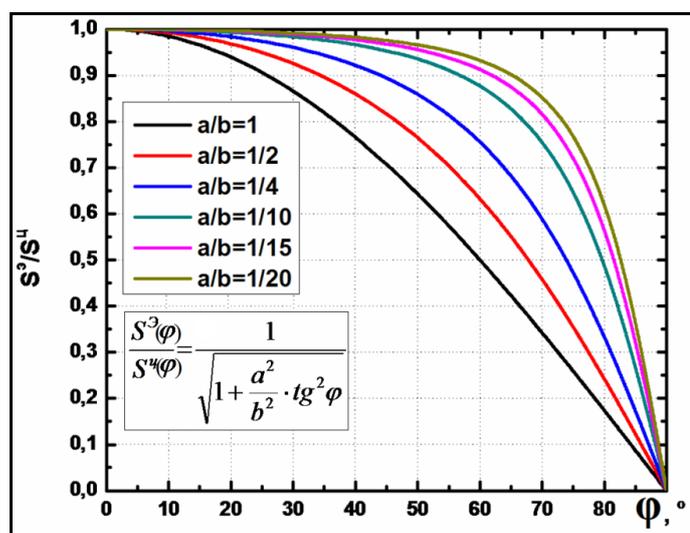


Рисунок 87. Зависимость отношения экстремальных сечений эллипсоида вращения и цилиндра от угла.

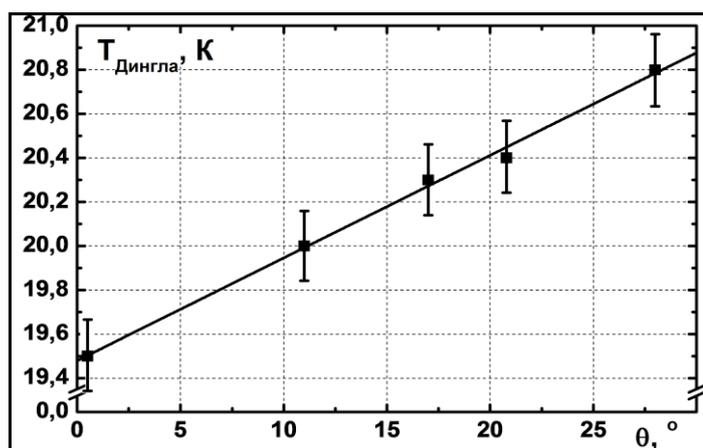


Рисунок 88. Зависимость температуры Дингла от угла между вектором магнитной индукции и тригональной осью "с" для интеркалированного соединения графита с хлоридом меди второй ступени $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$.

Используя формулу (95) можно вполне разумно объяснить существен-

но более слабую зависимость от угла амплитуды осцилляций ШдГ (Рисунок 80) у соединения первой ступени с хлоридом алюминия $C_{9,3}AlCl_{3,4}$: 1) температура Дингла $\sim 6K$ более чем в два раза ниже, чем у ИСГ вторых ступеней; 2) эффективная масса дырок 1,5-2 раза меньше чем у ИСГ вторых ступеней; 3) ΔT не удалось измерить, но и у ИСГ второй ступени оно возрастает с углом φ не существенно (Рисунок 88); 4) экстремальное сечение ПФ при $\varphi=0$ в 15-20 раз меньше чем у ИСГ вторых ступеней (Таблица 14).

Следует отметить, что в работе [206] с использованием модели Слончевского-Вейса-Мак-Клюра (см. главу 1) получено аналитическое уравнение описывающее поведение амплитуды ШдГ от угла θ для ИСГ ($N=2$):

$$\rho_{\perp}^{amn} = \frac{2k_B T \tau (\varepsilon_F - \gamma_1)^2}{d_c e^2 n^2 \eta \hbar^4} \left(\frac{2\pi \cos \theta}{\gamma_1 |\varepsilon_F|} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e\hbar H}{c} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\alpha(T + T_D)}{\cos \theta} \right) \quad (96),$$

$$\text{где} \quad \alpha = \frac{2\pi^2 c k_B |\varepsilon_F - \gamma_1|}{e\hbar H \eta^2}; \quad \eta = \frac{\sqrt{3}}{2\hbar} \gamma_0 \alpha.$$

С нашей точки зрения применять модель СВМК для трехмерного графита к ИСГ акцепторного типа второй ступени не совсем корректно. Так как общепринятый закон дисперсии носителей заряда для ИСГ акцепторного типа второй ступени в модели Блиновского-Ригго записывается в виде:

$$\varepsilon_{V_{1,2}} = -\frac{1}{2} \left\{ \pm \gamma_1 + \left(\gamma_1^2 + 9b_0^2 \gamma_0^2 k^2 \right)^{1/2} \right\} \quad (97),$$

где индекс «V» относится к валентным зонам, γ_1 – энергия взаимодействия атомов углерода, принадлежащих соседним слоям. Положение уровня Ферми у интеркалированных соединений графита определяется степенью перераспределения электронной плотности между молекулами внедренного вещества и атомами углерода. У интеркалированных соединений графита второй ступени в зависимости от химической природы интеркалянта может быть как одна группа носителей заряда ($C_{9,8}CuCl_2$, $C_{16}ICl$, $C_{12}FeCl_3$, $C_{27}ICl_3$), в этом случае уровень Ферми не достигает потолка второй валентной зоны $E_F < \gamma_1 = 377 \text{ мэВ}$ (Рис. 83), так и две $E_F > \gamma_1 = 377 \text{ мэВ}$ ($C_{11,1}HNO_3$, $C_{16}ICl_{0,8}$ Рис.89). В

первом случае ПФ состоит из одного цилиндра, а во втором из двух соосных цилиндров, ориентированных вдоль тригональной оси.

Фурье анализ осцилляций ШдГ ИСГ второй ступени $C_{18,6}AlCl_{3,4}$ показывает наличие двух близких частот (338 Тл и 408 Тл) с различными амплитудами. (Рисунок 92). 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 «графитоподобных» 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 интеркалированных соединений графита второй ступени.

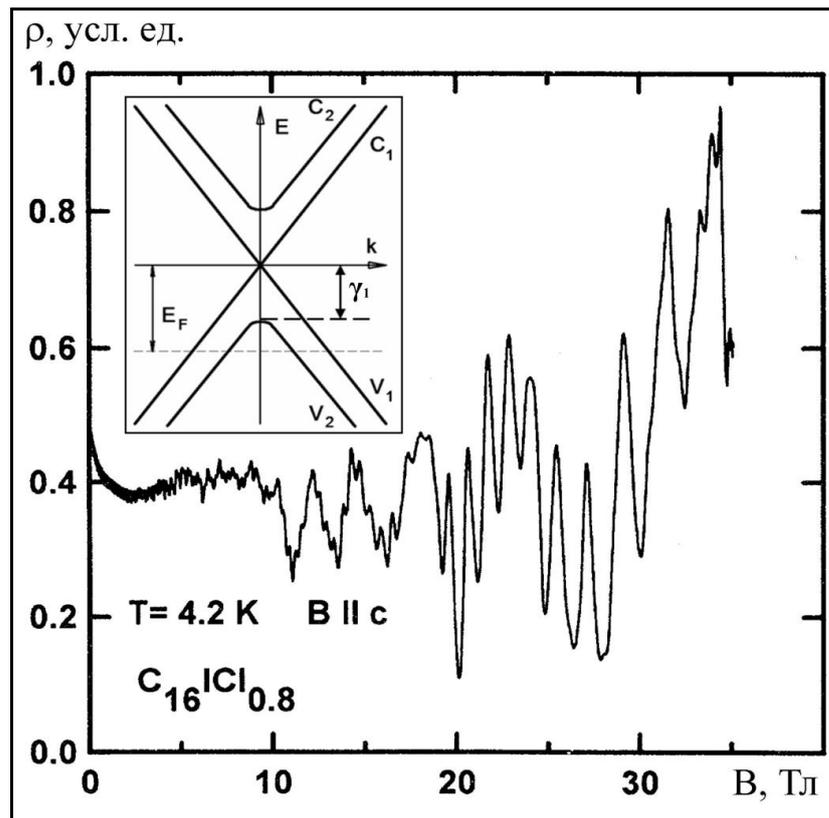


Рисунок 89. Зависимость осциллирующей части поперечного магнетосопротивления от индукции магнитного поля при температуре 4,2К для образца интеркалированного соединения графита второй ступени $C_{16}I_{0,8}$. Вставка закон дисперсии дырок для ИСГ ($N=2$) акцепторного типа.

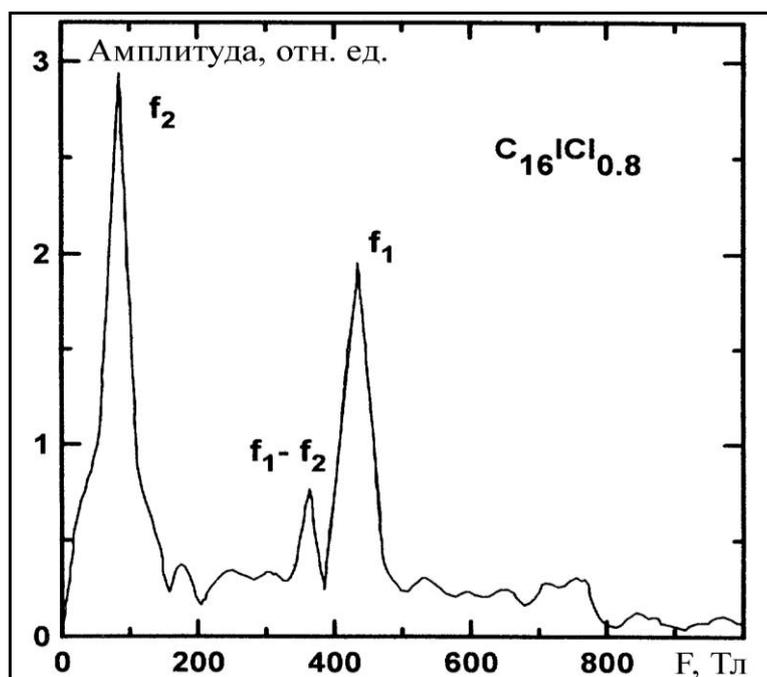


Рисунок 90. Фурье спектр осцилляций Шубникова де Гааза интеркалированного соединения графита второй ступени $C_{16}I_{0.8}$.

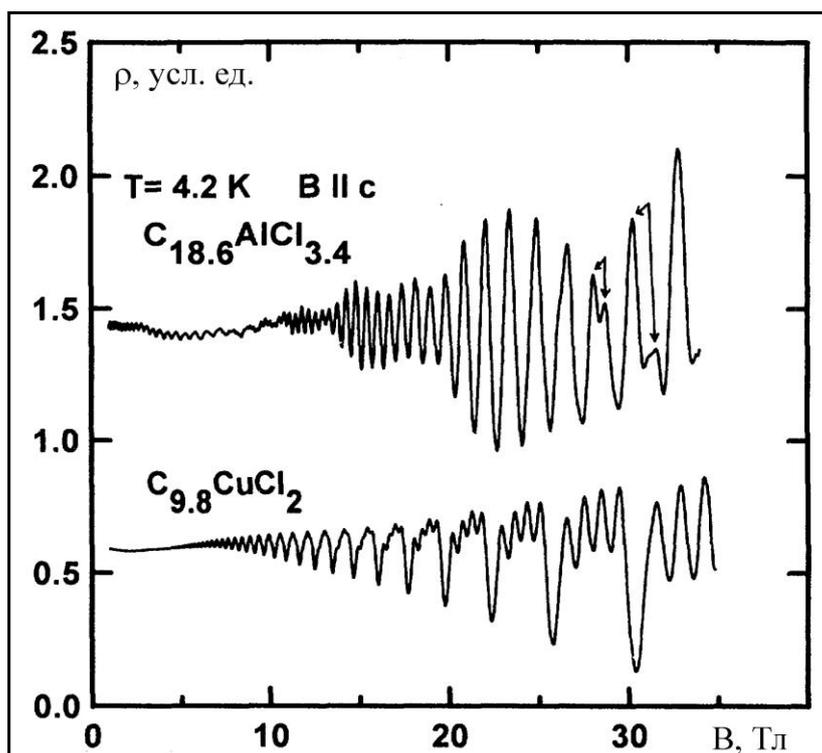


Рисунок 91. Зависимость осциллирующей части поперечного магнетосопротивления от индукции магнитного поля при температуре 4,2К для образцов интеркалированных соединений графита $C_{18.6}AlCl_{3.4}$ и $C_{9.8}CuCl_2$.

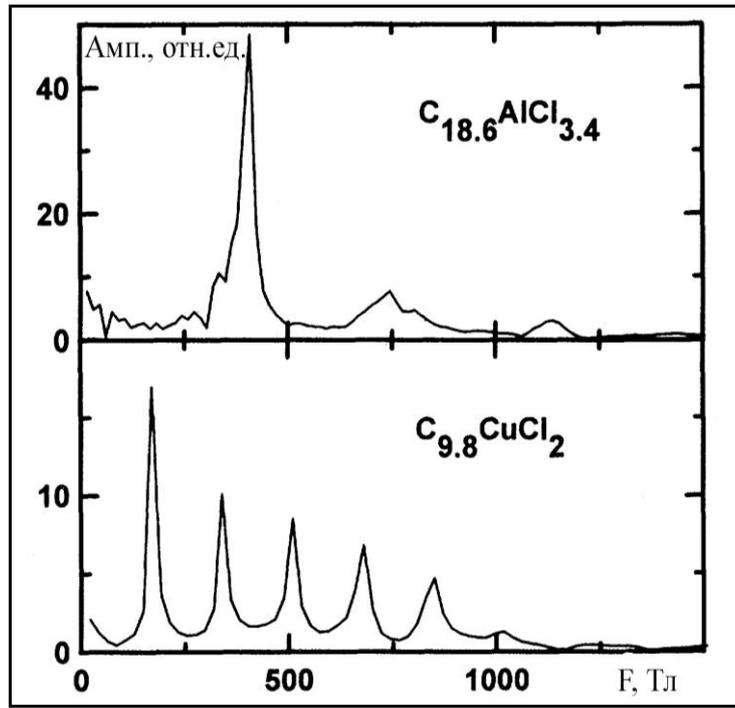


Рисунок 92. Фурье спектр осцилляций Шубникова де Гааза интеркалированных соединений графита вторых ступеней $C_{18,6}AlCl_{3,4}$ и $C_{9,8}CuCl_2$.

Для $C_{18,6}AlCl_3$ в больших магнитных полях впервые обнаружено спиновое расщепление (Рисунок 92). Отношение спинового расщепления к орбитальному $\gamma=0,45$, что несколько отличается от $\gamma=0,37$ у ИСГ второй ступени $C_{9,8}CuCl_2$ (Рисунок 92).

Значения энергии Ферми у интеркалированных соединений графита вторых ступеней рассчитывались по формуле (97) с использованием экспериментально определенных значений экстремальных сечений ПФ:

$$\varepsilon_F = -\frac{1}{2} \left[-\gamma_1 + \sqrt{\gamma_1^2 + 9b_0^2\gamma_0^2 \frac{S_{2экстр.}}{\pi\hbar^2}} \right] \quad (98),$$

Основной параметр (γ_0) в модели Блиновского-Риго определялся путем сравнения теоретически рассчитанных (99) и экспериментально определенных эффективных масс дырок (90)- Таблица 2.

$$m_{расч}^* = \frac{1}{2\pi} \frac{dS_{2экстр.}}{d\varepsilon} = \frac{2\hbar^2 \sqrt{\gamma_1^2 + 9b_0^2\gamma_0^2 \frac{S_{2экстр.}}{\pi\hbar^2}}}{9b_0^2\gamma_0^2} \quad (99).$$

Концентрация носителей заряда ИСГ ($N=2$) рассчитывалась по данным холловских измерений (85) и на основе осцилляционных эффектов (100):

$$p_{\text{ШДГ}} = 4 \sum_i S_{\text{экстр.}i} / (2\pi\hbar)^2 [d_i + (N-1)d_0] \quad (100).$$

Период идентичности структуры интеркалированных соединений графита: $I_c = d_i + (N-1) \cdot d_0$ определялся методом РФА (Таблица 13).

В таблице 14 приведены значения коэффициента Холла (R_H), частоты осцилляций ШДГ ($F(\text{Тл})$), экстремальные сечения поверхности Ферми, рассчитанные по формуле Лифшица-Онзагера (84) концентрации дырок, рассчитанные по данным эффектов Холла и Шубникова де Гааза (100), эффективные массы дырок (m^*), определенные по температурным зависимостям амплитуд ШДГ (90). Значения энергии Ферми определялись с использованием модели Блиновского-Риго (по формуле (98) с использованием экспериментально определенных значений экстремальных сечений ПФ. Параметр γ_0 рассчитывался из уравнения (99) путем сравнения экспериментальных значений эффективных масс m^* и расчетных $m^*_{\text{расч.}}$.

Отметим, что так же как и у ИСГ первой ступени, концентрации дырок, рассчитанные из данных эффектов Холла и Шубникова-де Газа, в пределах ошибки измерений хорошо совпадают (Таблица 14). Это свидетельствует о высоком качестве полученных образцов, правильности определения топологии поверхности Ферми и структурных параметров интеркалированных соединений графита, корректности проведенных гальваномагнитных измерений.

У большинства исследованных образцов второй ступени соединения $C_{16,5}ICl_{1,1}$ (всего исследовали > 50 образцов) величина экстремального сечения Ферми $S_{2\text{экстр.}}$ составляла $S_{2\text{экстр.}} = (302,0 \pm 1,0) \times 10^{-52} \text{ кг}^2 \times \text{м}^2 \times \text{с}^{-2}$, но имелись образцы, у которых $S_{2\text{экстр.}}$ отличались от этого значения (Таблица 15).

Такой разброс в сечениях поверхностей Ферми ($S_{\text{экстр.}}$) в пределах 7 % характерен и для других ИСГ акцепторного типа первых и вторых ступеней и вероятнее всего связан с различным содержанием избыточного хлора или другого галогена у ИСГ, а так же различной плотностью упаковки слоевого пакета интеркалята в интеркалированных соединениях графита.

Значения экстремальных сечений поверхности Ферми у различных образцов интеркалированных соединений второй ступени монохлорида йода.

Формула ИСГ	S_2 экстр., $10^{-52} \text{ кг}^2 \text{ м}^2 \text{ с}^{-2}$	Период идентичности $I_c, \text{ А}$
$\text{C}_{16,5 \pm 0,5} \text{I} \text{Cl}_{1,07 \pm 0,03}$	312 ± 3	$10,47 \pm 0,01$
	$309,2 \pm 2,0$	$10,47 \pm 0,01$
	$303,0 \pm 0,7$	$10,47 \pm 0,01$
	$302,0 \pm 1,0$	$10,47 \pm 0,01$
	$301,0 \pm 1,0$	$10,47 \pm 0,01$
	$297,2 \pm 1,0$	$10,47 \pm 0,01$
	$293,7 \pm 2,8$	$10,47 \pm 0,01$
	$291,0 \pm 1,0$	$10,47 \pm 0,01$
	$283,8 \pm 0,06$	$10,47 \pm 0,01$
	$279,7 \pm 3,0$	$10,47 \pm 0,01$

3.1.3. Эффект свернутой зоны Бриллюэна у интеркалированных соединений графита акцепторного типа

У некоторых полученных и исследованных нами интеркалированных соединений графита наблюдалась довольно сложная зависимость поперечного магнетосопротивления от индукции магнитного поля (Рисунок 93), которая не может быть объяснена на основе модели Блиновского-Ригго.

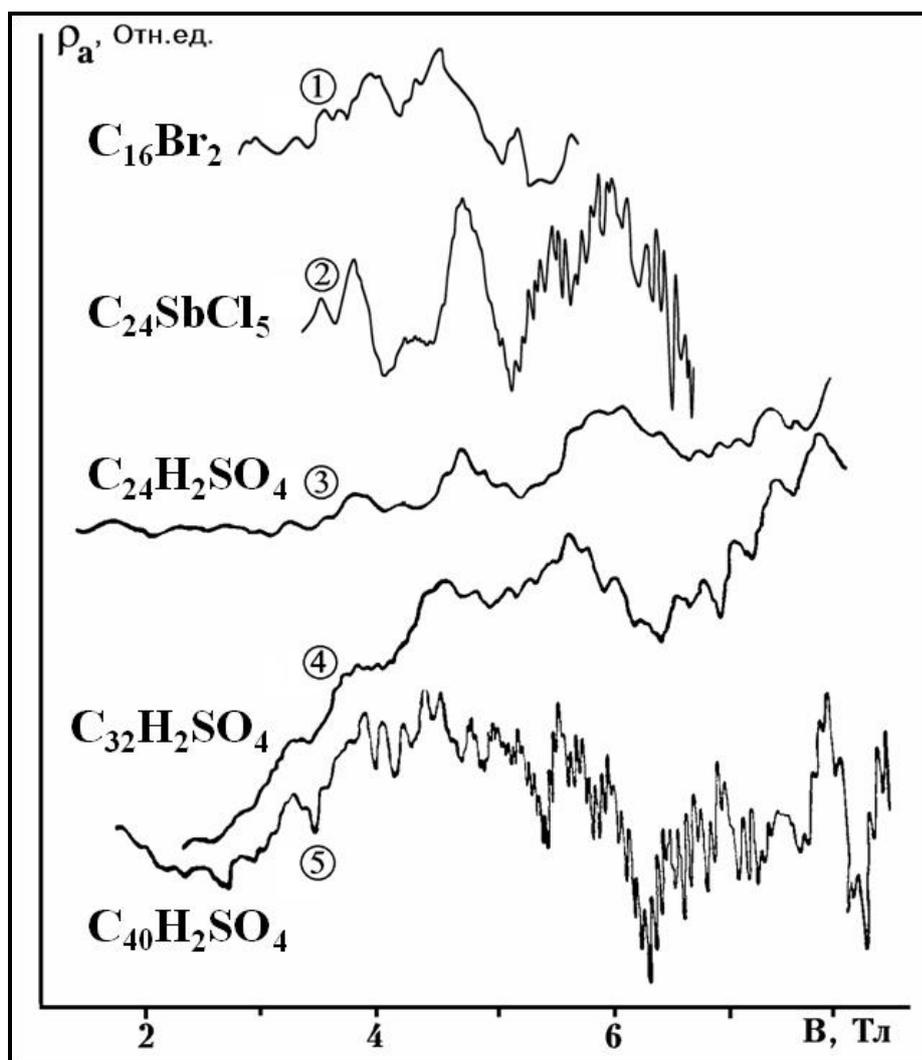


Рисунок 93. Осцилляции Шубникова Де Гааза у интеркалированных соединений графита акцепторного типа: с бромом второй ступени (1), с хлоридом сурьмы второй ступени (2), серной кислотой: третьей ступени (3), четвертой ступени (4) и пятой ступеней (5).

Фурье-преобразования осцилляционных зависимостей для ИСГ серной кислоты второй-пятой ступеней позволяет сделать следующие выводы: отчетливо выделяются следующие частоты: $F_{\alpha}=5\text{Тл}$, $F_{\beta}=25\text{Тл}$, $F_{\gamma}=90\div 100\text{Тл}$ и $F_{\delta}=620\div 700\text{Тл}$. Кроме этого, наблюдаются также гармоники и комбинационные частоты: $2F_{\beta}$, $2F_{\gamma}$, $F_{\beta}+F_{\gamma}$, $F_{\delta}+F_{\beta}$ (Рисунок 94). Частотный спектр эффекта Шубникова-де Гааза у ИСГ четвертой и пятой ступеней достаточно хорошо совпадает. Для третьей ступени можно выделить те же частоты, за исключением F_{δ} , но присутствует частота $2F_{\delta}$. В частотном спектре ИСГ второй ступени практически отсутствует частота F_{α} . Общей закономерностью при пере-

ходе от пятой ступени ко второй является уменьшение амплитуды осцилляций с частотой $F_{\alpha}=5\text{Тл}$ (вплоть до ее полного исчезновения в ИСГ первой ступени) и рост амплитуды более высокочастотных осцилляций. Отметим, что также как у ИСГ галогенидов элементов у образцов одной и той же ступени частоты осцилляций различаются в пределах 10% при сохранении спектрального состава осцилляций практически неизменным. Это обстоятельство связано с небольшими вариациями концентрации носителей заряда и энергии Ферми в различных образцах ИСГ в следствии мультидоменной структуры двумерного слоя внедренного вещества.

Для интерпретации сложной частотной зависимости осцилляций ШДГ можно воспользоваться тем, что если интеркалят при низких температурах кристаллизуется в решетку соизмеримую с графитовой [16, 17] тогда учет нового периодического потенциала заряженных комплексов интеркалята приведет к эффекту свернутой зоны Бриллюэна, а именно: размеры зоны Бриллюэна в базисной плоскости сокращаются и становится возможным пересечение различных участков поверхности Ферми, приводящее к возникновению сложных комбинационных орбит носителей заряда в магнитном поле. Для ИСГ брома, пентахлорида сурьмы, серной кислоты такой подход возможен, так как по рентгеноструктурным данным слоевой пакет интеркалята имеет плоскую сверхрешетку соизмеримую с графеном [16]. Будем считать, что в ИСГ заполняются две зоны, которым соответствует ПФ из двух цилиндров. При фермиевских волновых векторах $k_{F1}=0.005 \text{ \AA}^{-1}$ (соответствует сечению цилиндрической ПФ - S_{γ}) и волновом векторе $k_{F2}=0.153 \text{ \AA}^{-1}$ (соответствует второй цилиндрической ПФ - Рисунок 94) поверхности Ферми пересекутся в зоне Бриллюэна, соответствующей сверхрешетке (сторона такой зоны $G=0.284 \text{ \AA}^{-1}$) и возникнут следующие сечения ПФ: $S_{\delta} \sim 650 \cdot 10^{-52} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$, имеющие вид розетки в центре зоны Бриллюэна, и $S_{\beta} \sim 20 \cdot 10^{-52} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ имеющей вид линзы на грани зоны Бриллюэна (Рисунок 94).

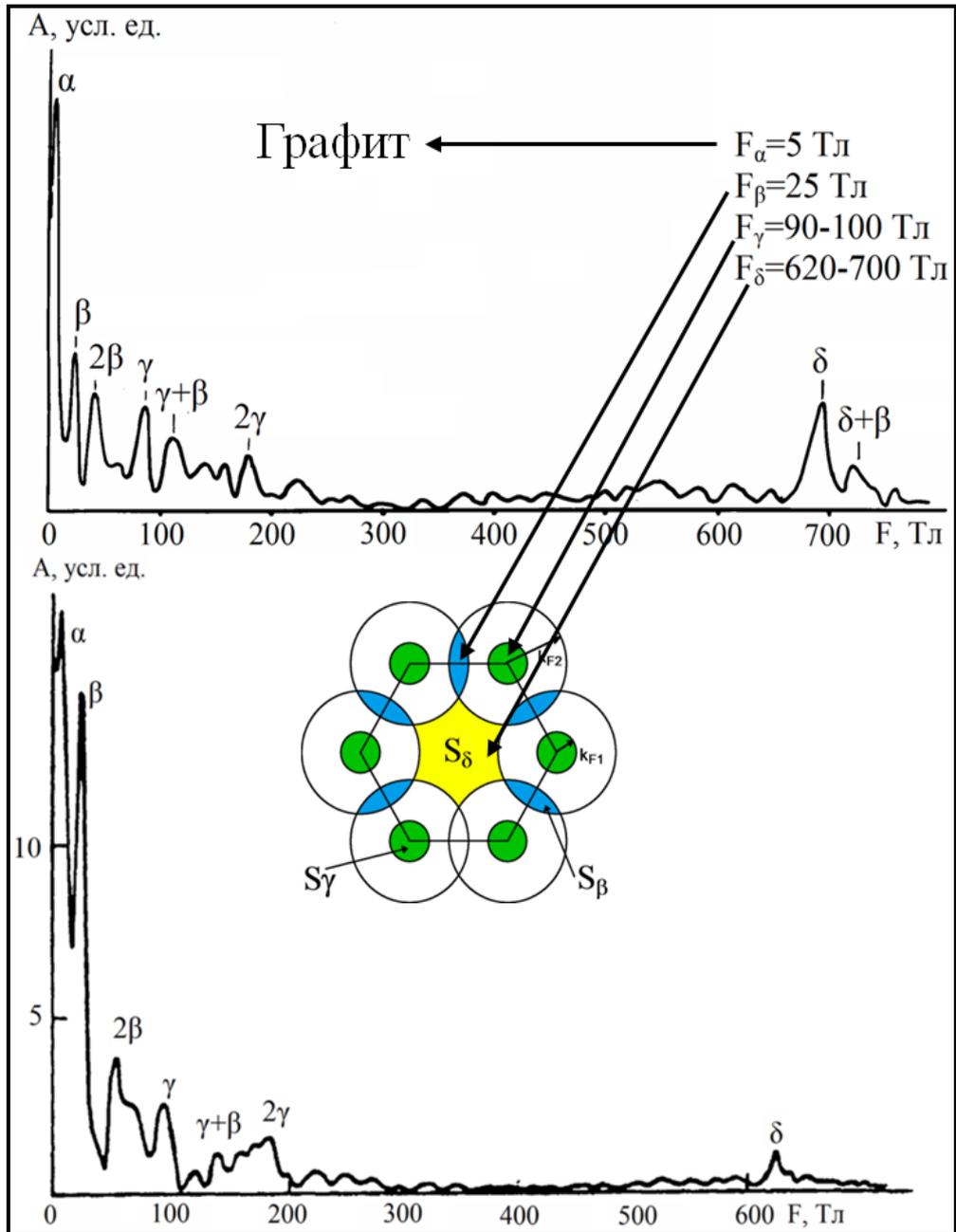


Рисунок 94. Фурье-спектр осцилляций Шубникова Де Гааза интеркалированных соединений с серной кислотой пятой и четвертой ступеней и модель свернутой зоны Бриллюэна.

Таким образом, можно констатировать, что данная модель позволяет интерпретировать сложный частотный спектр осцилляций ШДГ ряда ИСГ.

Показано, что у ИСГ высоких ступеней ($N \geq 3$) наблюдаются частоты осцилляций ШДГ от дырочной поверхности Ферми исходного графита, что связано с экранировкой кулоновских потенциалов заряженных комплексов интеркалята в слоевом пакете ИСГ избыточными делокализованными носи-

телями заряда, появившимися в результате интеркалирования (Рис. 94, Рис. 95).

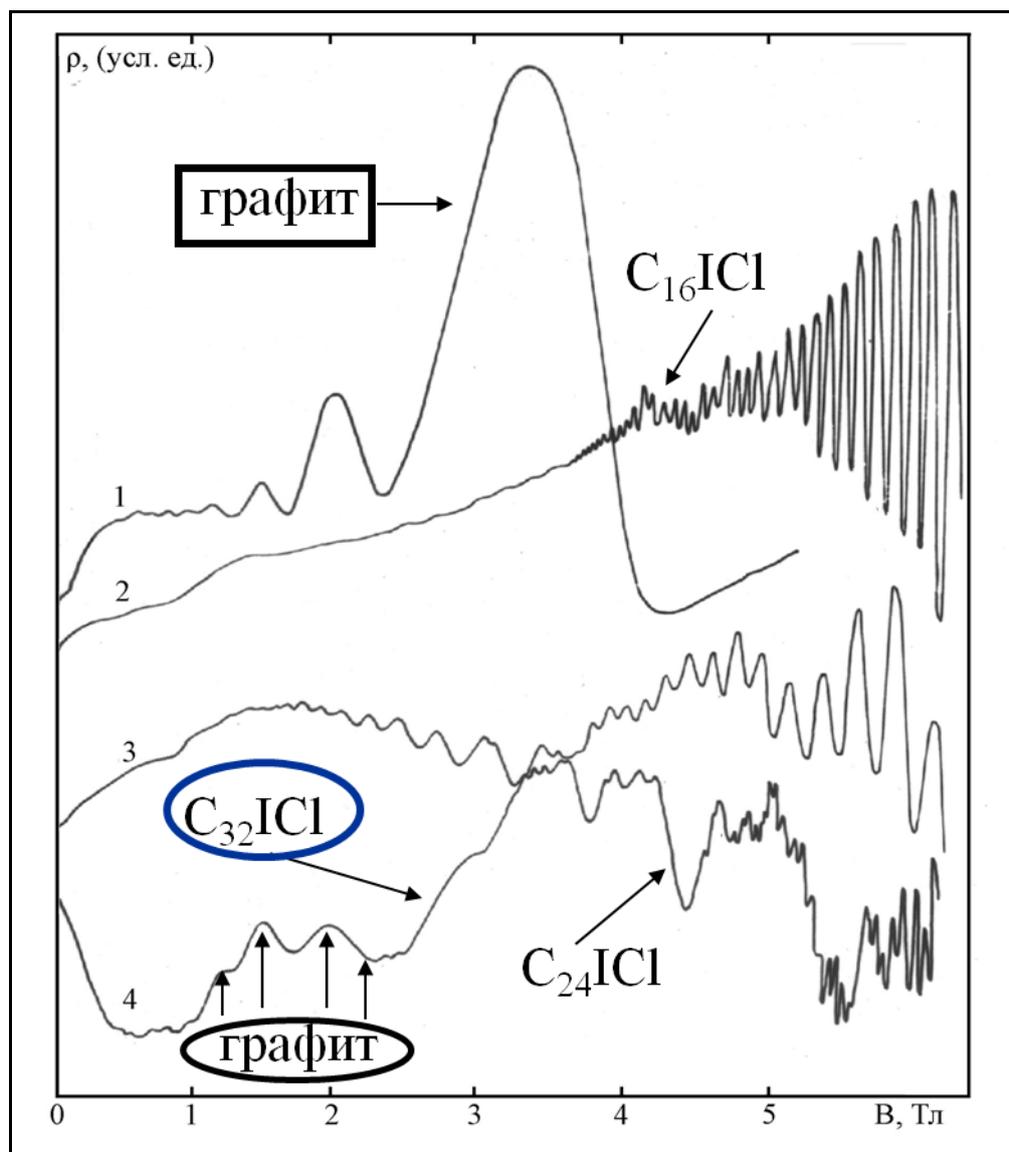


Рисунок 95. Зависимость осциллирующей части поперечного магнетосопротивления от индукции магнитного поля при температуре 4,2К для образцов графита (1); интеркалированных соединений графита монохлорида йода различных ступеней: (2) -второй; (3) -третьей; (4)- четвертой.

3.1.4. Исследование осцилляций Шубникова де Гааза у интеркалированных соединений графита акцепторного типа под действием давления.

Более пятидесяти лет назад Пол и Варшауэр [207] ввели термин «спектроскопия давлением», которым подчеркивали важность воздействия давления как мощного и универсального инструмента для изучения электронных

свойств твердых тел. Спектроскопия давлением дает возможность расшифровать зонную структуру твердых тел, получить информацию о фазовых переходах, установить области устойчивости фаз, получать новые метастабильные фазы, направленно влиять на физические и физико-химические свойства различных материалов. Все выше сказанное в полной мере относится и к интеркалированным соединениям графита. Применение высоких давлений при исследовании ИСГ донорного позволило обнаружить целый ряд структурных фазовых переходов (третья ступень → четвертая ступень, первая → полуторная → вторая) [143-147] и получить новый класс метастабильных ИСГ донорного типа (C_4K , C_6K , C_2Li , C_4Rb , C_4Cs) со сверхплотной упаковкой атомов щелочного металла в межслоевом пространстве графита [55]. Эти соединения до последнего времени обладали самыми высокими температурами переходов в сверхпроводящее состояние [56]. Исследования влияния давления на структуру интеркалированных соединений графита акцепторного типа представляет большой интерес, поскольку высокая электропроводность ИСГ связана с особенностями энергетического спектра носителей заряда, а действие давления позволяет установить как меняется энергетический спектр ИСГ и является ли равновесная (при атмосферном давлении) структура этих соединений оптимальной с точки зрения электропроводности.

В работе исследованы квантовые осцилляции поперечного магнетосопротивления (эффект Шубникова - де Гааза), электросопротивление у интеркалированных соединений графита акцепторного типа вторых ступеней $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ при гелиевых температурах в магнитных полях $|\vec{B}|$ 6,5 Тл при давлениях до 12 кбар.

Гидростатическое давление создавалось в камере с керосин-масляной средой при комнатной температуре. Охлаждение камеры до гелиевых температур проводилось с одновременным подогревом образца, что позволяет сохранять высокую степень гидростатичности давления при замерзании жидкой среды, передающей давление. Специфика низкотемпературных исследований в подобных камерах заключается в том, что из-за различия термиче-

ских коэффициентов расширения материала корпуса мультипликатора и среды, передающей давление, величина давления при охлаждении до температур жидкого гелия (4,2 К) падает ~ на 3 кбар. Величина давления в камере при гелиевых температурах определялась по изменению температуры перехода в сверхпроводящее состояние оловянного датчика, расположенного в непосредственной близости от образца. Если изменения структуры образца, вызванные давлением, происходят при комнатной температуре и при охлаждении "замораживаются", то необходимо учитывать поправку на разницу давлений при комнатной и гелиевой температуре.

При атмосферном давлении осцилляции поперечного магнетосопротивления у интеркалированных соединений графита $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ являются монохроматическими (Рисунок 83 и Рисунок 85). Параметры энергетического спектра исследованных соединений приведены в Таблице 16.

Таблица 16

Параметры энергетического спектра у интеркалированных соединений графита вторых ступеней $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ при атмосферном давлении.

Формула ИСГ	N	S_2 экстр. $10^{-52} \text{ кг}^2 \text{ м}^2 \text{ с}^{-2}$	m^*/m_0	γ_0 (эВ)	ϵ_F (эВ)	P 10^{26} м^{-3}
$C_{16,5}ICl_{1,1}$	2	287 ± 3	$0,132 \pm 0,007$	2,5	-0,36	2,6
$C_{9,8}CuCl_2$	2	180 ± 2	$0,091 \pm 0,005$	2,7	-0,25	1,3

Положение уровня Ферми у соединений внедрения в графит акцепторного типа второй ступени определяется следующим выражением:

$$\epsilon_F = -\frac{1}{2} \left\{ -\gamma_1 + \left(\gamma_1^2 + 9b_0^2 \gamma_0^2 \frac{P_F^2}{h^2} \right)^{1/2} \right\} \quad (101),$$

где γ_0 и γ_1 - резонансные интегралы перекрытия волновых функций ближайших атомов углерода в слое (γ_0) и в соседних слоях (γ_1); P_F - граничный импульс Ферми:

$$P_F = \left(S_2 \text{ экстр.} / \pi \right)^{1/2} \quad (102),$$

$b_0=1,42\text{\AA}$ - параметр кристаллической решетки графита в базисной плоскости. Значение параметра γ_1 определено для ИСГ акцепторного типа второй ступени из данных по оптическому отражению в работе [171] и составляет 0,377 эВ, то есть такое же, как и у графита (Таблица 5).

При давлении $P \geq 1$ кбар при гелиевой температуре ($P \geq 4$ кбар при комнатной температуре) у образца $C_{16,5}ICl_{1,1}$ было обнаружено качественное изменение осцилляций ШдГ (рис.93): появление новой частоты осцилляций Шубникова - де Гааза, соответствующей экстремальному сечению поверхности Ферми, близкому по величине к $S_{3\text{экстр}}^1$ у соединения $C_{24,8}ICl_{1,1}$ (Рис. 95). При атмосферном давлении у $C_{24,8}ICl_{1,1}$ (ИСГ монохлорида йода третьей ступени) наблюдаются две четко различимые частоты осцилляций ШД (Рис. 95), которым соответствуют экстремальные сечения поверхности Ферми:

$S_{3\text{экстр}}^1 = (25,4 \pm 0,6) \times 10^{-52} \text{кг}^2 \times \text{м}^2 \text{с}^{-2}$ и $S_{3\text{экстр}}^2 = (530 \pm 2) \times 10^{-52} \text{кг}^2 \text{м}^2 \times \text{с}^{-2}$. Так как экстремальное сечение поверхность Ферми внешнего коаксиального цилиндра $S_{3\text{экстр}}^2$ имеет большую площадь (\sim в 2 раза больше, чем $S_{2\text{экстр}}$ и \sim в 20 раз больше $S_{3\text{экстр}}^1$), то для наблюдения осцилляций, соответствующих этому сечению, требуются очень совершенные образцы. Поэтому появление частоты осцилляции ШдГ от $S_{3\text{экстр}}^2$ при повышении давления может и не наблюдаться, вследствие невыполнения условия $\omega\tau > 1$.

С ростом давления амплитуда осцилляций Шубникова - де Гааза, соответствующих сечению поверхности Ферми ИСГ монохлорида йода третьей ступени ($S_{3\text{экстр}}^2$), увеличивается, а амплитуда квантовых осцилляций, соответствующих ИСГ монохлорида йода $N=2$ ($S_{2\text{экстр}}$) уменьшается (Рисунок 96).

При этом площадь экстремального сечения ПФ $S_{3\text{экстр}}^1$ возрастает при увеличении давления со скоростью $\frac{\partial \ln S_{3\text{экстр}}^1}{\partial P} = 0,027 \text{ кбар}^{-1}$ (Рисунок 97).

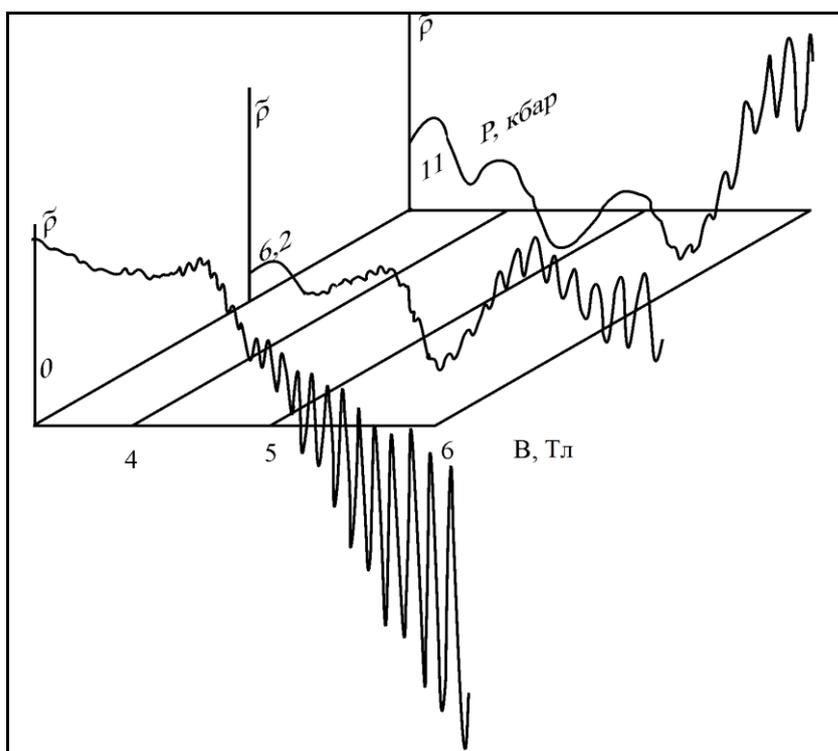


Рисунок 96. Зависимость осциллирующей части поперечного магнетосопротивления от индукции магнитного поля у интеркалированного соединения графита второй ступени $C_{16,5}ICl_{1,1}$ при различных давлениях.

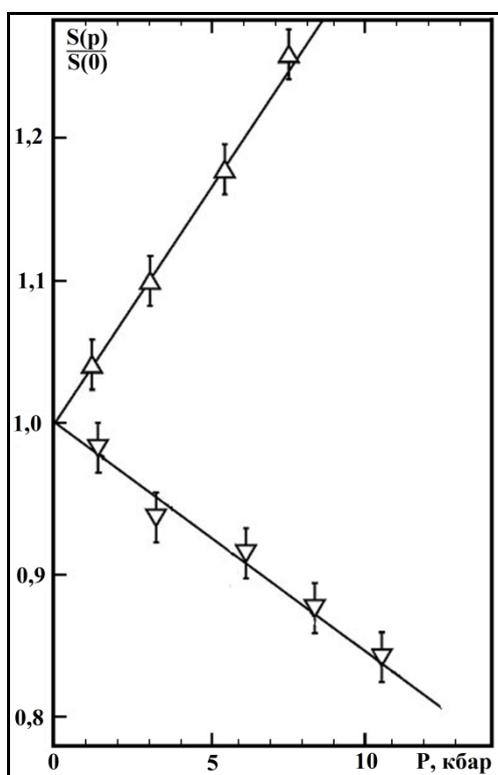


Рисунок 97. Зависимость относительного изменения экстремальных сечений поверхности Ферми у ИСГ второй ступени $C_{16,5}ICl_{1,1}$ под давлением.

Возрастание $S_{3\text{экстр}}^1$ при увеличении давления приводит к росту концентрации носителей заряда в областях третьей ступени. Увеличение концентрации дырок является одной из причин, обуславливающих уменьшение удельного электросопротивления ИСГ монохлорида йода под действием давления, несмотря на уменьшение $S_{2\text{экстр}}$. Изменение величины $S_{2\text{экстр}}$ под давлением носит полностью обратимый характер. Однако, даже при снятии давления, осцилляции, соответствующие $S_{3\text{экстр}}^1$, полностью не исчезают, но их амплитуда существенно уменьшается. Это указывает на частично необратимый характер изменений в структуре ИСГ монохлорида йода второй ступени, происходящих под действием давления.

У интеркалированного соединения графита $C_{9,8}CuCl_2$ при давлениях до 12 кбар никакого качественного изменения осцилляционной картины обнаружено не было (Рисунок 98), т.е. структурный фазовый переход не наблюдается, что совпадает с результатами работы [208], в которой методом электропроводности исследовалось ИСГ хлорида меди второй ступени.

При воздействии давления у интеркалированных соединений графита $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ наблюдается уменьшение площадей экстремальных сечений поверхности Ферми $S_{2\text{экстр}}$ (Рисунок 97 и Рисунок 99) с одинаковыми для обоих веществ скоростями:

$$\frac{\partial \ln S_{2\text{экстр}}}{\partial P} = -0,017 \text{ кбар}^{-1}$$

Дифференцируя выражение (101), получаем уравнение, определяющее изменение уровня Ферми под действием давления:

$$\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial P} = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial \gamma_1}{\partial P} + \frac{\gamma_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial P} + \frac{9}{\pi \hbar^2} \gamma_0^2 b_0^2 \frac{\partial S_{2\text{экстр}}}{\partial P}}{(\gamma_1^2 + 9b_0^2 \gamma_0^2 S_{2\text{экстр}} / \pi \hbar^2)^{1/2}} \right\} \quad (103).$$

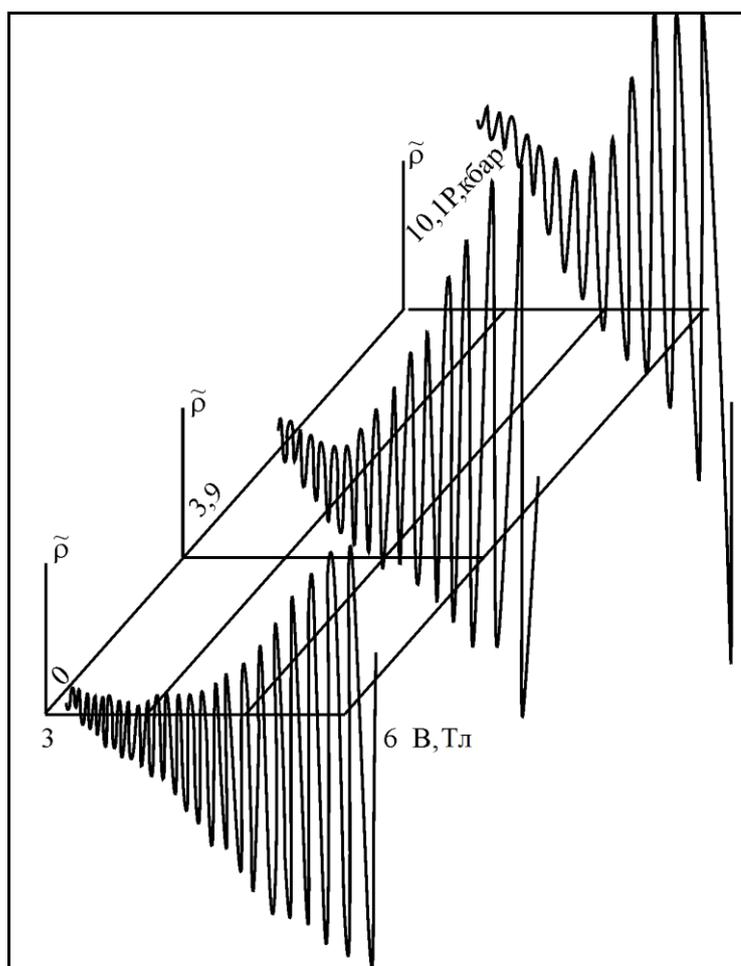


Рисунок 98. Зависимость осциллирующей части поперечного магнетосопротивления от индукции магнитного поля у интеркалированного соединения графита второй ступени $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$ при различных давлениях.

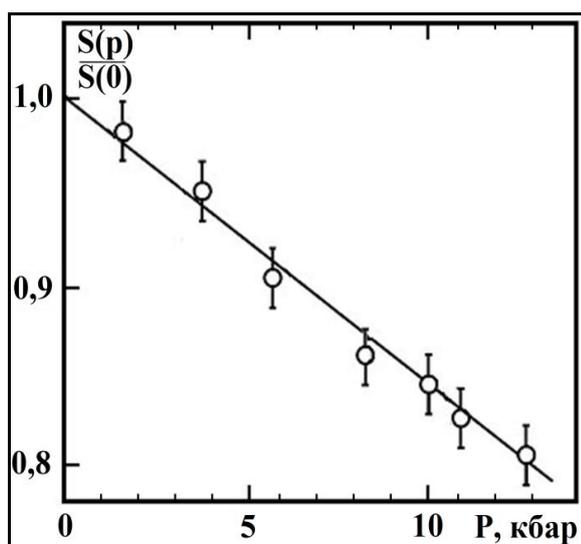


Рисунок 99. Зависимость относительного изменения экстремальных сечений поверхности Ферми у интеркалированного соединения графита второй ступени $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$ при различных давлениях.

Так как величина параметра γ_1 у интеркалированных соединений графит акцепторного типа второй ступени такая же как и у графита, то значение производной $\frac{\partial \gamma_1}{\partial P}$ у ИСГ не должно существенно отличаться от соответствующей производной для графита, у которого $\frac{\partial \gamma_1}{\partial P} = 0,083 \text{ эВ} \times \text{кбар}^{-1}$ [209]

Подставляя в (105) экспериментально полученные значения $\frac{\partial \ln S_{2\text{экстр}}}{\partial P}$ и $\frac{\partial \gamma_1}{\partial P} = 0,083 \text{ эВ} \times \text{кбар}^{-1}$, находим скорость изменения энергии Ферми ε_F под действием давления $\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial P}$ и $\frac{\partial \ln \varepsilon_F}{\partial P}$ для интеркалированных соединений графита $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ (Таблица 17).

Таблица 17.

Значения изменения энергии Ферми у интеркалированных соединений графита вторых ступеней $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{9,8}CuCl_2$ под давлением.

Формула ИСГ	$\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial P}$	$\frac{\partial \ln \varepsilon_F}{\partial P}$
$C_{16,5}ICl_{1,1}$	$0,0065 \text{ эВ} \times \text{кбар}^{-1}$	$-0,18 \text{ кбар}^{-1}$
$C_{9,8}CuCl_2$	$0,0053 \text{ эВ} \times \text{кбар}^{-1}$	$-0,21 \text{ кбар}^{-1}$

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 соединения $C_{16,5}ICl_{1,1}$ происходит структурный фазовый переход (вторая ступень-третья ступень). Концентрация областей третьей ступени и их размеры возрастают с увеличением давления, в снятии давления первоначальная структура образца частично восстанавливается. Совпадение производных $\frac{\partial \ln S_{2\text{экстр}}}{\partial P}$ у соединений $C_{16,5}ICl_{1,1}$ и C_8CuCl_2 указывает на то, что давление одинаковым образом воздействует на домены второй ступени, независимо от присутствия в образцах областей третьей ступени.

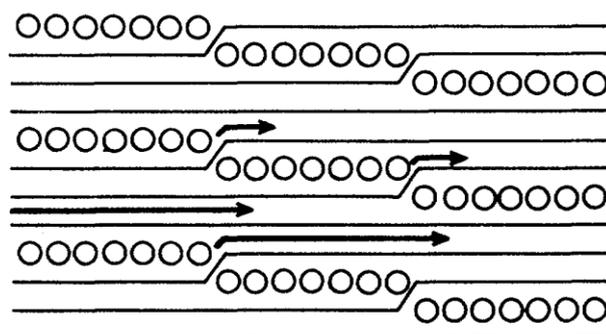
пени. Наличие осцилляций Шдг под давлением, соответствующих экспериментальным сечениям ПФ соединений ($C_{16,5}ICl_{1,1}$ и $C_{24,8}ICl_{1,1}$), несмотря на ~30% изменение периода идентичности кристаллической решетки ИСГ, свидетельствует о сохранении монокристалличности доменов при структурном фазовом переходе. Увеличением относительного объема, занимаемого областями третьей ступени, у ИСГ монохлорида йода при повышении давления можно объяснить изменение соотношения амплитуд квантовых осцилляций, соответствующих $S_{2 \text{ экстр.}}$ и $S_{3 \text{ экстр.}}^1$ (Рисунок 96).

Уменьшение концентрации носителей заряда с ростом давления в областях второй ступени ИСГ монохлорида йода связано, по-видимому, с изменением структуры слоя внедренного вещества, приводящим к понижению числа акцепторов на один атом углерода в слое.

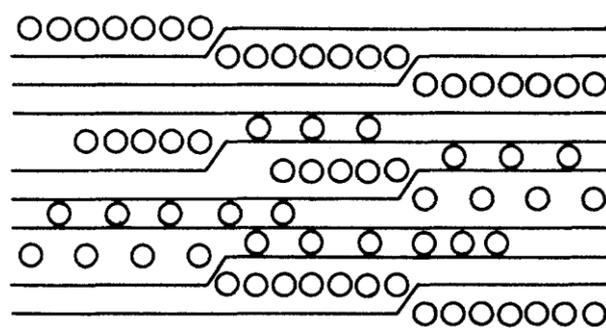
Перестройку структуры ИСГ под давлением обычно объясняют на основе доменной модели ступени ИСГ предложенной Дюма и Эролдом [107]. При воздействии давления, в тех ИСГ, у которых молекулы внедренного вещества обладают достаточной подвижностью может происходить их перемещение в базисной плоскости с соответствующим движением доменных границ (Рис. 100). На основе этого предположения можно объяснять появление областей третьей ступени у $C_{16,5}ICl_{1,1}$ под давлением и отсутствие структурного фазового перехода у соединения внедрения в графит хлорида меди второй ступени ($C_{9,8}CuCl_2$). ИСГ монохлорида йода синтезировали при температуре 40°C, выше которой слои интеркалята находятся в неупорядоченной ("жидкой") фазе [16]. При комнатной температуре, достаточно близкой к температуре "плавления" слоя внедренного вещества, молекулы монохлорида йода легко поддаются внешним воздействиям и при сжатии образца ИСГ могут перемещаться вдоль графитовых слоев, образуя домены третьей ступени. Изменения структуры ИСГ монохлорида йода, вызванные воздействием давления при комнатной температуре, "замораживаются" при охлаждении и, несмотря на уменьшение давления в камере при понижении температуры на 3кбар, образовавшаяся доменная структура остается стабильной.

ИСГ хлорида меди синтезировались при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ и комнатная температура ($t \sim 20^\circ\text{C}$) является достаточно низкой по сравнению с температурой "кристаллизации" внедренного слоя. Поэтому даже при давлениях ~ 15 кбар при $t \sim 20^\circ\text{C}$ не происходит движения молекул хлорида меди в базисной плоскости. С нашей точки зрения структурные фазовые переходы в ИСГ типа вторая ступень - третья ступень; третья ступень - четвертая ступень еще можно объяснить с использованием доменной - складчатой модели (Рисунок 97), но уже структурные ФП первая ступень - полуторная ступень - вторая ступень наблюдаемые у ИСГ донорного типа [143] нельзя. Невозможно также и объяснить образование гетероинтеркалированного соединения графитатипа донор-донор в системе C_8K (первая ступень) + литий, полученного при высоких давлениях и температурах на установке для определения объемных свойств (Рисунок 101-[210]). Мы считаем, что механизм по которому атомы или молекулы интеркалята проникают из одного слоевого пакета ИСГ в другой связан с наличием в графите винтовых дислокаций, которые всегда присутствуют даже в самых совершенных образцах исходного графита в достаточно больших количествах (Рисунок 12; Рисунок 13; Рисунок 14). Отметим также, что в работе [211, 143] авторы использовали для интерпретации своих результатов возможность перераспределения калия между слоями при структурном ФП первая ступень - полуторная ступень - вторая ступень по средствам сидящих дислокаций Франка (Рисунок 11). С нашей точки зрения это предположение позволяет с натяжкой объяснить их результаты: нейтронография под давлением в алмазах наковальнях, когда работают с микроскопическими объемами вещества.

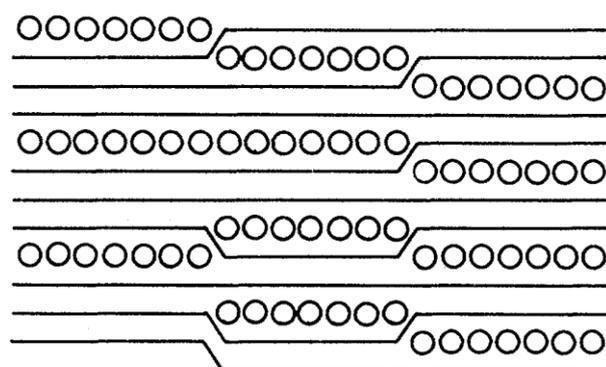
P.S. Наши возражения против модели Дюма Эрольда касаются только ее "складчатой" части, а наличие доменов интеркалята в ИСГ не вызывает сомнения, так как "островки" внедренного вещества наблюдались с помощью различных методов как у интеркалированных соединений графита донорного, так и акцепторного типов.



(a) 3rd stage



(b) intermediate state



3rd stage 2nd stage
(c) 2 phase separation

(a) Dauman-Herold model for stage 3. (b) Possible intermediate structure in the stage transformation from stage 3 to stage 2. (c) Two-stage separation in the transition region from stage 3 to stage 2.

R. Nishitani, Y. Uno, H. Suematsu *In situ* observation of staging in potassium-graphite intercalation compounds // Phys. Rev. B, V. 27, N. 10, 1983, p. 6572-6575.

Рисунок 100. Схематическое представление перехода между третьей и второй ступенями в интеркалированном соединении графита с калием.

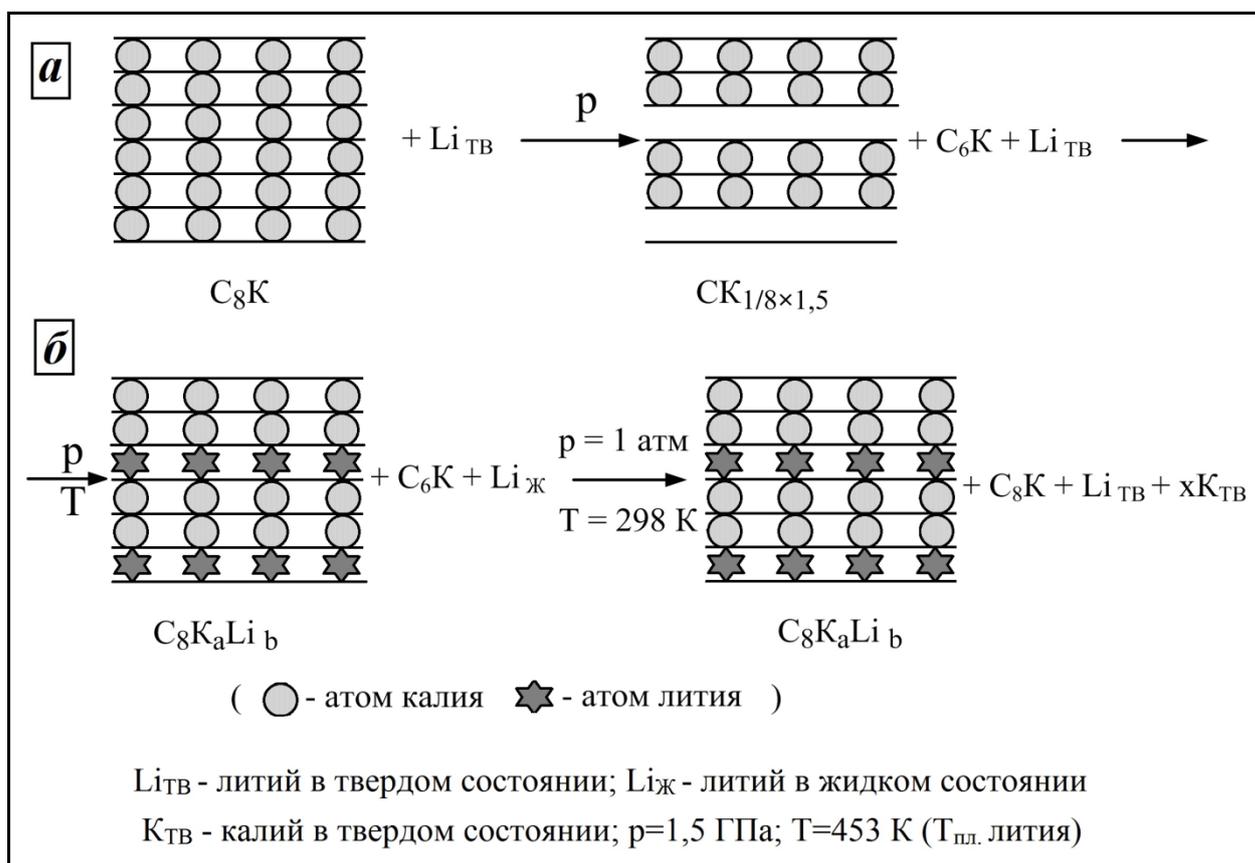


Рисунок 101. Получение гетероинтеркалированного соединения графита в системе C_8K (первая ступень) + Li при высоких давлениях и температурах: а) изменение структуры интеркалированного соединения графита C_8K (первая ступень) под действием давления с образованием полуторной ступени; б) довнедрение лития после структурного фазового перехода [210].

3.2. Эффект Шубникова де Гааза у гетероинтеркалированных соединений графита типа акцептор-акцептор

Гетероинтеркалированные соединения графита типа акцептор-акцептор получались по специально разработанной методике. Сначала газофазным двухсекционным методом получали ИСГ 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 ICl . По данным РФА были определены периоды идентичности (I_c) кристаллической структуры в направлении тригональной оси (Таблица 13). Проведение количественного анализа эксперимен-

тально определенных интегральных интенсивностей 001 рефлексов ГИСГ позволило, используя программу «EASY-00L», написанную специально для слоистых структур (авторы: Фатеев О.В., Налимова В.А., Gerard D. [183]), рассчитать профиль электронной плотности (ρ_z) вдоль тригональной оси у гетероинтеркалированного соединения графита первой ступени $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ (Рисунок 49). Отметим, что до настоящего времени нам неизвестно ни одной работы в мире, в которой были бы синтезированы гетероинтеркалированные соединения графита, у которых наблюдались квантовые осцилляции поперечного магнетосопротивления (эффект ШдГ) или магнитной восприимчивости (эффект ДГВА).

У гетероинтеркалированных соединений графита $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0,6}$ и $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ осцилляции ШдГ не являются монохроматическими (Рис. 101), в отличие от ИСГ второй ступени хлорида железа (III), монохлорида йода, хлорида меди (II) (Рисунок 83; Рисунок 85). Фурье-анализ осцилляций показывает, что у соединения $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ наблюдается три группы частот, каждая из которых в свою очередь состоит из двух близких частот (Рис. 103). В этом случае ПФ у гетероинтеркалированных соединений представляет собой три коаксиальных гофрированных цилиндра, расположенных вдоль оси «с» в углах гексагональной зоны Бриллюэна и имеющих следующие экстремальные сечения ПФ: $S_1=(70\div 90)\cdot 10^{-52}(\text{кг}\cdot\text{м}/\text{с})^2$, $S_2=(300\div 310)\cdot 10^{-52}(\text{кг}\cdot\text{м}/\text{с})^2$ и $S_3=(900\div 1000)\cdot 10^{-52}(\text{кг}\cdot\text{м}/\text{с})^2$. Используя экспериментальные значения экстремальных сечений ПФ и эффективных масс, по модели энергетического спектра, предложенной в работе [212] можно рассчитать энергию Ферми E_F и параметры, входящие в модель. Согласно [212] при сохранении порядка слоев в ИСГ такого же как в графите АВАВАВ... энергетический спектр состоит из двух ветвей (Рисунок 104) и описывается формулой:

$$E = -\gamma_1^* \cos \Phi - \left(-\gamma_1^{*2} \cos^2 \Phi + \eta^{*2} k_p^2 \right)^{1/2} \quad (104),$$

где $\Phi = k_z I_c / 2$, I_c - период идентичности ИСГ вдоль тригональной оси "С",

$a_0=0.246$ нм, k - волновой вектор в плоскости слоя.

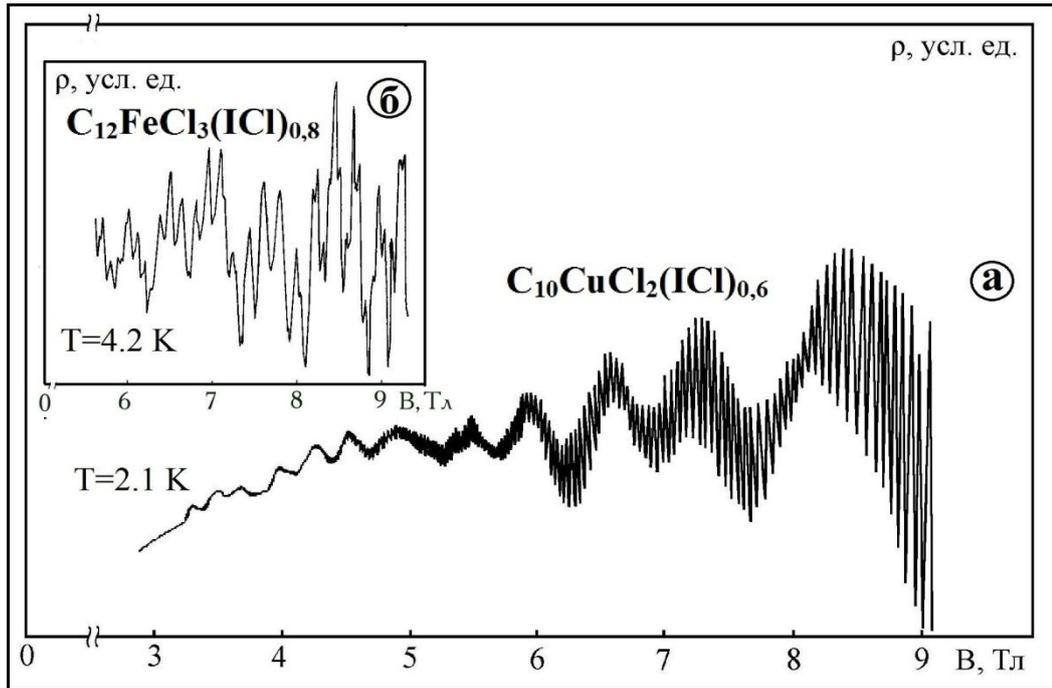


Рисунок 102. Зависимость осциллирующей части поперечного магнетосопротивления от индукции магнитного поля гетероинтеркали рованных соединений графита акцепторного типа первой ступени.

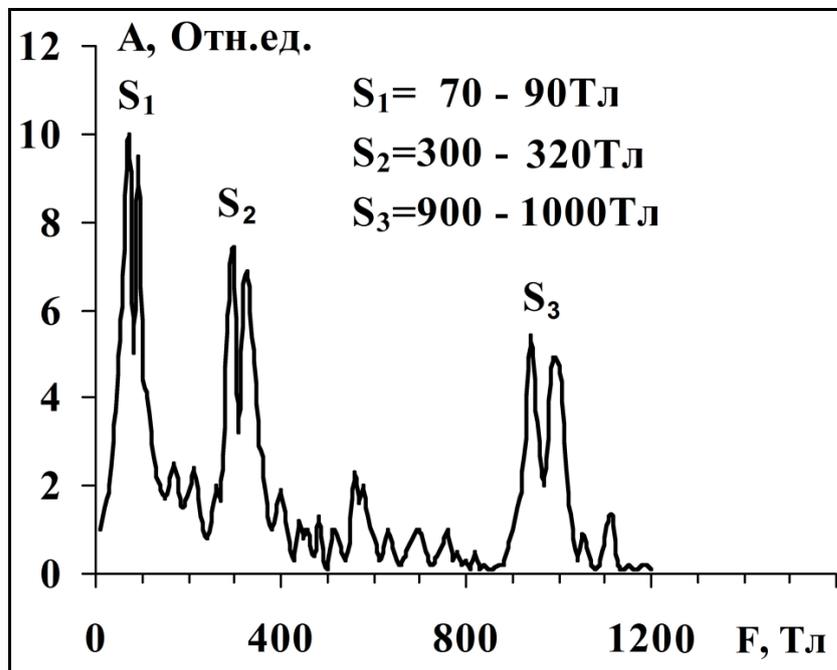


Рисунок 103. Фурье-спектр осцилляций поперечного магнетосопротивления гетероинтеркалированного соединения акцептор-акцептор $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$.

$a_0=0,246$ нм, k_p - волновой вектор в плоскости слоя.

В k - пространстве экстремальные сечения поверхности Ферми будут равны при ($k_z=0$):

$$S_{1,2} = \frac{\pi E_F (E_F - 2\gamma_1^*)}{\eta^{*2}} \quad (105),$$

и эффективные массы носителей заряда:

$$m_{1,2}^* = \frac{4h^2 (E_F - \gamma_1^*)}{3a_0^2 \gamma_0^{*2}} \quad (106).$$

Экспериментальные значения эффективных масс носителей заряда у гетероинтеркалированных соединений графита $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$, не определялись так как в осцилляциях ШДГ наблюдалось одновременно несколько частот разной амплитуды и стандартная процедура определения m^* по температурным зависимостям амплитуд не применима, поэтому для $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ в таблице приведены оценочные значения m^* .

Частоты, соответствующие сечениям поверхности Ферми $S=(300\div 310)*10^{-52}(\text{кг}\cdot\text{м}/\text{с})^2$ могут быть объяснены появлением последовательности слоев графита ААА... в гетеро-ИСГ $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$, что приводит к третьей ветви энергетического спектра. Однако, обращает внимание на себя тот факт, что величины этих частот практически совпадают с частотами, соответствующими экстремальным сечениям поверхности Ферми соединений внедрения в графит вторых ступеней $C_{12}FeCl_3$ и $C_{16}ICI$, т.е. могут наблюдаться от соответствующих областей вторых ступеней в образце, хотя по данным РФА гетеро-ИСГ являлись однофазными. Этому выводу соответствуют данные эффекта Холла, согласно которому концентрация носителей тока несколько меньше, чем при учете всех сечений поверхности Ферми по эффекту Шубникова де Гааза.

Используя экспериментальные данные эффекта Шубникова де Гааза, для исследованных ИСГ рассчитаны параметры энергетического спектра γ_0^* , γ_1^* и E_F , которые приведены в Таблица 18:

Таблица 18.

Параметры энергетического спектра ИСГ вторых ступеней с монохлоридом йода и хлоридом железа и гетеро-ИСГ первой ступени с ICl и FeCl₃.

ИСГ	N	$S_{\text{экстр}} \cdot 10^{-52}$ $\text{кг}^2 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$	m^*/m_0	E_F , эВ	γ_0^* , эВ	γ_1^* , эВ
C ₁₆ ICl	2	270	0.140	0.31	2.7	0.377
C ₁₂ FeCl ₃	2	300	0.145	0.33	2.7	0.377
C ₁₂ FeCl ₃ (ICl) _{0.75}	1	880	0.26	0.6	2.3	0.26
		63	0.09			

Таким образом, энергетический спектр гетероинтеркалированного соединения графита C₁₂FeCl₃ (ICl)_{0.75} в принципе аналогичен спектру гетеро-ИСГ в системе графит-хлорид меди (II)- монохлорид йода [213] и может быть количественно описан моделью, в которой учитывается взаимодействие углеродных слоев в соединении внедрения в графит через слой интеркалята, а поверхность Ферми в этом случае представляет собой несколько гофрированных коаксиальных цилиндров (Рис.106) .

С нашей точки зрения наиболее важным результатом исследования квантовых осцилляций Шубникова де Гааза у гетеро-ИСГ является то, что экспериментально показано существенное увеличение концентрации делокализованных дырок у гетеро-ИСГ типа акцептор-акцептор (Таблица 18) по сравнению с моноинтеркалированными соединениями графита. Это свидетельствует о том, что интеркаляты находящиеся в различных слоях оказывают влияние на степень перераспределения π-электронной плотности в графене, что приводит к увеличению электропроводности при комнатной температуре 1,5-2 раза по сравнению моноинтеркалированными соединениями графита с теми же интеркалятами.

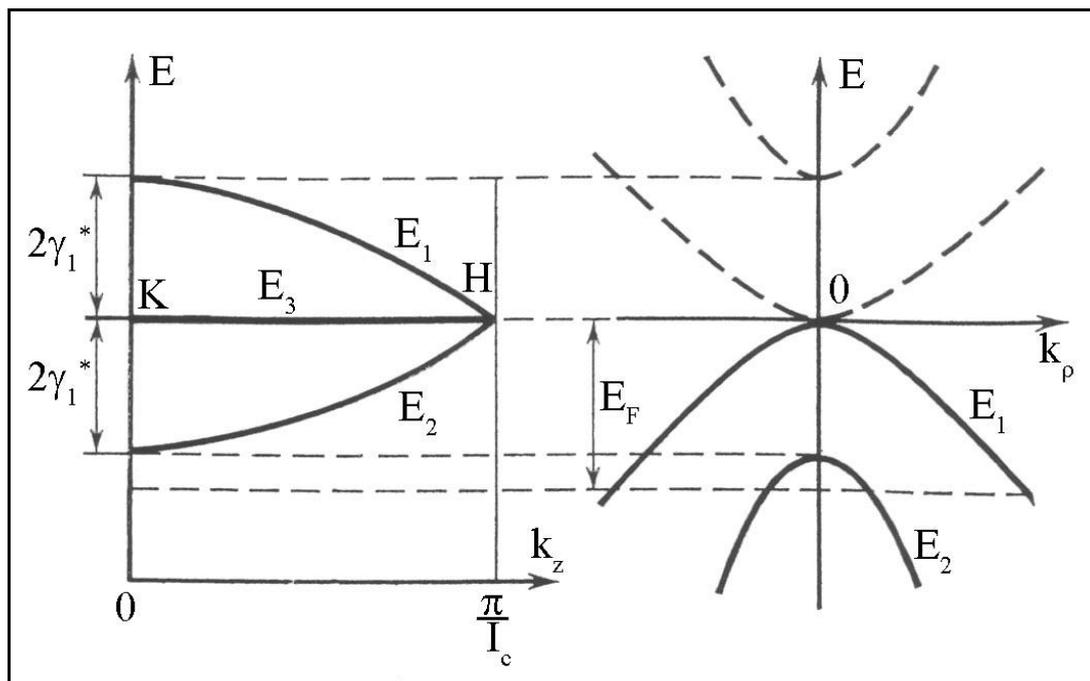


Рисунок 104. Энергетический спектр гетероинтеркалированного соединения графита типа акцептор-акцептор первой ступени $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0,6}$ [212].

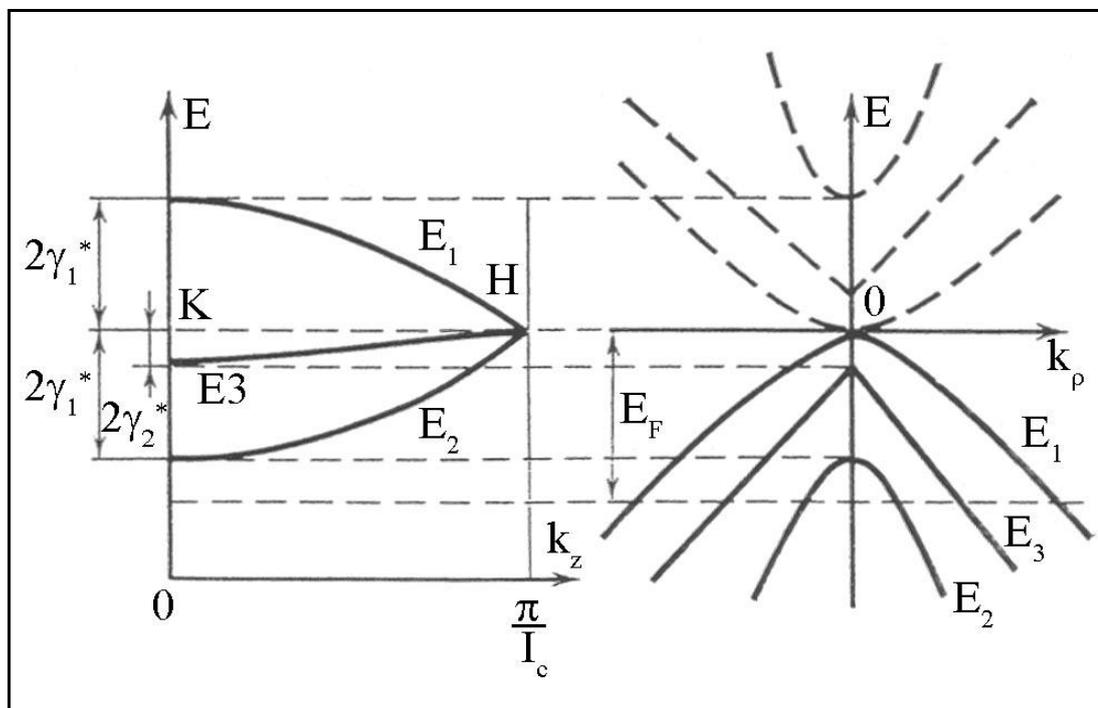


Рисунок 105. Энергетический спектр гетероинтеркалированного соединения графита типа акцептор-акцептор $N=1$ $C_{15}CuCl_2(ICI)_{1,2}$ [212].

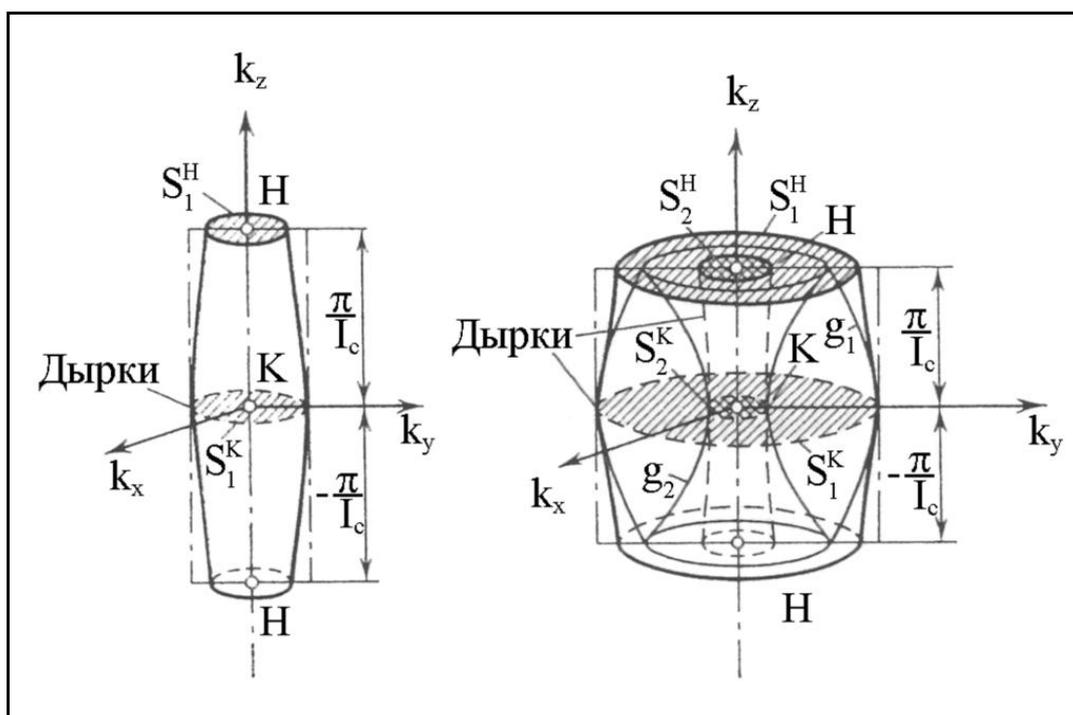


Рисунок 106. Поверхности Ферми гетероинтеркалированных соединений графита типа акцептор-акцептор $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0,6}$ и $C_{15}CuCl_2(ICI)_{1,2}$ [212].

ГЛАВА 4. Электрофизические свойства интеркалированных соединений графита акцепторного типа

Одним из уникальных физических свойств интеркалированных соединений графита как акцепторного, так и донорного типов является их высокая удельная электропроводность в базисной плоскости (σ_a), сравнимая с проводимостью нормальных металлов, что закономерно позволяет отнести их к классу синтетических металлов. Можно выделить основные этапы развития работ в области исследования электрофизических свойств ИСГ.

Впервые увеличение электропроводности ИСГ, а также исчезновение диамагнетизма, по сравнению с исходным графитом, было обнаружено еще в 1951г. [214] при исследовании ИСГ с бромом и калием. Один из авторов этой статьи А.Р. Уббеллоде, с нашей точки зрения, сыграл важную роль в развитии химии и физики ИСГ своими многочисленными исследованиями электропроводности и ее анизотропии галогенидов элементов, протонных кислот [215, 216, 217, 218, 219], фазовых переходов в ИСГ [220, 221], разработкой метода получения высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) [222], написанием первой монографии «Графит и его кристаллические соединения» [69] и др.

Важным шагом в понимании природы электропроводности ИСГ стала работа Дзуруса и Хеннига 1957 года [223], в которой с помощью эффекта Холла было показано, что при внедрении в графит хлорида железа, хлорида алюминия, брома происходит увеличение концентрации свободных носителей заряда.

Хотелось бы отметить две статьи 1964 года, которые по нашему мнению во многом определили развитие химии и физики низкоразмерных систем на многие годы. Это работы Гинзбурга о возможности получения высокотемпературных сверхпроводников с нефононным механизмом спаривания электронов на основе двумерных структур [18, 19]. Практически сразу после выхода статьи В.Л.Гинзбурга в 1965г. Матиссом [224], был получен первый

сверхпроводник с довольно низкой температурой сверхпроводящего перехода $T_C \sim 0,144\text{K}$ на основе ИСГ калия первой ступени. До этого интерес физиков к поиску сверхпроводников на основе ИСГ практически отсутствовал, если не считать неудачную попытку Хеннига обнаружения сверхпроводимости у целого ряда ИСГ донорного и акцепторного типа в 1952г [225]. К концу двадцатого века были получены более десяти сверхпроводников на основе ИСГ правда с невысокими T_C в диапазоне от $0,144\text{K}$ у C_8K до $2,7\text{K}$ у $\text{C}_8\text{Ti}_{1,5}\text{K}$ [16]. Несомненный интерес представляют работы выполненные на нашей кафедре: использование давления в сочетании с высокими температурами позволило получить метастабильные интеркалированные соединения графита донорного типа с необычайно высоким содержанием щелочных металлов в слоевом пакете[56], которые до последнего времени обладали рекордными для интеркалированных соединений графита температурами сверхпроводящего перехода ($T_c \sim 5,5\text{ K}$ [226]). Только в 2005 году получены соединения донорного типа $\text{C}_6\text{Yb} - T_c = 6,5\text{ K}$; $\text{C}_6\text{Ca} - T_c = 11,5\text{ K}$ [227], а в 2006г $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6 - T_c = 11,15\text{ K}$ [228].

В конце семидесятых годов прошлого века катализатором повышенного интереса научной общественности к интеркалированным соединениям графита послужили публикации Вогеля с соавторами об обнаружении суперметаллической проводимости при комнатной температуре (выше, чем у меди и серебра) у ИСГ пентафторидов мышьяка и сурьмы [229, 230, 231].

Работ, в которых исследовалась электропроводность ИСГ различных ступеней с галогенами, галогенидами элементов, протонными кислотами, щелочными металлами и другими интеркалятами, очень много (Таблица 19), но практически отсутствуют статьи, в которых бы была установлена связь между электропроводностью в базисной плоскости у интеркалированных соединений графита акцепторного типа и параметрами энергетического спектра носителей заряда. Поэтому одной из задач диссертационной работы было установление именно такой связи.

Таблица 19.
Зависимость удельной электропроводности в базисной плоскости у
некоторых ИСГ донорного и акцепторного типов.

Формула ИСГ	N	$\sigma_a \cdot 10^{-7},$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Работа	Формула ИСГ	N	$\sigma_a \cdot 10^{-7},$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Работа
C_8AsF_5	1	5,0	[229]	C_8AsF_5	1	4,5	[232]
$\text{C}_{16}\text{AsF}_5$	2	6,3	[229]	C_8ICl	1	3,6	[219]
$\text{C}_{24}\text{AsF}_5$	3	5,9	[229]	C_8Br	2	2,24	[219]
C_8SbF_5	1	3,4	[233]	C_5HNO_3	1	3,16	[219]
$\text{C}_{16}\text{SbF}_5$	2	4,0	[233]	$\text{C}_{24}\text{H}_2\text{SO}_4$	3	1,59	[219]
$\text{C}_{24}\text{SbF}_5$	3	3,6	[233]	C_9AlCl_3	1	1,81	[219]
$\text{C}_{32}\text{SbF}_5$	4	4,4	[233]	C_9CaCl_2	1	2,5	[234]
C_6HNO_3	1	1,7	[235]	$\text{C}_{18}\text{InCl}_{3,5}$	2	1,1	[234]
$\text{C}_{12}\text{HNO}_3$	2	3,3	[235]	C_9AlCl_3	1	2,2	[234]
$\text{C}_{18}\text{HNO}_3$	3	2,9	[235]	C_8K	1	1,1	[236]
$\text{C}_{24}\text{HNO}_3$	4	2,4	[235]	C_8Rb	2	1,1	[236]
$\text{C}_{12}\text{CdCl}_2$	1	0,93	[237]	C_8Cs	1	1,2	[236]
$\text{C}_{24}\text{CdCl}_2$	2	0,6	[237]	C_6Li	1	2,4	[238]
C_9AlCl_3	1	2,6	[239]	C_{12}Li	2	2,2	[238]
$\text{C}_{16}\text{AsF}_5$	2	4,0	[240]	C_{24}K	2	1,7	[232]
C_6FeCl_3	1	1,1	[241]	C_{36}K	3	2,2	[232]
$\text{C}_{12}\text{FeCl}_3$	2	2,4	[242]	C_{48}K	4	2,1	[232]
C_8IrF_6	1	0,31	[243]	C_{24}Rb	2	1,5	[244]
$\text{C}_{19,8}\text{OsF}_6$	2	2,13	[243]	C_{24}Cs	2	1,7	[244]
$\text{C}_{21}\text{IrF}_6$	2	2,08	[243]	C_{36}Cs	3	1,2	[244]
$\text{C}_{16}\text{AsF}_5$	2	3,04	[243]	Графит	∞	0,25	[245]
$\text{C}_{7,8}\text{AsF}_6$	1	0,39	[243]	Медь	-		[246]

4.1. Температурная зависимость сопротивления интеркалированных соединений графита акцепторного типа в направлении базисной плоскости

Электропроводность при комнатной температуре измерялась бесконтактным индукционным способом на частоте $\sim 10^5$ Гц. При низких температурах электросопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе. Следует отметить, что довольно часто удельное электросопротивление в базисной плоскости у ИСГ, измеренное четырехзондовым методом (ρ_a^k), превышает $\rho_a^{\delta_1}$, измеренное на тех же образцах бесконтактным индукционным способом. Это обстоятельство связано с тем, что основной вклад в сопротивление блочного квазимонокристалла ИСГ (при измерениях на постоянном токе) вносят различные макродефекты, которые возникают в процессе интеркалирования (Рис. 66). Критерием корректности измерений может служить совпадение ρ_a^{δ} и ρ_a^k на одних и тех же образцах.

У всех исследованных моно- и гетеро-ИСГ температурная зависимость сопротивления в базисной плоскости носила четко выраженный металлический характер (Рисунок 107). Отношение удельного сопротивления при комнатной температуре к сопротивлению при температуре жидкого гелия было меньше, чем у квазимонокристаллов графита УПВ-1Т ($\rho_{300\text{К}}/\rho_{4,2\text{К}} \sim 15$) и составляло для ИСГ $\rho_{300\text{К}}/\rho_{4,2\text{К}} \sim 4-7$. При низких температурах наблюдалось отклонение от классического закона Блоха-Грюнайзена для металлов: $\rho(T) = \rho_{\text{ост.}} + \beta T + cT^5$. В области $2 \text{ К} \leq T \leq T_{\text{фп}}$ 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 ($T \leq 50 \text{ К}$) наблюдалась квадратичная зависимость $\rho_a(T) = \rho_{\text{ост.}} + \beta T + cT^2$, которая многократно наблюдалась для самых различных ИСГ [16, 17]. Часто квадратичную зависимость сопротивления связывают с особенностями электрон-фононного взаимодействия при низких температурах, которая наблюдается в проводниках с сильно вытянутыми или

малыми цилиндрическими поверхностями Ферми. Этот эффект теоретически обоснован в работе Кукконена [247]. С другой стороны, как отмечается в монографии Гантмахера В.Ф. и Левинсона И.Б.[248], различить электрон-электронный и электрон-фононный механизмы рассеяния по зависимости $\rho_a(T)$ не представляется возможным.

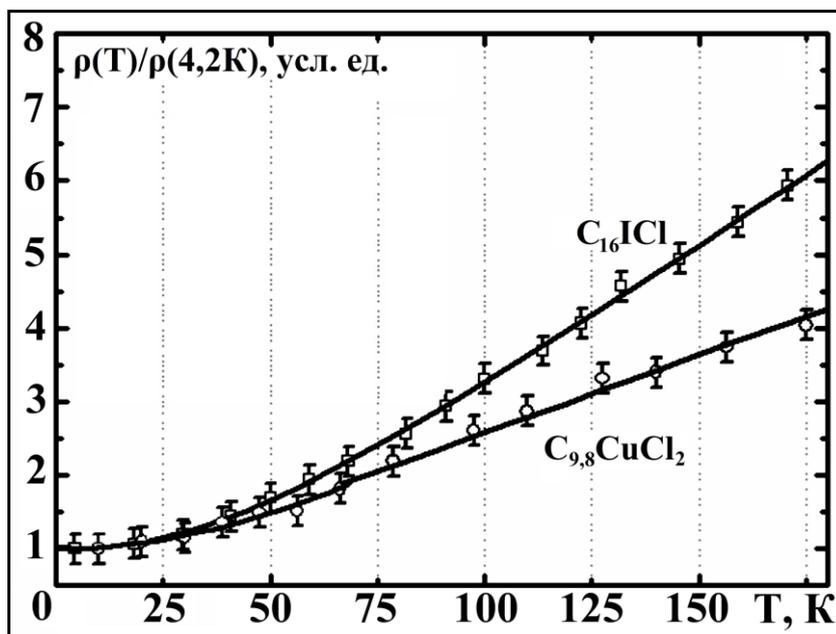


Рисунок 107. Зависимость относительного изменения удельного электросопротивления от температуры интеркалированных соединений графита в базисной плоскости (а).

Остаточное сопротивление ($\rho_{ост.}$), как впрочем и ρ_a , при комнатной температуре сильно зависит от совершенства исходной графитовой матрицы (марки графита) и от условий и метода синтеза ИСГ (Таблица 20).

Как видно из Таблица 20, чем совершеннее структура исходного графита, т.е. чем меньше угол разориентации кристаллитов α , тем больше значения удельной электропроводности. С другой стороны, отношение удельной электропроводности ИСГ к удельной электропроводности исходного графита больше у менее структурно совершенных графитов ($\sigma_{a ИСГ}/\sigma_{a ГР}$).

Таблица 20.

Зависимость электропроводности интеркалированных соединений графита акцепторного типа от марки исходного графита и условий синтеза.

Марка графита	Формула ИСГ	N	$\sigma_a, 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$	$\sigma_{a \text{ ИСГ}}/\sigma_{a \text{ ГР}}$
УПВ-IT ($\alpha < 1$)	–	–	0,20- 0,25	1
УПВ-IT ($1 < \alpha < 3$)	–	–	0,12- 0,20	1
УПВ-I	–	–	0,02- 0,03	1
УПВ-IT ($\alpha < 1$)	C_8ICl -(ж.ф)	1	$0,9 \pm 0,2$	~ 4
УПВ-IT ($\alpha < 1$)	$\text{C}_{8,4 \pm 0,2}\text{ICl}_{1,07 \pm 0,03}$ (г.ф.)	1	$1,3 \pm 0,2$	~ 6
УПВ-IT ($\alpha < 1$)	C_8ICl -(г.ф +ж.ф.)	1	$1,6 \pm 0,2$	~ 7
УПВ-IT ($\alpha < 1$)	$\text{C}_{16,3-16,7}\text{ICl}_{1,06 \pm 0,03}$	2	$2,8 \pm 0,6$	~ 12
УПВ-IT ($1 < \alpha < 3$)	$\text{C}_{16,3-16,7}\text{ICl}_{1,06 \pm 0,03}$	2	$2,4 \pm 0,7$	~ 15
УПВ-I	$\text{C}_{16,3-16,7}\text{ICl}_{1,06 \pm 0,03}$	2	$0,33 \pm 0,18$	~ 17
УПВ-IT ($\alpha < 1$)	$\text{C}_{24,8 \pm 0,2}\text{ICl}_{1,08 \pm 0,03}$	3	$4,4 \pm 0,6$	~ 18
УПВ-IT ($1 < \alpha < 3$)	$\text{C}_{24,8 \pm 0,2}\text{ICl}_{1,08 \pm 0,03}$	3	$2,8 \pm 0,5$	~ 22
УПВ-IT ($\alpha < 1$)	$\text{C}_{9,3 \pm 0,1}\text{AlCl}_{3,45 \pm 0,05}$	1	$2,2 \pm 0,2$	~ 11
УПВ-1	$\text{C}_{9,3 \pm 0,1}\text{AlCl}_{3,45 \pm 0,05}$	1	$0,5 \pm 0,1$	~ 17

ж.ф.- жидкофазный метод синтеза из расплава;

г.ф.- газовазный метод синтеза (установка № 2, рисунок 46);

г.ф +ж.ф.- комбинированный метод синтеза : получение высоких ступеней ИСГ йод хлор газовазным методом, а затем довнедрение ICl из расплава;

ИСГ хлорида алюминия получались методом Эрольда при градиенте температур 10К при температуре графита 473К ($T_{\text{графита}} > T_{\text{интеркалята}}$);

$\sigma_{a \text{ ИСГ}}/\sigma_{a \text{ ГР}}$ - отношение удельной электропроводности ИСГ к удельной электропроводности исходного графита.

Этот эффект может быть связан с относительно меньшим увеличением концентрации дефектов в пироуглеродах при интеркалировании (вследствие

малости размеров кристаллитов) и большей степенью перераспределения π -электронной плотности между атомами углерода и интеркалятом, т.е. увеличением концентрации делокализованных дырок. Существенное влияние на удельную электропроводность ИСГ оказывает метод и условия синтеза. Так, например, получение ИСГ монохлорида йода или с серной кислотой жидкофазным методом синтеза часто приводит даже к расслоению образцов графита (Рисунок 66). Влияние условий синтеза на степень совершенства образцов продемонстрировано нами ранее на примере ИСГ с ICl (см. стр.146).

4.2. Зависимость электропроводности интеркалированных соединений графита акцепторного типа от параметров энергетического спектра носителей заряда

Высокое совершенство полученных квазимонокристаллов интеркалированных соединений графита акцепторного типа позволило наблюдать отчетливые осцилляции ШДГ у исследуемых ИСГ (Глава 3) при гелиевых температурах в магнитных полях до 6,5 Тл и определить экстремальные сечения поверхности Ферми $S_{\text{экстр.}}$, эффективные массы носителей тока m^* , концентрации носителей тока $p_{\text{осц.}}$:

$$p_{\text{осц.}} = \frac{4 \sum_i S_{\text{экстр.}(i)}}{(2\pi\hbar)^2 [d_i + (N - I)d_0]} \quad (107),$$

где d_i – толщина заполненного интеркалятом слоя; $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$ - параметр кристаллической решетки графита в направлении тригональной оси; суммирование ведется по всем группам носителей. Как уже отмечалось, концентрация дырок p_H , рассчитанная из Холловских измерений, хорошо согласуется с $p_{\text{осц.}}$ (Таблица 14).

Проведение гальваномагнитных и осцилляционных измерений дало возможность впервые построить зависимость электропроводности σ_a не только от стехиометрических составов (номера ступени N), но и от концентрации носителей тока. Показано, что в системе графит-ICl наблюдается хо-

рошая корреляция между электропроводностью и концентрацией носителей заряда (Рисунок 108).

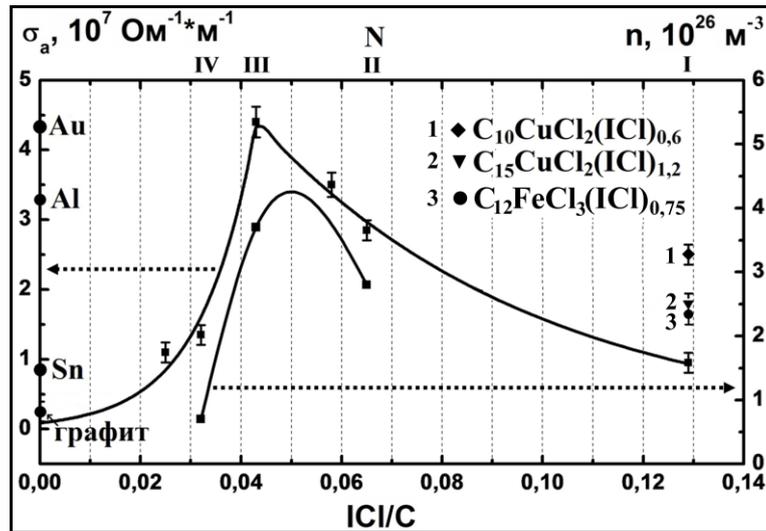


Рисунок 108. Зависимость электропроводности в направлении базисной плоскости, концентрации дырок от химического состава и номера ступени интеркалированных соединений графита в системах графит-моноклорид йода, графит-хлорид меди-моноклорид йода и графит-хлорид железа-моноклорид йода.

Полученная куполообразная зависимость электропроводности в базисной плоскости (σ_a) от номера ступени N , концентрации носителей заряда (Рисунок 108) подобна зависимости критической температуры (T_c) у высокотемпературных сверхпроводников от количества плоскостей CuO_2 и формальной степени окисления меди (концентрация дырок) [249]. Этот факт свидетельствует о том, что распределение заряда в слоистых соединениях разной природы носит общий характер. Негомогенное распределение делокализованных носителей заряда у ИСГ и ВТСП было теоретически рассчитано Петронеро в работах [250, 251].

Применяя формулу Друде-Лоренца, получаем следующее выражение для электропроводности интеркалированных соединений графита N -ой ступени в базисной плоскости:

$$\sigma_a = \frac{pe^2 \Lambda}{p_F} = \frac{4 \sum_i (\pi S_{\text{эксп.}(i)})^{1/2} \Lambda_i}{(2\pi\hbar)^2 [d_i + (N - I)d_0]} \quad (108),$$

где Λ_i – длина свободного пробега носителей тока; p_F – граничный импульс Ферми:

$$p_F = \left(S_{\text{экстр.}} / \pi \right)^{1/2} \quad (109).$$

Из формулы (110) можно оценить длину свободного пробега дырок Λ для исследованных образцов:

$$\Lambda = \frac{\sigma_a (2\pi\hbar)^2 [d_i + (N-1)d_0]}{4e^2 \sum_i (\pi S_{\text{экстр.}})^{1/2}} \quad (110).$$

Значения длины свободного пробега носителей тока для ИСГ, рассчитанные по (112), приведены в таблице 21. Полученные значения $\Lambda_{\text{ИСГ}}^{293\text{K}}$ больше чем $\Lambda_{\text{граф.}}^{293\text{K}}$ при комнатной температуре ($\Lambda_{\text{граф.}}^{293\text{K}} < 1000 \text{ \AA}$), у которого электрон-фононные взаимодействия при $T=293 \text{ K}$ начинают играть более существенную роль, чем у ИСГ. Кроме того следует отметить, что длина свободного пробега дырок у ИСГ меньше размеров кристаллитов D_k (D_k может составлять $\sim 10^5 \text{ \AA}$ для квазимонокристаллов искусственных графитов [157]).

Времена релаксации τ и подвижности μ носителей заряда у ИСГ (Таблица 21) были оценены по формулам:

$$\tau = \Lambda m^* \left(\pi / S_{\text{экстр.}} \right)^{1/2} \quad (111),$$

$$\mu = \frac{|e|\tau}{m^*} = \frac{\sigma_a}{|e|p} \quad (112).$$

Длину свободного пробега дырок при гелиевых температурах у ИСГ можно оценить из условия циклического движения носителей тока в магнитном поле:

$$\Lambda > 2\pi r_B \quad (113).$$

Смысл этого неравенства очевиден: на длине свободного пробега дырка должна завершить по крайней мере один (или несколько) оборотов. Для нахождения радиуса орбиты r_B в плоскости, перпендикулярной магнитному

полю (в нашем случае это базисная плоскость), запишем уравнение движения в виде:

$$\frac{d\vec{p}_F}{dt} = |e| \left[\frac{d\vec{r}_B}{dt} \vec{B}_0 \right] \quad (114).$$

Интегрируя (116), находим $|\vec{r}_B|$:

$$|\vec{r}_B| = \frac{|\vec{p}_F|}{|e|\vec{B}_0} = \frac{S_{экстр.}^{1/2}}{\sqrt{\pi}|e|\vec{B}_0} \quad (115),$$

где $|\vec{B}_0|$ - минимальное поле, начиная с которого начинается осцилляции Шубникова – де Гааза. Еще раз отметим, что именно значение $|\vec{B}_0|$, было выбрано нами в качестве критерия совершенства образцов ИСГ и использовалось для корректировки условий синтеза.

Из уравнения (116) следует, что траектории движения носителей заряда в импульсном и реальном пространстве подобны с коэффициентом гомотетии "к": $k=(eB)^{-1}$ и повернуты друг относительно друга на 90 градусов.

Из условия (115), используя наши экспериментальные данные, получаем для исследованных образцов $\Lambda_{ИСГ}^{4,2K} > (10-15) \cdot 10^3 \text{ \AA}$. В Таблице 22 приведены длины свободного пробега при комнатной температуре. Учитывая, что система носителей заряда у синтетических металлов вырождена, а $\rho_{300K}/\rho_{4,2K} \sim 5-10$ в основном определяется электрон-фононным взаимодействием, можно сказать, что оценки длины свободного пробега из условий квантования Ландау (115) и по формуле Друде-Лоренца (112) достаточно хорошо согласуются.

Значение τ , вычисленное по (113) при гелеевой температуре составляет $\tau_{ИСГ}^{4,2K} \sim 2 \cdot 10^{-12} \text{ с}$, в то время как для совершенных образцов квазиоднокристаллического графита $\tau_{граф}^{4,2K} \sim 14 \cdot 10^{-12} \text{ с}$.

Таблица 21.

Значение удельного электросопротивления (ρ_a), подвижности (μ) и времени реакции (τ) носителей заряда у некоторых интеркалированных соединений графита различных ступеней (N) при комнатной температуре.

Формула ИСГ	N ступень	ρ_a , мкОм·см	μ , м ² /В·с	τ , $\times 10^{12}$ с	$\rho_{эф}$, мкОм·см
$C_{16,5}ICl_{1,07}$	2	$3,6 \pm 0,8$	0,65	0,41	2,3
$C_{27,5}ICl_{3,0}$	2	$4,0 \pm 0,5$	0,56	0,47	2,6
$C_{9,8}CuCl_{2,05}$	2	$8,3 \pm 0,7$	0,58	0,30	4,5
$C_{32,8}ICl_{1,06}$	4	$7,6 \pm 1,8$	1,16	0,63	5,9
$C_{24,8}ICl_{1,06}$	3	$2,3 \pm 0,3$	0,74	–	1,7
$C_{9,5}AlCl_3Br_{0,6}$	1	$3,7 \pm 0,3$	0,47	–	1,3
$C_{28}AlCl_3Br_{0,7}$	3	$2,8 \pm 0,3$	0,70	–	1,8
$C_{21}AlBr_{3,4}$	2	$5,0 \pm 0,3$	0,63	–	2,5
$C_{12}FeCl_3$	2	$6,0 \pm 0,6$	0,44	0,36	3,1
$C_8H_2SO_4$	1	$0,18 \pm 0,02$	1,49	0,59	8,3
$C_{9,3}AlCl_{3,4}$	1	$4,5 \pm 0,3$	10,5	3,34	1,6
$C_{9,3}AlCl_{3,2}$	1	$9,0 \pm 0,3$	12,5	3,63	3,2
$C_{16}Br_2$		$6,7 \pm 0,3$			4,3
$C_{5,5}HNO_3$	1	$5,5 \pm 0,3$	2,8		2,4
$C_{11,1}HNO_3$	2	$4,2 \pm 0,3$	0,93		2,5
Графит-УПВ-1Т	?	40,0			40

Эффективное удельное электропроводность ($\rho_{эф}$) рассчитывалась без учета объема занимаемого интеркалятом: $\rho_{эф} = \rho_a \cdot \left[\frac{N \cdot d_0}{d_i + (N-1) \cdot d_0} \right]$.

Таблица 22.

Значения удельной электропроводности в базисной плоскости (σ_a), концентрации свободных носителей заряда (p) и длины свободного пробега носителей тока (Λ) у интеркалированных соединений графита акцепторного типа различных ступеней (N) при комнатной температуре.

Формула ИСГ	N ступень	$\sigma_a 10^{-7}$, Ом $^{-1}$ м $^{-1}$	$p 10^{-26}$, м 3	Λ $\times 10^{-3}$, А	$\sigma_{эф} 10^{-7}$, Ом $^{-1}$ м $^{-1}$
$C_{16,5}ICl_{1,1}$	2	2,8±0,6	2,7	3,7	4,4
$C_{24,8}ICl_{1,1}$	3	4,4±0,6	3,7	5,9	6,05
$C_{32,8}ICl_{1,1}$	4	1,3±0,3	0,7	3,8	1,7
$C_{27,5}ICl_3$	2	2,5±0,3	2,8	3,5	3,8
$C_{9,5}AlCl_3Br_{0,6}$	1	2,7±0,2	3,6	3,1	7,9
$C_{28}AlCl_3Br_{0,7}$	3	3,5±0,3	3,0		5,7
$C_{21}AlBr_{3,4}$	2	2,0±0,2	2,0		4,0
$C_{9,8}CuCl_2$	2	1,2±0,1	1,3	2,7	2,23
$C_{9,3}AlCl_{3,4}$	1	2,2±0,2	0,11	10,4	6,2
$C_{9,3}AlCl_{3,2}$	1	1,1±0,2	0,05	8,5	3,1
$C_{16}Br_2$	2	1,5±0,2	5,8		2,3
$C_{5,5}HNO_3$	1	1,8±0,2	0,4		4,2
$C_{11,1}HNO_3$	2	2,4±0,2	1,6		4,0
$C_{12}FeCl_3$	2	1,7±0,2	2,4	2,3	3,2
$C_8H_2SO_4$	1	0,5±0,05	0,23	1,9	1,2

Эффективная удельная электропроводность ($\sigma_{эф}$) рассчитывалась без учета объема занимаемого интеркалятом:
$$\sigma_{эф} = \sigma_a \cdot \left[\frac{d_i + (N-1) \cdot d_0}{N \cdot d_0} \right].$$

Как видно из Таблица 20 электропроводность σ_a ИСГ возрастает ~ в 5-20 раз по сравнению с исходным графитом и становится сравнимой с удельной электропроводностью нормальных металлов. У соединения $C_{24,8}ICl_{1,06}$ σ_a

составляет 80% от проводимости меди при $T = 293 \text{ K}$ ($\sigma_{\text{Cu}} = 5,9 \times 10^7 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$), а эффективная удельная электропроводность у некоторых ИСГ даже выше чем электропроводность меди. Интересно отметить высокую подвижность дырок у ряда ИСГ при комнатной температуре, а у $\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3,4}$ она даже сравнима с подвижностью носителей заряда у графена [252].

Приведенные выше данные говорят о том, что при низких температурах увеличение электропроводности у ИСГ (по сравнению с исходным графитом) происходит только за счет увеличения концентрации носителей тока, так как $\tau_{\text{граф}}^{4,2\text{K}} > \tau_{\text{ИСГ}}^{4,2\text{K}}$. Высокая электропроводность у интеркалированных соединений графита акцепторного типа при комнатной температуре обусловлена уже не только увеличением концентрации дырок, но и перестройкой фононного спектра у ИСГ по сравнению с графитом, что приводит к тому что $\Lambda_{\text{ИСГ}}^{293\text{K}} > \Lambda_{\text{граф}}^{293\text{K}}$.

4.3. Исследование электропроводности интеркалированных соединений графита с серной кислотой *in situ*

Измерение сопротивления в процессе внедрения серной кислоты проводилось в специальной ячейке (Рисунок 109) четырехконтактным методом. Как видно из Рисунка 110 наблюдается ряд закономерностей: сначала сопротивление резко падает, затем наблюдается некая осциллирующая зависимость $R(t)$ с рядом минимумов и максимумов, и только после последнего локального минимума сопротивление начинает возрастать. Учитывая, что во второй главе представлены результаты исследования кинетики реакции интеркалирования в системе графит- H_2SO_4 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ методами РФА, калориметрии и потенциометрии *in situ* и показано, что образование бисульфата графита (БГ) идет от высших ступеней к низшим по схеме $N \rightarrow (N-1) \rightarrow \dots \rightarrow 1$, логично предположить, что последний минимум соответствует 1-ой ступени бисульфата графита. Тогда остальные минимумы можно соответственно отнести к 2-ой, 3-ей, 4-ой и так далее ступеням. Для проверки этого предполо-

жения несколько образцов были извлечены из раствора в момент достижения локального минимума, и для них проводился РФА.

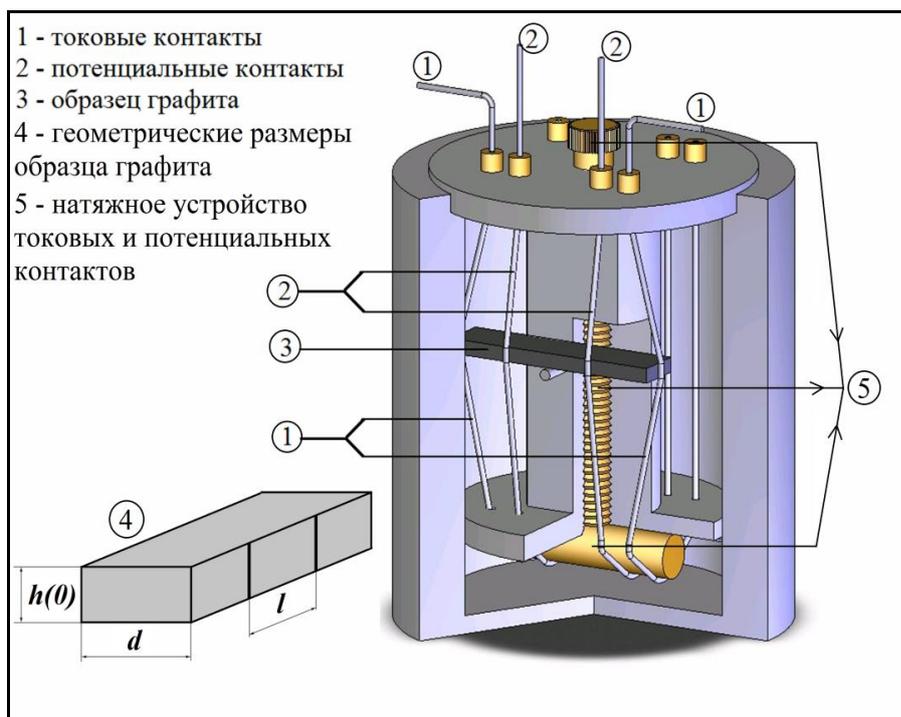


Рисунок 109. Ячейка для измерения электрического сопротивления в агрессивных средах. d – ширина образца графита, l – расстояние между потенциальными контактами, $h(0)$ – высота образца графита перед реакцией интеркалирования.

Кроме того, учитывая диффузионный характер процессов внедрения: $x_{\text{диф}} \sim \sqrt{D \cdot t}$, легко получить связь между временами образования чистых ступеней по данным РФА ($t_{\text{РФА}}$) и по измерению сопротивления ($t_{\text{сопр}}$) in situ:

$$t_{\text{РФА}} = t_{\text{сопр}} \cdot \frac{x_{\text{РФА}}^2}{x_{\text{сопр}}^2} \quad (116),$$

где $x_{\text{РФА}} \sim 5\text{мм}$ и $x_{\text{сопр}} \sim 2\text{мм}$ – ширина образца исходного графита для РФА и резистивных экспериментов соответственно, D – коэффициент диффузии, $t_{\text{РФА}}$ – время образования чистой ступени ($N=5, 4, 3, 2, 1$), $t_{\text{сопр}}$ – минимума на осциллирующей зависимости сопротивления от времени в процессе внедрения серной кислоты.

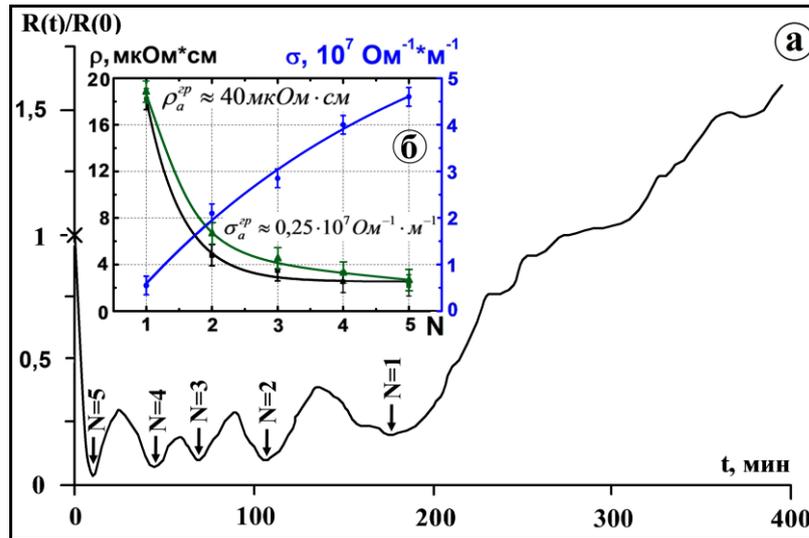


Рисунок 110. а) Зависимость изменения относительного электрического сопротивления образца ИСГ с серной кислотой от времени интеркалирования; б) зависимость удельного электросопротивления ИСГ с серной кислотой от номера ступени, измеренного четырехзондовым методом (ρ_a —) и бесконтактным индукционным методом (ρ_a —; σ_a —).

Используя формулу (118) рассчитаем время образования пятой ступени ИСГ с серной кислотой (которое должно наблюдаться по данным РФА). Как видно из Рисунка 110 время, через которое наблюдается первый минимум сопротивления $t_{comp} \sim 10$ минут. Тогда расчетное время образования пятой ступени $t_{РФА} \sim 65$ минут. Экспериментально определенное время образования пятой ступени $t_{РФА} \sim 70$ минут (Рисунок 33). Это также свидетельствует об адекватности наших предположений.

Рост сопротивления, после образования первой ступени бисульфата графита (Рисунок 110), мы связываем с переокислением графитовой матрицы, также как и второй экзоэффект на Рисунке 37 и уменьшение интенсивности 001 рефлексов на Рисунке 35. Это вполне разумно, зная, что электропроводность является структурно чувствительным свойством и дополнительные дефекты приводят к уменьшению длины свободного пробега носителей заряда, а следовательно, и к уменьшению σ_a .

На основании экспериментальных результатов исследования относительного сопротивления *in situ* (Рисунок 110) нами был произведен расчет

удельного электросопротивления интеркалированных соединений графита с серной кислотой различных ступеней. Расчет проводился при следующих предположениях:

1) Сопротивление образца графита в начальный момент времени $R(0)$:

$$R(0) = \frac{\rho_a^{zp} \cdot l}{h(0) \cdot d} \quad (117),$$

где $\rho_a^{zp} = 40$ мкОм·см, d – ширина образца графита, l – расстояние между потенциальными контактами, $h(0)$ – высота образца графита перед реакцией интеркалирования.

2) Так как в процессе интеркалирования расстояние между потенциальными контактами и ширина образца не меняется, то сопротивление образца $R(t)$:

$$R(t) = \frac{\rho_a^{ucz} \cdot l}{h(t) \cdot d} \quad (118),$$

где изменение $h(t)$ связано с увеличением высоты образца в процессе интеркалирования, а в точках минимума оно соответствует периоду идентичности кристаллической структуры образца ИСГ чистой N-ой ступени:

$$h(t) = \frac{h(0) \cdot [d_i + (N-1) \cdot d_0]}{N \cdot d_0} \quad (119).$$

3) Далее, путем деления уравнений (120) на (119) находилось удельное сопротивление ИСГ:

$$\rho_a^{ucz} = \frac{R(t)}{R(0)} \cdot \frac{[d_i + (N-1) \cdot d_0]}{N \cdot d_0} \cdot \rho_a^{zp} \quad (120).$$

Как видно из рисунка 110б наблюдается достаточно хорошая корреляция между удельным сопротивлением в базисной плоскости, полученным бесконтактным способом и рассчитанной по данным измерения электросопротивления четырехзондовым методом *in situ*.

Проведение выше изложенных исследований позволило определить оптимальные условия получения бисульфата графита первой ступени, позво-

ляющие избежать переокисления графитовой матрицы, т.е. синтезировать образцы с минимальным содержанием дефектов.

4.4. Особенности электрон-фононного, фонон-фононного взаимодействий у интеркалированных соединений графита при фазовых переходах

Практически у всех ИСГ, как донорного, так и акцепторного типа, существуют различные фазовые переходы: типа двумерного плавления, порядок-беспорядок, сверхпроводящих, магнитных, волн зарядовой плотности, структурных под действием давления и др. [253, 254, 255,146]. Наличие большого числа ФП у ИСГ дает обширный материал для исследований в области физики и химии низкоразмерных систем. Наиболее примечательным является тот факт, что в области ФП вещество находится в особом состоянии, характеризуемом, как правило, аномальным поведением целого ряда физических характеристик: электропроводности, коэффициента линейного теплового расширения, теплоемкости, диэлектрической проницаемости, и др.

В работе методами электропроводности, рентгенофазового анализа, дилатометрии исследованы фазовые переходы типа двумерного плавления в слое интеркалята у ИСГ акцепторного типа: $C_{9,3}AlCl_3$, $C_{16,2}Br_2$, $C_{24}SbCl_5$, $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0,6}$, $C_{15}CuCl_2(ICI)_{1,2}$, $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$; $C_{8N}ICI_{1,1}$ ($1 \leq N \leq 5$).

Типичные температурные зависимости сопротивления в направлении тригональной оси «с» и в базисной плоскости у интеркалированных соединений графита акцепторного типа представлены на Рис. 111-Рис. 115. Сопротивление измерялось стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе и бесконтактным индукционным способом на частоте порядка 10^5 Гц.

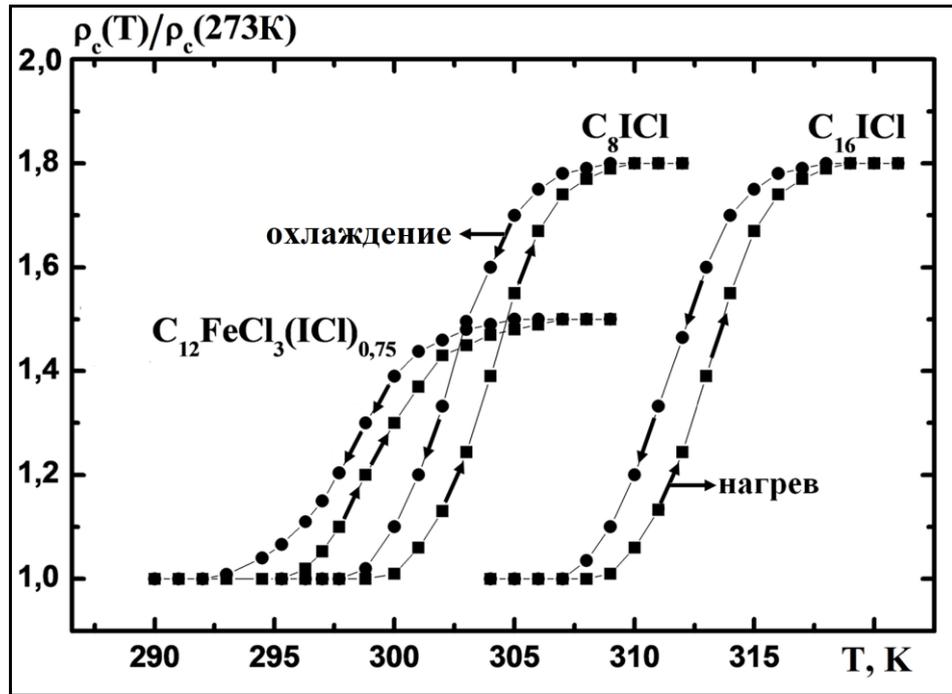


Рисунок 111. Температурная зависимость относительного изменения электросопротивления у интеркалированных соединений графита в направлении тригональной оси "с".

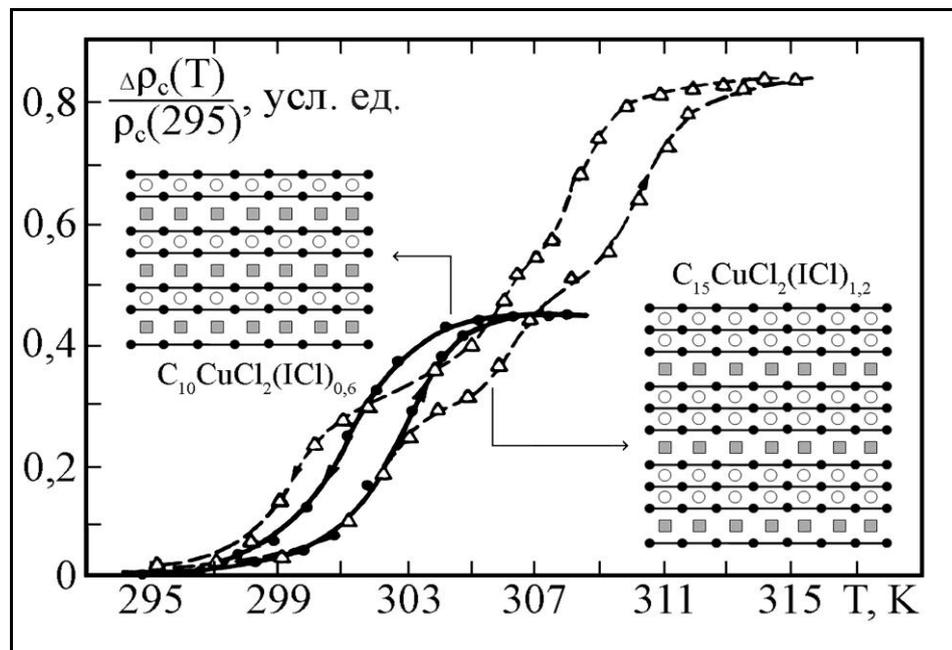


Рисунок 112. Температурная зависимость относительного изменения электросопротивления у гетероинтеркалированных соединений графита в направлении тригональной оси "с".

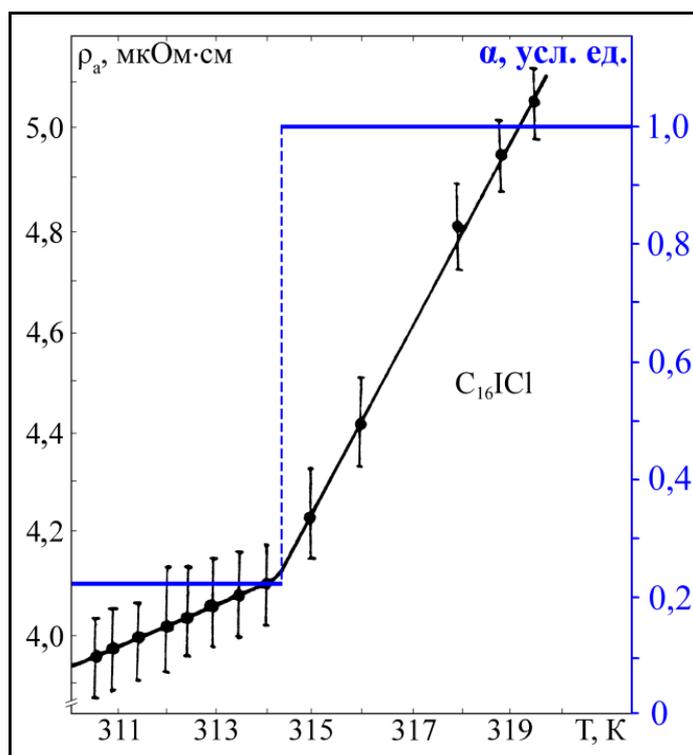


Рисунок 113. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления в базисной плоскости у интеркалированного соединения графита второй ступени с монохлоридом йода.

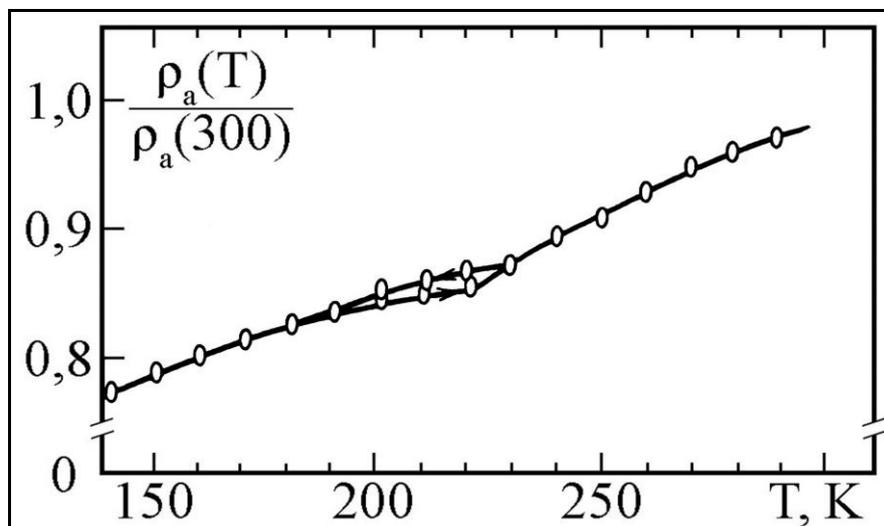


Рисунок 114. Температурная зависимость относительного электрического сопротивления в базисной плоскости у интеркалированного соединения графита второй ступени с пентохлоридом сурьмы.

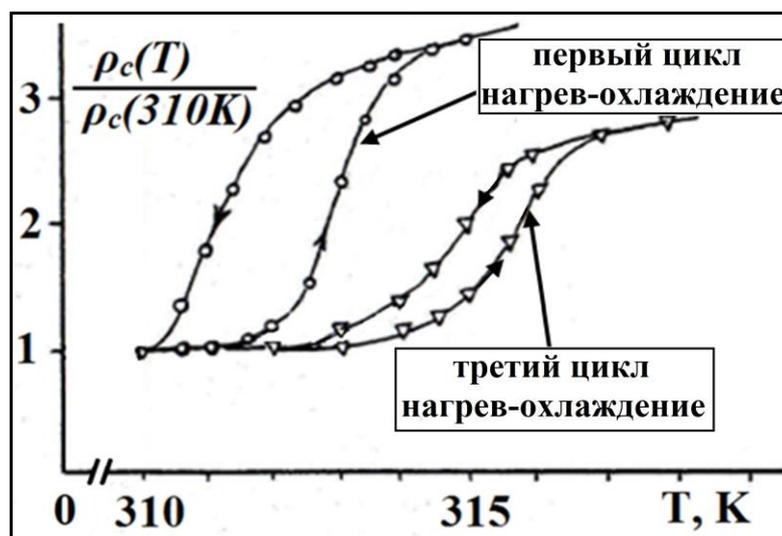


Рисунок 115. Температурная зависимость относительного электрического сопротивления в вдоль тригональной оси "с" у интеркалированного соединения графита пятой ступени с моноклоридом йода.

Исследования температурной зависимости сопротивления в направлении тригональной оси и в базисной плоскости у интеркалированных соединений графита акцепторного типа показало, что в области $T_{\text{ФП}}$ наблюдается целый ряд особенностей $\rho_c(T)$ и $\rho_a(T)$:

1) температурный ход сопротивления имеет металлический характер и в направлении оси "с" и в базисной плоскости, как до $T_{\text{ФП}}$, так и после ФП;

2) сопротивление в направлении тригональной оси меняется скачкообразно, а в базисной плоскости происходит скачкообразное изменение температурного коэффициента сопротивления $\alpha = \frac{\partial \rho_a}{\partial T}$ (Рис. 113 и рис.114);

3) наблюдается гистерезис $\rho(T)$, характерный для ФП первого рода, величина которого может меняться у различных образцов одной ступени; при термоциклировании гистерезис уменьшается, а $T_{\text{ФП}}$ увеличивается (Рис. 115);

4) температура фазового перехода у ИСГ со слабыми акцепторами возрастает с увеличением номера ступени (Таблица 23);

5) отсутствует корреляция между температурами двумерного плавления слоя интеркалята ($T_{\text{ФП}}^{2d}$) у ИСГ и температурами плавления ($T_{\text{ФП}}^{3d}$) мак-

роскопического "трехмерного" внедренного вещества. Причем $T_{\text{фп}}^{2d}$ может быть как больше так и меньше $T_{\text{фп}}^{3d}$ (Таблица 23);

б) температура фазового перехода у гетеро-ИСГ с монохлоридом йода меньше $T_{\text{фп}}$ чем у моно-ИСГ первой ступени с ICl (Рис. 111 и Рис. 112).

Таблица 23.
Температуры ФП типа двумерного плавления ($T_{\text{фп}}^{2d}$) интеркалированных соединений графита акцепторного типа разных ступеней и температуры плавления трехмерных макроскопических образцов интеркалята ($T_{\text{пл}}^{3d}$).

ИСГ	N	$T_{\text{фп}}^{2d}$	$T_{\text{пл}}^{3d}$	ИСГ	N	$T_{\text{фп}}^{2d}$	$T_{\text{пл}}^{3d}$
$C_8\text{ICl}$	1	~304K	300K	$C_8\text{H}_2\text{SO}_4$	1	~187K	283K
$C_{16}\text{ICl}$	2	~314K	300K	$C_{16}\text{H}_2\text{SO}_4$	2	~181K	283K
$C_{24}\text{ICl}$	3	~315K	300K	$C_{24}\text{H}_2\text{SO}_4$	3	~178K	283K
$C_{32}\text{ICl}$	4	~316K	300K	$C_{32}\text{H}_2\text{SO}_4$	4	~178K	283K
$C_{40}\text{ICl}$	5	~316K	300K	$C_9\text{AlCl}_3$	1	~210K	465K
$C_{10}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{0,6}$	1	~304K	300K	$C_{16}\text{HNO}_3$	2	~250K	315K
$C_{15}\text{CuCl}_2(\text{ICl})_{1,2}$	1	~302K ~311K	300K	$C_{24}\text{SbCl}_5$	2	~230K	276K
$C_{12}\text{FeCl}_3(\text{ICl})_{0,75}$	1	~300K	300K	$C_{16}\text{Br}_2$	2	~374K	280K

Перечисленные выше особенности температурной зависимости сопротивления в направлении тригональной оси и в базисной плоскости у ИСГ акцепторного типа с нашей точки зрения объяснить следующим образом:

1) для интерпретации металлического характера температурной зависимости сопротивления в направлении оси "с" необходимо предложить новую модель электропроводности в направлении тригональной оси. Это крайне важный вопрос, поэтому далее мы посвятим этому отдельный параграф

2) скачок сопротивления ρ_c в направлении тригональной оси при ФП связан с несколькими причинами: а) уменьшение величины перекрытия волновых функций π -электронов в направлении оси «с» в связи с увеличением толщины заполненного слоя при $T_{\text{фп}}$ (Рисунок 122б), б) размягчением фо-

нонного спектра интеркалята («двумерное плавление»), в) изменение деформационного потенциала и площади графитоподобных областей на границах доменов интеркалята. Скачок температурного коэффициента сопротивления в базисной плоскости связан с более сильным электрон-фононным взаимодействием после плавления интеркалята. Отсутствие существенных аномалий на зависимости $\rho_a(T)$ свидетельствует о том, что при $T_{\text{фп}}$, по-видимому, не происходит существенного изменения концентрации носителя тока в графитовых слоях у ИСГ. Это подтверждается данными гальваномагнитных измерений (постоянство коэффициента Холла от температуры) у ИСГ пентахлорида сурьмы, у которого также существует ФП типа порядок-беспорядок при $T_K \sim 230 \text{ K}$ [256].

3) уменьшение гистерезиса (ΔT) фазового перехода у образцов ИСГ и сдвиг $T_{\text{фп}}$ в область более высоких температур при термоциклировании в области ФП типа двумерного плавления связаны с коалесценцией малых кластеров интеркалята в более крупные ассоциаты (Рисунок 116). Учитывая, что согласно критерию Линдемана, твердое тело плавится, когда отношение средней амплитуды тепловых колебаний атомов u к расстоянию между ближайшими соседями d_{NN} достигает некоторой критической величины L , приблизительно одинаковой для всех веществ $L=0,15-0,2$ [257]:

$$\sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle} = L d_{\text{NN}} \quad (121).$$

Величина L называется постоянной Линдемана. Выполнение условия (123) определяет температуру плавления T_m .

Как следует из формулы (123), для использования критерия Линдемана необходимо вычислить среднеквадратичное смещение атомов, что и сделано в работе [258].

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{2MN} \sum_{q,\lambda} \frac{cth(\hbar\omega_{q\lambda} / 2k_B T)}{\omega_{q\lambda}} \quad (122),$$

где M – масса атома, N – число атомов, $\omega_{q\lambda}$ – частота фононной моды.

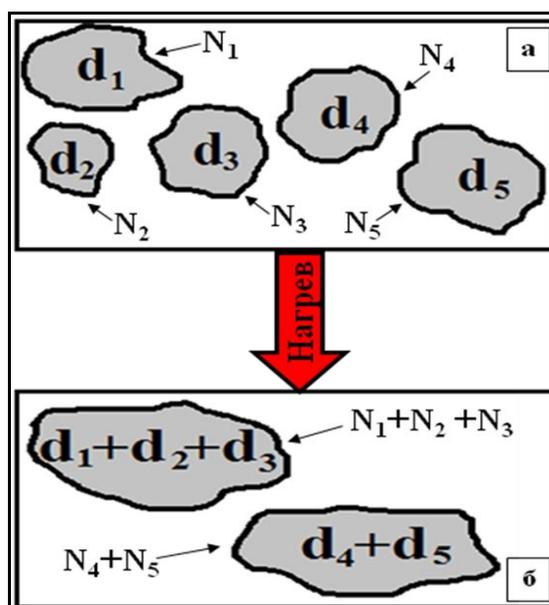


Рисунок 116. Модельное представление изменения структуры слоя внедренного вещества при ФП типа двумерное плавление: а) схематическое изображение кластеров интеркалята до температуры фазового перехода; б) схематическое изображение кластеров интеркалята после фазового перехода.

Так как при коалесценции число структурных единиц в кластере увеличивается, из (123) и (124) следует, что $T_{\text{фп}}$ должна возрасти. Уменьшение гистерезиса связано с тем, что плавление становится менее гетерогенным вследствие "выравнивания" размеров кластеров и уменьшения их числа [259].

4) температура фазового перехода у интеркалированных соединений графита со слабыми акцепторами возрастает с увеличением номера ступени вследствие экранировки заряженных комплексов интеркалята делокализованными носителями в графенах, что приводит к увеличению энергии взаимодействия между структурными единицами внедренного вещества. В частности об этом свидетельствует появление "графитовых частот" в фурье спектрах осцилляций Шубникова де Гааза у ИСГ высоких ступеней (Рис. 94 и Рис. 95) и уменьшение фактора Дебая-Валлера у ИСГ акцепторного типа с увеличением номера ступени (Таблица 24- [260]).

Таблица 24.

Значения фактора Дебая-Валлера (В) для ИСГ с ICl различных ступеней N [260].

Значения фактора Дебая-Валлера	Природный графит			Графитизированные полиимидные пленки
	N=1	N=2	N=3	N=1
Состав	$\text{C}_{9,5}\text{ICl}$	$\text{C}_{9,0,2}\text{ICl}$	$\text{C}_{9,5,3}\text{ICl}$	$\text{C}_{9,1}\text{ICl}$
V_C (нм^2)	0,020	0,017	0,013	0,016
V_I (нм^2)	0,020	0,015	0,013	0,016
V_{Cl} (нм^2)	0,025	0,014	0,018	0,018

В случае ИСГ с серной кислотой, которая является достаточно сильным окислителем, наблюдается обратная картина: $T_{\text{фп}}$ типа двумерного плавления уменьшается с увеличением номера ступени и уменьшается температурный гистерезис (Рисунок 117-[261]). Этот факт представляет несомненный интерес и не нашел объяснения в работах [262, 263].

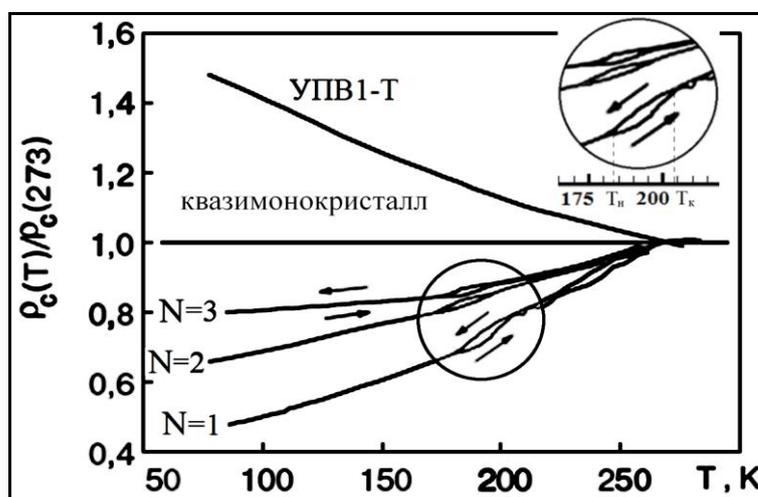


Рисунок 117. Температурная зависимость относительного изменения удельного электрического сопротивления вдоль тригональной оси «с» у квазинокристалла графита УПВ1-Т и у ИСГ с серной кислотой различных ступеней (N).

Ранее комплексным исследованием реакций интеркалирования в системе графит- H_2SO_4 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с помощью оригинальных разработанных методик рентгенофазового анализа, калориметрии, потенциометрии, электропро-

водности *in-situ* было показано, что в процессе внедрения наблюдается перекисление графитовой матрицы. В этом случае структурные единицы слоя (молекулы, заряженные комплексы интеркалята) находятся в межслоевом пространстве хозяина (графита) в «клетках», образованных в результате перекисления графитовой матрицы различными функциональными группами (Рисунок 118).

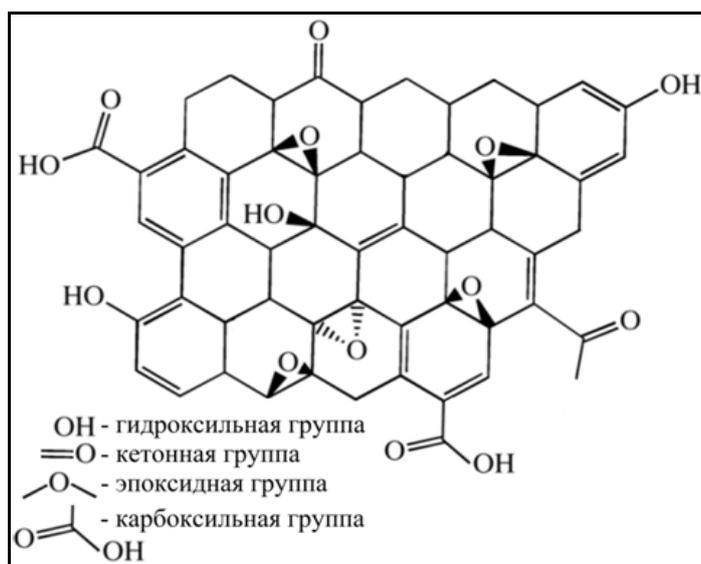


Рисунок 118. Схематическое изображение возможных кислородсодержащих групп в интеркалированном соединении графита с серной кислотой.

Используя терминологию супрамолекулярной химии, интеркалированные соединения с серной кислотой образуют крипато-интеркалято-клатратные соединения. 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. Образование дополнительных дефектов в процессе интеркалирования объясняет и маленькую амплитуду квантовых осцилляций Шубникова де Гааза у ИСГ с серной кислотой первой ступени, по сравнению с ИСГ со слабыми акцепторами электронов (Рис. 79).

5) отсутствие корреляции между температурами двумерного плавления слоя интеркалята ($T_{\text{фп}}^{2d}$) у интеркалированных соединений графита и температурами плавления ($T_{\text{фп}}^{3d}$) макроскопического "трехмерного" внедренного вещества связано с изменением характера взаимодействия структурных еди-

ниц внедренного вещества между собой и возникновением взаимодействия нового типа между интеркалятом и графенами, а также комплементарностью молекул внедренного вещества с гексагональной углеродной сеткой графита.

б) более низкие значения температуры ФП у гетероинтеркалированных соединений графита в системах графит- $\text{FeCl}_3\text{-ICl}$ и графит- $\text{CuCl}_2\text{-ICl}$ по сравнению с $T_{\text{ФП}}$ у первой ступени $\text{C}_{8,3}\text{ICl}_{1,1}$ 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. Кроме того, интеркаляты находящиеся в различных слоях оказывают влияние на степень перераспределения π -электронной плотности в графене, что приводит к увеличению электропроводности при комнатной температуре по сравнению моноинтеркалированными соединениями графита с теми же интеркалятами (Рис. 108).

4.5. Особенности электрофизических свойств у интеркалированных соединений графита с хлоридом алюминия первой ступени при фазовом переходе типа двухмерного плавления

Измерения температурной зависимости электропроводности σ_a бесконтактным индукционным методом у соединений $\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3,4}$ ($N=1$) показали, что в области фазового перехода ($T_{\text{ФП}} \sim 203\text{K}-210\text{K}$) происходит скачкообразное изменение температурного коэффициента сопротивления α , а на самой зависимости $\rho_a(T)$ резких изменений не наблюдается. Обнаружено, что при $T_{\text{ФП}}$ имеет место скачкообразное изменение сопротивления в направлении оси "с", т.е. наблюдались эффекты, описанные в предыдущем параграфе. Диапазон $T_{\text{ФП}}$ совпадает с результатами [264], где аналогичный ФП исследован методом ДСК.

Необычным был эффект, обнаруженный нами при измерении температурной зависимости сопротивления у образцов $\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3,4}$ ($N=1$) четырехзондовым методом: при температурах в области фазового перехода наблюда-

лось скачкообразное изменение величины, а иногда даже знака разности потенциалов U_n , снимаемой с потенциальных контактов (Рисунок 119).

При дальнейшем понижении температуры U_n монотонно уменьшались по модулю. Скачок напряжения многократно наблюдался на различных образцах $C_{9,3}AlCl_{3,4}$ ($N=1$) при циклическом нагреве и охлаждении, причем его величина практически не менялись для одного и того же образца. Возникающее отрицательно напряжение меняет знак при коммутации измерительного тока и изменяется с ростом тока по линейному закону (величину тока варьировали от 1 мА до 25 мА). На всех образцах, на которых наблюдался скачок, видны отчетливые осцилляции Шубникова – де Гааза при гелиевых температурах, начиная с магнитных полей $\sim 1,5$ Тл (Рисунок 120).

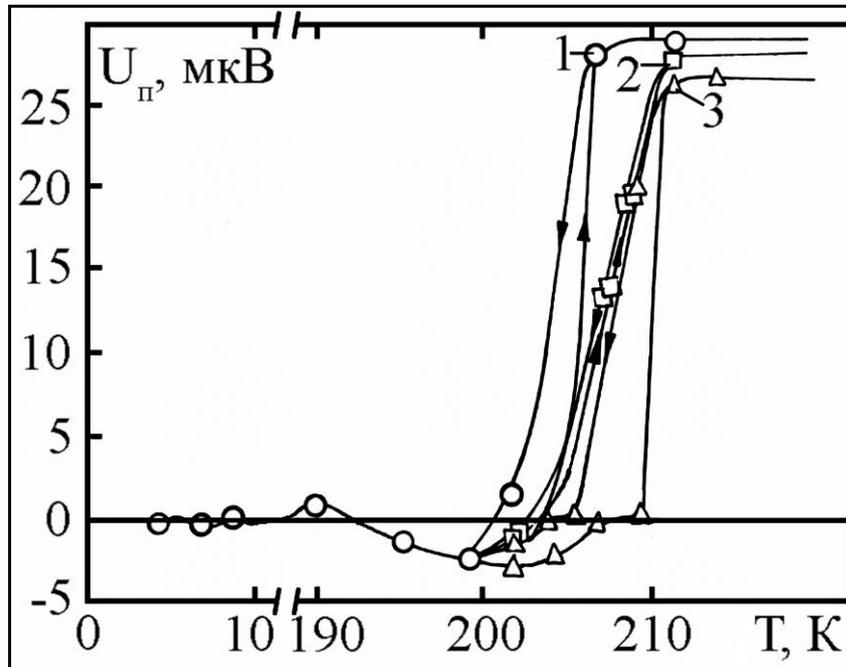


Рисунок 119. Изменение напряжения с потенциальных контактов для различных образцов соединения $C_{9,3}AlCl_{3,4}$ при фазовом переходе.

Когда напряжение U_n с потенциальных контактов изменяет знак, наблюдается компенсация монотонной составляющей поперечного магнетосопротивления, таким образом, что осцилляции ШДГ происходят около постоянного значения U_n , независимого от магнитного поля (Рис. 120).

Можно предположить, что наблюдаемое в настоящей работе скачкообразное изменение напряжения U_n связано с тем, что при фазовом переходе у

соединения $C_{9,3}AlCl_{3,4}$ возникает легко поляризуемая структура слоя внедренного вещества. Особенность наблюдаемого явления (в отличие от обычного сегнетоэлектрического фазового перехода, сопровождаемого возникновением спонтанной поляризации) состоит, во-первых, в том, что поляризация диэлектрического слоя происходит только под действием электрического поля, создаваемого током, протекающим по графитовым слоям, и меняет знак при коммутации тока.

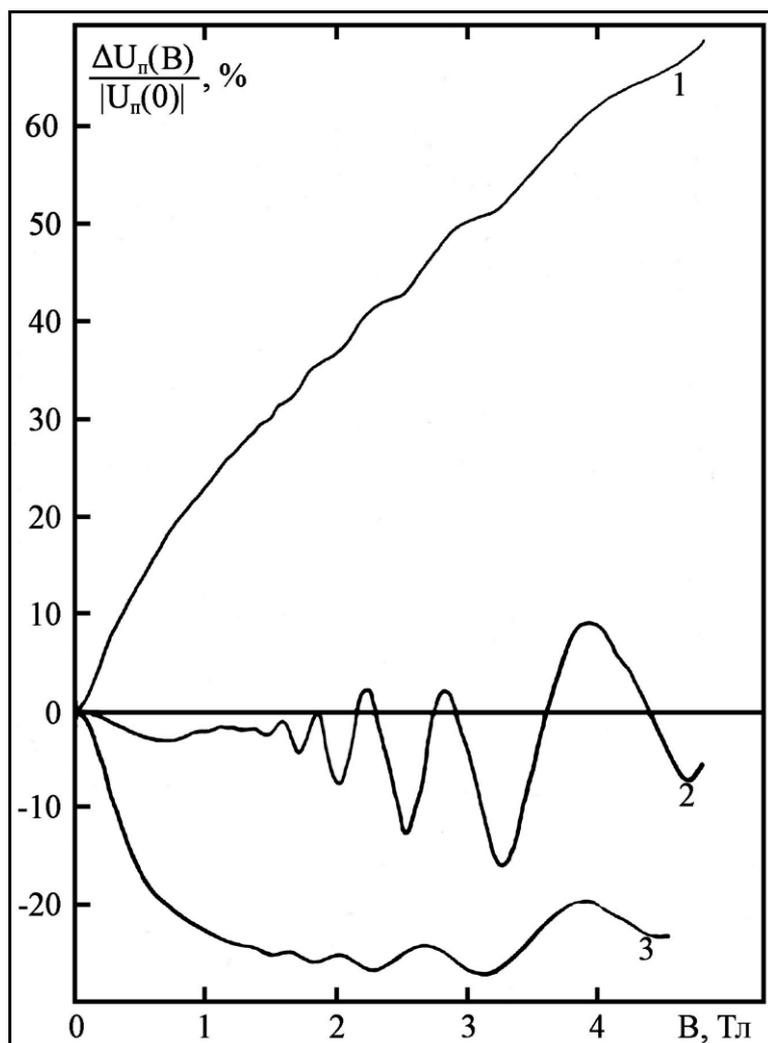


Рисунок 120. Зависимость напряжения с потенциальных контактов для образцов $C_{9,4}AlCl_{3,4}$ от индукции магнитного поля при температуре 4,2К. Кривые (2) и (3) соответствуют образцам, у которых наблюдалось скачкообразное изменение напряжения с потенциальных контактов при температуре ФП.

Во-вторых, это поляризованное состояние, поддерживаемое полем тока, должно создавать ЭДС встречного направления по отношению к внеш-

нему полю. На основе этого предположения можно объяснить компенсацию монотонной составляющей поперечного сечения магнетосопротивления при гелиевых температурах: в магнитном поле \vec{B} увеличивается сопротивление графитовых слоев и тем самым (при постоянном измерительном токе) напряженность электрического поля, создаваемая этим током. Одновременно возрастает и величина встречной ЭДС, которая уменьшает зависимость измеряемого напряжения U_n от величины индукции магнитного поля.

Величина скачка U_n и температуры $T_{ФП}$, при которой он происходит, по-видимому, зависят от степени совершенства исследуемых квазимонокристаллов $C_{9,3}AlCl_{3,4}$, а также от плотности упаковки молекул хлорида алюминия в слоевом пакете внедренного вещества и содержания избыточного хлора в ИСГ.

P.S. Вообще, следует отметить, что явление абсолютной отрицательной проводимости (АОП) привлекает внимание теоретиков и экспериментаторов порядка 60-ти лет и наблюдалось как в трехмерных полупроводниках, так и в двумерных системах с высокой подвижностью носителей заряда. Анализ экспериментальных и теоретических работ проведен в обзорах "Явления абсолютной отрицательной проводимости в неравновесных трехмерных полупроводниках" и "Абсолютная отрицательная проводимость, индуцированная микроволновым излучением, и состояния с нулевым сопротивлением в двумерных электронных системах: история и современное состояние"[265, 266]. Но, к сожалению, все существующие теоретические модели, описывающие АОП, в той или иной степени базируются на механизме АОП при возникновении существенной неравновесности в функции распределения электронов под действием микроволнового излучения и при наличии скрещивающихся электрических и магнитных полей [267]. Поэтому, учитывая условия наших экспериментов, напрямую применить эти теоретические модели нельзя. Правда, учитывая достаточно большую длину свободного пробега носителей заряда и их высокую подвижность (Таблица 21 и Таблица 22), можно предположить, что наблюдаемое нами явление АОП связано с

появлением неравновесности в функции распределения дырок не под действием фотонов, а вследствие каких-либо других причин.

Отметим, что создание гетероструктур гексагональный нитрид бора-графен- гексагональный нитрид бора с высокой подвижностью позволило наблюдать на них эффект АОП на холловских мостиках в геометрии изгибаемого сопротивления[268, 269].

4.6. Исследование фазового перехода типа двухмерного плавления у интеркалированных соединений графита монохлорида йода второй ступени под высоким давлением

Для исследования температурной зависимости сопротивления при высоких гидростатических давлениях (до 1,5 ГПа) использовался двухпоршневой мультипликатор. Сопротивление измерялось четырехзондовым методом на постоянном токе с прижимными платиновыми контактами.

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 ($T_{\text{ФП}}$) типа двумерного плавления монохлорида йода в интеркалированном соединении графита состава $\text{C}_{16,5}\text{ICl}_{1,1}$ ($N=2$). С ростом давления температура фазового перехода $T_{\text{ФП}}$ сдвигается в область более высоких температур (Рисунок 121а). Было найдено, что на начальном участке давлений производная $dT_{\text{ФП}}/dP=(8\pm 2) \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}$.

Зная экспериментально определенные ΔV - изменения объема при фазовом переходе, ($\Delta V=0,77 \text{ см}^3/\text{моль}$ -рассчитано из данных РФА: скачок толщины заполненного интеркалятом слоя $\Delta d_i=0,06 \text{ \AA}$ при температуре ФП); ΔH - изменение энтальпии при фазовом переходе ($\Delta H_{\text{ФП}}= 2,39 \text{ кДж/моль}$, по данным ДСК) 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 $dT_{\text{ФП}}/dP = (9,5\pm 1) 10^{-8} \text{ К/Па}$. Наблюдаемая аномальная зависимость температуры фазового перехода в области давлений

0,1 ГПа–0,2 ГПа (Рисунок 121а), по нашему мнению, связана со структурным фазовым переходом вторая ступень–третья ступень, который мы ранее обнаружили спектроскопией высокого давления (стр. 141). С ростом давления электропроводность ИСГ в направлении оси «с» увеличивается (Рисунок 121б), также как и в исходном графите [270], а величина скачка $\Delta\rho_c$ уменьшается вследствие увеличения перекрытия π -орбиталей графита в направлении оси «с» под давлением (Рисунок 121в).

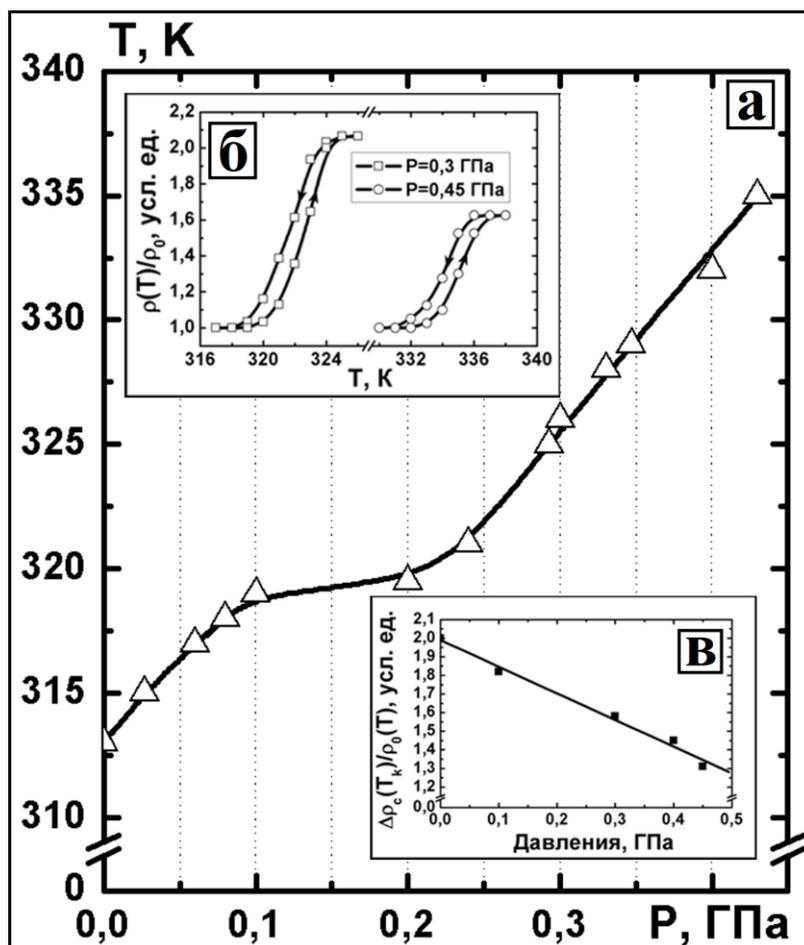


Рисунок 121. Зависимость температуры фазового перехода типа двумерно-го плавления от давления для ИСГ второй ступени $C_{16}ICl$ (а); относительного изменения сопротивления в направлении оси «с» от температуры (б); относительного электросопротивления в направлении оси «с» от давления (в).

4.7. Дилатометрические исследования интеркалированных соединений графита монохлорида йода 2-ой ступени

Характерной особенностью слоистых кристаллов (СК), к которым относятся графит, гексагональный нитрид бора, дихалькогениды различных элементов и др., является сильная анизотропия энергии связи атомов, принадлежащих одному слою, и атомов различных слоев. Эта особенность структуры в частности позволяет образовывать на их основе интеркалированные соединения. Теплофизические свойства СК также имеют ряд особенностей. Как отмечается в обзоре [271], имеющиеся экспериментальные данные о температурных зависимостях компонент тензора теплового расширения позволяют выделить общую для ряда СК особенность — существование области температур, в которой значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) вдоль слоя (α_{\parallel}) принимают отрицательные значения [272, 273, 274]. Для графита это впервые было обнаружено в 1945 году [275, 276]. Что касается ИСГ акцепторного типа, то, насколько нам известно, дилатометрических исследований α_{\parallel} не проводилось, но измерялась температурная зависимость КЛТР интеркалированного соединения графита с хлоридом алюминия первой ступени ($C_{9,3}AlCl_{3,4}$) в направлении тригональной оси "с" (α_{\perp}) [277]. В этой работе, в частности, было показано, что наблюдается особенность КЛТР α_{\perp} в районе ФП типа двумерного плавления (200 К – 225 К).

Исследование температурной зависимости КЛТР интеркалированного соединения графита монохлорида йода второй ступени проводили на низкотемпературном оптическом дифференциальном дилатометре в интервале температур от 40К до 330К с точностью $\sim 10^{-8} K^{-1}$ [278] (измерение проводил к.ф.-м.н. В.П. Попов, кафедра физики низких температур Харьковский университет).

В температурном интервале $30 K \leq T \leq T_{\text{фп}}$ значения коэффициента линейного термического расширения графита $\alpha_{\perp}^{\text{ср}}^{\text{аф}}$ в направлении оси «с»

превосходят $\alpha_{\perp}^{C_{16}ICl}$ (Рисунок 122а), что говорит об 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 как нами показано методом РФА, происходит увеличение периода идентичности на $\Delta I_c = 0,06 \text{ \AA}$ (Рисунок 122б). В направлении сильной связи КЛТР (α_{\parallel}) у $C_{16}ICl$ имеет отрицательное значение (Рисунок 123а) и во всем исследованном диапазоне температур ($50 \text{ K} \leq T \leq 310 \text{ K}$) практически совпадает с α_{\parallel} исходного графита. При уменьшении температуры КЛТР, как α_{\perp} так и α_{\parallel} стремятся к нулю, что соответствует общепринятым представлениям о природе КЛТР в любых твердых телах [279].

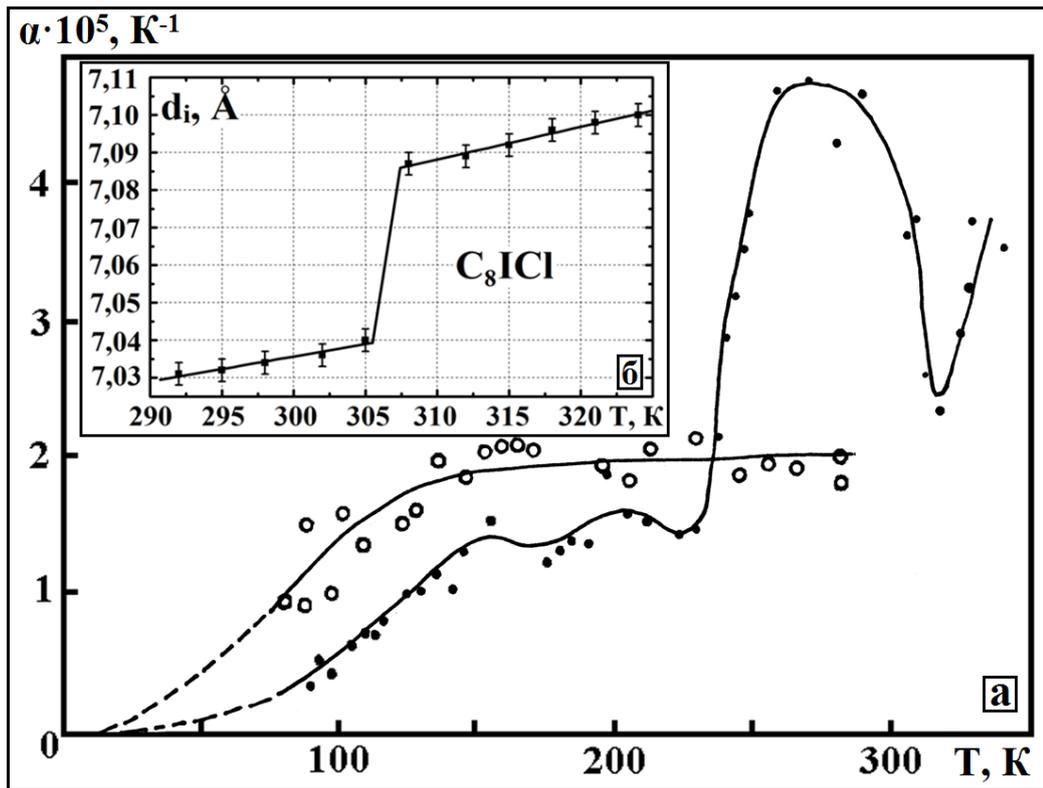


Рисунок 122. Зависимость КЛТР (α_{\perp}) от температуры для графита и интеркалированного соединения графита второй ступени $C_{16}ICl$ (а); изменение периода идентичности кристаллической структуры у ИСГ с монохлоридом йода по данным РФА при ФП типа двумерного плавления (б).

Отрицательное значение КЛТР α_{\parallel} у графита и интеркалированного со-

единения графита монохлорида йода второй ступени (Рисунок 123а), с нашей точки зрения, обусловлено определяющей ролью акустических фононов с вектором смещения, направленным перпендикулярно плоскости слоев («мембранный эффект» (Рис. 123б), предсказанный И.М. Лифшицем для слоистых кристаллов [280]). Возможность применимости мембранного эффекта для графита и некоторых других слоистых кристаллов подробно рассмотрена в работах [281, 282, 283].

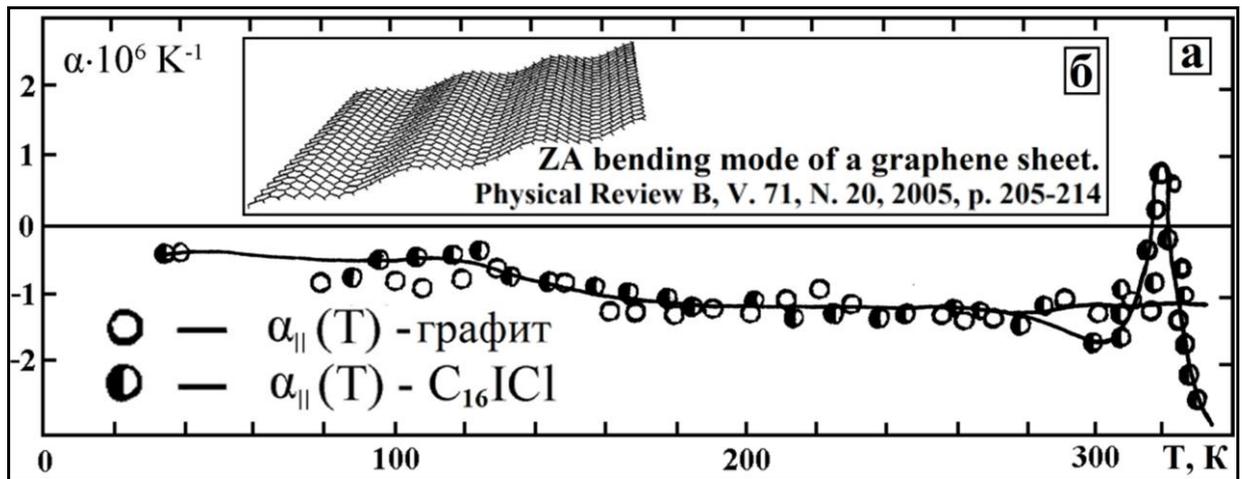


Рисунок 123. Зависимость КЛТР (α_{\parallel}) от температуры для графита и ИСГ второй ступени C_{16}I (а); демонстрация мембранного эффекта на графене (б)

В частности, в [281 и 283] проанализировано уравнение зависимости коэффициента линейного расширения для гексагональных кристаллов:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{C_V}{V} \left(\frac{C_{33}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{33}^2} \gamma_{\parallel} - \frac{C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{33}^2} \gamma_{\perp} \right) \quad (123),$$

где C_V – теплоемкость при постоянном объеме, V – молекулярный объем, C_{ik} – упругие постоянные (C_{11} , C_{12} характеризуют внутрислоевые взаимодействия, а величины C_{33} , C_{13} отражают слабую межслоевую связь), γ_{\parallel} , γ_{\perp} - параметры Грюнайзена.

Как видно из (125), КЛТР α_{\parallel} может принимать отрицательные значения в двух случаях:

- 1) при отрицательном первом слагаемом из-за отрицательного параметра Грюнайзена γ_{\parallel} ;
- 2) при положительных значениях γ_{\parallel} и доминирующей роли второго слагаемого, характеризующего так называемое «пуассоново» сжатие. В этом случае сильное расширение в направлении, перпендикулярном слоям, сопровождается боковым сжатием в плоскости слоев, превосходящим собственно само расширение в плоскости слоев.

Главный вывод работы [283] заключается в том, что ввиду малых значений упругой постоянной C_{13} у некоторых слоистых кристаллов, в частности у графита, и наличия в них низкочастотных колебаний с отрицательными параметрами Грюнайзена γ_{\parallel} отрицательность величины α_{\parallel} оказывается обусловленной преимущественно вкладом первого слагаемого в (125).

Отметим, однако, что объяснение механизма отрицательного значения коэффициента линейного термического расширения по средствам мембранного эффекта не является универсальным для всех слоистых кристаллов и требует в каждом конкретном случае и тщательного анализа собственно сжатия самого слоя («пуассонова» сжатия) в результате сильного расширения в направлении, перпендикулярном слоям. Кроме того в ряде работ аномальное тепловое расширение при низких температурах авторы связывают с возникновением волн зарядовой плотности: высокотемпературные сверхпроводники [284], диборид магния [285], слоистого полупроводника InSe [286].

Как видно из рисунка 120, в области температуры фазового перехода типа двумерного плавления КЛТР (α_{\parallel}) ИСГ принимает положительное значение. Одним из возможных объяснений этого эффекта может быть движение краевых дислокаций, которое происходит под действием механических нагрузок возникающих в результате расширения образца в направлении тригональной оси при ФП. Механические нагрузки возникают вследствие фиксации образца между кварцевыми пластинами в процессе измерения. В работе [287] движение краевых дислокаций в графите наблюдалось с помощью атомно-силового микроскопа. Даже под нагрузкой $8 \cdot 10^{-8}$ Н происходило об-

ратимое перемещение дислокаций на расстояния $\sim 200 \text{ \AA}$ (Рисунок 124). Это явление может быть полезным и при объяснении скачков удельного электро-сопротивления в направлении тригональной оси, наблюдаемых у ИСГ акцепторного типа при ФП, так как при этом будет изменяться число "высокопроводящих каналов" вдоль оси "с" и изменится траектория движения носителей заряда.

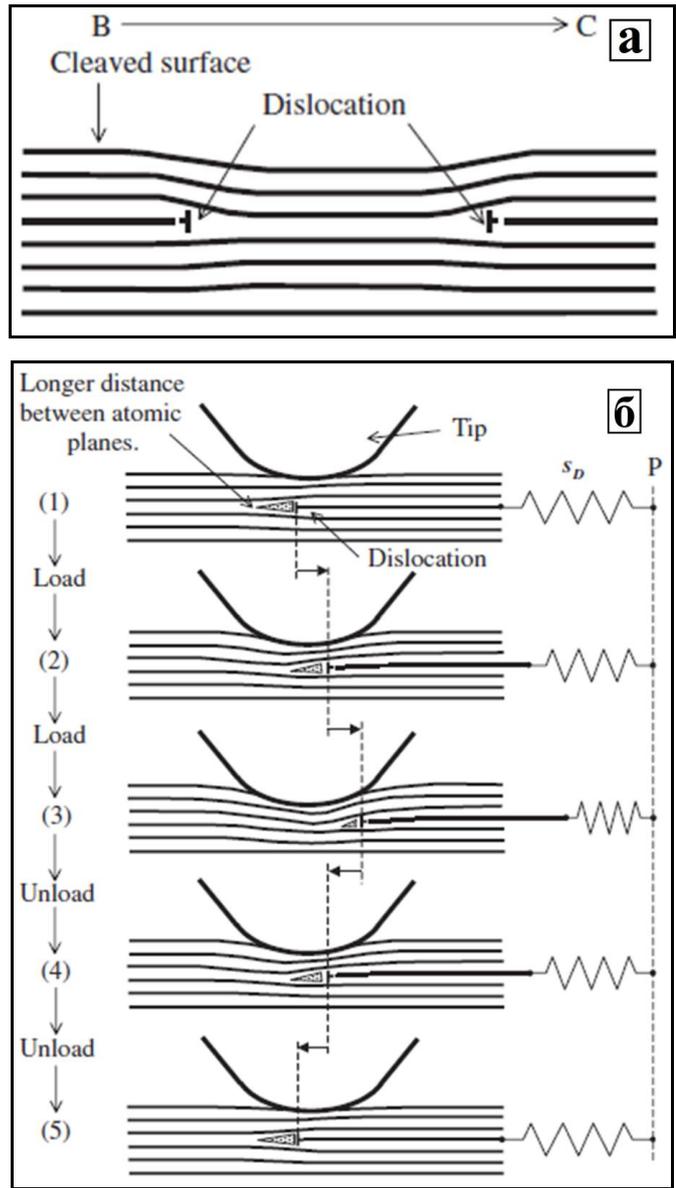


Рисунок 124. а) Схематическое изображение краевой дислокации; б) Схематическое изображение движения краевой дислокации под нагрузкой [287].

4.8. Модель электропроводности интеркалированных соединений графита акцепторного типа вдоль оси "с"

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 (Рисунок 117). Абсолютные значения удельного сопротивления в базисной плоскости у ИСГ лежат в интервале $2,3 \mu\text{Ом}\cdot\text{см} \leq \rho_a \leq 20 \mu\text{Ом}\cdot\text{см}$, а $\rho_c \sim 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (Таблица 21). При таких значениях ρ_c длина свободного пробега носителей заряда существенно меньше волны Де Бройля дырок, то есть нарушается правило Иоффе-Регеля. Этот факт отмечается практически во всех экспериментальных работах, посвященных исследованию анизотропии электропроводности различных ИСГ акцепторного типа [16, 17]. Кроме того, при таких значениях $\rho_c \sim 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ не соблюдается эмпирическое правило Мойя: не существует металлов с положительным температурным коэффициентом сопротивления, если их удельное электросопротивление больше чем $200 \mu\text{Ом}\cdot\text{см}$ [288]. Существующие теоретические модели, описывающие температурную зависимость электропроводности вдоль оси "с", по сути дела, представляют феноменологическую модель шунтирующего сопротивления, впервые предложенную в работе [289], но существование двух независимых групп носителей заряда с разными параметрами энергетического спектра и механизмами электрон-фононного рассеяния ничем не обосновано. Учитывая, что для 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 $\rho_c(T)$) (Таблица 25), 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.

Таблица 25.

Подгоночные параметры в уравнении $\rho = \rho_0 + aT + bT^2$ для шести исследуемых образцов [290].

ИСГ	ρ_a (мкОм·см)			ρ_c (Ом·см)		
	ρ_{0a}	$10^3 a$	$10^5 b$	ρ_{0c}	$10^3 a$	$10^5 b$
$C_{22}CuAl_2Cl_{8,5}$	0,71	2,29	2,23	0,30	1,59	0,68
$C_{22}CuAl_2Cl_{8,5}$	0,79	1,86	2,55	0,37	1,71	0,80
$C_{22}CuAl_2Cl_{8,5}$	0,72	1,0	2,52	0,18	1,25	0,51
$C_{22}CuAl_2Cl_{8,5}$	1,49	2,95	5,85	0,22	0,69	0,33
$C_{10}Cd_{0,2}AlCl_{3,7}$	0,85	4,15	2,91	0,53	1,26	0,79
$C_{10}Cd_{0,2}AlCl_{3,7}$	1,34	3,07	2,57	0,70	2,32	0,67

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 [291, 292 293, 294]. Схематическое изображение винтовой дислокации представлено на Рисунок 125. В этой модели легко объяснить металлический ход температурной зависимости $\rho_c(T)$, получить уравнение описывающее анизотропию сопротивления интеркалированных соединений графита акцепторного типа.

Как видно из Рисунок 125, траектория движения носителей заряда представляет собой спираль, находящуюся на поверхности графенового геликоида, а с учетом того, что интеркалят является диэлектриком, электропроводность одного витка дислокации равна:

$$\sigma_1 = \int_r^R \frac{bdx}{\rho_a \sqrt{(2\pi x)^2 + b^2}} \quad (124),$$

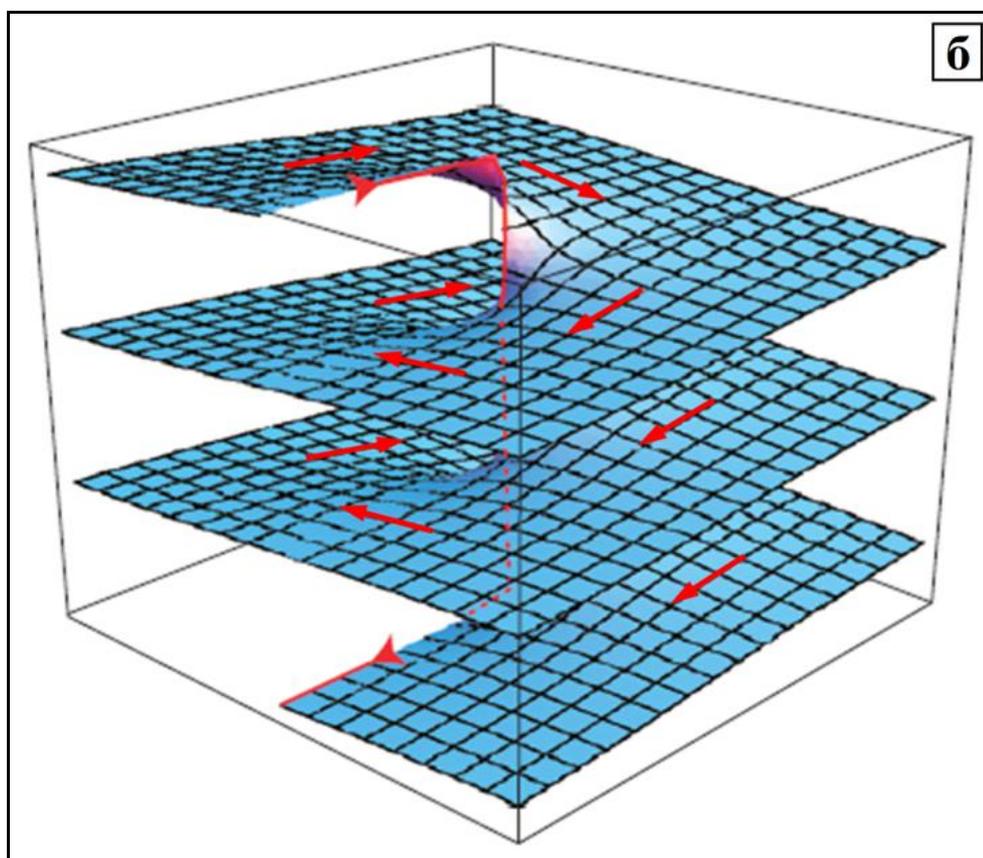
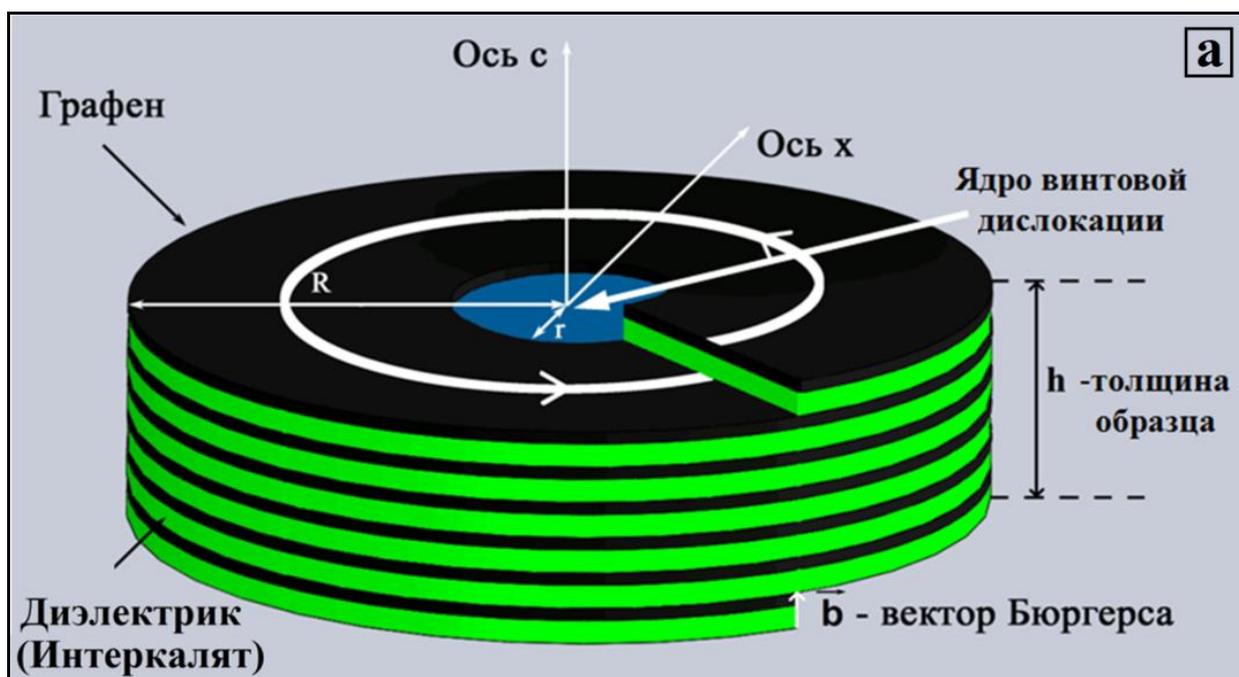


Рисунок 125. Схематическое изображение модели винтовой дислокации у интеркалированных соединений графита акцепторного типа первой ступени (а) и траектории движения носителей заряда по винтовой дислокации (б) [295].

где ρ_a - удельное сопротивление ИСГ в базисной плоскости; x - расстояние от центра ядра дислокации; b - вектор Бюргерса равный по модулю I_c ; r - радиус ядра винтовой дислокации; R - внешний радиус винтовой дислокации.

Учитывая, что общее число витков в дислокации равно h/b , используя уравнение (126), можно найти электропроводность одной винтовой дислокации:

$$\sigma_c = \int_r^R \frac{b^2 dx}{\rho_a \sqrt{(2\pi x)^2 + b^2} \cdot h} = \int_r^R \frac{b^2 dx}{2\pi \rho_a h \sqrt{x^2 + \left(\frac{b}{2\pi}\right)^2}} = \frac{b^2}{2\pi \rho_a h} \cdot \ln \frac{R + \sqrt{R^2 + \left(\frac{b}{2\pi}\right)^2}}{r + \sqrt{r^2 + \left(\frac{b}{2\pi}\right)^2}} \quad (125).$$

Учитывая, что $b/2\pi \ll R$, формулу (127) можно представить в более простом виде:

$$\sigma_c \approx \frac{b^2}{2\pi \rho_a h} \cdot \ln \frac{R}{r} \quad \text{или} \quad \rho_c \approx \frac{2\pi \rho_a h}{b^2 \ln(R/r)} \quad (126),$$

Сравним измеряемое сопротивление ИСГ с расчетом по нашей модели:

$$\frac{\rho_c h}{S_0} = \frac{2\pi \rho_a h}{b^2 \ln \frac{R}{r} \cdot n S_0} \quad (127),$$

где h - толщина образца; b - вектор Бюргерса; r - радиус ядра винтовой дислокации; R - внешний радиус винтовой дислокации; n - плотность винтовых дислокаций на единицу площади; S_0 - площадь поперечного сечения образца.

Из (129) имеем:

$$\frac{\rho_c}{\rho_a} = \frac{2\pi}{b^2 \cdot \ln \frac{R}{r} \cdot n} \quad (128).$$

При $(R/r) = 10^3$; $10^8 \text{ см}^{-2} < n < 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [296], $b = I_c \sim 10 \text{ \AA}$ (Таблица 13) из уравнения (130) получаем $10^4 < (\rho_c/\rho_a) < 10^6$, что экспериментально наблюдается у исследованных ИСГ акцепторного типа низких ступеней [16, 17].

Из уравнения (130) понятно, почему экспериментально полученные температурные зависимости описываются одной и той же функцией $\rho(T) = \rho_{\text{ост.}} + \alpha T + \beta T^2$:

$$\rho_c(T) \approx \frac{\rho_a(T) \cdot 2\pi}{b^2 \cdot n \cdot \ln(R/r)} \quad (129),$$

Может возникнуть вполне законный вопрос: почему при расчете использовано значение $(R/r) = 10^3$? Это наша оценка, но она не может принципиально изменить картину в целом ни на качественном уровне: объяснения металлического хода сопротивления (131); ни на количественном: полученные оценки анизотропии сопротивления (ρ_c/ρ_a). Если даже взять невероятно завышенную величину $(R/r) = 10^5$, что сравнимо с размером кристаллитов в базисной плоскости самых совершенных искусственных графитов, то значение натурального логарифма $\ln R/r$ увеличится в 1,7 раза по сравнению с первичным расчетом. Что касается диапазона плотностей винтовых дислокаций на единицу площади то он основан на экспериментально определенных значениях. Кроме того учитывая, что в процессе интеркалирования возникают сильные изгибные деформации которые способствуют генерации новых дислокаций и их аннигиляции, то диапазон концентраций дислокаций для каждого конкретного ИСГ может меняться (Рисунок 21).

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 и их интеркалированных соединений, селениде железа и др. Так как у этих соединений также нарушается правило Иоффе-Регеля для носителей заряда при движении вдоль оси "с", но при этом наблюдается металлический характер проводимости с ростом температуры [297]. Кроме того, наличие винтовых дислокаций позволяет адекватно объяснить структурные фазовые переходы (первая ступень → вторая ступень), наблюдаемые у ряда ИСГ донорного и акцепторного типов при высоких давлениях, которые нельзя объяснить, используя ступенную модель ИСГ Дюма-Эррольда [298], что уже отмечалось нами ранее при интерпретации структурного фазового перехода у ИСГ с монохлоридом йода ($N=2$) под высоким давлением.

Подтверждением адекватности предложенной нами модели могут служить экспериментальные работы [299, 300, 301], в которых показано, что токи утечки в слоистых матрицах осуществляются через винтовые дислокации.

P.S. Как уже отмечалось выше теоретические модели, описывающие температурную зависимость электропроводности вдоль оси "с" у ИСГ акцепторного типа, по сути дела, представляют феноменологическую модель шунтирующего сопротивления, но существование независимых групп носителей заряда с разными параметрами энергетического спектра и механизмами электрон-фононного рассеяния ничем не обосновано. С нашей точки зрения это не относится к графиту, который имеет эллипсоидальную ПФ, а расстояние между графенами приблизительно в три раза меньше, чем у ИСГ акцепторного типа. В этом случае возможно существование несколько параллельных проводящих каналов и можно температурную зависимость электропроводности в направлении тригональной оси записать в виде:

$$\sigma_c^{граф} = \sigma_a^{граф} + \sigma_{с.зон.}^{граф} + \left\{ \begin{array}{l} \sigma_i e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}} \\ \sigma e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}} \end{array} \right\},$$

где $\sigma_a^{граф}$ электропроводность по винтовым дислокациям в графите, т.е. соответствует проводимости в базисной плоскости; $\sigma_{с.зон.}^{граф}$ -проводимость вдоль оси "с" которая осуществляется носителями заряда с очень большой эффективной массой $m^* \sim 12m_0 - 14 m_0$; в фигурных скобках представлены формулы описывающие возможные механизмы проводимости которые могут меняться с ростом температуры в указанном порядке: прыжки с переменной длиной закон Эфроса-Шкловского ($d=1$); закон Мотта ($d=3$) и обычная зонная проводимость, которая обусловлена изменением концентрации свободных носителей заряда с ростом температуры [302].

Глава 5. Механические, электрофизические, физико-химические свойства материалов на основе терморасширенного графита

Как уже отмечалось во введении, терморасширенный графит (ТРГ), получаемый термической деструкцией интеркалированных соединений графита как акцепторного, так и донорного типа, представляет несомненный интерес с точки зрения и фундаментальной науки, и различных практических применений. Многочисленные области реальных и потенциальных применений терморасширенного графита представлены на Рисунке 2. Такой интерес со стороны ученых и промышленников к ТРГ обусловлен его интересными физико-химическими свойствами: большая удельная поверхность, достаточно высокая термическая и химическая стойкости, низкая теплопроводность, высокая пористость, большое аспектное отношение частиц и др. Одним из важных свойств ТРГ является способность при холодной прокатке без связующего образовывать гибкую графитовую фольгу. В этом уникальном материале сохранены все физико-химические свойства присущие графиту, но также добавлены новые механические свойства: пластичность, гибкость, упругость. Области применения гибкой графитовой фольги представлены на Рисунке 3.

Несмотря на то, что ГФ достаточно давно находит широкое применение в качестве уплотнительного материала, в научной литературе есть только несколько работ, посвященных исследованию ее механических свойств (Рисунок 126). Более того, в статьях посвященных исследованию физико-химических и физических свойств графитовой фольги часто исследуются либо промышленные образцы ГФ ("Grafoil" - Union Carbide - США, "Papyex" - Carbon Lorraine - Франция, "Графлекс" - НПО Унихимтек - Россия), либо образцы ГФ неизвестного генезиса. Поэтому несомненный интерес представляет систематические исследования зависимости механических и электрофизических свойств ГФ в цепочке: исходный графит (структура, зольность, фракционный состав) – условия синтеза – химический состав – режим термообра-

ботки – плотность – текстура - физические и физико-химические свойства. В связи с этим, одной из целей настоящей работы было проведение комплексного систематического исследования механических и электрофизических свойств в широком диапазоне плотностей ($0,2 \text{ г/см}^3 - 1,8 \text{ г/см}^3$) графитовой фольги, полученной при строго контролируемых условиях на основе полностью охарактеризованных прекурсоров.

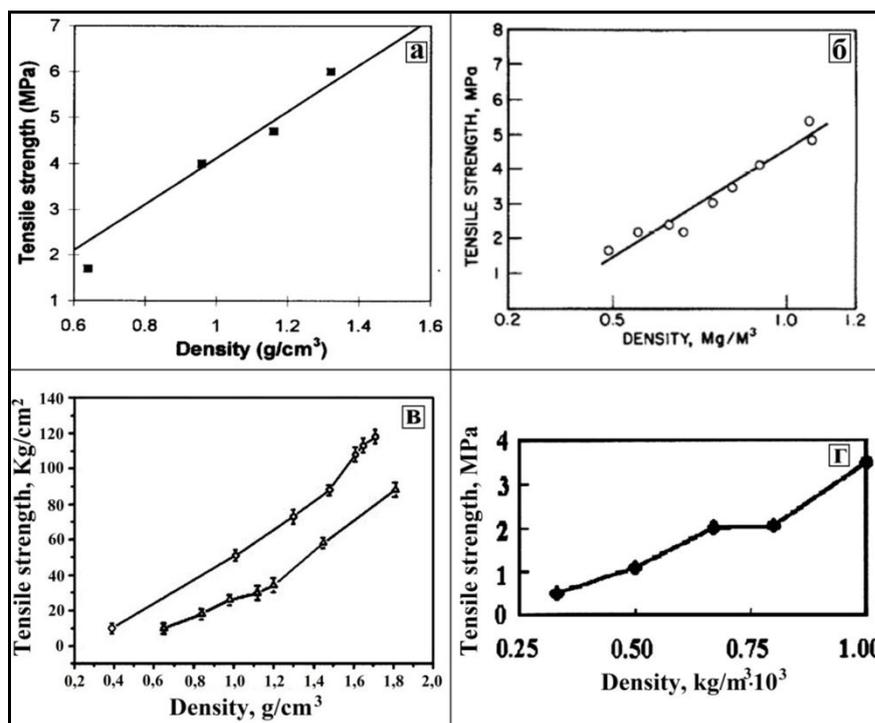


Рисунок 126. Зависимость механической прочности графитовых фольг от плотности из разных работ: (а) - [303], б - [304], в - [305], г - [306].

5.1. Механические свойства гибкой графитовой фольги

Гибкая графитовая фольга получалась холодной прокаткой или прессованием ТРГ, полученного термической деструкцией гидролизированных интеркалированных соединений графита с азотной кислотой или серной кислотой различных ступеней, высушенных до постоянной массы (ОГ - окисленный графит). Методики получения ИСГ и ОГ, определения механических характеристик ГФ подробно описаны во второй главе. По экспериментально полученным диаграммам растяжения ГФ определяли: предел прочности на разрыв (Рисунок 127); рассчитывали модуль Юнга (по началь-

ному линейному участку $\sigma(\epsilon)$, подчиняющемуся закону Гука: $\sigma = E\epsilon$ - Рисунок 128); работу разрушения ГФ вычисляли путем графического интегрирования кривой нагружения в координатах «сила» - «перемещение» (Рис. 129).

В результате проведенных исследований механических свойств пресованных и прокатанных образцов терморасширенного графита было установлено, что способ получения графитовой фольги из ТРГ (прокатка или прессование) не влияет на механические ее свойства (Рисунок 127). В диапазоне плотностей ($0,2 \text{ г/см}^3 - 1,3 \text{ г/см}^3$) полученные нами экспериментальные данные (не только для прочности, но и для модуля упругости и работы разрушения) хорошо описываются линейными функциями. Во всех работах по исследованию механических свойств ГФ также отмечается линейный рост прочности на разрыв (σ_p) от плотности графитовой фольги (Рисунок 126).

Наблюдаемую зависимость $\sigma_p(\rho)$ Доуэл и Ховард [304] объяснили следующим образом: частицы ТРГ в ГФ связаны друг с другом посредством зацепления шероховатостей поверхностей, которое происходит при внедрении пачек графенов одной частицы терморасширенного графита в другую при сжатии. При этом с увеличением давления прессования количество таких контактов растет пропорционально плотности, что и приводит к линейному росту предела прочности $\sigma_{разр}(\rho)$ при растяжении. Можно сказать, что предложенная в работе модель - это по сути дела некий аналог механистической теории адгезии Мак-Бена, и может объяснить увеличение прочности, но необязательно линейную зависимость $\sigma_p(\rho)$ с ростом плотности. Предложенный механизм сцепления частиц ТРГ между собой с нашей точки зрения может реализоваться при термохимическом методе получения низкоплотных углеродных материалов.

Ленг и др. [303] для объяснения своих экспериментальных результатов $\sigma_{разр}(\rho)$ предложили модель микродисков: ГФ состоит из большого числа графитовых микродисков, ориентированных параллельно оси прокатки, которые связаны друг с другом путем механического сцепления без химического связывания. Внутри микродисков есть закрытые полости, в которых

находится воздух. При прессовании внутри микродисков увеличивается давление (P) за счет сжатия воздуха. При приложении растягивающей нагрузки эти микродиски начинают проскальзывать друг относительно друга.

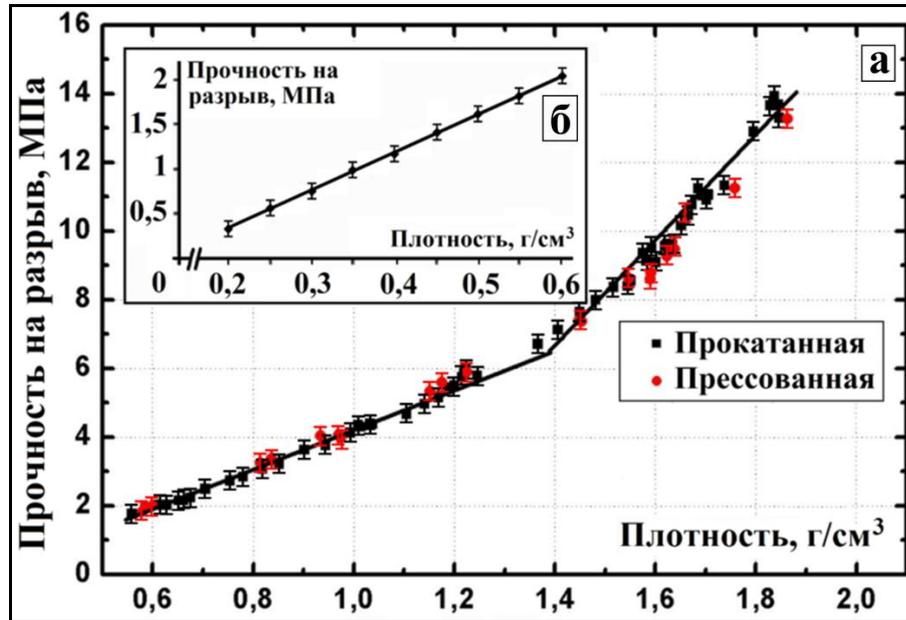


Рисунок 127. Зависимость предела прочности на разрыв (σ_p) ГФ от плотности а) в области плотностей 0,6 г/см^3 -1,9 г/см^3 ; б) в области плотностей 0,2 г/см^3 -0,6 г/см^3 .

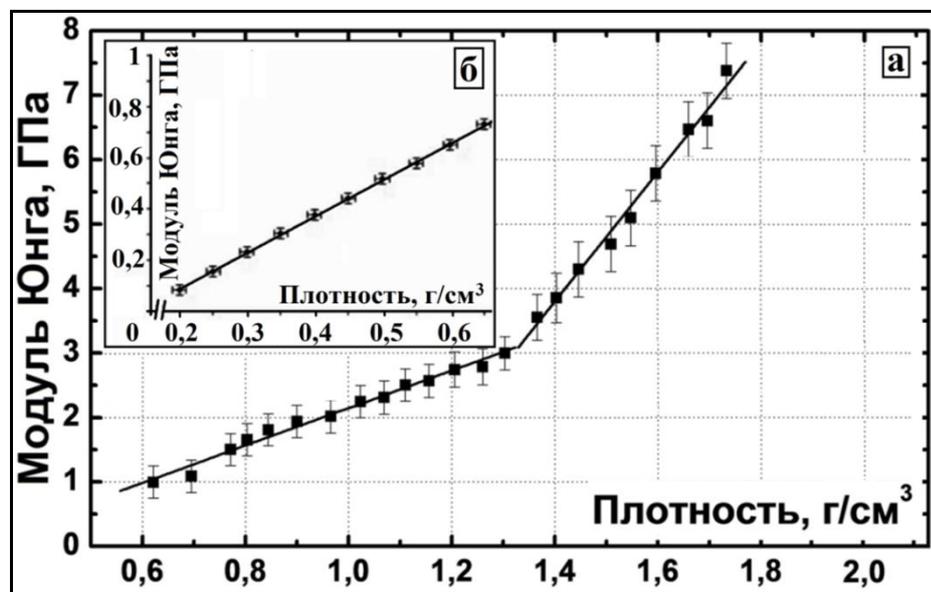


Рисунок 128. Зависимость модуля Юнга ГФ от плотности. а) в области плотностей 0,6 г/см^3 -1,9 г/см^3 ; б) в области плотностей 0,2 г/см^3 -0,6 г/см^3 .

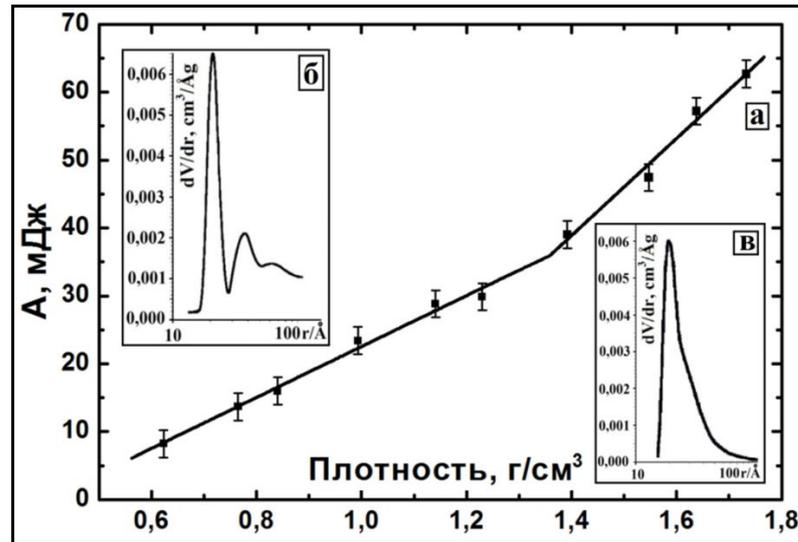


Рисунок 129. Зависимость работы разрушения ГФ (а) и размеров пор (б) и (в) в графитовой фольге от плотности.

Сопротивление проскальзыванию оказывает сила трения, возникающая между поверхностями микродисков. Сила трения зависит от силы, действующей перпендикулярно трущимся поверхностям. Эта сила обусловлена внутренним давлением P . Таким образом, основываясь на такой модели, предел прочности при растяжении ($\sigma_{разр}$) прямо пропорционален коэффициенту трения (μ) между дисками и внутреннему давлению (P). Учитывая, что плотность графитовой фольги зависит от давления прессования, в принципе можно получить линейную зависимость прочности от плотности.

В диапазоне плотностей $0,2 \text{ г/см}^3 \leq \rho \leq 1,3 \text{ г/см}^3$ наши экспериментальные результаты качественно и количественно совпадают с имеющимися в литературе. Наши экспериментальные исследования показали, 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, что нельзя объяснить на основе имеющихся моделей объясняющих механические свойства ГФ. Отметим, что такое поведение $\sigma_p(\rho)$ наблюдается не только для ГФ на основе нитрата графита второй ступени, но и для графитовой фольги на основе бисульфата графита первой ступени.

Проанализируем полученные нами и другими авторами результаты и попытаемся предложить феноменологическую модель, описывающую меха-

нические свойства графитовой фольги в широком интервале плотностей.

Будем считать, что структурной единицей графитовой фольги являются частицы терморасширенного графита, латеральные размеры которых такие же, как у исходной частицы природного графита. Взаимодействие частиц ТРГ между собой обусловлено межмолекулярными силами, которые становятся заметными при сближении поверхностей ТРГ на межатомные расстояния. В литературе эти силы иногда также называют силами Гамакера-Де Бюра; Ван-дер-Ваальса; дисперсионными; флуктуационными; Казимира; Лифшица [307]. Как показано в работе Е.М. Лифшица [308] (в которой получено общее аналитическое выражение этих сил), удельная сила взаимодействия между макроскопическими твердыми телами в зависимости от значения расстояния (d) и температуры может быть записано в виде: $F=k/d^n$, где $n=2; 3; 4$.

Толщина графеновых пачек ($\langle h_{cp} \rangle$) у ТРГ может меняться в широких пределах (20 нм-50 нм) в зависимости от степени диспергирования частиц ОГ при термоударе. Зависимости насыпной плотности, степени расширения ОГ, полученного на основе ИСГ различных ступеней, а также температур термоллиза представлены на рисунках 51-54. Там же, во второй главе, приведены рассчитанные нами оценочные зависимости толщины частиц терморасширенного графита от удельной поверхности ТРГ (Рисунок 43). Толщина частиц ТРГ и ее латеральные размеры играют важную роль в определении механической прочности ГФ, т.к. определяют расстояние, на которое они сближаются. Это следует из решения уравнения Жармен-Лагранжа (Рис. 130-(1Р)) для плоских тонких пластин [309]. Отметим, что высокое аспектное отношение частиц ТРГ позволяет рассматривать их как тонкие пластины. В книге [309] приведены точные аналитические решения для пластин разной геометрии. В частности на Рисунке 130 приведены результаты решения для величины прогиба (w) тонкой эллипсоидальной плоской пластины.

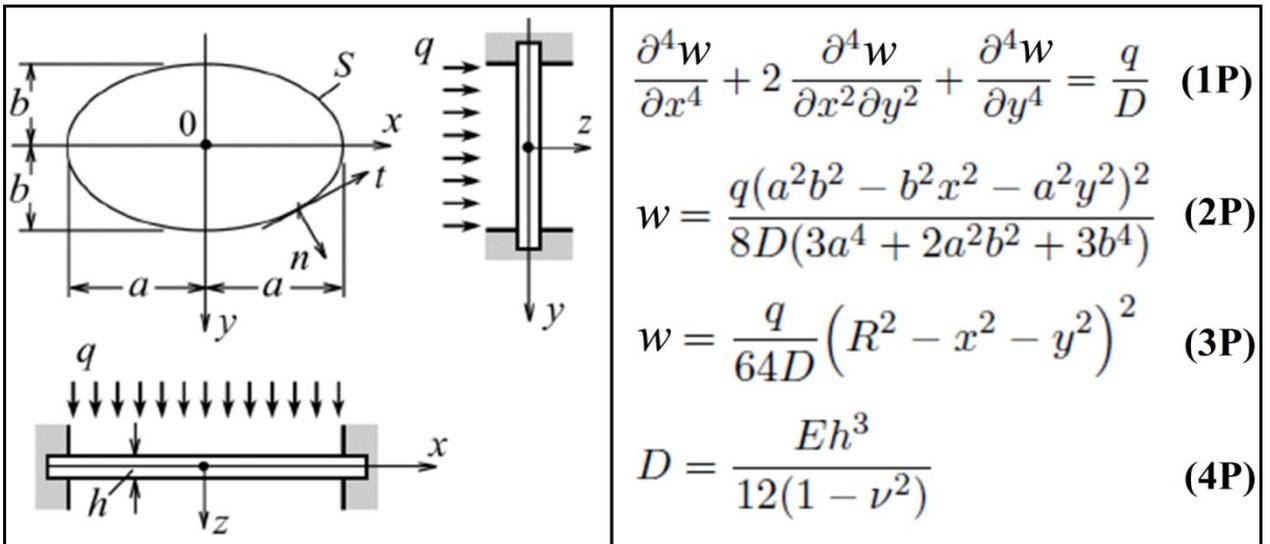


Рисунок 130. Зависимость прогиба тонкой эллипсоидальной пластины от ее геометрических размеров [309], где E - модуль Юнга; ν - коэффициент Пуассона.

Для качественного анализа можно предположить в (Рис. 130-2P) $a=b=R$, и рассмотреть прогиб в центре пластины, положив $x=y=0$. Тогда, подставив в уравнение (Рис 127-3P) значения D , получаем:

$$w = \frac{3qR^4(1 - \nu^2)}{16Eh^3} \quad (130).$$

Как видно из уравнения (132) существует сильная зависимость величины прогиба частицы от ее радиуса и толщины. Теоретически это должно приводить к росту прочности ГФ с увеличением латерального размера частиц и с уменьшением их толщины, что нами и наблюдалось экспериментально (Рисунок 131 и Рисунок 132). Отметим, что в работе Новоселова и др. [310] экспериментально и методами молекулярной динамики показано, что упругая энергия деформации графена и мультиграфеновых образцов сильно зависит от их толщины и согласуется с результатами теорий упругих тонких пластин.

Зависимость Ван-дер-Ваальсового взаимодействия от площади контактирующих поверхностей была продемонстрирована в экспериментальной работе Гейма и Новоселова с соавторами [311]. В этой работе методом электронно-лучевой литографии была получена матрица из полиимидных мик-

ронных волокон, имитирующая лапку геккона и с помощью атомно-силового микроскопа показано, что сила Ван-дер-Ваальса прямо пропорциональна площади контактирующих поверхностей.

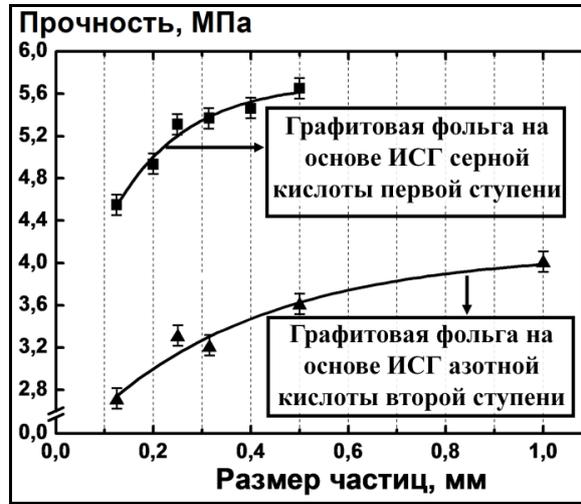


Рисунок 131. Зависимость предела прочности на разрыв графитовой фольги от латерального размера частиц (R) исходного природного графита.

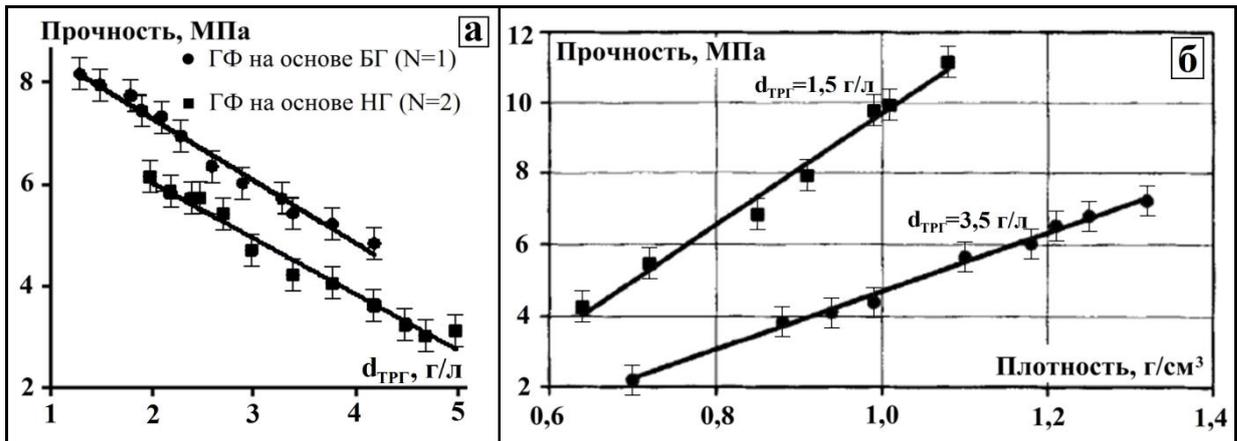


Рисунок 132. Зависимости а) прочности ГФ от насыпной плотности (от толщины графеновых пачек в ТРГ) и б) прочности ГФ от плотности при различных начальных насыпных плотностях ТРГ.

Отклонение от линейной зависимости $\sigma(R)$ в ГФ (Рисунок 131) связано с тем, что в процессе пневмотранспорта частиц ТРГ и их прокатке на лабораторной линии (Рисунок 50) они частично разрушаются, т.е. уменьшаются их латеральные размеры по сравнению с исходным графитом.

Экспериментальным подтверждением существенной зависимости прочности нанослоистых материалов от толщины составляющих их частиц

могут служить результаты работ [312] и [313], в которых исследовались механические свойства фольг, полученных на основе оксида графена и восстановленного гидразином оксида графена (Рисунок 133).

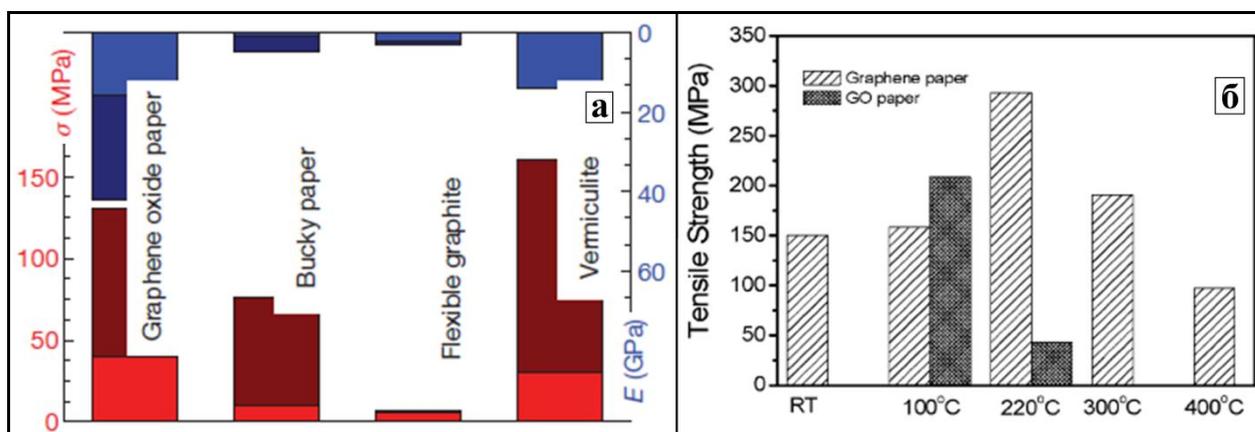


Рисунок 133. Зависимость прочности на разрыв (σ) и модуля Юнга (E) фольг на основе оксида графена (а - [312]) и восстановленного гидразином оксида графена (б - [313]). Минимальные и максимальные значения σ и E показаны разными цветами.

Как видно из Рисунка 133, фольги на основе графенов и оксида графена обладают существенно большей прочностью и модулем Юнга, чем графитовая фольга на основе ТРГ (Рисунок 127; Рисунок 128). Это вполне закономерно, так как мы работали с терморасширенным графитом, удельная поверхность которого лежит в диапазоне от $20 \text{ м}^2/\text{г}$ до $45 \text{ м}^2/\text{г}$, а в этом случае частицы ТРГ состоят из 50-150 графенов (Рисунок 43).

Абсолютно нереальными являются представленные на рисунке 130 данные по механическим свойствам для фольги на основе пеновермикулита, т.к. степень расширения вермикулита на порядок ниже, чем у ОГ и, соответственно, механическая прочность у лучших образцов $\sim 1,5 \text{ МПа}$, как показано нами в работе [314]. Ошибка авторов [312] в том, что они привели результаты из статьи [315], в которой исследовалась прочность и модуль Юнга композиционного материала: пеновермикулита со стеклянными волокнами.

Более высокие значения прочности на разрыв и модуля Юнга у графеновой бумаги по сравнению с фольгой на основе оксида графена с нашей точки зрения связаны с переокислением графена и образованием различных

кислород содержащих групп (Рисунок 118), приводящих к его гофрировке, что уменьшает площадь реальных контактов, а следовательно, уменьшает силу взаимодействия частиц между собой.

Как показано в работах [316, 317], при контакте любых твердых тел площадь, на которой поверхности сближаются на атомные расстояния, намного меньше номинальной площади контакта. Это связано с наличием шероховатостей на поверхности любого твердого тела. Для частиц терморасширенного графита тоже свойственна некая шероховатость, т.е. они не являются атомно-гладкими (Рисунок 134). Кроме того, в процессе прокатки или пресования может происходить «коагуляция» нескольких таких частиц в одну с образованием более крупной, толщины таких частиц могут значительно отличаться и будет создаваться "шероховатость" уже на микрометровом уровне. Шероховатость приводит к тому, что при небольших давлениях на контактирующие поверхности площадь реального контакта составляет всего несколько процентов от номинальной.

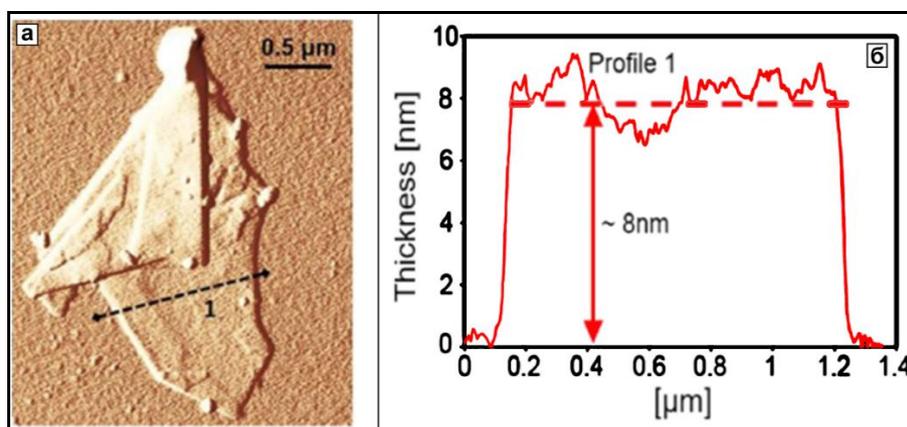


Рисунок 134. АСМ изображение морфологии поверхности частицы ТРГ (a) и профиля ее толщины вдоль линии 1-(b) [318].

Математическое моделирование контактного взаимодействия двух гипотетических поверхностей различной геометрии и со случайным набором высот шероховатостей показали, что при небольших усилиях площадь реального контакта линейно растет с увеличением нормального усилия на контактирующие поверхности [317]. Учитывая все выше изложенное, мы предлагаем представить зависимость прочности графитовой фольги при растяжении

(F_p) от плотности в виде:

$$F_p = \sum_{i=1}^N f_0 S_i,$$

где f_0 – удельная поверхностная сила Ван-дер-Ваальсового взаимодействия частиц терморасширенного графита между собой в месте реального контакта, N – количество 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.

При небольших давлениях при прессовании ТРГ (плотность графитовой фольги до $\sim 1,3$ г/см³) площадь реальных контактов растет линейно, поэтому сила сцепления микродисков также прямо пропорциональна плотности ГФ. В результате прочность линейно увеличивается с ростом плотности до 1,3 г/см³, что и наблюдалось в работах [303, 304, 305, 306] и нами. Число контактов определяется площадью перекрытия частиц терморасширенного графита между собой. Об этом свидетельствует полученная нами зависимость предела прочности графитовой фольги от латеральных размеров частиц исходного природного графита (Рисунок 131).

Причиной, которая приводит к изменению углового коэффициента зависимости $\sigma_p(\rho)$, является резкое изменение числа контактов в области плотностей 1,3 г/см³ - 1,4 г/см³. Такое изменение числа контактов от давления соприкасающихся шероховатых поверхностей связано с достижением локального «предела текучести» материала в месте реального контакта и было теоретически предсказано в работе [319] (Рисунок 135).

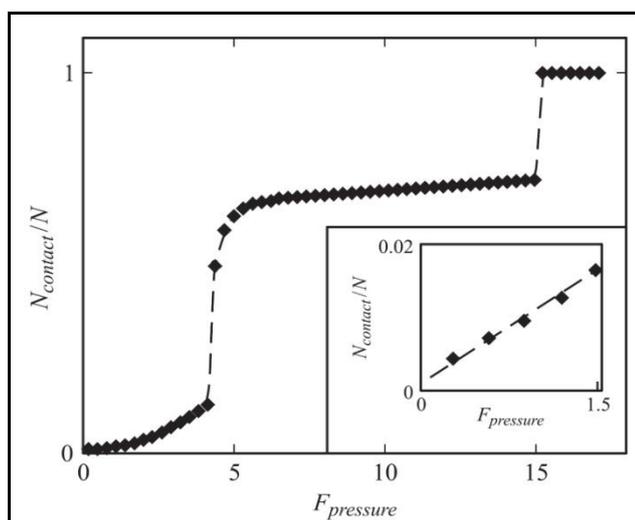


Рисунок 135. Зависимость реальной площади контакта ($N_{contact}/N$) от приложенной нагрузки ($F_{pressure}$) [319].

Косвенным подтверждением такого поведения механических свойств графитовой фольги может служить изменение распределения пор по размерам у ГФ при увеличении плотности, рассчитанные нами по кривым адсорбции-десорбции азота (Рисунок 44), так как пору можно рассматривать как пространство между контактирующими неровностями на поверхности взаимодействующих частиц ТРГ. Для плотности $0,58 \text{ г/см}^3$ достаточно большое количество пор большего размера (больше 50 \AA). Их количество уменьшается при прессовании до плотности $1,46 \text{ г/см}^3$, и при этом увеличивается количество пор с размером $25 - 30 \text{ \AA}$ (Рисунок 44).

Отдельно следует отметить обнаруженную нами анизотропию предела прочности на разрыв $\sigma_p(\rho)$ у ГФ относительно оси прокатки и в перпендикулярном направлении (Рисунок 136). Значения $\sigma_p(\rho)$ графитовой фольги совпадают для образцов, взятых вдоль и поперек направления оси прокатки, до плотности $\rho_{ГФ} \sim 0,5 \text{ г/см}^3$. При $\rho_{ГФ} > 0,5 \text{ г/см}^3$ «продольные» образцы ГФ демонстрируют больший предел прочности.

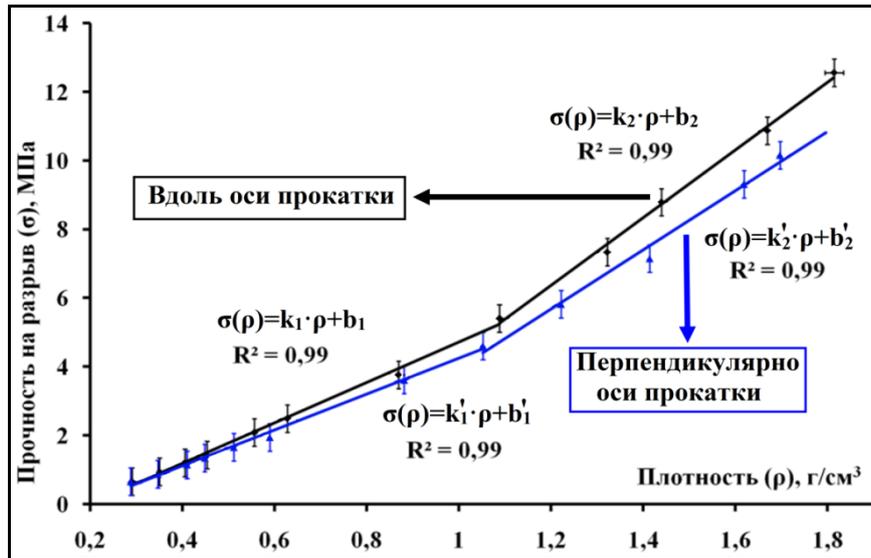


Рисунок 136. Зависимость прочности на разрыв графитовой фольги от плотности вдоль оси прокатки и в перпендикулярном направлении.

Наблюдаемая зависимость, с нашей точки зрения, связана с изменением формы пор в ГФ под давлением при прокатке терморасширенного графита. Этот эффект обнаружен методом малоуглового рассеяния нейтронов *in situ* у ТРГ под давлением в работах [320], [321] (Рисунок 137).

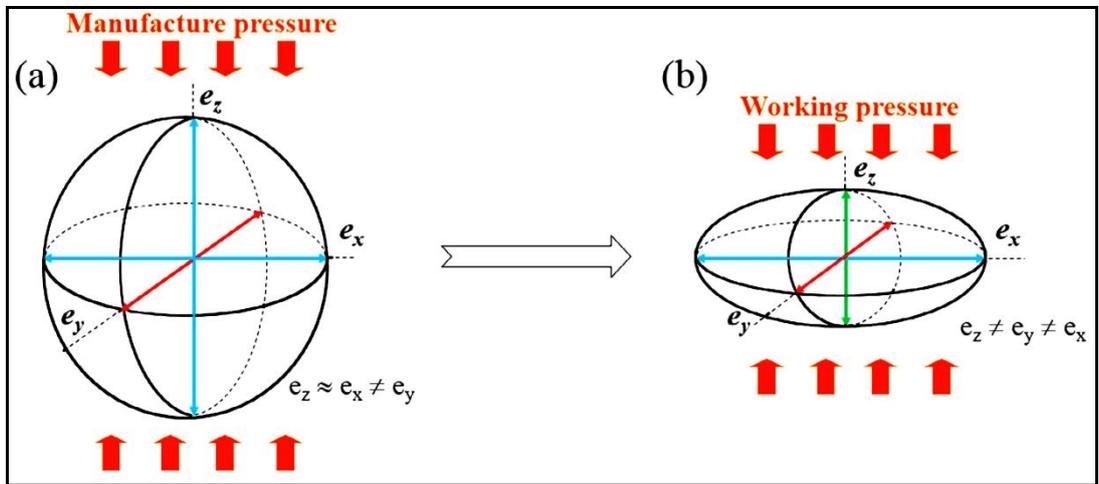


Рисунок 137. Схематическое изображение изменение топологии пор в терморасширенном графите под давлением [320].

Хорошо известно, что микропоры оказывают существенное влияние на прочностные свойства твердых тел. Это связано с тем, что наряду с другими трехмерными дефектами, они являются концентраторами приложенных напряжений, снижая реальную прочность материалов за счет высоких локальных перенапряжений, создаваемых группой пор [322] (Рисунок 138).

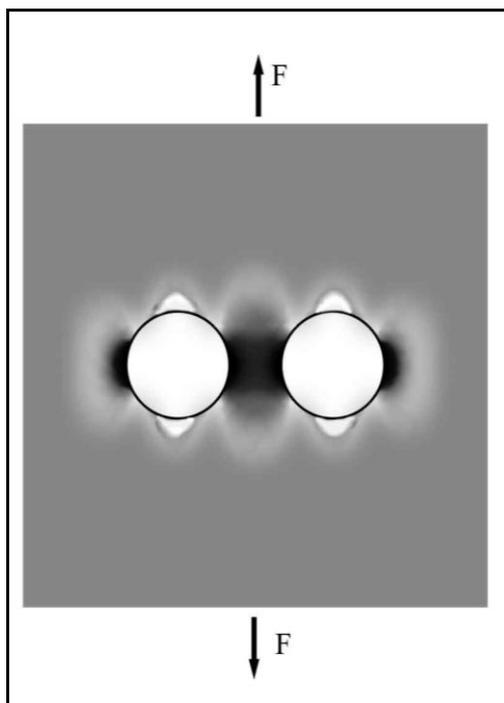


Рисунок 138. Распределение полей напряжений, рассчитанное методом конечных элементов в системе двух одинаковых пор при растяжении [322].

Кроме количества и распределения пор в образце следует учитывать и форму пор, так как их топология определяет перенапряжения, возникающие в межпоровом пространстве [309]. К примеру, для пор, имеющих форму эллипсоида вращения распределение полей напряжений в максимальном сечении поперек и вдоль оси прокатки представлено на Рисунок 139.

Если предположить, что большие полуоси эллипсоидальных пор преимущественно расположены вдоль оси прокатки, то тогда в этом направлении максимальное перенапряжение будет $3\sigma_0$, а в перпендикулярном направлении, учитывая что $b > a$, естественно, больше $3\sigma_0$ [309]: $\sigma_{\max} = \sigma_0(1+2b/a)$. Таким образом, мы считаем, что именно форма пор определяет наблюдаемую анизотропию механических свойств ГФ.

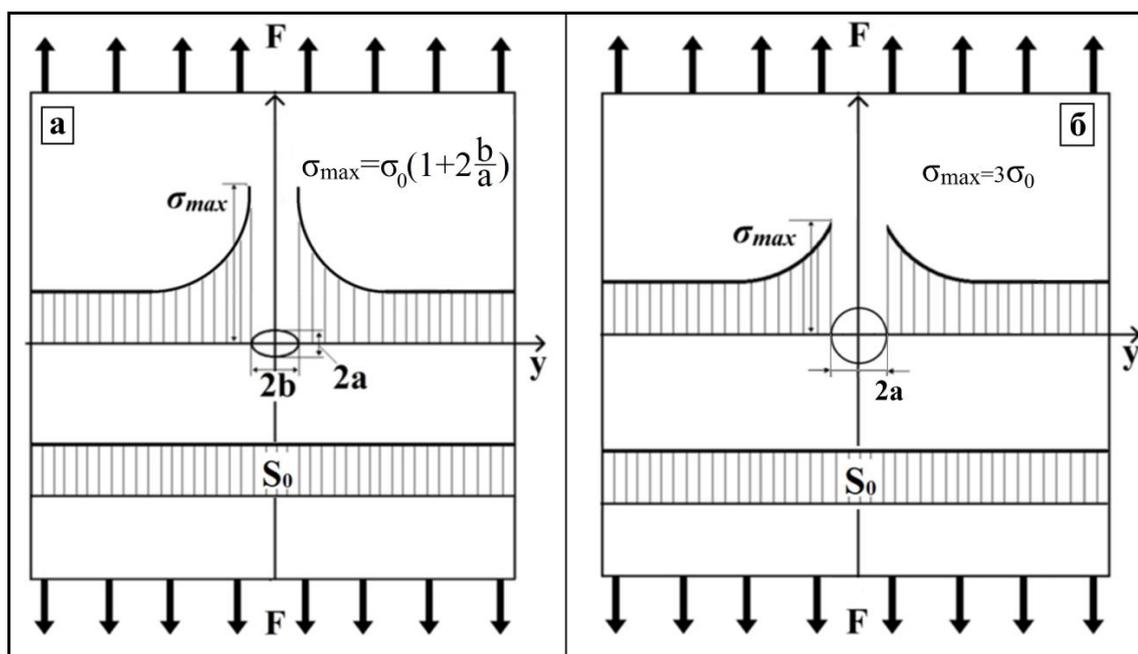


Рисунок 139. Эпюры механических напряжений, возникающих вокруг пор различной геометрии, где a и b – полуоси эллипсоида, F - приложенная сила, $\sigma_0 = F/S_0$ - механическое напряжение в свободном от дефектов сечении.

Отсутствие анизотропии механической прочности, модуля Юнга у графитовой фольги при плотностях меньших $0,5 \text{ г/см}^3$ говорит об "изотропности геометрических размеров" пор, т.е. в диапазоне плотностей от $0,2 \text{ г/см}^3$ до $0,5 \text{ г/см}^3$ их форму можно считать сферической.

5.2. Сжимаемость, восстанавливаемость и коэффициент Пуассона гибкой графитовой фольги

Методика определения сжимаемости, восстанавливаемости и упругости описана во второй главе. Зависимость плотности от давления производилась на пьезометре ВД в замкнутом объеме. Результаты исследований сжимаемости, восстанавливаемости и упругости ГФ в зависимости от ее плотности представлены на Рисунке 140а. Сжимаемость графитовой фольги, что вполне естественно, падает с увеличением плотности, что связано с уменьшением пористости, т.е. свободного объема, куда могут уплотняться частицы ТРГ. С нашей точки зрения, упругие свойства ГФ обусловлены наличием у нее закрытых пор различного размера. Как уже отмечалось в предыдущем

параграфе, при определенном давлении прессования (плотность ГФ $\sim 1,3 \text{ г/см}^3$) происходит резкое изменение распределения пор по размерам, которое мы связываем со скачкообразным ростом числа контактов между частицами ТРГ. Этот эффект и приводит уменьшением упругости с 9 % при плотностях ГФ меньших $1,3 \text{ г/см}^3$ до 6 % при плотности $1,8 \text{ г/см}^3$. Рис. 140б.

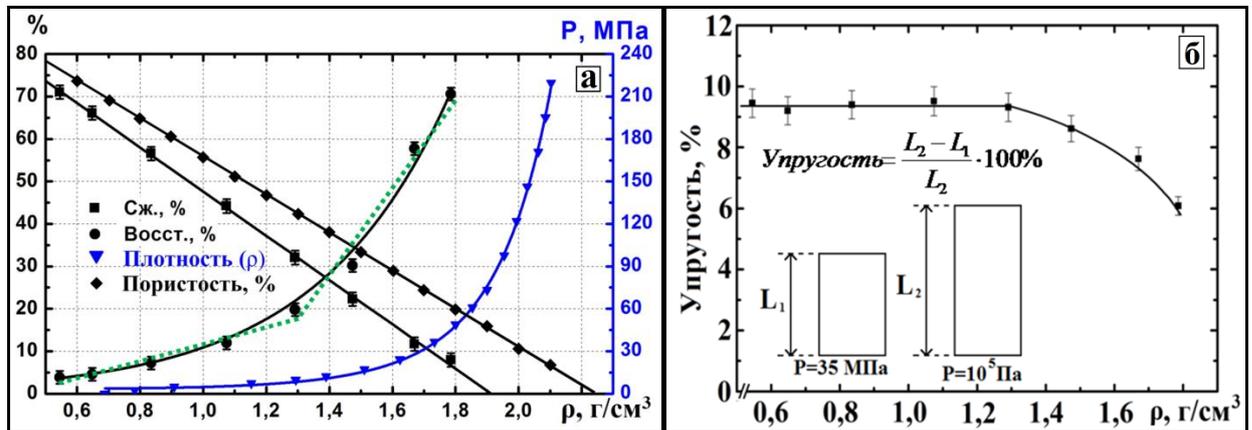


Рисунок 140. а) Зависимости сжимаемости, восстанавливаемости и пористости ГФ от плотности; зависимость плотности ГФ от давления; б) зависимость упругости графитовой фольги от плотности.

Определение коэффициента Пуассона графитовой фольги проводили на универсальной испытательной машине Н 100 КС фирмы Hounsfield Test Equipment Ltd. с предельной нагрузкой 10^5 Н с помощью специально разработанной измерительной оснастки (Рисунок 42).

Расчитанные значения коэффициента Пуассона графитовой фольги при различных давлениях и температурах представлены в Таблице 26.

Анализируя экспериментальные результаты для колец графитовой фольги Таблица 26, можно сделать вывод, что коэффициент Пуассона в пределах ошибки измерений не зависит от температуры в диапазоне от 25°C до 300°C и равен: $\mu = 0,25 \pm 0,02$.

В литературе приведены немногочисленные данные по методикам и результатам экспериментов по определению коэффициентов Пуассона и бокового давления для различных материалов [323, 324, 325, 326]. В большинстве методик необходимое для расчета значение бокового давления уплотне-

ний на стенки камеры определяли по напряжениям и деформациям, возникающим в упругих элементах.

Таблица 26.

Коэффициенты Пуассона графитовой фольги при различных давлениях и температурах.

Р, МПа	5 МПа	10 МПа	20 МПа	50 МПа	80 МПа	100 МПа	120 МПа
Т, °С	$\mu_{\text{ср}}$						
25	0,25	0,25	0,27	0,27	0,26	0,26	0,25
100	0,25	0,26	0,27	0,27	0,27	0,27	0,26
150	0,25	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	0,25
200	0,24	0,26	0,27	0,27	0,27	0,27	0,26
250	0,25	0,26	0,27	0,27	0,26	0,25	0,25
300	0,25	0,26	0,26	0,27	0,26	0,26	0,26

Измерения осуществлялись в основном с применением тензодатчиков, располагавшихся снаружи. Такие методы исключают возможность увеличения температуры наружными нагревателями и приемлемы только для условий проведения эксперимента при комнатной температуре [327]. Полученные нами значения коэффициента Пуассона для колец из графитовой фольги близки к результатам для графита чешуйчатого малозольного [13] и к полученному ранее коэффициенту Пуассона для терморасширенного графита $\mu = 0,24$ в работе [179].

В заключение этого параграфа хотелось бы отметить, что полученные в нем результаты используются конструкторами, технологами НПО Унихимтек при проектировании новых уплотненных узлов промышленного оборудования НПО Унихимтек.

5.3. Влияние примесей в исходном природном графите на физико-химические свойства гибкой графитовой фольги

Для исследования зависимости физико-химических свойств гибкой графитовой фольги от содержания примесей нами специально были получе-

ны образцы фольги плотностью 1 г/см^3 из природного графита с разной степенью очистки. Содержание золы определялось как в исходном природном графите перед синтезом интеркалированных соединений графита, так и в образцах ГФ после проведения всех исследований механических свойств. Фольгу получали на основе гидролизованных ИСГ как бисульфата графита первой ступени, так и нитрата графита второй ступени.

Результаты определения золы в исходном графите и ГФ представлены в Таблице 27. Нужно отметить, что при синтезе бисульфата графита в качестве окислителя использовали бихромат калия, вследствие чего происходило незначительное увеличение зольности, что, видимо, связано с остатками соединений хрома в ОГ. При синтезе нитрата графита дополнительный окислитель не использовался, а брали в избытке дымящую азотную кислоту. В результате происходило заметное уменьшение зольности за счет растворения содержащихся примесей в азотной кислоте. Примесный состав золы в общем случае определяется месторождением графита, а в нашем конкретном случае методом РФА показано, что основным компонентом золы являются оксид железа Fe_2O_3 и оксид кремния SiO_2 .

Таблица 27.

Содержание золы в исходном графите и в графитовой фольге.

№	Зольность фольги из БГ(N=1), %		Зольность фольги из НГ (N=2), %	
	исх. графит	ГФ	исх. графит	ГФ
1	0,4	0,28	0,41	0,32
2	1,1	0,78	1,26	1,02
3	1,36	1,36	2,10	1,40
4	2,20	2,17	4,40	3,14

В результате проведенных исследований было показано, что электропроводность, теплопроводность и упругие характеристики (сжимаемость, восстанавливаемость, упругость) графитовой фольги практически не зависят от содержания примесей (Рисунок 141).

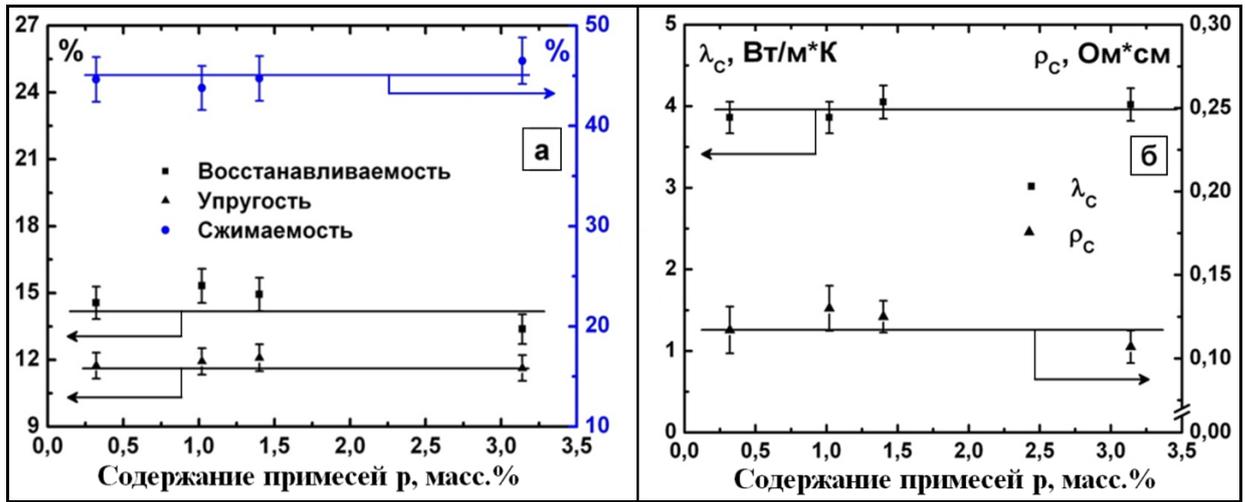


Рисунок 141. Зависимость физико-химических свойств ГФ от содержания примесей: а - механические свойства, б – теплопроводность (λ_c) и удельное электросопротивление (ρ_c).

Эти результаты вполне объяснимы, так как минеральные примеси в ГФ находятся в виде механических включений и их роль при измерении вышеперечисленных свойств, сводится к незначительному изменению объема или площади поперечного сечения ГФ.

$$\frac{\sum V_{\text{прі}}}{V_{\text{ГФ}}} = \frac{p \cdot \rho_{\text{ГФ}}}{\rho_{\text{пр}}} < 1\% ; \quad \frac{\sum S_{\text{прі}}}{S_{\text{ГФ}}} = \frac{3p \cdot \rho_{\text{ГФ}}}{2\rho_{\text{пр}}} < 1\% ,$$

где p - массовая доля примесей; $\rho_{\text{ГФ}}$ и $\rho_{\text{пр}}$ - плотности графитовой фольги и примесей соответственно.

Примеси оказывают очень существенное влияние на прочность ГФ при растяжении: $\sigma(p)$ линейно уменьшается с увеличением содержания золы в ГФ как на основе бисульфата графита, так и на основе нитрата графита (Рисунок 142). В графитовой фольге эти частицы (Рисунок 143) являются трехмерными дефектами и являются концентраторами приложенных напряжений, снижая прочность ГФ за счет высоких локальных перенапряжений, создаваемых группой примесей. Поэтому, чем больше таких трехмерных дефектов в ГФ, тем меньше между ними расстояние d ($d = r_0 \sqrt{(2\pi \rho_{np}) / (3p \rho_{ГФ})}$), где r_0 – радиус примеси; ρ_{np} – плотность примеси, $\rho_{ГФ}$ – плотность ГФ; p - массовая доля примеси) и тем ниже предельное напряжение разрушения ГФ.

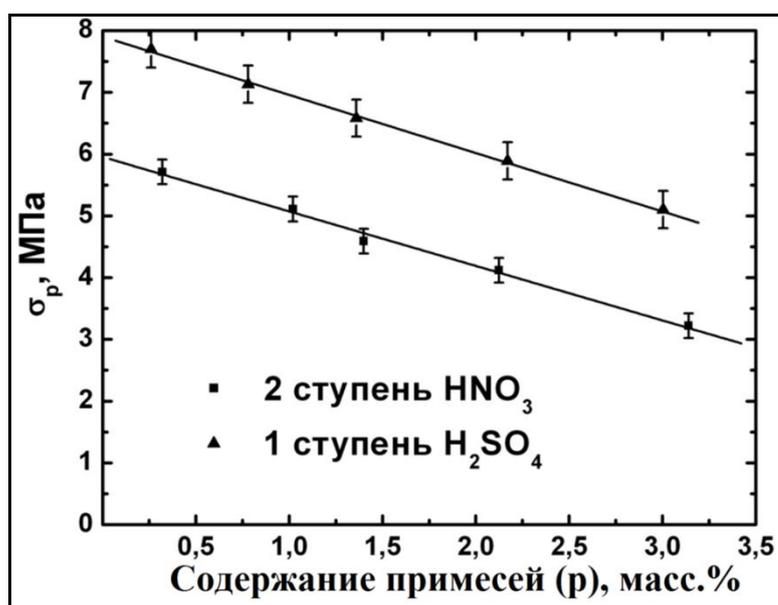


Рисунок 142. Зависимость предела прочности на разрыв ГФ, полученной на основе бисульфата графита и нитрата графита от содержания золы.

На полученных изображениях СЭМ графитовой фольги с различным содержанием золы (Рисунок 143) хорошо заметны чужеродные включения размером ~2 мкм - 4 мкм.

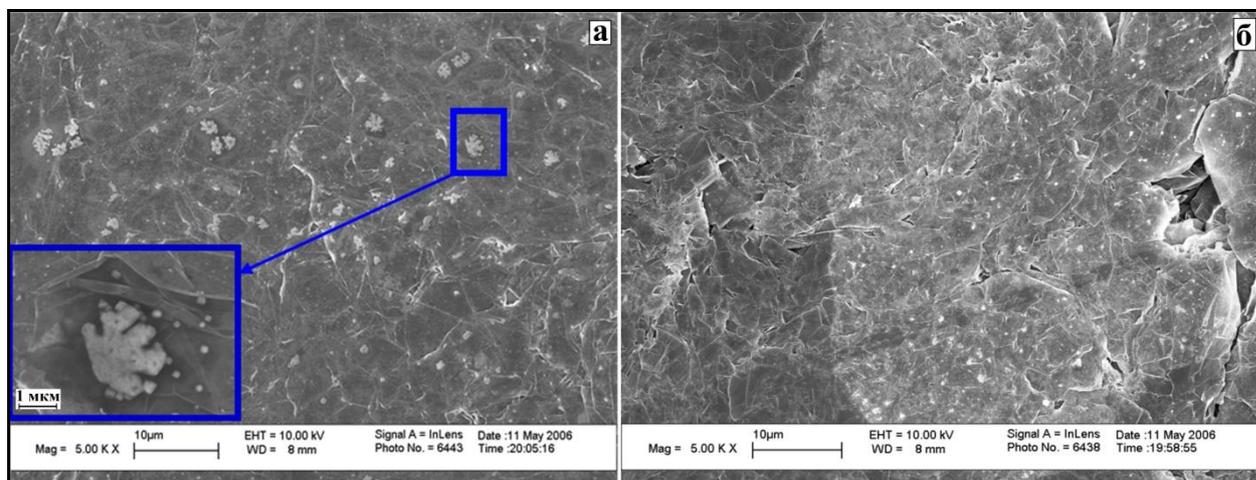


Рисунок 143. Изображения СЭМ графитовых фольг с различным содержанием золы p: а) p=3,14%; б) p=0,32%.

Заметим, что линейная зависимость поведения прочности на разрыв ГФ от массовой доли примесей с одинаковыми угловыми коэффициентами свидетельствует об идентичности механизма разрушения различных ГФ (Рисунок 142):

$$\sigma_p = (5,95 \pm 0,09) - (0,88 \pm 0,05) \cdot p \text{ для ГФ из нитрата графита } N = 2;$$

$\sigma_p = (7,81 \pm 0,04) - (0,89 \pm 0,03) \cdot p$ для ГФ из бисульфата графита N= 1.

Можно предположить, что данные уравнения применимы для описания зависимости прочности на разрыв от концентрации примесей ГФ полученных в зависимости от типа и номера ступени исходного ИСГ.

Отметим, что впервые на зависимость прочности при растяжении ГФ от количества минеральных примесей в исходном природном графите указали Доуэлл и Ховард [304]. Согласно предложенной авторами модели минеральные примеси в основном концентрируются на границах пачек графенов, что не позволяет «червякам» ТРГ образовывать эффективное сцепление друг с другом. С нашей точки зрения данная модель не может объяснить значительную зависимость прочности на разрыв при незначительной массовой доли примесей.

5.4. Температурная зависимость теплоемкости графитовой фольги

Для определения зависимости удельной теплоемкости при постоянном давлении от температуры в работе использовали калориметр теплового потока *Netzsch DSC 204 Phoenix*. Для измерения теплоемкости готовили по три образца графитовой фольги заданной плотности. Диаметр образца составлял 6 мм, толщина – 1 мм, что совпадало с размерами эталонного диска из сапфира. Съёмку проводили в стандартных герметично закрытых алюминиевых тиглях в атмосфере азота (70 мл/мин) со скоростью нагрева ± 10 К/мин в температурном интервале от 25 до 400°C. После измерения теплоемкости тигель с образцом взвешивали и убеждались в отсутствии окисления и потери массы образца графитовой фольги. Кроме ГФ были определены удельные теплоемкости квазимонокристаллов пиролитического графита УПВ1-Т и эталонного изотропного РОСО-графита. Результаты измерений теплоемкости представлены на Рисунке 144.

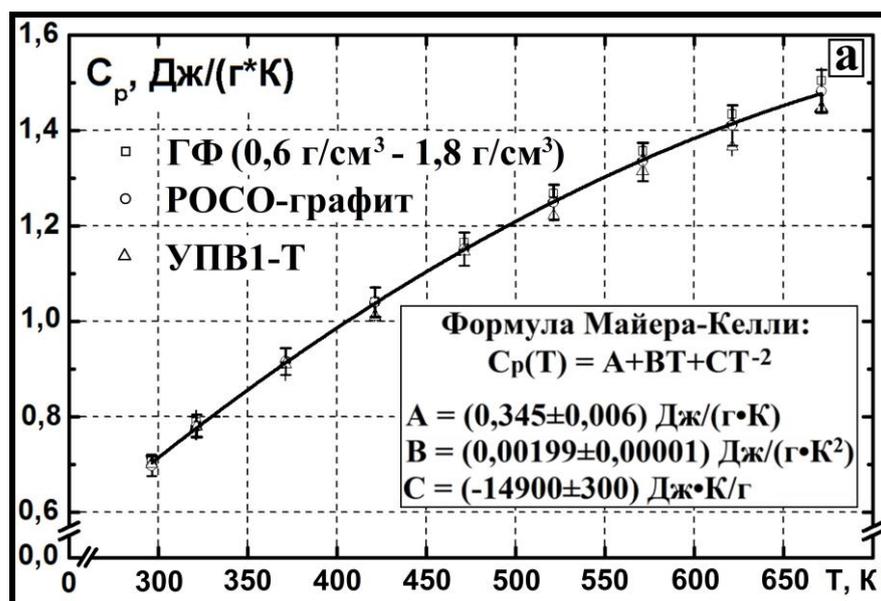


Рисунок 144. Зависимость удельной теплоемкости от температуры при постоянном давлении ГФ различной плотности и искусственных графитов.

Как видно из Рисунка 144 экспериментальные результаты по температурной зависимости удельной теплоемкости для всех графитов и ГФ разной плотности достаточно хорошо описывается уравнением Майера-Келли, что свидетельствует об идентичности спектральной плотности фононов у всех исследованных графитов и ГФ и в диапазоне температур 300 К - 700 К. Кроме того хотелось бы отметить, что численные значения $C_p(T)$ для графитов хорошо совпадают с литературными данными [67].

5.5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности гибкой графитовой фольги

Коэффициент теплопроводности и температуропроводность ГФ измерялись с помощью лазерного флеш-метода на приборе *Netzsch LFA 457*.

Для изготовления образцов из графитовой фольги и измерения теплопроводности была разработана и изготовлена специальная пресс-форма с пуансоном прямоугольного сечения размером 3 мм*10 мм. Размеры образцов выбраны, исходя из размера держателя образцов прибора (10 мм*10 мм). Ленту ГФ из рулона шириной 10 мм или 3 мм разрезали на полоски одинаковой расчетной длины и набирали стопку из 12 или 40 полосок соответственно до

достижения расчетной массы образца, чтобы получить заданную плотность (ρ). Стопку полосок помещали вертикально в пресс-форму и прессовали, контролируя высоту и усилие прессования. Полученные после прессования образцы размером 10мм*10мм*3мм моделировали структуру аналогичную сальниковому кольцу-прокладке и позволяют измерять теплопроводность в различных осях, обозначенных как X, Y и Z. Ось Z, как схематично показано на Рисунке 145, совпадает с осью прессования образца, а ось Y – с плоскостью исходной графитовой фольги.

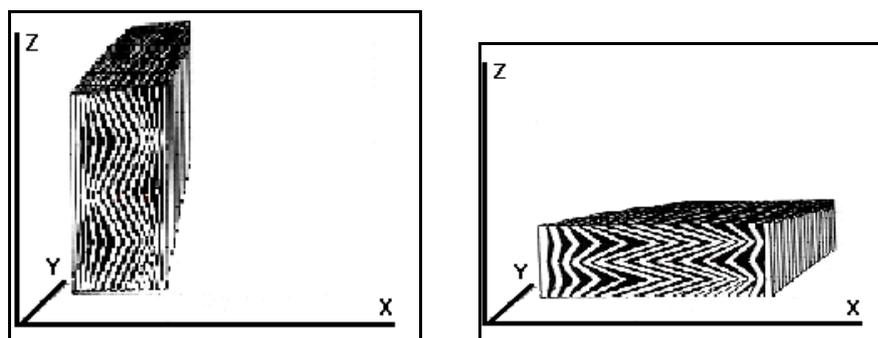


Рисунок 145. Образцы для измерения теплопроводности по оси X и оси Z.

Температуропроводность (a) измеряли в диапазоне температур от комнатной до 400°C с шагом 50°C (Рисунок 143). Прибор автоматически изменяет и поддерживает температуру, проводит серию измерений (до 10) при этой температуре, рассчитывает ошибку из этой серии измерений, сравнивает ошибку с допустимой и при соответствии переходит к следующему значению температуры. Коэффициент теплопроводности программа рассчитывает по уравнению: $\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho$. При расчетах по этой формуле для каждого значения температуры использовали значения теплоемкости $C_p(T)$, полученные экспериментально (см. предыдущий раздел). Величина температуропроводности характеризует скорость изменения температуры (изотермической поверхности) в нестационарных тепловых процессах и является мерой теплоинерционных свойств тела [328].

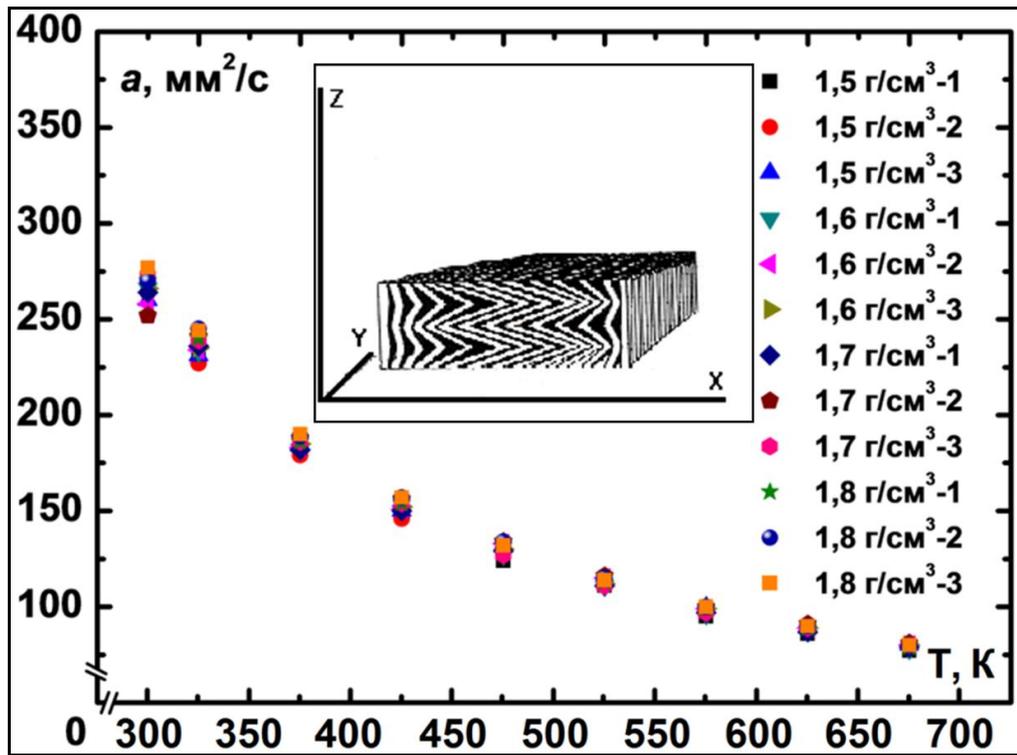


Рисунок 146. Зависимость температуропроводности графитовой фольги различной плотности в направлении оси Y от температуры.

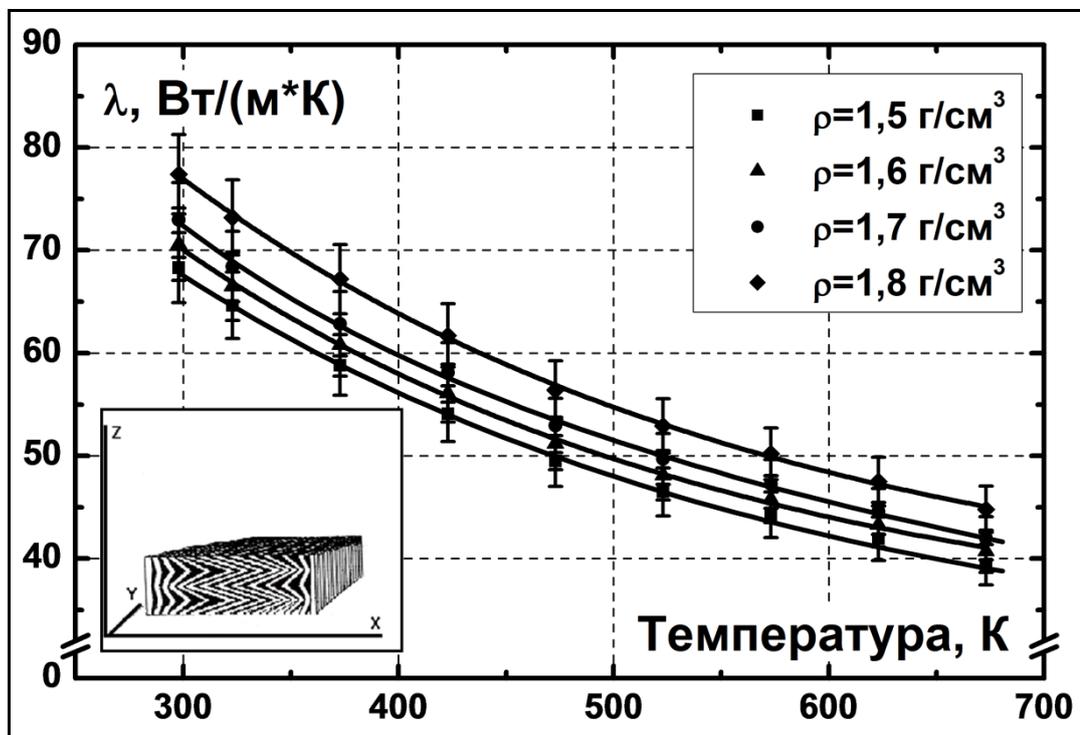


Рисунок 147. Зависимость коэффициента теплопроводности графитовой фольги различных плотностей от температуры в направлении оси Z.

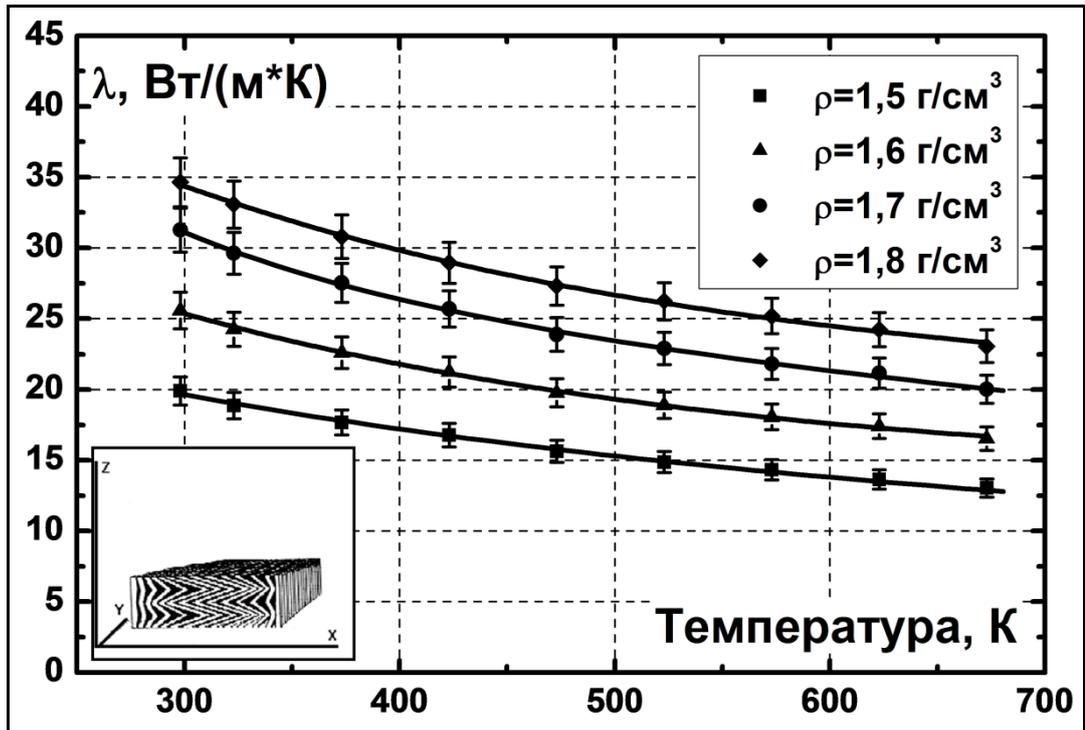


Рисунок 148. Зависимость коэффициента теплопроводности графитовой фольги различной плотности от температуры в направлении оси X.

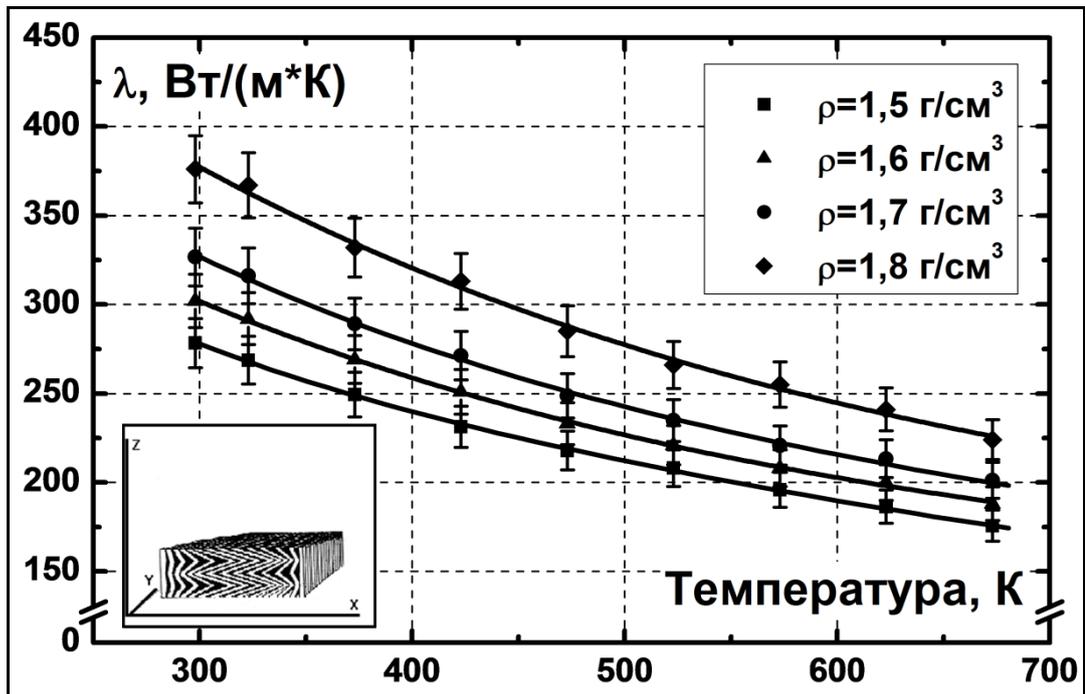


Рисунок 149. Зависимость коэффициента теплопроводности графитовой фольги различной плотности от температуры в направлении оси Y.

Как видно из рисунков (Рисунок 147, Рисунок 148, Рисунок 149) коэффициент теплопроводности (λ) графитовой фольги сильно зависит от плотности и существенно различен вдоль оси прокатки ($\lambda \sim 375$ Вт/м·К) и в перпен-

дикулярном направлении ГФ (λ ~ 20 Вт/м·К), что связано с заметным текстурированием графитовых кристаллитов при прокатке или прессовании терморасширенного графита. Напомним, что коэффициент теплопроводности квазимонокристалла графита существенно различен в направлении базисной плоскости и тригональной оси (λ_{||}/λ_⊥=170 при 600К [67]). На качественном уровне температурную зависимость λ(T) графитовых фольг можно объяснить, воспользовавшись модифицированным уравнением Дебая для фоновой теплопроводности графита [67]:

$$\lambda = 1/4 \cdot \rho \cdot c_v \cdot \langle \cos\varphi \rangle \cdot \langle l_\phi \rangle \cdot V_\phi,$$

где ρ - плотность; C_v - удельная теплоемкость единицы объема; <l_φ> - средняя длина свободного пробега фононов в базисной плоскости, которая определяется рассеянием на дефектах и ангармонизмом тепловых колебаний атомов углерода; <V_φ> - средняя скорость пробега фононов в базисной плоскости; <cosφ> - средний косинус угла разориентации кристаллитов к направлению теплового потока. Величины <V_φ>, <cosφ>, ρ практически не зависят от температуры и определяют лишь абсолютную величину коэффициента теплопроводности. Температурная зависимость λ определяется соотношением величин C_v и <l_φ> и их изменением с температурой. Наблюдаемая нами температурная зависимость λ(T) графитовых фольг связана с доминирующим влиянием уменьшения длины свободного пробега фононов над увеличением теплоемкости с ростом температуры. Может возникнуть вопрос: почему у электропроводящей ГФ мы не учитываем вклад свободных носителей заряда? Ответ: концентрация свободных носителей заряда в графите и ГФ в 10⁴ раз ниже, чем в нормальных металлах и, поэтому, электронным вкладом в теплопроводность можно пренебречь. Отметим, что уменьшение λ с ростом температуры в исследованном диапазоне температур характерно и для графена [329], углеродных нанотрубок [330], квазимонокристаллов графита [67].

5.6. Электрофизические свойства графитовой фольги

Сопротивление ГФ при комнатной температуре измерялось стандартным четырехзондовым методом, а также на разработанной нами установке, позволяющей на порядок сократить время измерения сопротивления (Рис. 71).

Зависимости удельного электрического сопротивления вдоль оси прокатки (ρ_a) и в направлении, перпендикулярном поверхности ГФ (ρ_c), а также анизотропия сопротивления (ρ_c/ρ_a) от плотности ГФ представлены на Рисунке 150. Как видно из рисунка, электрическое сопротивление (ρ_a) уменьшается с увеличением плотности, а электросопротивление, перпендикулярное слоям (ρ_c), сначала относительно быстро растет (до ~ 1 г/см³), а затем выходит на насыщение. При этом анизотропия электросопротивления (Рис. 150б) линейно возрастает практически в 7 раз от плотности 0,6 г/см³ до 1,8 г/см³.

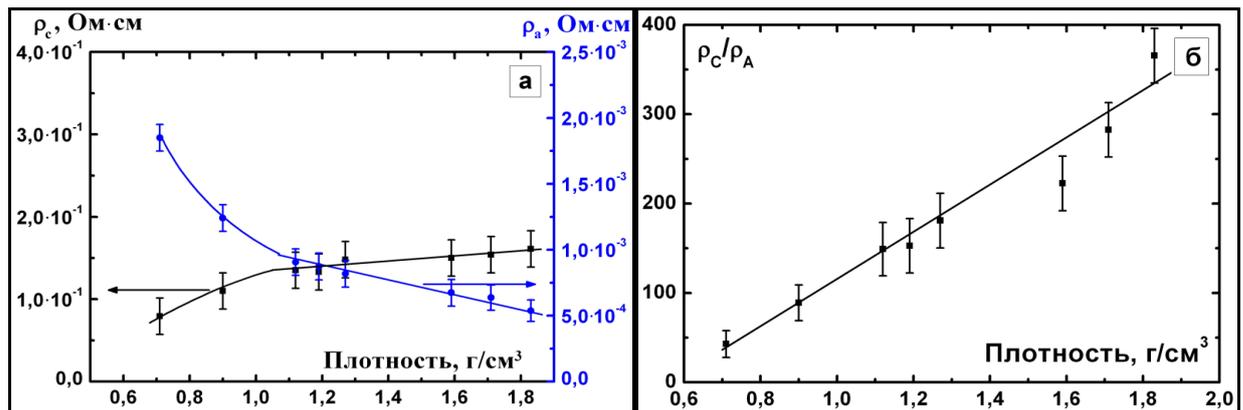


Рисунок 150. Зависимость удельного электрического сопротивления от плотности ГФ: (а) вдоль оси прокатки (ρ_a) и перпендикулярно поверхности ГФ (ρ_c) и (б) анизотропия (ρ_c/ρ_a) графитовой фольги.

Такое поведение удельного электрического сопротивления мы связываем с текстурированием частиц ТРГ под давлением. Так как проведенные нами рентгенографические исследования графитовой фольги (кривые качания Рисунок 31) показали, что угол разориентации (Θ) графитовых кристаллитов в ГФ уменьшается при переходе от плотности 0,6 до 1,1 г/см³, а далее при увеличении плотности до 1,8 г/см³ остается практически постоянным. Полученные результаты согласуются с данными других авторов [184].

Таблица 28.

Межплоскостное расстояние (d_{002}), размер кристаллитов (L_c) и угол разориентации (Θ), определенные методом рентгеновской дифракции, для графитовой фольги различной плотности и квазимонокристалла графита.

Плотность, г/см ³	d_{002} , Å	Θ , °	L_c , нм
0,56±0,01	3,38±0,01	20±2	26±3
1,02±0,01	3,37±0,01	14±2	27±3
1,56±0,01	3,37±0,01	13±2	24±3
1,82±0,01	3,37±0,01	14±2	25±3
УПВ1Т	3,35±0,01	0,9±0,05	-

Для более наглядного представления выше изложенного на Рис. 151, приведены схематические возможные траектории движения носителей заряда в ГФ. Если учесть, что графит обладает гигантской анизотропией электропроводности (до 10^4 - [67, 94, 95]), то становится понятным зависимость ρ_c и ρ_a от плотности графитовой фольги.

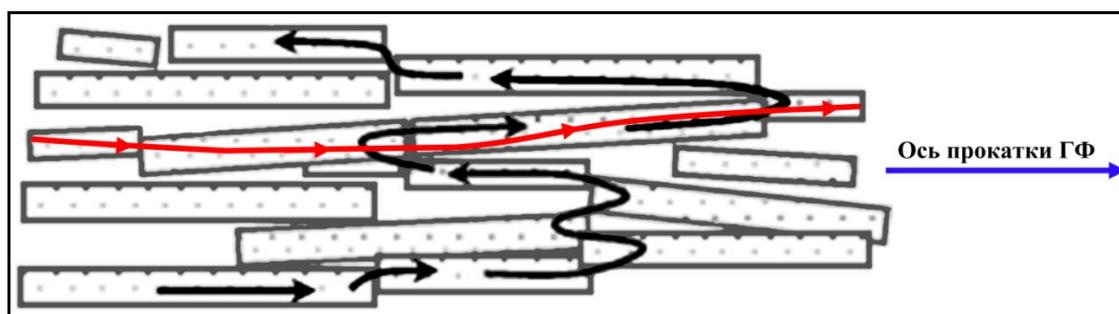


Рисунок 151. Схематическое изображение одной из возможных траекторий движения носителя заряда в направлении плоскости оси прокатки и в направлении, перпендикулярном поверхности графитовой фольги.

Таким образом, начальное падение сопротивления ГФ вдоль оси прокатки и его увеличение перпендикулярно плоскости фольги можно связать с изменением ориентации частиц ТРГ. Линейное уменьшение ρ_a при плотностях выше 1 г/см³ объясняется увеличением концентрации носителей заряда, так как в одном и том же объеме содержится большее количество вещества, а изменения ориентации кристаллитов относительно друг друга не происходит.

Исследования электропроводности ГФ, полученной на основе ИСГ различных ступеней, показали, что удельное сопротивление в направлении

базисной плоскости уменьшается с увеличением номера ступени прекурсора (Рисунок 152).

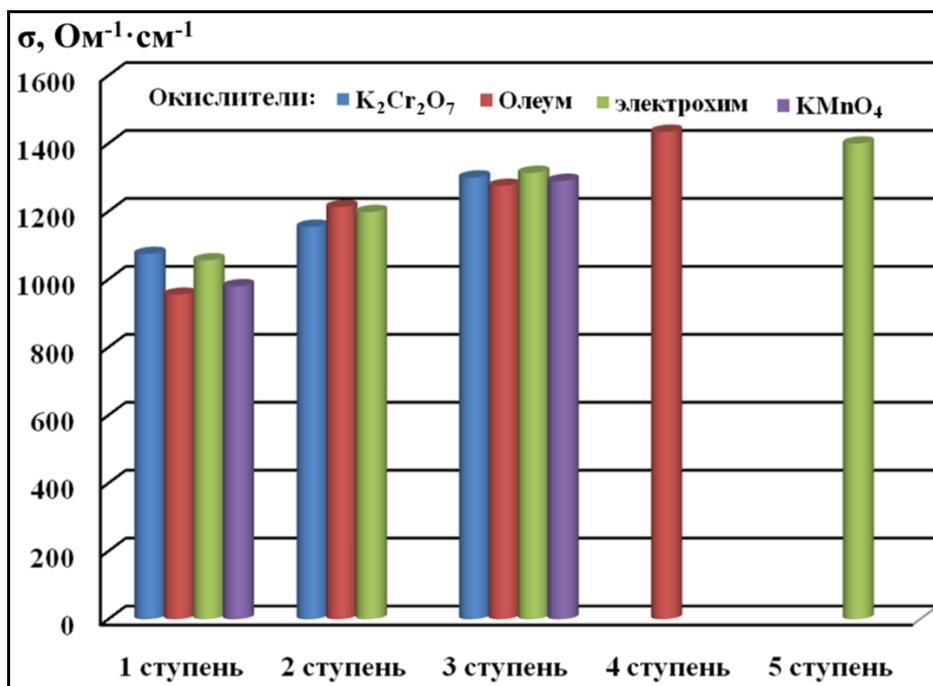


Рисунок 152. Зависимость удельной электропроводности ГФ плотностью $1\text{г}/\text{см}^3$ в зависимости от номера ступени бисульфата графита и окислителей, используемых при жидкофазном методе синтеза ИСГ с серной кислотой.

Зависимость удельной электропроводности ГФ имеет такой же характер, как и изменение σ_a ИСГ с серной кислотой, т.е. увеличивается с номером ступени (Рисунок 110). В абсолютных значениях удельной электропроводности наблюдается существенное различие $\sigma_{a\text{ИСГ}} / \sigma_{a\text{ГФ}} \sim 10^3$. Это связано с тем, что концентрация носителей заряда у ИСГ значительно больше, а дефектность кристаллической структуры меньше, но тенденция к более совершенной структуре у ГФ с ростом номера ступени прекурсора сохраняется.

Нами также была исследована зависимость удельного электрического сопротивления ГФ от фракционного состава исходного графита (Рис. 153). Как видно из рисунка, эта зависимость довольно слабая в отличие от зависимости прочности на разрыв ГФ от фракционного состава исходного графита (Рисунок 131). Однако тенденция увеличения электропроводности с увеличением размера частиц исходного графита сохраняется.

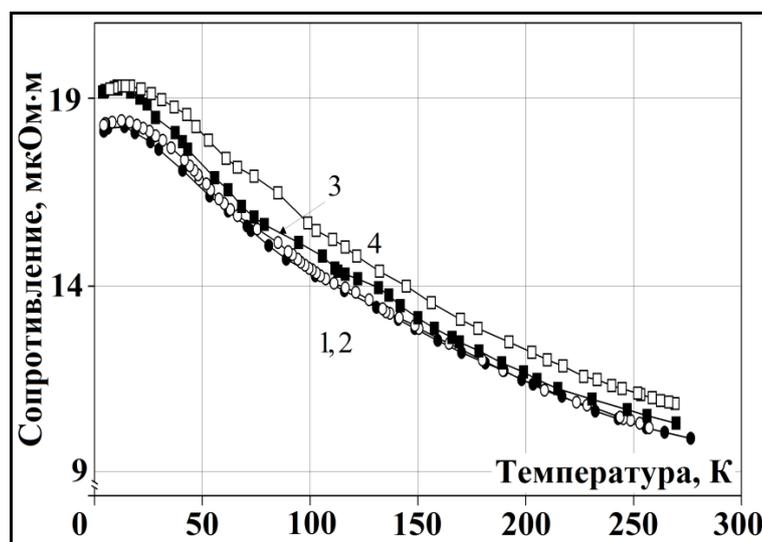


Рисунок 153. Зависимость электрического сопротивления от размера частиц исходного графита для графитовой фольги, полученной на основе интеркалированных соединений графита с азотной кислотой, от температуры: 1 - 1 мм; 2 - 0,5 мм; 3 - смесь всех фракций; 4 - 0,125 мм

С нашей точки зрения это связано с тем, что на электрофизические свойства большое влияние оказывают точечные дефекты, дислокации, нарушения в порядке упаковки слоев графена (турбостратность), которые появляются в графите в результате его химической и термической обработки при получении ТРГ. В то время, как на межмолекулярное взаимодействие, которое определяет прочность ГФ, они практически не влияют. Подтверждением этому может служить наши результаты по исследованию электросопротивления ИСГ с серной кислотой *in situ* и исследование магнетосопротивления ГФ, полученных на основе "переоxygenенных" ИСГ. В работе были получены ГФ с одинаковой плотностью 1 г/см^3 на основе гидролизированных ИСГ с серной кислотой с различным временем переоxygenения. Как видно из рисунка 154, с увеличением времени переоxygenения наблюдаемое отрицательное магнетосопротивление (ОМС) уменьшается. Отрицательное магнетосопротивление при низких температурах наблюдалось у многих неупорядоченных углеродных материалов: углеродные волокна, ИСГ акцепторного типа, пироуглеродах и др [331]. Во всех этих работах ОМС объяснялось теорией квантовых поправок к проводимости, которые зависят от степени дефектности образца.

Если говорить об исследованных нами графитовых фольгах, то такое поведение ОМС (Рисунок 154) свидетельствует о том, что дефектность ГФ растет с увеличением времени переокисления.

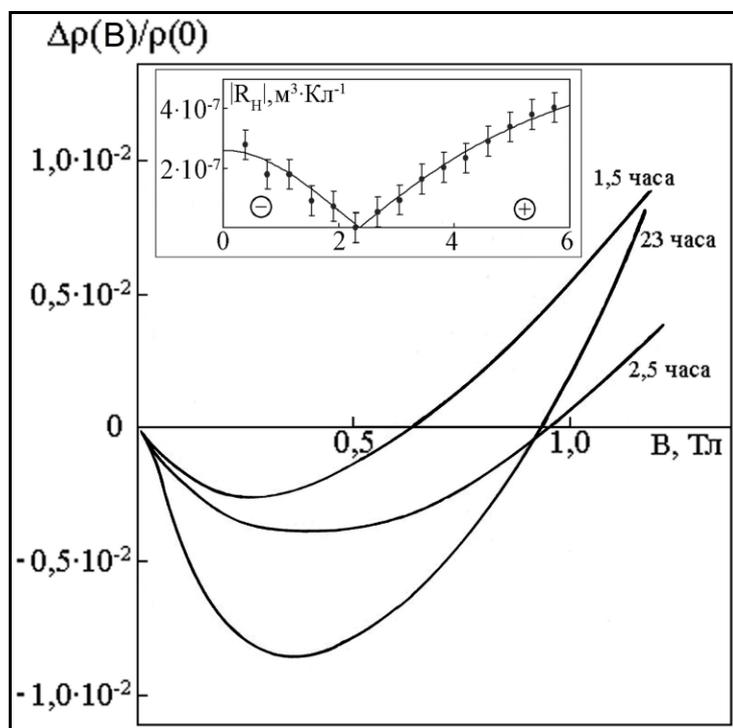


Рисунок 154. Зависимость изменения относительного поперечного магнитосопротивления при гелиевой температуре у ГФ, полученных на основе бисульфата графита (N=1) с различным временем переокисления.

Инверсия коэффициента Холла от магнитного поля свидетельствует о наличии носителей заряда двух типов. Причем электроны имеют большую подвижность чем дырки. Подобные зависимости наблюдаются в природных и искусственных графитах при низких температурах [332].

5.7. Магнитотранспортные эффекты в графитовых фольгах с различной степенью графитации

5.7.1. Структурные особенности исследованных образцов гибкой графитовой фольги

В работе исследовались графитовые фольги с плотностью $0,70 \text{ г/см}^3$ и $0,85 \text{ г/см}^3$ полученные по стандартной методике. В качестве прекурсора для получения ТРГ использовался ОГ полученный гидролизом ИСГ бисульфата

графита первой ступени; температура термолиза окисленного графита-1200К. Кроме того были исследованы ГФ подвергнутые термообработке (отжигу) при температурах 2400К, 2700К и 3100К. Далее в тексте мы их будем обозначать $\Gamma\Phi_{HTT}^{\rho}$, где верхний индекс плотность (ρ), а нижний температура термообработки (HTT). Расстояние между графенами (d_i) в графитовой фольге определялось методом РФА (Таблица 29). Для определения доли (p_t) углеродных слоев, находящихся в турбостратном состоянии использовали уравнение Бэйкона [75]:

$$d_i (\text{Å}) = 3,44 - 0,086 \cdot (1 - p_t) - 0,064 p_t \cdot (1 - p_t) \quad (131).$$

Как видно из уравнения при $p_t=0$ получаем $d_i (\text{Å}) = 3,354 \text{ Å}$ образец представляет собой совершенный монокристалл, а при $p_t=1$ кристалл полностью турбостратен: $d_i (\text{Å})=3,44 \text{ Å}$.

Таблица 29.

Структурные параметры ГФ отожженных при различных температурах.

Образец	D (г/см ³)	HTT (К)	d_i (Å)	p_t	γ	P
$\Gamma\Phi_{300}^{0,7}$	0,70	300	3,365	0,28	0,83	0,69
$\Gamma\Phi_{2400}^{0,7}$	0,70	2400	3,364	0,26	0,84	0,69
$\Gamma\Phi_{2700}^{0,7}$	0,70	2700	3,361	0,20	0,88	0,69
$\Gamma\Phi_{3100}^{0,7}$	0,70	3100	3,361	0,20	0,88	0,69
$\Gamma\Phi_{300}^{0,85}$	0,85	300	3,367	0,30	0,81	0,63
$\Gamma\Phi_{2400}^{0,85}$	0,85	2400	3,365	0,28	0,83	0,63
$\Gamma\Phi_{2700}^{0,85}$	0,85	2700	3,362	0,21	0,87	0,63
$\Gamma\Phi_{3100}^{0,85}$	0,85	3100	3,360	0,19	0,89	0,63

Изменение степени графитации ГФ в зависимости от НТТ(Таблица 29) были рассчитаны по уравнению [333]:

$$\gamma = \frac{d_{\max} - d_i}{d_{\max} - d_{\min}}, \quad (132),$$

где γ -степень графитации ГФ, $d_{\min} = 3,35 \text{ Å}$, $d_{\max} = 3,44 \text{ Å}$, $d_i (\text{Å})$ - экспериментально определенные межслоевые расстояния в ГФ.

Пористость образцов ГФ (P) рассчитывали по формуле (12) [333]:

$$P = 1 - \rho_{ГФ}/\rho_{Г}$$

$\rho_{Г} = 2,267 \text{ г/см}^3$ - плотность монокристалла графита; $\rho_{ГФ}$ – плотность ГФ.

Как видно из таблицы 29 с увеличением температуры отжига турбостратность структуры ГФ уменьшается, а степень графитации растет. Наблюдаемые изменения структуры ГФ при высокотемпературном отжиге качественно совпадают с результатами работы [82] в которой исследовано изменение турбостратности пиролитического углерода при НТТ.

5.7.2. Исследование температурной зависимости сопротивления, поперечного магнетосопротивления и эффекта Холла у графитовых фольг

Исследование гальваномагнитных свойств образцов ГФ ($3 \times 10 \times 0,5 \text{ мм}^3$) проводилось в стандартной геометрии холловского мостика. Токовые, потенциальные и холловские контакты приклеивались к образцу серебряной пастой. Ток $\sim 300 \text{ мкА}$ пропусклся вдоль наибольшей грани образца, магнитное поле прикладывалось перпендикулярно плоскости ГФ. Температура ниже 2К создавалась откачкой паров He^3 .

Температурная зависимость нормированного сопротивления в диапазоне $4,2 \text{ К} \div 290 \text{ К}$ для образцов без НТТ $\text{ГФ}_{300}^{0,7}$ и $\text{ГФ}_{300}^{0,85}$ и образцов $\text{ГФ}_{3100}^{0,7}$ и $\text{ГФ}_{3100}^{0,85}$, отожженных при 3100К представлена на Рисунке 155б. Для обеих серий образцов сопротивление увеличивается с уменьшением температуры. На Рисунке 155а приведена низкотемпературная ($T < 10 \text{ К}$) часть нормированного сопротивления для этих же образцов. Как видно из Рисунка 155а только при $T < 2 \text{ К}$ сопротивление имеет логарифмическую зависимость от температуры.

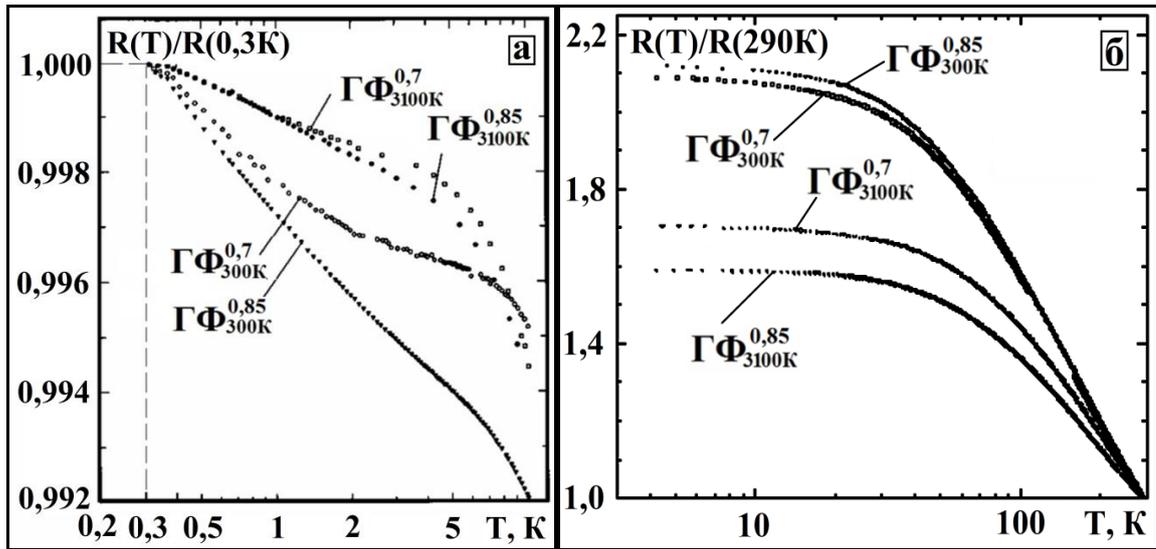


Рисунок 155. Температурная зависимость относительного сопротивления графитовых фольг с различной температурой отжига, нормированного к сопротивлению а) при 0,3К, б) при 290К.

Магнетосопротивление графитовых фольг (с различными степенями графитации и турбостратности структуры) в полях до 0,5 Тесла при различных температурах представлены на Рис. 156 - 159. При низких температурах и в слабых магнитных полях магнетосопротивление у всех ГФ отрицательно, а выше определенной температуры присутствует только положительная компонента магнетосопротивления.

Эффект Холла был измерен для образцов $\Gamma\Phi_{300}^{0,7}$; $\Gamma\Phi_{300}^{0,85}$; $\Gamma\Phi_{3100}^{0,7}$ и $\Gamma\Phi_{3100}^{0,85}$ при температурах 0,4 К и 4,2 К в магнитных полях индукцией до 8 Тесла. Показано, что коэффициент Холла в слабых магнитных полях меняет знак (Рисунок 158б) и не зависит от температуры в диапазоне 0,4÷4,2 К. Изменение знака $R_{Холл}$ свидетельствует, что у ГФ при низких температурах носителями тока являются электроны и дырки. Используя полученные экспериментальные зависимости $R_{Холл}(B)$ подгонкой в рамках двухзонной модели [334] были определены концентрации электронов и дырок у ГФ:

$$R_{Холл} = \frac{(p - nm^2) + m^2 \cdot m_h^2 \cdot B^2 \cdot (p - n)}{(p + nm)^2 + m^2 \cdot m_h^2 \cdot B^2 \cdot (p - n)^2} \left(\frac{B}{e} \right) \quad (133),$$

где $m = \mu_e / \mu_h$, μ_e и μ_h подвижности, n и p концентрации электронов и дырок, соответственно. Расчет был сделан методом наименьших квадратов. Двухмерную плотность носителей заряда определяли делением суммарной объемной плотности на число графенов в образце (Таблица 30).

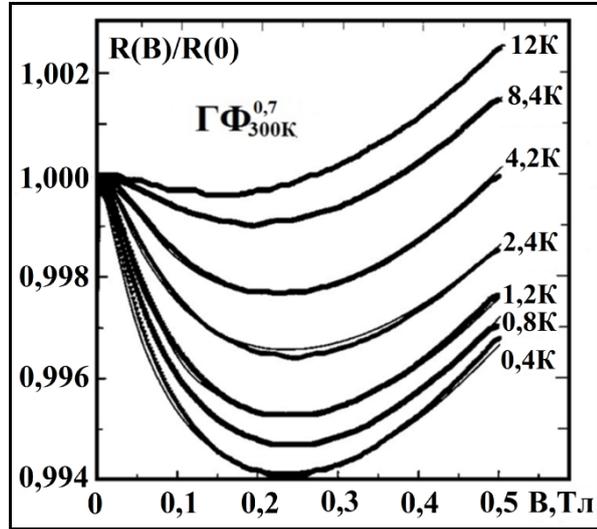


Рисунок 156. Зависимость относительного магнетосопротивления, от индукции магнитного поля для образца $\Gamma\Phi^{0.7}$ без НТТ при различных температурах.

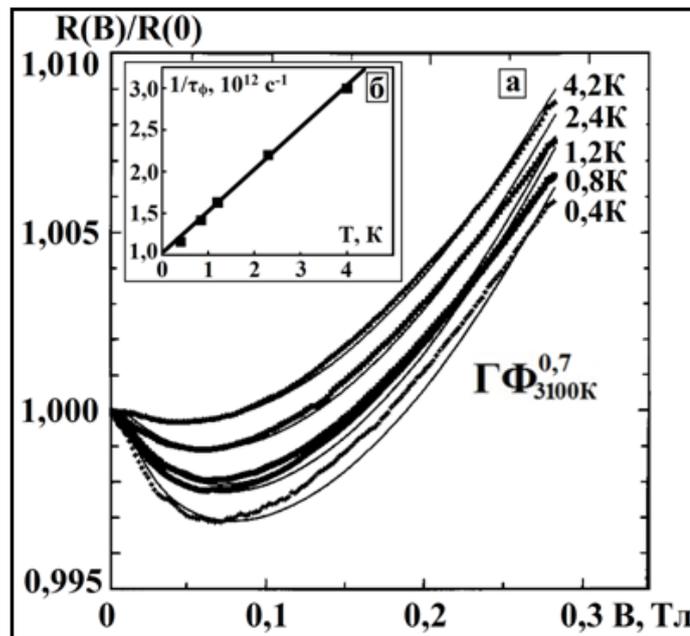


Рисунок 157. Зависимость относительного магнетосопротивления от индукции магнитного поля для образца $\Gamma\Phi^{0.7}$ (НТТ = 3100K) при различных температурах.

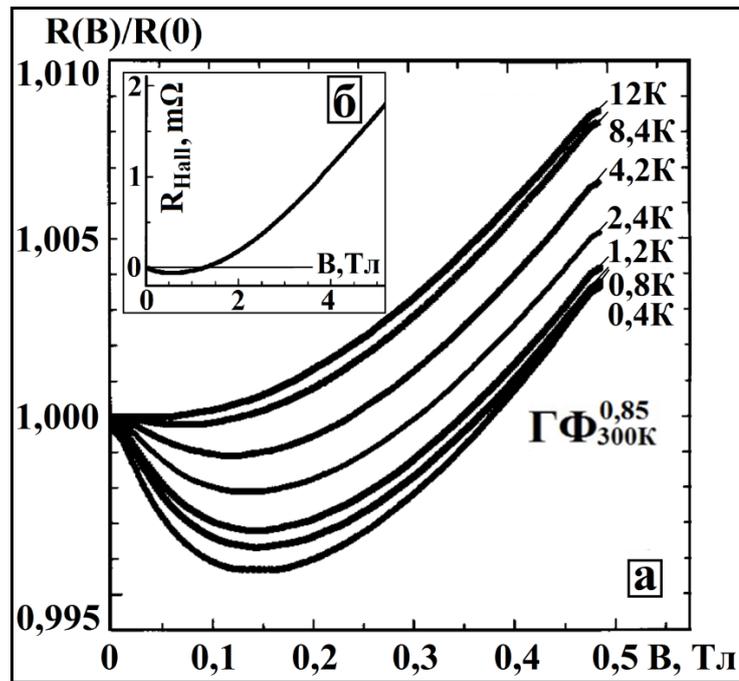


Рисунок 158. Зависимости а) относительного магнетосопротивления, от индукции магнитного поля для образца $\Gamma\Phi^{0,85}$ без НТТ при различных температурах б) зависимость холловского сопротивления от индукции магнитного поля у образца $\Gamma\Phi_{300}^{0,85}$.

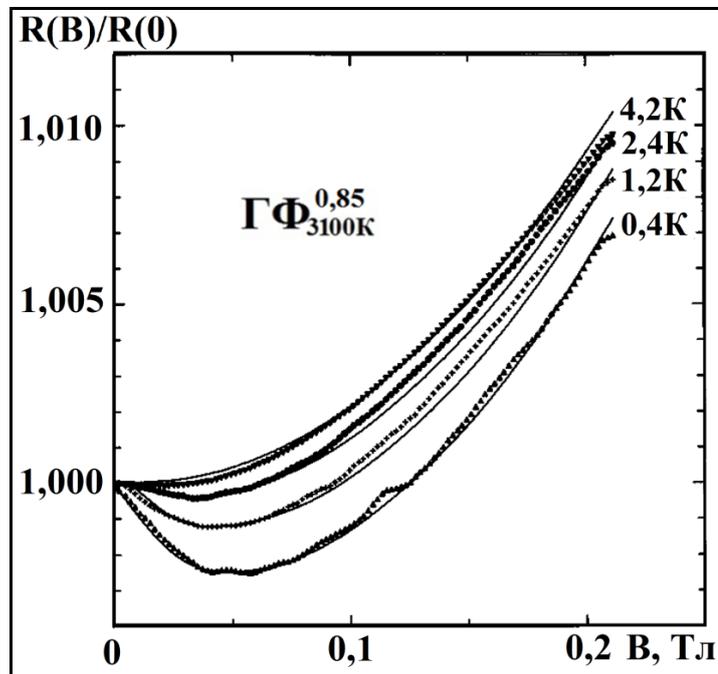


Рисунок 159. Зависимость относительного магнетосопротивления, от индукции магнитного поля для образца $\Gamma\Phi^{0,85}$ (НТТ = 3100К) при различных температурах.

Таблица 30.

Концентрация свободных носителей заряда(n-электроны; p-дырки),
рассчитанная в двухзонной модели.

Образец	НТТ (К)	n (см ⁻³)	p (см ⁻³)	n _{2d} (см ⁻²)
$\Gamma\Phi_{300}^{0,7}$	300	$2,8 \cdot 10^{18}$	$5,1 \cdot 10^{18}$	$1,6 \cdot 10^{13}$
$\Gamma\Phi_{3100}^{0,7}$	3100	$7,0 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{18}$	$4,9 \cdot 10^{12}$
$\Gamma\Phi_{300}^{0,85}$	300	$6,8 \cdot 10^{17}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	$2,910^{12}$
$\Gamma\Phi_{3100}^{0,85}$	3100	$2,3 \cdot 10^{18}$	$3,2 \cdot 10^{18}$	$1,3 \cdot 10^{13}$

Логарифмическое увеличение сопротивления с понижением температуры (Рис. 155) и отрицательное магнетосопротивление (Рис. 156 - Рис. 159) свидетельствуют о наличии квантовых поправках к проводимости у ГФ. Следует отметить, что аналогичное поведение температурных зависимостей сопротивления и магнетосопротивления наблюдалось у самых различных углеродных материалов [331]: многослойных углеродных нанотрубках [335], частично графитизированных пористых биоуглеродах [336], ИСГ акцепторного [337] и донорного типов [338], углеродных волокнах [339, 340], турбостратных графитах [341] и др.

Вычисление квантовых поправок (КП) к проводимости и другим физическим характеристикам производится методом квантовой теории поля и как пишет один из создателей теории КП [342] Д.Е. Хмельницкий: "Необходимость представить результаты теории широкому сообществу экспериментаторов потребовало разработки другого языка, который был создан не сразу. Мною были сделаны несколько докладов по этому поводу [343, 344] в которых был представлен новый качественный язык. Качественная картина оказалось очень полезной и для теоретической работы". Сущность подхода Д.Е. Хмельницкого, который вошел в практически во все учебники, обзоры, с нашей точки зрения можно свести к следующему:

1) длина свободного пробега носителей заряда при упругих столкновениях с примесями существенно превосходит де-бройлевскую длину волны;

2) движение носителей заряда при большой концентрации примесей происходит диффузионно; 3) существуют траектории движения носителей заряда с самопересечением (Рисунок 160); 4) возникновение когерентных траекторий A_i и A_j приводит к интерференции волновых функций носителей заряда и увеличению полной вероятности рассеяния, т.е. к увеличению сопротивления (уменьшению электропроводности); 5) относительная величина поправки к проводимости ($\Delta\sigma/\sigma$) равна доли траекторий с самопересечением среди всех возможных траекторий между точками А и В, т.е. другими словами вероятности образования траекторий с самопересечением; 6) когерентность волновых функций носителей заряда движущихся вдоль траекторий с самопересечением может быть разрушена магнитным полем, что эквивалентно уменьшению сопротивления, т.е. появлению отрицательного магнетосопротивления.

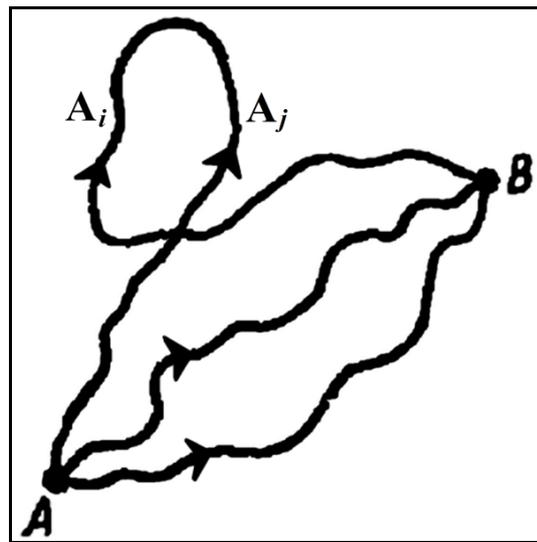


Рисунок 160. Возможные траектории движения носителей заряда [343].

Температурная зависимость электропроводимости в двумерных неупорядоченных системах без учета электрон-электронного взаимодействия в нулевом магнитном поле дается теорией квантовых поправок в виде [345]:

$$\sigma(T_2) - \sigma(T_1) \propto \frac{e^2}{2\pi^2 \cdot \hbar} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{e^2}{2\pi^2 \cdot \hbar} \cdot \ln\left(\frac{\tau_\phi}{\tau}\right) \quad (134),$$

а с учетом электрон-электронного взаимодействия может быть представлена как [346]:

$$\sigma(T_2) - \sigma(T_1) = [\beta + (1 - \beta) \cdot p + \Lambda] \cdot \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (135),$$

где Λ константа электрон-электронного взаимодействия за счет диффузного рассеяния, p - показатель температурной зависимости времени релаксации фазы $\tau_\varphi = \alpha \cdot T^{-p}$, коэффициент β определяется рассеянием на сверхпроводящих флуктуациях.

Приведем здесь еще цитату одного из авторов теории КП к проводимости Б.Л. Альтшулера: "Слаболокализационная поправка к проводимости мала по сравнению с квазиклассической друдевской проводимостью, поэтому выделить ее непосредственно представляется проблематичным. На помощь приходит их существенно разная зависимость от магнитного поля. В настоящее время стандартным методом экспериментального наблюдения слабой локализации является исследование магнетосопротивления, теория которого была развита в работах [347, 348, 349]. P.S. Цитаты (Б.Л. Альтшулер 2015.09.11; Д.Е.Хмельницкий 2014.03.29) и взяты из Золотого фонда журнала Письма в ЖЭТФ, который с декабря 2013 года размещает расширенные аннотации статей, опубликованных в журнале и имеющих самый высокий индекс цитирования за всю историю журнала). <http://www.jetpletters.ac.ru/cgi-bin/front/gf/en>

С высказыванием Б.Л. Альтшулера нельзя не согласиться практически во всех выше процитированных работах стандартным методом экспериментального наблюдения слабой локализации является исследование магнетосопротивления. Чаще всего используют теорию ОМС Хиками-Ларкина-Нагаоки [350], в которой температурная зависимость $\sigma(B)$ равна:

$$\Delta\sigma(B, T) = -\frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \lambda \left[\frac{3}{2} \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{H_1(T)}{B}\right) - \frac{1}{2} \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{H_2(T)}{B}\right) - \ln\left(\frac{H_1^{3/2}}{H_2^{1/2} B}\right) \right] \quad (136),$$

где Ψ -дигамма- функция; $H_k = \hbar/4eD\tau_k$ индекс k соответствует различным механизмам сбой фазы волновой функции :фононному, электрон-электронному, рассеянию электронов на сверхпроводящих флуктуациях; D -

коэффициент диффузии $2D=v_F^2\tau_0$, v_F -скорость Ферми; τ_0 -упругое время релаксации.

Для анализа наших экспериментальных результатов мы сделали предположение такое же, как в работе [82], что измеренное поперечное магнетосопротивление представляет сумму двух слагаемых:

$$\left(\frac{\Delta R(B)}{R(0)}\right)_{\text{эсп}} = -p_t^2 \cdot \frac{\Delta\sigma(B)}{\sigma(0)} + \left(\frac{\Delta R(B)}{R(0)}\right)_{\text{Лоренц}} \quad (137).$$

Второе слагаемое описывает обычное Лоренцовское магнитное сопротивление, которое в двухзонной модели записывается в виде [334]:

$$\left(\frac{\Delta R(B)}{R(0)}\right)_{\text{Lorentz}} = \frac{np_m \cdot (1+m)^2 \cdot \mu_h^2}{(nm+p)^2} \cdot B^2 \quad (138).$$

Первое слагаемое учитывает вклад квантовых поправок. Теории ОМС Альтшулера и др. [347-349], Хиками и др. [350] работают в рамках диффузионного предела, который выражен следующими соотношениями:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{\tau_\varphi} \ll 1 \quad b = \left(\frac{\ell_0^{\text{эфф}}}{\ell_B}\right)^2 \ll 1 \quad (139),$$

где τ_0 -упругое время релаксации и τ_φ - время релаксации фазы (время срыва фазы) волновой функции, определяемое неупругими столкновениями.

Эффективное значение длины свободного пробега $\ell_0^{\text{эфф}}$ определяется:

$$\ell_0^{\text{эфф}} = \frac{l}{(1+\gamma)} = \sqrt{\frac{2E_F}{m^*}} = \frac{\tau_0}{(1+\gamma)} \quad (140),$$

где $E_F = \frac{\pi\hbar^2 \cdot n}{m^*}$. $m^*=0,06 \cdot m_0$ эффективная масса, n плотность двумер-

ных носителей заряда, $\ell_B = \sqrt{\hbar/(2 \cdot e \cdot B)}$ магнитная длина.

Мы в своей работе использовали модифицированную теорию ОМС (феноменологическую) с ее расширением за диффузионный предел, т.е. в этой модели считается, что движение носителей заряда происходит квазибалистически, но при этом все равно существуют траектории с самопересечением. В рамках модели Витманна и Шмида [351] квантовые поправки к проводимо-

сти в магнитном поле записываются в виде:

$$\Delta\sigma(B) = \frac{-e^2}{2\pi^2\hbar} \frac{b}{(1+\gamma)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Psi_n^3(b)}{1+\gamma-\Psi_n(b)} \quad (141),$$

$$\text{где } b = \frac{2el^2B}{(1+\gamma)^2\hbar} \text{ и } \Psi_n(b) = \int_0^{\infty} e^{-(\xi+b\xi^2/4)} L_n(b\xi^2/2) d\xi \quad (142),$$

$$\text{где полиномы Лягера } L_n(y) = \sum_{m=0}^n \frac{1}{m!} \binom{n}{m} (-y)^m \quad (143).$$

Теоретические зависимости Витмана и Шмидта (формула) хорошо подгоняются к экспериментальным данным (тонкие линии на Рис. 156-Рис. 159), что дает возможность получить температурную зависимость основного параметра теории — времени сбоя фазы волновой функции τ_ϕ носителей заряда (Таблица 31, Рисунок 157б).

Таблица 31.

Времена релаксации и подвижности носителей заряда у графитовых фольг с различной структурной разупорядоченностью при разных температурах.

Образец	НТТ (К)	T (К)	μ (м ² /Вс)	τ_0 (с)	τ_ϕ (с)
$\Gamma\Phi_{300}^{0,7}$	300	0,4	0,087	$2,95 \cdot 10^{-14}$	$8,6 \cdot 10^{-13}$
	300	0,8	0,085	$2,89 \cdot 10^{-14}$	$7,0 \cdot 10^{-13}$
	300	1,2	0,085	$2,88 \cdot 10^{-14}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$
	300	2,4	0,084	$2,87 \cdot 10^{-14}$	$4,5 \cdot 10^{-13}$
	300	4,2	0,084	$2,85 \cdot 10^{-14}$	$3,4 \cdot 10^{-13}$
$\Gamma\Phi_{3100}^{0,7}$	3100	0,4	0,29	$9,9 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$
	3100	0,8	0,29	$9,8 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
	3100	1,2	0,29	$9,8 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
	3100	2,4	0,28	$9,7 \cdot 10^{-14}$	$6,9 \cdot 10^{-13}$
	3100	4,2	0,28	$9,6 \cdot 10^{-14}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
$\Gamma\Phi_{3100}^{0,85}$	3100	0,4	0,21	$7,1 \cdot 10^{-14}$	$6,5 \cdot 10^{-12}$
	3100	1,2	0,20	$6,9 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
	3100	2,4	0,20	$6,9 \cdot 10^{-14}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$
	3100	4,2	0,20	$6,8 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$

Отметим, что все расчеты проводились для усредненных для дырок и электронов параметров энергетического спектра. Мы исходили из того, что как показано Райнером и Бергманном [352] теория квантовых поправок универсальна и многозонные эффекты не влияют на слабую локализацию.

Как и в работе Байо и др. [82] мы считаем, что нарушение упаковки графеновых слоев (турбостратная структура) влияет на слабую локализацию. Учитывая, что параметр r_t относительно мал для наших графитовых фольг, квантовые поправки к проводимости малы по сравнению с эффектами, которые наблюдали в частично графитированных углеродах. Но с другой стороны качественно наши результаты совпадают: после отжига при высоких температурах вклад отрицательной компоненты в магнетосопротивление становится меньше (сравните Рис. 156 и Рис. 157; Рис. 158 и Рис. 159). Это происходит из-за увеличения степени графитации ГФ при отжиге и уменьшения доли (r_t) углеродных слоев, находящихся в турбостратном состоянии (Таблица 29). Отрицательное магнетосопротивление не меняется существенно при изменении плотности ГФ (по крайней мере в том диапазоне плотностей, что мы исследовали), что свидетельствует, что процессы межзеренного рассеяния не играют существенной роли. Конечно, нельзя отрицать, что другие структурные дефекты (кроме порядка упаковки графенов), такие как вакансии или атомы примеси, дислокации не могут давать свой вклад в квантовые поправки к проводимости. В частности, как уже отмечалось, при переокислении бисульфата графита, которое приводит к увеличению дефектности графитовой матрицы, также наблюдалось ОМС (Рисунок 154).

5.8. Механические, электрофизические и физико-химические свойства химико-термически модифицированных графитовых фольг

Уплотнение пироуглеродом УМ, как правило, проводится с целью повышения их механической прочности, химической стойкости, термостойкости, уменьшения газопроницаемости [353, 354]. Чаще всего процесс ведут до максимально возможной степени насыщения ПУ углеродных материалов.

Значительный интерес представляют методы модификации ГФ пироуглеродом, позволяющие существенно варьировать физико-химические свойства материала. С этой целью была создана специальная установка и разработаны методики позволяющие производить незначительное пироуплотнение ГФ путем пиролиза метана (Рис. 58). Несомненный интерес представляло изучение особенностей модифицирования графитовой фольги путем разложения предкерамических полимеров ряда поликарбина - поли(гидрокарбина) и поли(нафтилгидрокарбина) в матрице ТРГ. Полимер ПГК, имеющий состав $(\text{CH})_n$ – построен из sp^3 -гибридизованных атомов углерода, а ПНГК состава $[(\text{CH})_{29}\text{C}_{10}\text{H}_7]_n$ – содержит sp^3 - и sp^2 -гибридизованный углерод в отношении примерно 3 к 1. По химической природе ПНГК представляет собой ПГК, структура которого модифицирована включением ароматических (нафтильных) $(\text{C}_{10}\text{H}_7)$ фрагментов. Таким образом, основой обоих полимеров является разупорядоченный сетчатый каркас из фрагментов С-Н с sp^3 -гибридизованными атомами углерода [355, 356]. Вследствие особенностей структуры такие полимеры при нагреве легко разлагаются с образованием различных углеродных структур. Полимеры этого класса легко растворимы в органических растворителях, что позволяет их наносить из растворов, а при разложении не требуется присутствие катализаторов, продукты превращения которых могли бы негативно сказаться на свойствах образующегося композита. Отметим, что в научной периодике отсутствуют сведения об пироуплотнении терморасширенного графита и графитовой фольги.

5.8.1. Механические свойства модифицированных графитовых фольг

Графитовую фольгу различной плотности получали на разработанной и созданной нами лабораторной линии (Рис. 50) холодной прокаткой без связующего терморасширенного графита. ТРГ получали термической деструкцией при $T=900^\circ\text{C}$ гидролизированных ИСГ азотной кислоты второй ступени. Для пироуплотнения использовали образцы ГФ прямоугольной формы

(25ммx150мм) толщиной в интервале от 0,3мм до 1 мм и плотностью в диапазоне от 0,6 г/см³ до 1,7 г/см³.

Пироуплотнение графитовых фольг осуществляли путем пиролиза метана в импульсном режиме при температуре 1060±3°С и давлении метана 20±2 кПа на специальной созданной установке (Рис. 58). Количество осаждаемого пироуглерода изменяли путем варьирования времени процесса. Методика синтеза предкерамических полимеров – поли(гидрокарбина) – ПГК и поли(нафтилгидрокарбина) -ПНГК и методика получения композиционных материалов на их основе описаны во второй главе.

Исследование механических свойств (предел прочности при растяжении, модуль Юнга, упругость) проводили на универсальной испытательной машине *Hounsfield H100K-S* управляемой с помощью пакета программ Qmat 3.95s для РС.

Стандартное значение нагрузки, для которого определяют значение упругости различных материалов 35 МПа [357]. Для того чтобы проследить эволюцию упругости модифицированных образцов ГФ мы определяли упругость при четырех давлениях: 10 МПа; 20 МПа; 35 МПа и 45 МПа. Для определения упругости образец сжимали до заданного давления (Р), выдерживали под нагрузкой в течение 1 минуты, после чего нагрузку снимали. По результатам испытаний рассчитывали упругость .

Удельное электрическое сопротивление образцов измеряли стандартным четырех зондовым методом на постоянном токе. Токовые и потенциальные контакты приклеивались к образцу серебряной пастой. Для исключения термоэлектрических эффектов все измерения проводили при двух противоположных направлениях тока через образец.

При осаждении ПУ прочность на разрыв графитовой фольги увеличивается, а удельное электрическое сопротивление незначительно уменьшается (Рисунок 161). Причем, на кривых σ_p от привеса ПУ можно выделить два участка: первый (до 2–3 масс.%) соответствует резкому изменению механи-

ческих и электрофизических свойств при увеличении массовой доли пироуглерода, а второй (> 2 масс.%) – выходу σ_p и ρ_a на насыщение.

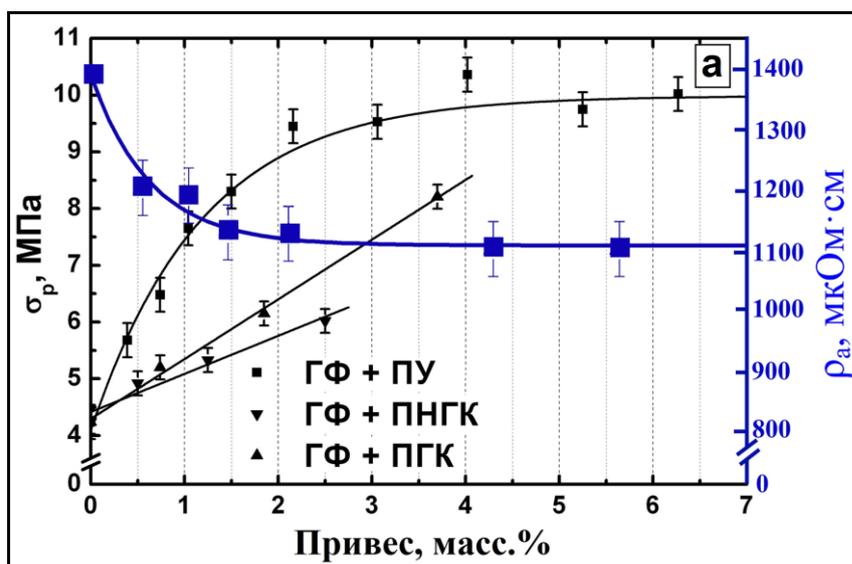


Рисунок 161. Зависимость прочности при растяжении (σ_p), удельного электрического сопротивления ГФ (ρ_a), модифицированной продуктами термического разложения полигидрокарбина (ГФ+ПГК), полинафталингидрокарбина (ГФ+ПНГК) и метана (ГФ+ПУ), в зависимости от привеса ПУ.

В процессе пиролиза пироуглерод осаждается как внутри пор, так и на границах частиц ТРГ. При этом происходит химическое связывание частиц ТРГ между собой и образование закрытой пористой структуры вследствие зарастания горловин пор. При осаждении пироуглерода удельная поверхность уменьшается в 4 раза, а объем открытых пор – в 7 раз (Рис. 53). Это также свидетельствует о том, что ПУ закрывает часть пор и число закрытых пор увеличивается. Это приводит к тому, что на начальном этапе происходит значительное увеличение предела прочности при растяжении графитовой фольги (от 4 до 10 МПа) и модуля Юнга (от 1,9 до 5,5 ГПа). При одном и том же массовом привесе, например 2 %, у ГФ с начальной плотностью $\rho_0 = 1,67$ г/см³ прочность увеличивается в ~1,3 раза, а у фольги с $\rho_0 = 0,67$ г/см³ – в ~2,2 раза (Рисунок 162). Это связано с увеличением числа доступных межкристаллитных границ, которые пироуглерод может «склеить» в процессе уплотнения: чем их больше, тем эффективность пироуплотнения выше.

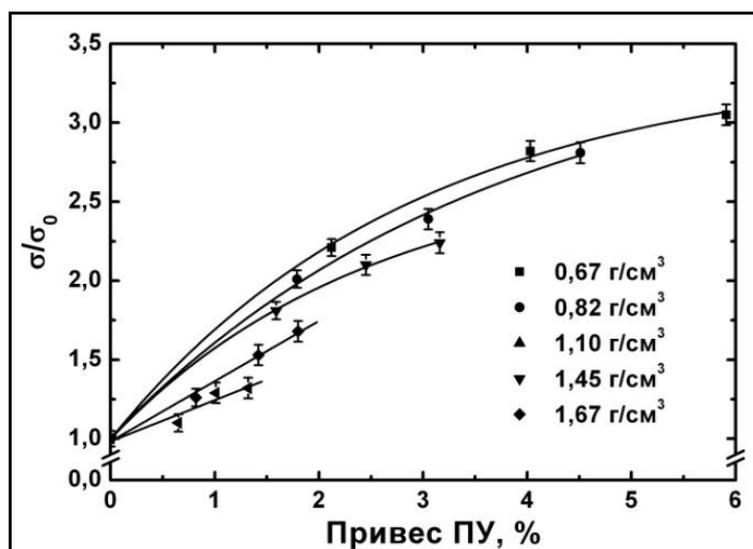


Рисунок 162. Зависимость относительного изменения прочности ГФ (σ/σ_0) с разной начальной плотностью в зависимости от привеса пироуглерода.

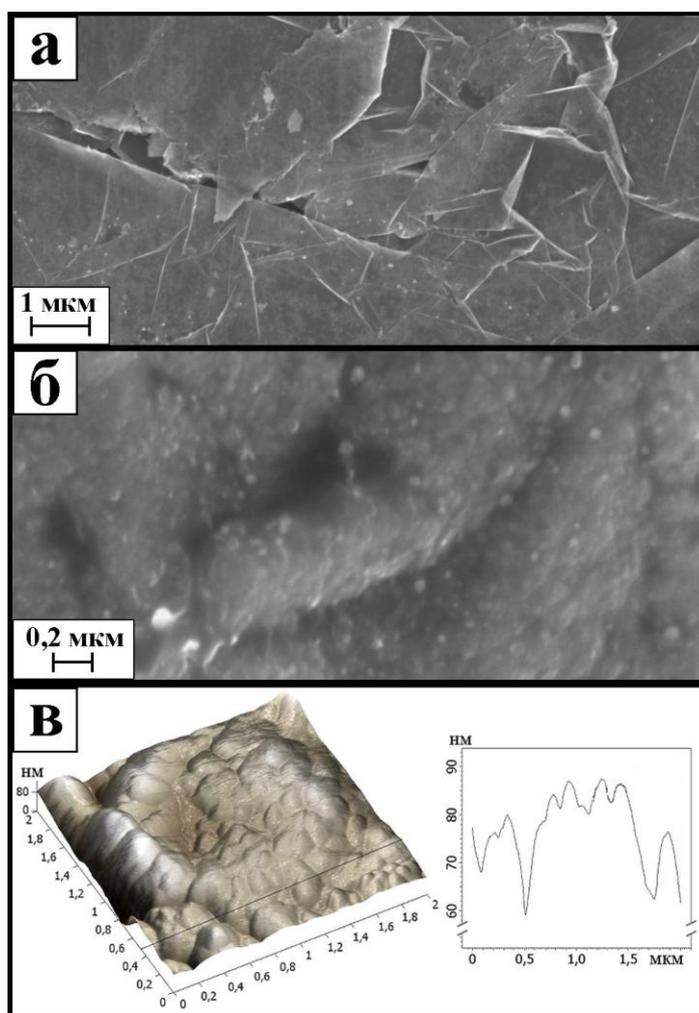


Рисунок 163. СЭМ-изображения поверхности исходной графитовой фольги (а) и фольги с содержанием пироуглерода 4,0 (б) масс.%. в – АСМ-изображение поверхности фольги с 4,0 масс.% ПУ.

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.160б ;рис.160в). При дальнейшем пироуплотнении тонкая пленка ПУ не может существенно повлиять на прочность и электрическое сопротивление ГФ, и, поэтому, при привесах более 3 масс. % прочность при растяжении и удельное электросопротивление выходят на насыщение (Рис. 161).

Упругость исходной графитовой фольги (Res) уменьшается с увеличением давления, при котором производили измерение (Рисунок 164). Начиная с 1,5 масс.% ПУ на кривых $R(P)$ можно наблюдать характерный максимум при 20 МПа (Рисунок 164). Возрастание упругости у ГФ связано с тем, что при пироуплотнении появляется большее количество закрытых пор различного радиуса, которые выполняют роль своеобразных упругих элементов. Давление, при котором разрушаются поры обратно пропорционально радиусу пор. При давлении $p > 20$ МПа происходит разрушение пор большего диаметра, и упругость с увеличением давления падает. Оставшиеся закрытые поры меньшего радиуса обеспечивают увеличение упругости по сравнению с исходной ГФ.

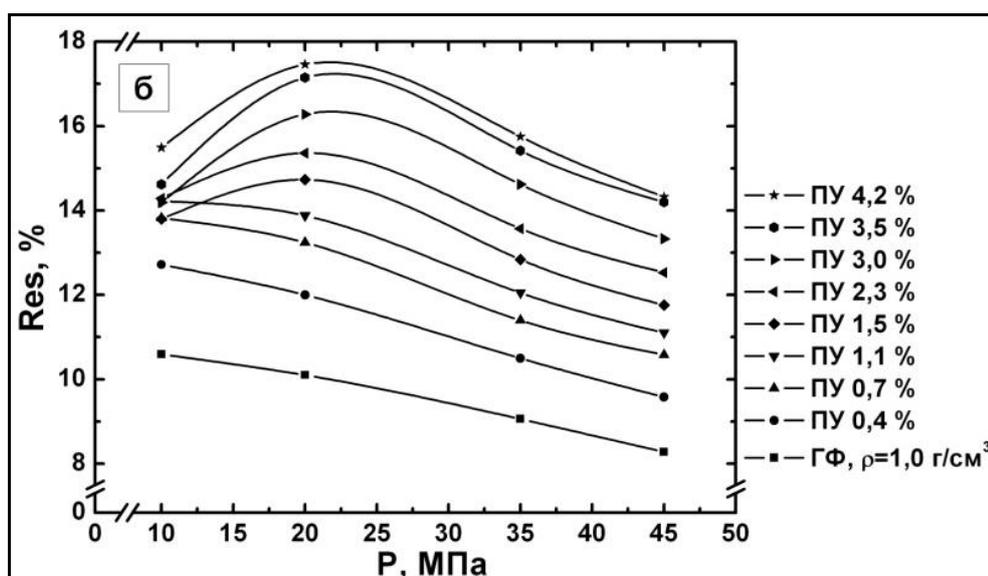


Рисунок 164. Зависимость упругости от приложенной нагрузки для ГФ с начальной плотностью ($\rho_0 = 1$ г/см³) с различным содержанием пироуглерода.

Увеличение прочности ГФ происходит так же как при термодеструкции ПГК и ПНГК в матрице ТРГ (Рисунок 161). Но в случае первого полимера оно больше: у исходных образцов ГФ $\sigma_{p.}=(3,1\pm 0,2)$ МПа, у модифицированных образцов $\sigma_{p.}=(6,5\pm 0,3)$ МПа для ПГК и $\sigma_{p.}=(5,5\pm 0,3)$ МПа для ПНГК. Возможно, это связано с различиями в привесе после синтеза (привес ПГК составил 3,7 масс.%, а ПНГК – 2,5 масс.%). Причем различие в остаточном привесе связано, очевидно, с присутствием в структуре ПНГК нафталиновых фрагментов, которые, сильно отличаясь по своей устойчивости от алифатической сетки, при термической деструкции не принимают участия в формировании углеродного покрытия, а покидают образец без глубокого разложения.

5.8.2. Особенности структуры модифицированной графитовой фольги

Для получения информации о структуре и морфологии поверхности модифицированных графитовых фольг были проведены рентгенографические исследования, получены спектры комбинационного рассеивания и изображения в сканирующем электронном микроскопе.

Рентгеновские дифрактограммы исходной и модифицированных графитовых фольг не отличаются между собой: никаких других 001 рефлексов, кроме относящихся к графиту, на них нет. Расстояние между слоями графенов $d_{002}=(3,37\pm 0,01)$ Å и размер кристаллитов L_c (рассчитанный по формуле Дебая-Шерера) при уплотнении пироуглеродом практически не меняется $L_c=(235\pm 50)$ Å. Согласно кривым качания образцов модифицированной ГФ угол разориентации (Θ) при пироуплотнении также практически не меняется и равен $\Theta=(15\pm 2)^\circ$. Таким образом, на основании результатов рентгеновских исследований можно сделать следующий вывод: размеры кристаллитов графита в двух направлениях до и после уплотнения ПУ не изменяются. Это свидетельствует о том, что в результате осаждения ПУ не происходит достраивание решетки графита ни вдоль оси «с», ни вдоль оси «а», а ПУ осаждается отдельной фазой. Сопоставление данных рентгеновской дифракции образцов

исходной графитовой фольги, модифицированной ПУ и с использованием предкерамических полимеров, показало, что рентгенограммы идентичны для исходной и модифицированных фольг. Причиной этого, по-видимому, является не только малое относительное содержание ПУ и продуктов разложения предкерамических полимеров в образце и, вероятно, значительная дефектность полученной углеродной фазы.

Как было отмечено ранее, при уплотнении ГФ более 4,0 масс.% ПУ на поверхности образуется пленка, которая в условиях КР эксперимента будет давать большой вклад в наблюдаемую картину. Следовательно, можно было ожидать, что КР спектры для исходной ГФ и модифицированной ПУ (с содержанием 4 масс.%) будут существенно отличаться, что и подтвердилось экспериментально (Рисунок 165).

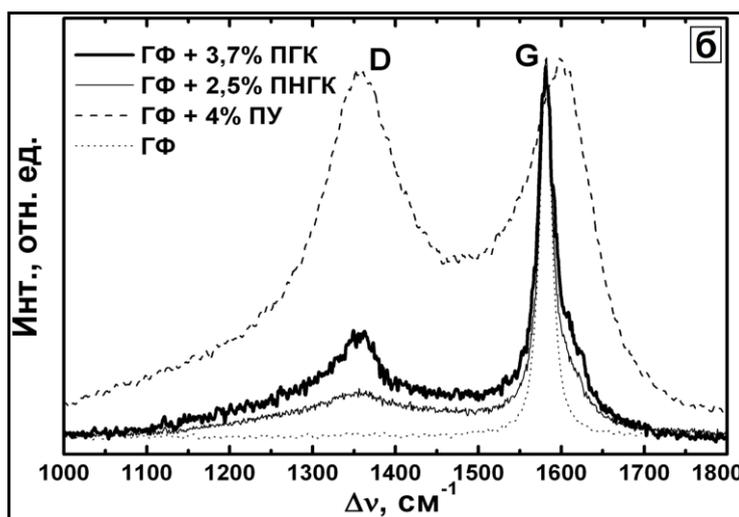


Рисунок 165. (а) КР спектры исходной ГФ(плотность 1 г/см³), ГФ, модифицированной ПУ (содержание ПУ 4,0 масс.%), и ГФ, модифицированной продуктами термолитиза ПГК и ПНГК

На спектре КР исходной графитовой фольги присутствует только одна интенсивная G линия с частотой 1581 cm^{-1} и полушириной 9 cm^{-1} . Такой спектр характерен для высокоупорядоченных образцов графита [94]. На спектре ГФ, модифицированной ПУ (4,0 масс.%), присутствуют два уширенных пика: 1592 cm^{-1} (G линия) с полушириной 57 cm^{-1} и 1361 cm^{-1} (D линия) с полушириной 70 cm^{-1} . Известно [358], что появление линии D обусловлено

дефектностью кристаллической решетки графита. Следовательно, наличие D линии в спектре КР образцов модифицированной ГФ говорит о высокой степени дефектности и малых размерах графитовых кристаллитов, что характерно для пиролитических углеродов, получаемых в таких же условиях [359, 360]. Подобный вид спектра совпадает со спектром КР грубо-слоистого ПУ.

По данным КР спектроскопии, в спектры образцов фольги, модифицированных с использованием полимеров ПГК и ПНГК практически не различаются. В них появляются отсутствующие в спектре исходной ГФ полосы D и D' (Рисунок 165), которые могут указывать на образование графита с дефектной структурой. Эти линии сохраняют свое положение в спектрах всех модифицированных продуктами термоллиза полимеров графитовых фольг, а их интенсивность изменяется в зависимости от относительного содержания введенного в образец полимера. Необходимо отметить, что положение этих D и D' линий в целом соответствуют положению аналогичных полос в спектре образцов ГФ, модифицированных пиролитическим углеродом (Рисунок 165, Таблица 32). Последнее может указывать на то, что при разложении полимеров ПГК и ПНГК образуются продукты по структуре подобные пироуглероду - разупорядоченные графитоподобные кластеры нанометрового размера. Таким образом, совокупность приведенных выше спектральных и дифракционных данных позволяет считать, что продукты термического распада ПГК и ПНГК в матрице ТРГ для обоих полимеров имеют однотипное строение и представляют собой фазу ультрадисперсного графита с дефектной структурой. В то же время, сопоставление СЭМ изображений образцов ГФ модифицированных полимерами показывает, что, несмотря на однотипный фазовый состав покрытий, их морфология для ПГК и ПНГК существенно отличается. Как можно видеть по электронным фотографиям, в результате термоллиза полимера ПГК поверхность графитовой фольги покрывается пленкой, связывающей частицы ТРГ между собой (Рис. 166) и в результате чего прочность ГФ увеличивается.

Характеристики линий в КР спектрах исходной ГФ и ГФ модифицированной с использованием пироуглерода и предкерамических полимеров.

Образец	D		G		D'	
	ν , см^{-1}	HWHM, см^{-1}	ν , см^{-1}	HWHM, см^{-1}	ν , см^{-1}	HWHM, см^{-1}
ГФ	-	-	1582	9	-	-
ГФ+ПУ	1352	74	1598	74	-	-
ГФ+ПГК	1355	64	1581	12	1608	17
ГФ+ПНГК	1353	61	1581	11	1607	19

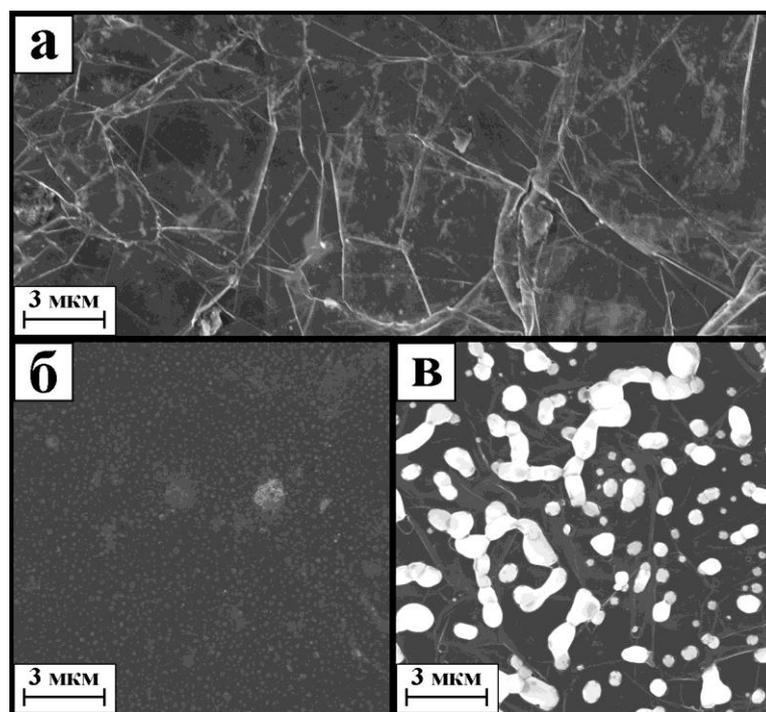


Рисунок 166. Изображения СЭМ поверхности исходной графитовой фольги (а) и модифицированной продуктами термолитза поли(гидрокарбина) (б) и поли(нафталингидрокарбина) (в).

Судя по СЭМ изображениям образца с ПНГК (Рис. 166), механизм де-струкции этого полимера отличается от ПГК. Скорее всего, в результате первоначального разложения полимера происходит распад макромолекулы на фрагменты меньшей молекулярной массы, а затем идет термолитз образовав-

шихся фрагментов. В результате такого сложного разложения образуются кластеры небольшого размера, а не сплошная протяженная пленка, характерная для ПГК, что снижает эффективность связывания частиц терморасширенного графита. Изложенные выше взгляды на природу углеродных слоев, формирующихся на ГФ при разложении предкерамических полимеров ПГК и ПНГК, находят подтверждение при рассмотрении результатов изучения механических характеристик полученных образцов. Данные по измерению предела прочности при растяжении образцов ГФ, модифицированных с помощью полимеров ПГК и ПНГК представлены на Рисунке 161.

Таким образом, показано, что в выбранных нами условиях происходит осаждение грубо-слоистого пиролитического углерода сначала по всему объему образца (первые 3 ч), а затем процесс уплотнения замедляется, и осаждение ПУ идет практически только на поверхности образца.

5.8.3. Электрофизические свойства модифицированных графитовых фольг

У полученных образцов модифицированной пироуглеродом графитовой фольги стандартным четырех зондовым методом измерялась температурная зависимость удельного электрического сопротивления от комнатной температуры до температуры жидкого гелия (Рисунок 167).

Осажденный пироуглерод, связывая частицы ТРГ в ГФ между собой, уменьшает контактное сопротивление между ними, что приводит к уменьшению удельного электрического сопротивления на 25-30% (Рисунок 161). Существенно меньшее относительное увеличение электропроводности по сравнению с резким увеличением прочности полученных материалов связано с тем, что большой вклад в сопротивление ГФ вносит рассеяние носителей тока на точечных дефектах, дислокациях и макроскопических двухмерных дефектах которые образуются при химической и термической обработке графита в процессе получения ГФ, а при пироуплотнении концентрация таких дефектов практически не изменяется.

Температурная зависимость удельного электрического сопротивления $\rho_a(T)$ имеет четко выраженный полупроводниковый характер, как для исходной, так и модифицированной ГФ. Экспериментальные температурные зависимости $\rho_a(T)$ были описаны в рамках теории электропроводности квазидвумерных графитов (КДГ) [98], согласно которой:

$$\sigma = \sigma_1 \cdot F\left(\frac{\sigma_3}{\sigma_1}, \theta\right) \cdot K(\varepsilon),$$

где σ_1, σ_3 – электропроводности кристаллита графита вдоль и перпендикулярно углеродным слоям соответственно,

F – текстурный фактор, зависящий от отношения σ_3/σ_1 и взаимной пространственной ориентации соседних кристаллитов (распределения кристаллитов по углу θ относительно оси текстуры), K – коэффициент связности, макроструктурный фактор, зависящий от пористости ε и пористой структуры. Коэффициент связности учитывает не только пористость, но и структуру пор, и связанность кристаллитов в ТРГ между собой.

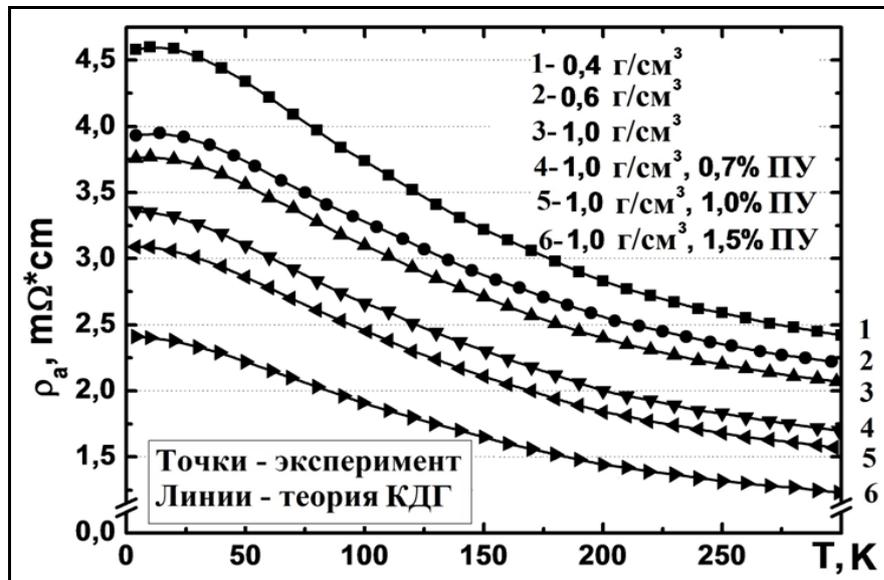


Рисунок 167. Зависимость удельного электросопротивления от температуры для образцов исходной ГФ ($\rho_0 = 1$ г/см³) и графитовой фольги, модифицированной пироуглеродом ПУ (сплошная линия-теория КДГ).

Коэффициент K может меняться в пределах $0 \leq K \leq (1-\varepsilon)$. При низких температурах рассеивание носителей заряда происходит преимущественно на

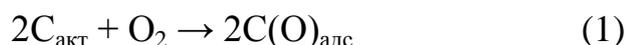
дефектах (точечные дефекты, дислокации, границы кристаллитов), так как электрон-фононное взаимодействие ставится незначительным. Если предположить, что основной вклад в рассеивание вносят границы кристаллитов, то по величине длины свободного пробега носителей заряда (l_0) можно судить о размере кристаллитов графита вдоль оси «а» в ГФ. Для исходной фольги коэффициент $K = 0,24$ при пористости $\sim 55\%$. После пиро насыщения его значение увеличивается до $K = 0,40$ при содержании ПУ 4,0 масс.%. Математическую обработку экспериментальных результатов по температурной зависимости удельного сопротивления проводил ГФ автор теории КДГ [158] профессор А.С. Котосонов (Рисунок 167-сплошные линии).

5.8.4. Исследование кинетики окисления исходной графитовой фольги и модифицированных пироуглеродом графитовых фольг

Термогравиметрические исследования проводили на приборе *NETZSCH STA 449C Jupiter*. На Рисунке 168 представлены типичные термогравиметрические кривые потери массы ГФ, полученные при скорости нагревания 10 К/мин и потоке воздуха 50 мл/мин. Пироуплотнение графитовой фольги приводит к тому, что температуры начала ее окисления сдвинуты в область более высоких температур (Рисунок 168). Полученные экспериментальные данные позволяют определять температуры $T_{0,1\%/мин}$, при которых скорость окисления (потери массы) достигает величины 0,1 масс. %/мин. Как видно из Рис 168б, $T_{0,1\%/мин}$ линейно зависит от скорости нагрева образца, что позволяет определить ее значение при нулевой скорости нагрева. Экстраполируя на нулевую скорость нагрева можно оценить температуру начала окисления (за начало в данном случае принимается скорость потери массы 0,1%/мин). Таким образом мы получили, что температура начала окисления на $\sim 55^\circ\text{C}$ больше у образцов ГФ с содержанием 3 масс.% ПУ ($T_{0,1\%/мин} = (629 \pm 3)^\circ\text{C}$), чем у исходной графитовой фольги ($T_{0,1\%/мин} = (573 \pm 3)^\circ\text{C}$). В работе была проведена серия экспериментов при четырех различных скоростях нагревания ГФ (3 К/мин; 5 К/мин; 7,5 К/мин;

10 К/мин). Для каждой скорости проведено не менее 4-х измерений в условиях повторяемости.

В литературе [361, 362, 363 364] существуют общепринятые представления о механизме окисления графита и графитоподобных углеродных материалов. Активные центры (дефекты) – атомы углерода, на которых преимущественно происходит диссоциативная хемосорбция кислорода. В результате, именно концентрация этих активных центров определяет кинетику окисления графита. Обычно выделяют три основные стадии процесса окисления:



где $C_{\text{акт}}$ – "реакционные" атомы углерода (активные центры). Реакция (1) определяет диссоциативную хемосорбцию кислорода, реакции (2) и (3) отражают образование и десорбцию газообразных продуктов реакции с поверхности.

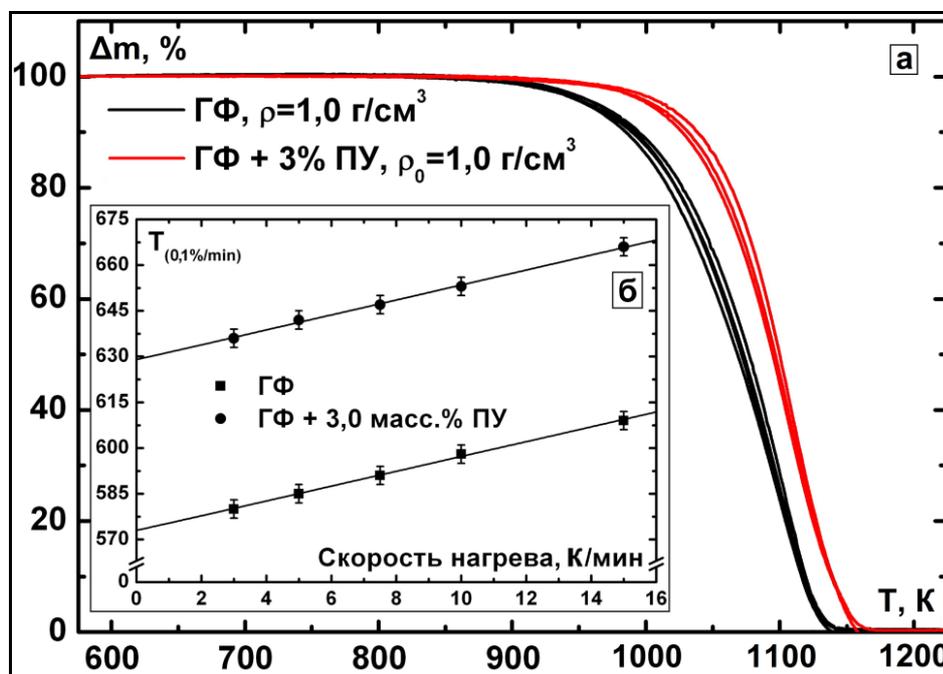


Рисунок 168. (а)- зависимость потери массы ГФ и модифицированной пироуглеродом (3,0 масс.%) графитовой фольги при нагреве со скоростью 10 К/мин в потоке воздуха; (б) – зависимость температуры $T_{0,1\%/мин}$ от скорости нагрева для исходной и модифицированной 3,0 масс.% пироуглеродом ГФ.

Нахождение кинетических параметров проводили в несколько этапов с помощью стандартного пакета программ «Thermokinetics» фирмы Netzsch согласно процедуре ASTM E698 [365] и Ozawa-Flynn-Wall [366, 367], которые позволяет построить зависимость аррениусовских параметров (кажущаяся энергии активации E и логарифма предэкспоненты) от степени превращения.

Расчеты проводили методом нелинейной регрессии [368] с помощью программного обеспечения Netzsch «Thermokinetics» в предположении одностадийного процесса, описывающегося уравнением $A_{ТВ} \rightarrow C_{(газ)}$. Вид функций $f(\alpha)$ выбирался исходя из статистических критериев соответствующих наилучшему приближению экспериментальных результатов для всего набора скоростей нагревания. 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 с одинаковыми кинетическими параметрами: кажущаяся энергия активации (E_a) и предэкспоненциальный множитель (A) для модифицированной и не модифицированной ГФ (Таблица 33) На Рисунке 169 представлены экспериментальные данные и расчетные кривые.

Таблица 33.

Результаты расчета кинетических параметров по кривым окисления.

Образец	E_a , кДж/моль	$\log A$	Кинетическое уравнение
ГФ	158 ± 2	$5,0 \pm 0,1$	$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot 2(1-\alpha)^{0,45 \pm 0,03}$
ГФ+ 3,0% ПУ	157 ± 2	$5,1 \pm 0,1$	$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^{0,64 \pm 0,03} \cdot \alpha^{0,40 \pm 0,02}$

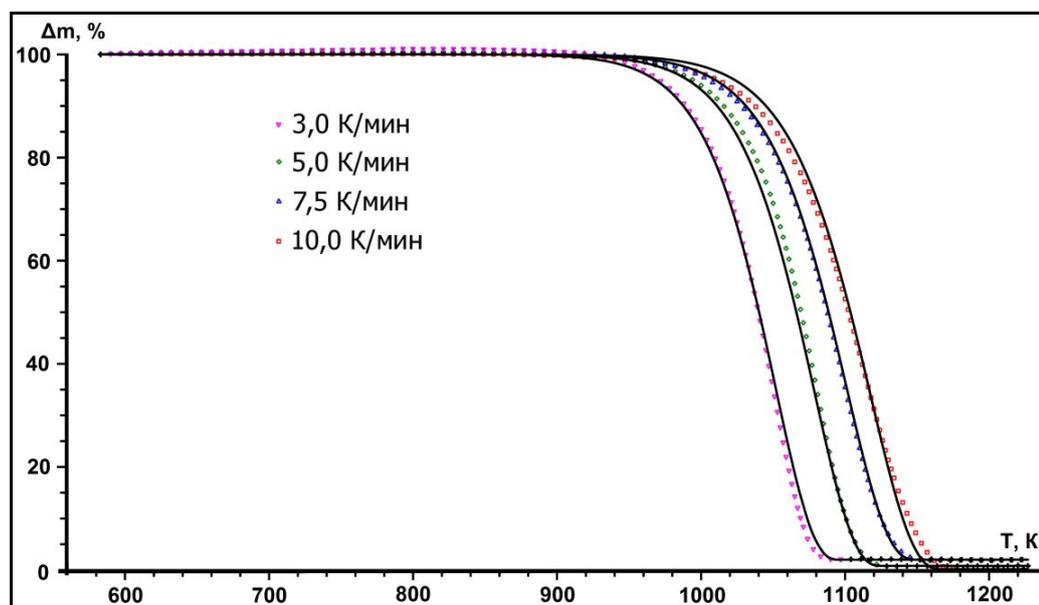


Рисунок 169. Экспериментальные и расчетные зависимости потери массы модифицированной графитовой фольги (3,0 масс.% ПУ): точки – экспериментальные значения; линия – рассчитанные по уравнению одностадийной реакции Праута-Томпкинса n -ого порядка.

ГФ состоит из большого числа пачек графенов, ориентированных перпендикулярно оси прессования, и, как известно из литературы [369], большая часть «активных» атомов углерода со свободной связью (это и есть активные центры) сосредоточена именно на краях графенов и нульмерных и одномерных дефектах. Количество активных центров в терморасширенном графите и, соответственно, в исходной ГФ достаточно большое. Как экспериментально показано методом АСМ в работе [370] процесс окисления высокоориентированного пиролитического графита начинается на точечных дефектах и скорость окисления в направлении базисной плоскости на три порядка больше чем в перпендикулярном направлении. Поэтому при нагревании ГФ процесс окисления начинается с торцов образца и на дефектах на поверхности ТРГ и идет равномерно в направлении радиуса цилиндрического образца ГФ, что и описывается уравнением сокращающейся плоскости. При уплотнении ГФ пиролитическим углеродом количество активных центров резко сокращается, и окисление образца начинается только на участках, которые не закрыты пироуглеродом. Такие участки можно рассматривать как катализаторы, так как

при их окислении образуются новые активные центры. Следовательно, для начала процесса активного окисления необходим индукционный период, за время которого формируется необходимое число активных центров. Поэтому кривые окисления ГФ модифицированной пироуглеродом описываются уравнением модели гетерогенной реакции с автокатализом Праута-Томпкинса, когда появление активных центров реакции окисления происходит по разветвленному цепному механизму, т.е. возникший активный центр вызывает образование новых.

Полученные результаты безусловно важны в практическом отношении: возможность изготовления многофункциональных материалов сохраняющих работоспособность в более широком температурном интервале и в химически агрессивных средах, кроме того отметим, что модифицированная пироуглеродом ГФ имеет лучшие механические свойства (Рисунок 161).

5.8.5. Термическая стабильность и механические свойства графитовой фольги графитовой фольги модифицированной оксидом бора

В инертной среде и в вакууме ГФ устойчива до $T \sim 3000^{\circ}\text{C}$, однако на воздухе выше 450°C начинается ее окисление. При дальнейшем повышении температуры скорость выгорания углерода увеличивается настолько, что применение графитовой фольги становится проблематичным. Из выше изложенного следует, что повышение устойчивости ТРГ и ГФ к окислению – путь к расширению областей их применения и обеспечению надежности работы уплотнительных, электроконтактных и других изделий из ГФ при высоких температурах на воздухе и в других окислительных средах.

Большинство предлагаемых способов защиты углеродных материалов от окисления основаны на двух подходах [371]: (а) покрытие поверхности материала тонкой пленкой соединения, обладающего большей устойчивостью к окислению и (б) блокировка активных центров, с которых начинается окисление.

Первый подход более эффективен, поскольку позволяет практически полностью исключить доступ кислорода к углеродному материалу. Но массовая доля вводимого антиокислителя при этом обычно настолько велика, что приводит к существенному ухудшению физико-механических характеристик модифицированного УМ. Еще одной существенной проблемой является короткое время жизни сплошного покрытия: оно разрушается в первые несколько циклов нагревания – охлаждения вследствие разницы коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) между материалом покрытия и углеродным материалом. При втором подходе количества вводимого антипирена незначительны и практически не сказываются на других физико-химических свойствах углеродного материала. Однако эффективность такого способа меньше, чем полное покрытие поверхности УМ и кроме того возникает проблема равномерного распределения антиокислителя по всему объему материала. Для защиты различных углеродных материалов от окисления давно и успешно применяется борный ангидрид [372, 373] Образцы термо-расширенного графита и графитовой фольги, модифицированные оксидом бора, получали двумя методами: а) обработкой ОГ на основе гидролизированных ИСГ второй ступени с азотной кислотой 5% раствором борной кислоты и их последующим термолизом при температуре 900°C (образцы ТРГ², ТРГ³, ТРГ⁵) и прокаткой модифицированного ТРГ в фольгу (образцы ГФ², ГФ³, ГФ⁵); б) промывкой ИСГ второй ступени с азотной кислотой 5% водным раствором борной кислоты, последующей сушкой до постоянной массы и термообработкой модифицированного окисленного графита при температуре 900°C (ТРГ⁴) и его прокаткой в фольгу (ГФ⁴). Образцами сравнения служили ТРГ¹ и ГФ¹, полученные по стандартной методике на основе гидролизированных ИСГ второй ступени с азотной кислотой.

Элементный анализ модифицированных образцах ГФ на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2 (Таблица 34) показал присутствие в углерода, кислорода, бора и азота. Соотношение масс В:О в полученных материалах не точно соответствует стехиометрическому (В:О = 1:2,22) в В₂О₃, так как ки-

слород, также присутствует в составе различных функциональных групп на поверхности ТРГ и, соответственно ГФ.

Таблица 34.

Элементный анализ образцов ГФ $\rho=1,0 \text{ г/см}^3$, модифицированной оксидом бора (ошибка измерения составляет 0,01 масс.%).

Элемент	ГФ ¹	ГФ ²	ГФ ³	ГФ ⁴	ГФ ⁵
Углерод, масс.%	99,52	99,16	98,05	98,04	95,13
Бор, масс.%	<0,01	0,09	0,43	0,44	1,28
Кислород, масс.%	0,33	0,59	1,30	1,31	3,25
$([O]-[O_{ГФ1}])/[B]$		2,89	2,26	2,23	2,28
Азот, масс.%	<0,01	0,05	0,05	0,03	0,05

В полученных образцах ГФ определяли зольный остаток путем их сжигания при 900°C. Результаты анализа (массовая доля золы) достаточно хорошо согласуются с массовым содержанием оксида бора, рассчитанным по данным элементного анализа (Таблица 35). На РФЭС спектре графитовой фольги с наибольшим содержанием В₂О₃ (4,2%) наблюдается слабый пик В1s (Рисунок 67). Его интенсивность намного меньше, чем интенсивность пика С1s, но достаточна для определения энергии связи 193 эВ (В1s). Такая энергия характерна для связей кислород-бор [374, 375, 376] и отличается для энергии, характерной для связи углерод-бор ~189 эВ [375, 376, 377]). На РФЭС спектрах образцов ГФ с меньшим содержанием оксида бора также можно обнаружить линию В1s, но интенсивность ее еще меньше, и она проявляется только при длительной съемке.

Таблица 35.

Сравнение результатов определения золы и расчета массовой доли В₂О₃ по результатам элементного анализа.

Образец	$\omega(B_2O_3)_{\text{расчет}}$	Содержание золы,
ГФ ¹	0	0,12±0,01
ГФ ²	0,29	0,25±0,01
ГФ ³	1,38	1,40±0,02
ГФ ⁴	1,42	1,50±0,02
ГФ ⁵	4,13	4,41±0,04

Зола, образующаяся в результате сжигания модифицированной ГФ, представляла собой стеклообразную полупрозрачную массу. РФА золы показал присутствие гексагональной фазы и аморфной фазы оксида бора.

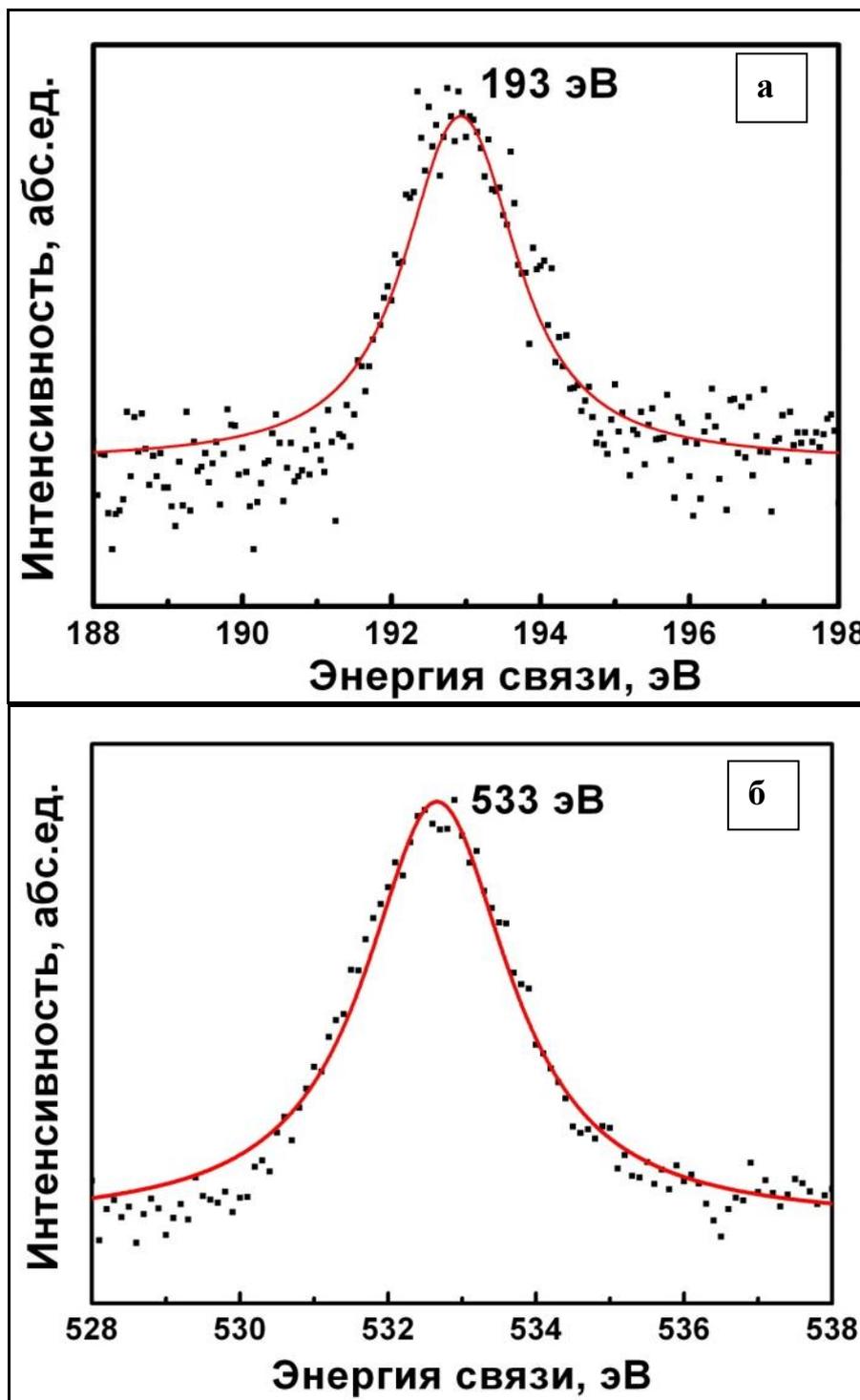


Рисунок 170. РФЭС спектр графитовой фольги, модифицированной оксидом бора: а) пик B1s и б) пик O1s.

Энергия связи для кислорода (O1s) составляет 533 эВ. Такое значение характерно как для связи С-О, так и для связи В-О. Поэтому нельзя однозначно сказать – к какой именно связи относится этот пик. Так как интенсивность пика O1s выше, чем у B1s, а по элементному анализу количество кислорода в ГФ больше стехиометрического для B_2O_3 , можно предположить наличие в ТРГ и ГФ таких групп, как $-C=O$, $-C-O-H$, $-COOH$.

На изображениях СЭМ (Рис.168а и 168б) присутствуют частицы размером 2-5 мкм, содержащие, согласно EDXs (Рисунок 171в, 171г,171г), кислород.

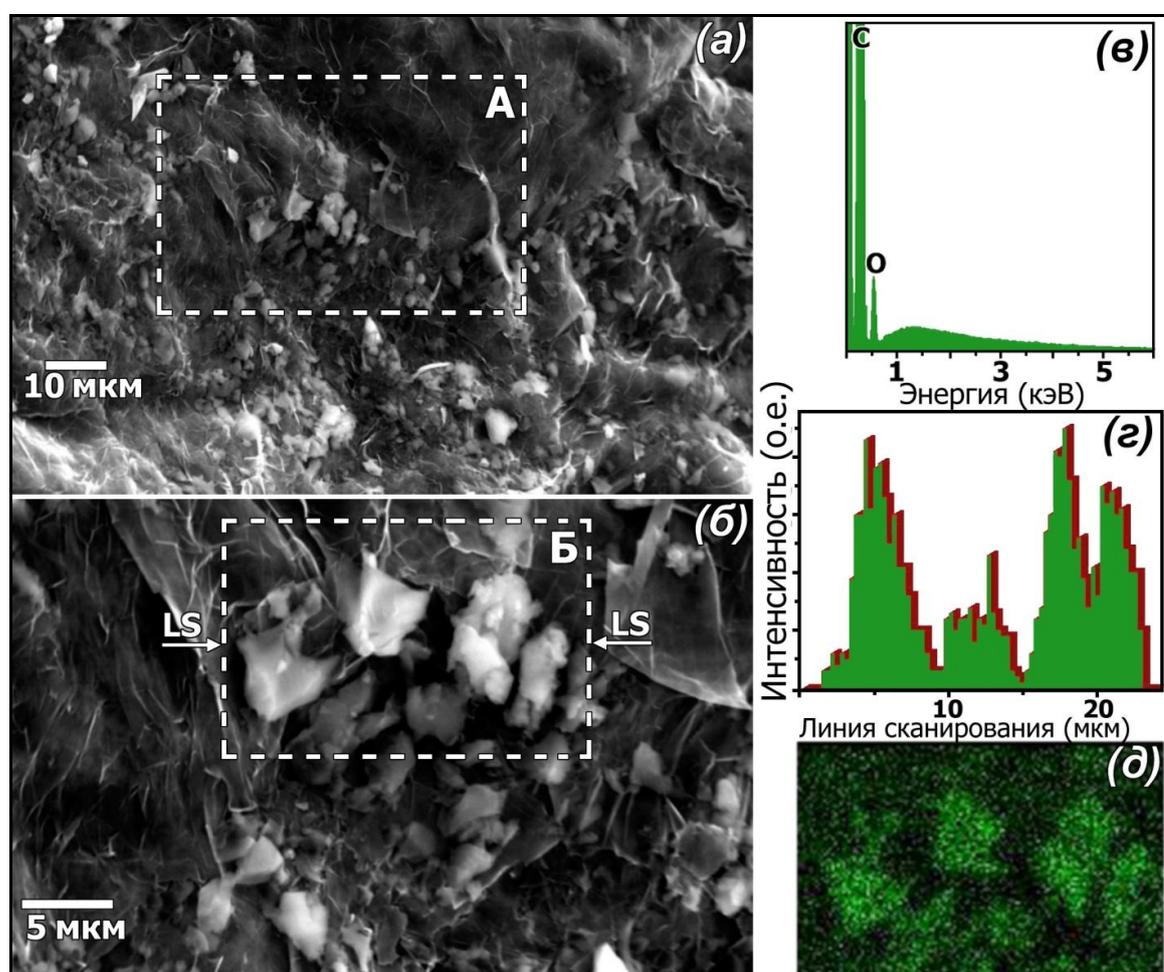


Рисунок 171. *а, б* - СЭМ изображения графитовой фольги, модифицированной 4,2 масс.% оксида бора; *в* - EDXs спектр зоны А; *г* - интенсивность полосы $OK_{\alpha 1}$ вдоль линии сканирования LS; *д* - карта полосы $OK_{\alpha 1}$ зоны Б.

Как видно, в EDXs спектре выделенного участка практически отсутствуют сигналы, отвечающие элементам с порядковым номером больше, чем у

кислорода, а сигнал от атома бора невозможно разрешить из-за большой интенсивности сигнала углерода.

В совокупности с данными элементного анализа и РФЭС спектров это позволяет полагать, что наблюдаемые на СЭМ изображениях частицы – это частицы оксида бора.

Термическая стабильность на воздухе ГФ с оксидом бора заметно увеличивается по сравнению с обычной ГФ, а температура начала окисления смещается на $\sim 150^\circ\text{C}$. Как показывает ТГА, с увеличением содержания антиокислителя растет сопротивляемость материала окислению (Рисунок 169а). В изученном концентрационном интервале B_2O_3 $0\div 5\%$ масс.% температура, при которой скорость потери массы образца достигает величины $1\%/мин$, прямо пропорциональна содержанию оксида бора (Рисунок 172б).

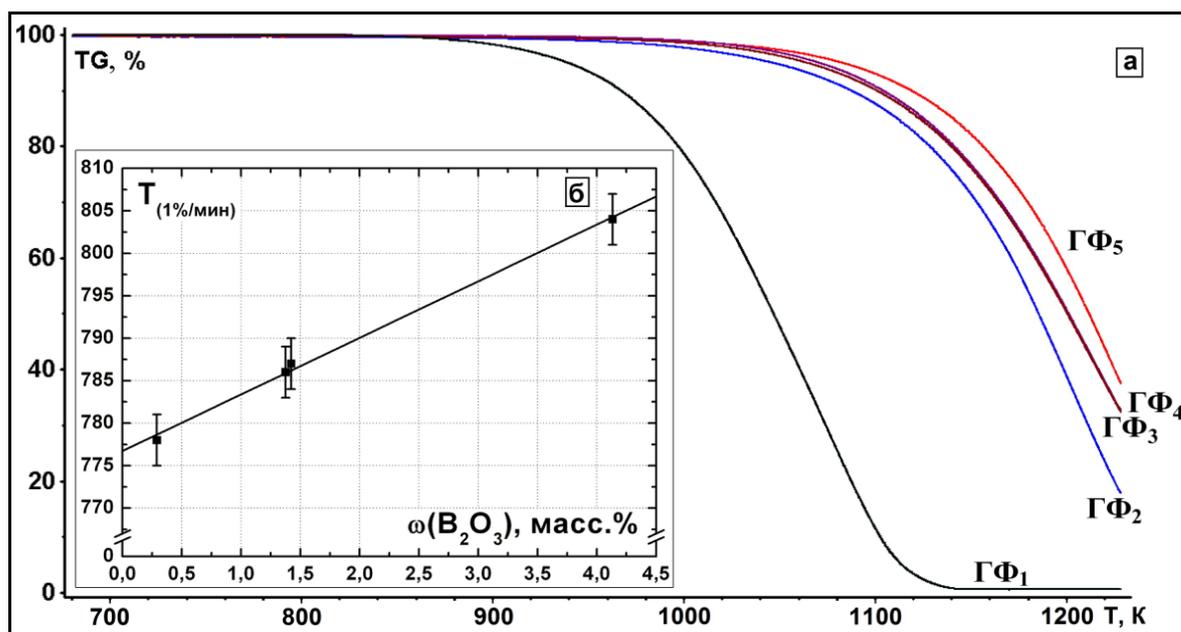


Рисунок 172. а – ТГА образцов графитовой фольги, (нагрев в воздушной среде с постоянной скоростью $10\text{мК}/мин$, плотность ГФ равна $1\text{ г}/\text{см}^3$); б – зависимость температуры, при которой скорость окисления образца ГФ достигает $1\%/мин$ ($T_{1\%/мин}$), от содержания оксида бора.

В данном случае скорость окисления $1\%/мин$ оказалась минимальная, при которой можно определить температуру ее достижения с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о достаточно равномерном распределении частиц B_2O_3 по активным центрам кристаллитов графита в частице ТРГ.

Как можно видеть на СЭМ изображениях (Рисунок 71а), в нашем случае частицы оксида бора в основном находятся на границах кристаллитов графита. Температура плавления B_2O_3 находится вблизи $450^\circ C$, поэтому при $900^\circ C$ - температуре синтеза ТРГ - он плавится и по-видимому адсорбируется на активных центрах, тем самым ограничивается доступ кислорода к ним. В результате температура начала окисления сдвигается в сторону больших значений.

Как было показано в работе [304], а также подтверждено нашими исследованиями, минеральные примеси (зола) ухудшают прочностные характеристики ГФ (Рисунок 74а): с увеличением содержания золы σ_p линейно падает, причем наклон прямой не зависит ни от номера ступени, ни от природы исходного ИСГ (с серной или азотной кислотой). Нами установлено, что в количестве до 1-2 масс.% оксид бора способствует увеличению σ_p , но уже при 4-5% масс.% B_2O_3 предел прочности ГФ при растяжении падает, причем становится меньше, чем у исходной фольги (Таблица 17, Рисунок 74).

Таблица 36.

Насыпная плотность ($d_{ТРГ}$), удельная поверхность ($S_{уд.}$) образцов ТРГ и предел прочности при растяжении (σ_p) полученной из них ГФ с $\rho=1,0 \text{ г/см}^3$.

Образец	B_2O_3 , масс.%*	$d_{ТРГ}$, г/л	$S_{уд.}$, м ² /г	σ_p (ГФ),
ТРГ1	0	$1,6 \pm 0,2$	34 ± 2	$6,1 \pm 0,2$
ТРГ2	0,29	$1,7 \pm 0,2$	25 ± 2	$6,0 \pm 0,2$
ТРГ3	1,38	$1,9 \pm 0,2$	23 ± 2	$8,2 \pm 0,2$
ТРГ4	1,42	$2,0 \pm 0,2$	20 ± 2	$7,6 \pm 0,2$
ТРГ5	4,13	$3,5 \pm 0,2$	15 ± 1	$3,0 \pm 0,1$

*Содержание оксида бора рассчитано из количества бора, определенного элементным анализом.

При повышенном содержании оксида бора размер образованных им частиц (2-5 мкм, Рисунок 71б) сравним с размером минеральных включений природного происхождения в ГФ (2-4 мкм, Рисунок 74б). С этим можно связать падение прочности образцов фольги с содержанием B_2O_3 более 2%

масс.% достаточно крупные его агломераты выступают как трехмерные дефекты, которые являются концентраторами напряжений подобно минеральным примесям, присутствующим в исходном неочищенном графите.

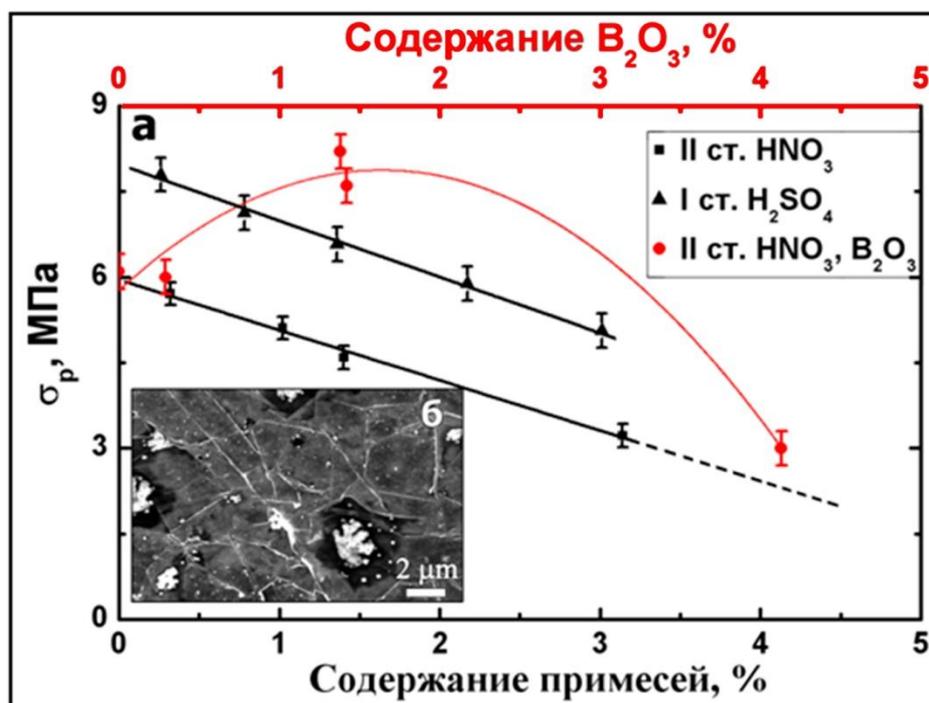


Рисунок 173. а - зависимость предела прочности при растяжении графитовой фольги от содержания золы, б – СЭМ изображение поверхности графитовой фольги с содержанием золы 3,2% масс.%.

Фурье-ИК спектроскопия обработанных боратами образцов графита показала наличие широкой полосы поглощения в диапазоне $700-1000\text{ см}^{-1}$, которую авторы [378] связывают с образованием связи между графитом и оксидом бора. В нашем случае также можно предположить подобный механизм блокировки активных центров (т.е. образование связи С–О–В), так как нами показано, что при термодеструкции ОГ образуется в основном оксид бора, и он локализуется именно на границах пачек графитовых слоев в частицах ТРГ (Рисунок 71). Если придерживаться данного механизма, достаточно вероятно химическое соединение двух частиц ТРГ через оксид бора (Рисунок 174).

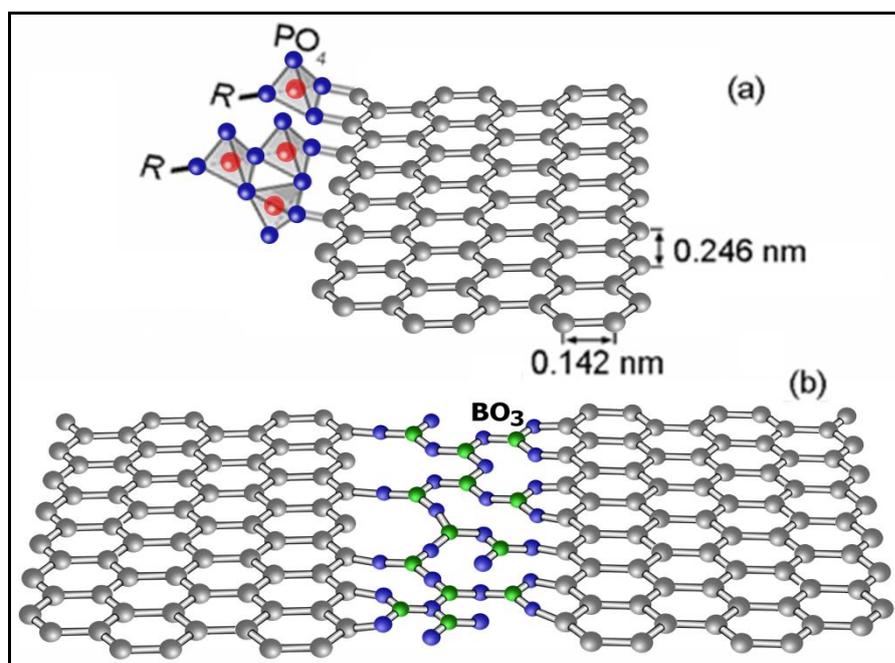


Рисунок 174. Схематическое представление связи двух частиц ТРГ через ортофосфатную группу [379, 380] и оксид бора.

Как было показано нами, прочность при растяжении ГФ растет с увеличением размера частиц исходного природного графита. В процессе образования ТРГ идет расщепления частицы ОГ не только в направлении «с», но и разрушение пачек графенов на более мелкие в базисной плоскости. В случае модифицированной ГФ эти пачки графенов могут связываться через оксид бора (Рисунок 174b), за счет чего и происходит увеличении предела прочности ГФ при растяжении.

Таким образом, в работе предложен простой и эффективный способ равномерного распределения оксида бора в ГФ путем обработки ОГ раствором борной кислоты. Показано, что незначительные добавки оксида бора (1-2 масс.%) существенно повышают термическую стабильность ГФ на воздухе: температура начала окисления сдвигается на $\sim 150^{\circ}\text{C}$ и при этом увеличивается прочность ГФ. При введении большего количества B_2O_3 (3-5 масс.%) устойчивость к окислению растет, однако падает прочность графитовой фольги. Это связано с тем, что при таких концентрациях B_2O_3 образуются довольно крупные $\sim 1\text{-}2$ мкм частицы оксида бора, которые являются концентраторами напряжений в ГФ (Рисунок 173).

5.9. Электропроводность и теплопроводность бинарных композиционных материалов в системах диэлектрик-терморасширенный графит

Исследованию электрофизических и теплофизических свойств систем диэлектрик - углеродный наполнитель (сажа, графит, углеродные нанотрубки мелкодисперсный алмаз, графен и др.) посвящено множество статей [381, 382, 383, 384, 385]. Изучение таких композиционных материалов интересно как с точки зрения практических применений, так и с фундаментальной точки зрения: исследование фазовых переходов диэлектрик-металл. Несомненный интерес представляет исследование электро- и теплофизических свойств энергоаккумулирующих фазовых материалов (Phase Change Materials – воск, парафин, стеарин и др.), которые в последнее время находят широкое практическое применение [386, 387].

В работе исследованы бинарные системы: стеарин (сложный эфир глицерина и стеариновой кислоты) – электропроводящий наполнитель. Использовали два различных наполнителя:

1) ГМК – мелкокristаллический графит, очищенный термической обработкой при 3000°C (зольность <0,1 %);

2) ТРГ – терморасширенный графит, полученный путем термической деструкции гидролизированных ИСГ с азотной кислотой второй ступени.

Выбор стеарина в качестве диэлектрической матрицы связан с несколькими причинами: а) высокое значение удельного сопротивления ($\rho \sim 10^{11}$ Ом·м); б) низкая температура плавления ($\sim 60^\circ\text{C}$); в) хорошая пластичность. Это позволяет получать образцы с гомогенным распределением электропроводящего наполнителя.

Композиты с различным массовым содержанием наполнителя готовили следующим образом: определенное количество стеарина перемешивали с рассчитанным количеством наполнителя и нагревали до 80°C. Жидкую смесь интенсивно перемешивали и быстро охлаждали ниже температуры плавления стеарина, для избегания расслоения и седиментации частиц. Прессование об-

разцов для измерения электропроводности проводили с использованием универсальной испытательной машины Hounsfield H100K в специально изготовленной пресс-форме размером 8x8x8 мм³ при температуре 50°C и давлении ~ 35 МПа.

Объемную долю наполнителя ($\varphi_{\text{ТРГ}}$) рассчитывали исходя из массовой доли ТРГ ($p_{\text{ТРГ}}$) по следующей формуле:

$$\varphi_{\text{ТРГ}} = \frac{\rho_{\text{см}} \cdot p_{\text{ТРГ}}}{\rho_{\text{эп}} + p_{\text{ТРГ}} \cdot (\rho_{\text{см}} - \rho_{\text{эп}})},$$

где $\rho_{\text{см}}$ - плотность стеарина (0,9 г/см³), $\rho_{\text{эп}}$ - плотность мелкокристаллического графита (2,2 г/см³). По данным РФА, плотность ТРГ практически такая же, как и у мелкодисперсного кристаллического графита.

Удельное электрическое сопротивление образцов (8x8x8 мм³) измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе и с помощью анализатора импеданса *Novoterm HT 1400* на переменном токе в диапазоне частот от 3 мГц до 3 МГц. Сопротивление образцов определяли в трех взаимноперпендикулярных направлениях. Измерение электропроводности проводилось минимум на 3 образцах для одной концентрации наполнителя.

Температуропроводность образцов измеряли методом лазерной вспышки с помощью прибора Netzsch LFA 457 MicroFlashTM. Теплопроводность вычисляли по формуле: $\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho$,

где a – температуропроводность, C_p – теплоемкость при постоянном давлении, ρ – плотность. Теплоемкость C_p определяли калориметрическим методом на приборе Netzsch DSC 204 Phoenix.

Значение теплоемкости стеарина при комнатной температуре составляет 1,8 Дж/(г·К). Значения теплоемкости ТРГ, ГМК при комнатной температуре равны $C_p = 0,7$ Дж/г·К (Рисунок 144). Экспериментальные значения теплоемкости для бинарных систем не отличаются от рассчитанных значений в предположении аддитивности теплоемкости исходных компонентов, что свидетельствует об отсутствии каких-либо химических реакций между ком-

понентами системы. Плотность композита рассчитывали по принципу аддитивности исходя из массового содержания наполнителя.

На Рис. 175 приведены зависимости электропроводности композитов от объемной доли проводящих фаз. Для системы ГМК-стеарин порог перколяции $\phi_c \sim 8,5$ об.%, а для системы ТРГ-стеарин $\phi_c \sim 0,4$ об.%. Существенно более низкое значение порога перколяции в системе стеарин-ТРГ связано с гораздо большим аспектным отношением у частиц ТРГ по сравнению с природным графитом (Рисунок 176). Для наглядности выше сказанного см. Рисунок 177. С нашей точки зрения, этот рисунок демонстрирует и то, почему иногда перколяционные переходы называют геометрические ФП [388].

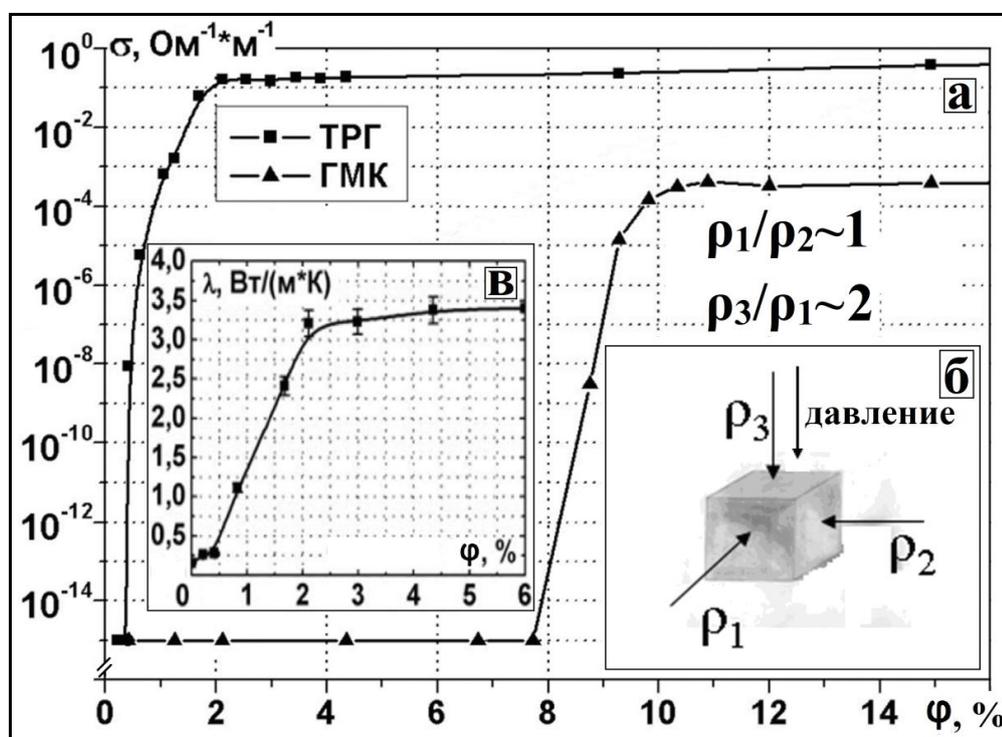


Рисунок 175. Зависимости электропроводности (σ) от объёмной концентрации ТРГ и ГМК (ϕ) в стеарине (а), и коэффициента теплопроводности λ в композите стеарин-ТРГ (в); схематическое изображение направлений в которых проводилось измерения удельного сопротивления композита (б).

Значения порогов перколяции, определенные по результатам измерения электропроводности на постоянном и переменном токе в трех различных направлениях и коэффициента теплопроводности совпадают. Это свидетельствует о гомогенном распределении проводящей фазы в диэлектрической

матрице. Значения сопротивления, измеренные для разных направлений спрессованных образцов (параллельно или перпендикулярно оси прессования), отличаются между собой не более, чем в 2 раза. Анизотропию электрического сопротивления в системе стеарин-ТРГ мы связываем с текстурированием частиц терморасширенного графита, которое происходит в процессе прессования ($P \sim 35$ МПа) при изготовлении композитов. Порог перколяции не меняется при увеличении температуры до 50°C , что свидетельствует об устойчивости остова токопроводящего кластера (Рисунок 178). Следует отметить, что для электропроводности скачок в области порога перколяции более резкий. Это связано с большим различием в значениях электропроводности у стеарина и ТРГ ($\sigma_{\text{ТРГ}}/\sigma_{\text{стеар}} \sim 10^{15}$) по сравнению с разницей между значениями коэффициентов теплопроводности наполнителей: $\lambda_{\text{ТРГ}}/\lambda_{\text{стеар}} \sim 10^3$. Полученная нами зависимость $\lambda(\varphi)$ (Рисунок 175в) - качественно и количественно совпадает с результатами работ [389], в которых исследовалась система парафин-ТРГ.

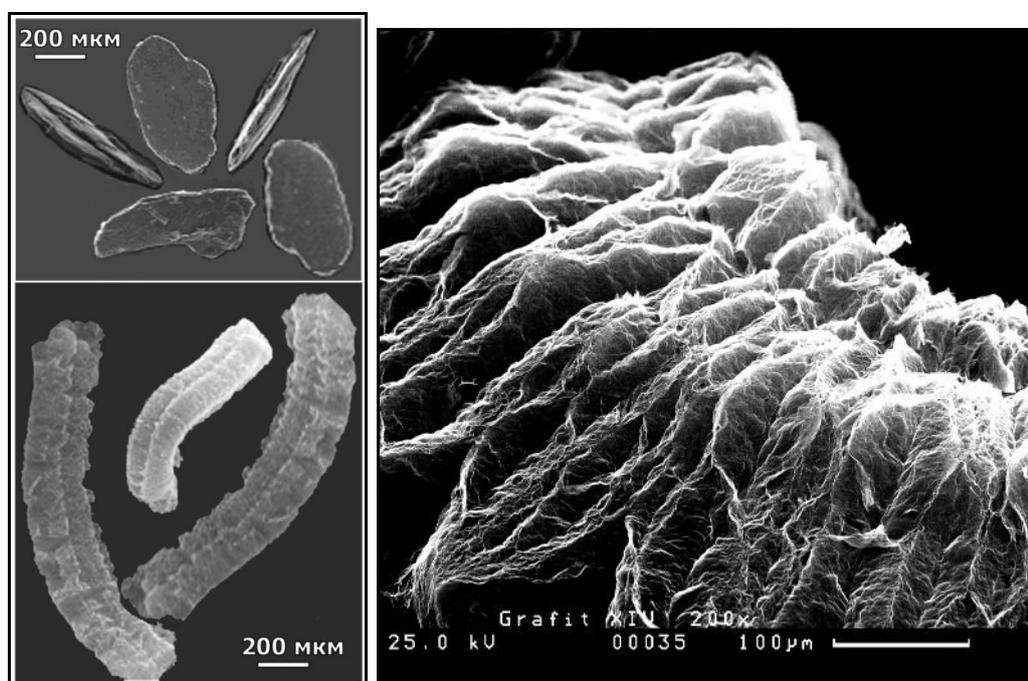


Рисунок 176.СЭМ изображения частиц природного графита и терморасширенного графита с различным увеличением.

Незначительное увеличение электропроводности после перколяционного перехода ($2 \text{ об.}\% < \varphi < 14 \text{ об.}\%$ - Рисунок 175) связано с тем, что основная

"масса наполнителя" приходится на мертвые концы перколяционного кластера (Рисунок 178), которые не участвуют в переносе носителей заряда на постоянном токе.

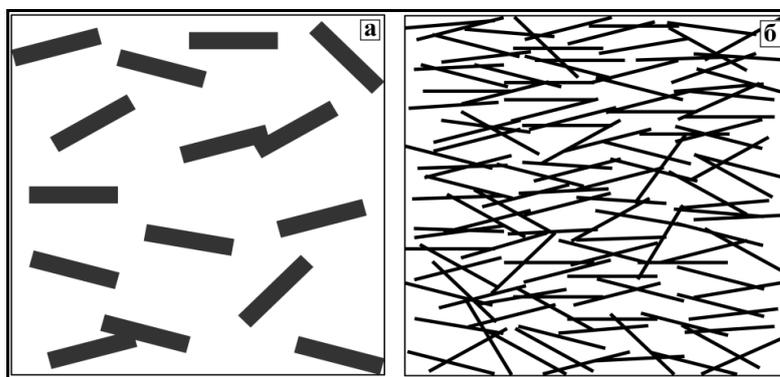


Рисунок 177. Схематическое изображение заполнения диэлектрической матрицы электропроводящим наполнителем в зависимости от аспектного отношения (АО) частиц филлера. а) АО=5, число частиц $N=15$; б) АО=25, число частиц $N=75$; объемная доля наполнителя одинакова в обоих композитах.

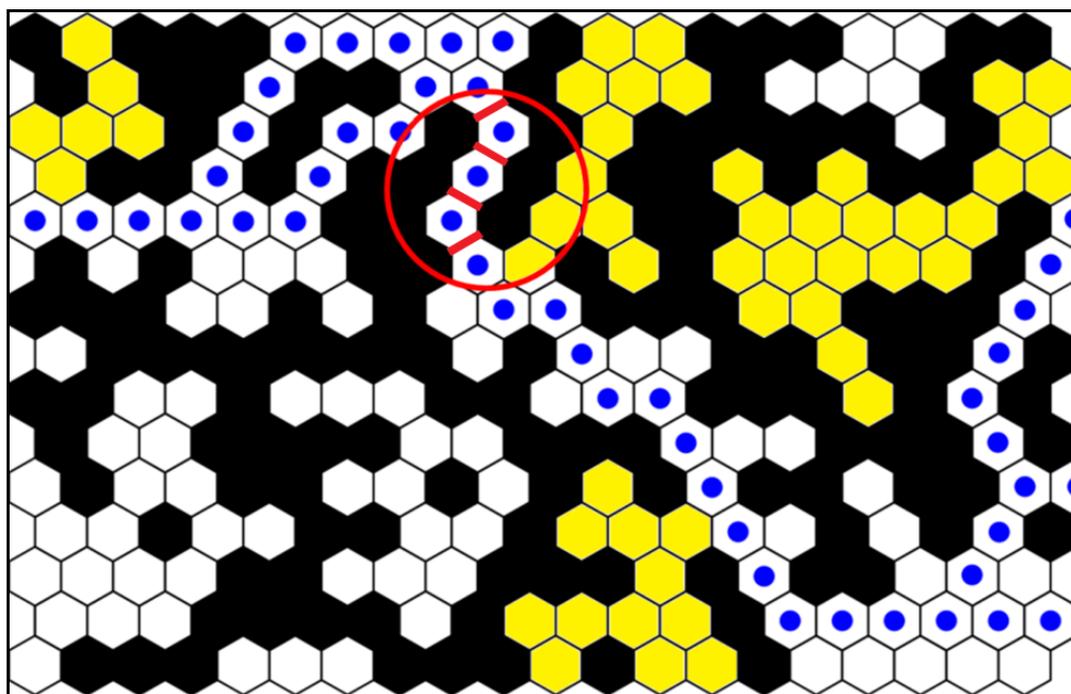


Рисунок 178. Схематическое изображение структуры перколяционного кластера:  - остов кластера (backbone) – токопроводящая часть кластера;  - мертвые концы (dangling ends) – части кластера, соединённые с остовом посредством одного узла (связи);  – красные связи (red bonds) – одиночные связи, при разрушении которых кластер перестаёт проводить ток.

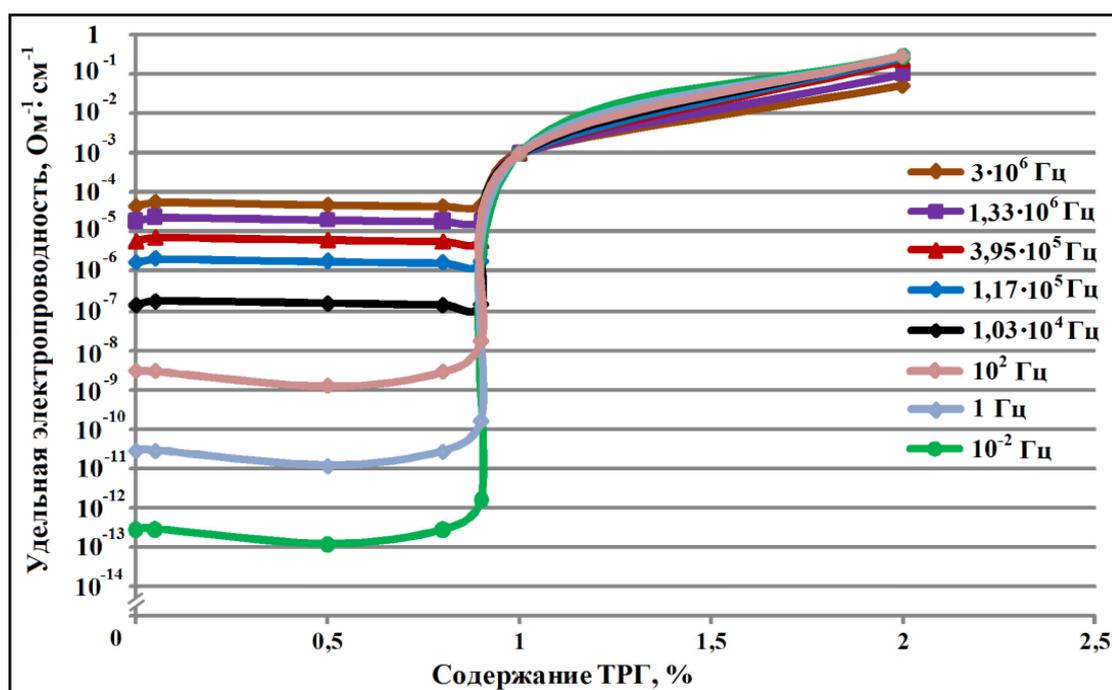


Рисунок 179. Зависимость удельной электропроводности композита от циклической частоты переменного тока и от массовой доли ТРГ.

Увеличение электропроводности композита стеарин-ТРГ с ростом частоты переменного тока до порога перколяции (Рисунок 179) может быть объяснено на основе теории макроструктурной поляризации Максвелла-Вагнера. Эта теория хорошо моделирует поведение гетерогенных систем, неоднородных в электрическом отношении (диэлектрик с изолированными электропроводящими включениями) и приводит к выводу о возрастании измеряемой электропроводности с ростом частоты [390]: плоские проводящие частицы ТРГ в диэлектрической матрице играют роль обкладок конденсатора, которые в переменном электрическом поле заряжаются и разряжаются, вызывая эффект переноса заряда.

Частотная зависимость вещественной части электропроводимости композитов в системе стеарин-ТРГ хорошо описывается уравнением $\sigma(\omega) = A\omega^s$, где A , s - постоянные. В нашем случае в зависимости от объемной доли проводящей фазы значения s лежали в интервале $0,65 < s < 0,9$. Такая частотная зависимость наблюдалась на многих неупорядоченных материалах: аморфные и легированные полупроводники, полупроводниковые стекла, проводящие полимеры, гранулированные проводники и т.п. Обычно такую степен-

ную частотную зависимость связывают с прыжковым механизмом транспорта носителей заряда [391].

Нами также была исследована электропроводность системы каменноугольный пек - ТРГ (Рисунок 180), которая представляет несомненный интерес с точки зрения промышленного применения. Пек используется в промышленности в качестве связующего для производства широкой гаммы углеродистых материалов, в том числе анодов алюминиевых электролизеров, графитовых нагревателей и т.п. В связи с этим увеличение электропроводности пека ($\sigma_{пек} \sim 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) является актуальной задачей.

Композиты пек-ТРГ в настоящей работе получены механическим смешением ТРГ с порошком каменноугольного пека и последующим выдерживанием при 200 °С. В качестве наполнителя использовались ТРГ с различными насыпными плотностями: $d_{ТРГ1} \sim 1,2 \text{ г/л}$; $d_{ТРГ2} \sim 2,2 \text{ г/л}$; $d_{ТРГ3} \sim 7 \text{ г/л}$, а следовательно, и с различным аспектным отношением частиц наполнителя. Порог перколяции ($\varphi_c \sim 0,75 \text{ об.}\%$) в композите пек-ТРГ оказался почти в два раза больше, чем для системы ТРГ/стеарин ($\varphi_c = 0,4 \text{ об.}\%$).

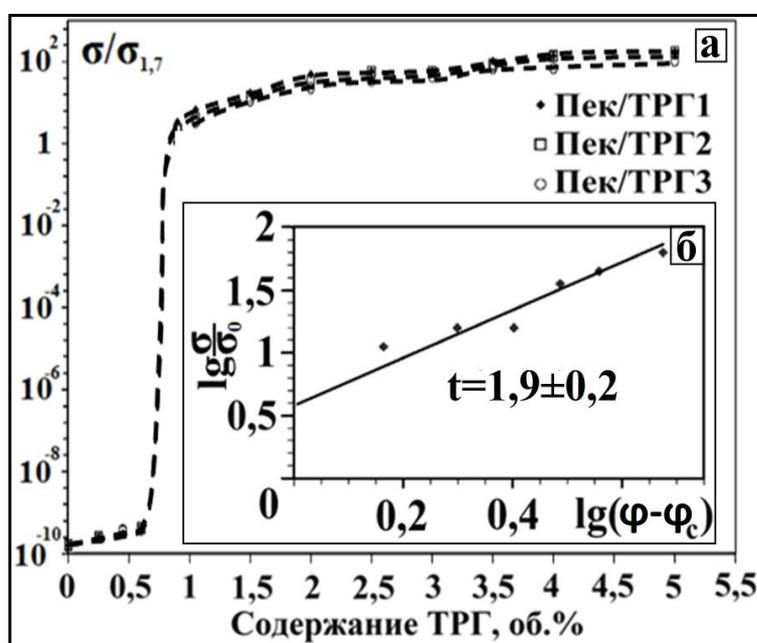


Рисунок 180. Зависимость электропроводности (σ) от объёмной концентрации ТРГ в каменноугольном пеке (а), зависимость логарифма относительной удельной электропроводности композита пек /ТРГ от логарифма разности объёмной доли и пороговой концентрации ТРГ в композите (б).

Как видно из Рисунка 180, удельная электропроводность и порог перколяции композитов пек-ТРГ практически не зависят от насыпной плотности использованного терморасширенного графита. Механическое перемешивание пека с различными типами ТРГ нивелирует их начальную индивидуальность и приводит к созданию композитов с одинаковыми электрофизическими свойствами. То, что способ получения композитов и особенности диэлектрической матрицы оказывают огромное влияние на порог перколяции, абсолютную величину удельной электропроводности известно давно на примере создания электропроводящих полимеров с "классическими" наполнителями: порошки металлов, сажа, графит и др. Если говорить о современных работах по созданию композитов с низким порогом перколяции на основе наполнителей с большим аспектным отношением частиц филлера (мультиграфены, графен, углеродные нанотрубки), то там эти эффекты проявляются еще сильнее. Например в свежем обзоре в УФН 2015 года [382] приведена таблица (на 12 страницах), в которой разброс по порогу перколяции в масс.% находится в пределах $0,0021 < \varphi_c < 15$.

Вблизи порога протекания значения электрической проводимости (σ) материала от объемной доли (φ_c) наполнителя подчиняются скейлинговому закону [392]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_c)^t,$$

где t – так называемая критическая экспонента (критический индекс). В большинстве случаев она не зависит ни от микроскопических деталей изучаемой системы, ни от величины самого порога перколяции. Значение t зависит от пространственного распределения проводящих частиц. Для двумерного распределения критическая экспонента принимает значение $\sim 1,3$, а для трехмерного ~ 2 [382].

Для определения критической экспоненты были построены графики зависимости логарифма электропроводности от логарифма разности между объемной долей и значением порога перколяции для данного материала. Значения выбирались только в районе перехода, так как именно в этой области

зависимость описывается данным уравнением. Критические экспоненты определялись по тангенсу угла наклона прямых (Рисунок 180б) Для композита стеарин-ТРГ это значение получилось равное $t = 2,0 \pm 0,2$, для стеарин-МКГ – $t = 1,8 \pm 0,2$, а для композита пек-ТРГ $t = 1,9 \pm 0,2$. Рассчитанные критические индексы "t" в случае макрогетерогенных систем стеарин-ТРГ и каменно-угольный пек-ТРГ соответствуют континуальной задаче теории перколяции в случае образования трехмерного проводящего кластера в диэлектрической матрице. Отметим, что полученные нами значения порога протекания существенно меньше значения $\varphi_c = 17\%$, теоретически рассчитанного и экспериментально наблюдаемого при переходах диэлектрик-металл в различных композитах с частицами с формой близкой к сферической [392].

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 энергетического спектра 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 ступеней ($N \geq 4$) 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 ступени $C_{16,3}ICl_{1,1}$. Определена барическая зависимость параметров энергетического спектра интеркалированных соединений графита $C_{16,3}ICl_{1,1}$, $C_{9,8}CuCl_2$. 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 двухмерного плавления в слое интеркалята у ИСГ акцепторного типа: $C_{9,3}AlCl_3$; $C_{10}CuCl_2(ICl)_{0,6}$; $C_{15}CuCl_2(ICl)_{1,2}$; $C_{12}FeCl_3(ICl)_{0,75}$; $C_{16,2}Br_2$; $C_{24}SbCl_5$; $C_{8N}ICl_{1,1}$ ($1 \leq N \leq 5$); $C_{8N}H_2SO_4$ ($1 \leq N \leq 5$). Показано, что при температуре фазового перехода у ИСГ наблюдается скачкообразное изменение электропроводности в направлении оси «с», температурного коэффициента сопротивления вдоль базисной плоскости, межплоскостного расстояния в слое интеркалята, коэффициента линейного теплового расширения. На основании исследования ФП типа двухмерного плавления интеркалята сделан вывод о слоистой мультидоменной структуре внедренного вещества у ИСГ со слабыми акцепторами и криптато-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 образова-

ние интеркалированных соединений графита в системе графит- H_2SO_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 $\rho_a \sim 2,3$ мкОм·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 ($0,3 \text{ K} \leq T \leq 2,5 \text{ K}$), 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 ($4,2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) 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, теплофи-

зических 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 (содержания оксида бора ~1-3 %) существенно повышается термическая стабильность ГФ на воздухе ($\Delta T \sim 150 \text{ К}$) 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении я хотел бы выразить искреннюю благодарность заведующему кафедрой химической технологии и новых материалов, 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 интеркалированных соединений графита и внедрение их в Российскую промышленность.

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 гетероинтеркалированных соединений графита 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 всем мои дипломникам и соавторам с которыми получены некоторые результаты работы: к.х.н. Л.А. Монякиной, к.х.н. И.В. Никольской, к.х.н. И.В. Архангельскому, к.х.н. А.И. Сизову, 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 им. Н.В. Каразина) и др.

Я признателен всем сотрудникам, аспирантам кафедры химической технологии и новых материалов (до 2004г кафедра физики и химии высоких

давлений) 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 Калашник и Наталью Калашник за неоценимую помощь в оформлении диссертации, профессора Б.М.Булычева за многочисленные консультации, профессора В.Н. Вербецкого, профессора Б.И. Лазоряка педантичность которых способствовала уточнению некоторых положений диссертации.

Я с благодарностью вспоминаю людей, которых уже нет среди нас: заведующего кафедрой физики низких температур, профессора Николая Борисовича Брандта и заведующего кафедрой физики и химии высоких давлений, профессора Кирилла Николаевича Семеновича Семеновича общение с которыми было очень полезным для меня на протяжении многих лет. Я хотел бы отметить, что под их руководством в МГУ им. Ломоносова были начаты работы по поиску новых синтетических металлов и высокотемпературных сверхпроводников с нефонным механизмом сверхпроводимости на основе интеркалированных соединений графита. Моего друга к.ф.-м.н. Сергея Владимировича Кувшиникова прекрасного экспериментатора и ученого, который является для меня эталоном трудолюбия и с которым были начаты работы по квантовым осцилляционным эффектам у интеркалированных соединений графита акцепторного типа. Моих соавторов профессора Алексея Степановича Котосонова и профессора Наталью Евгеньевну Сорокину, с которыми автора связывало долгосрочное и плодотворное сотрудничество.

Список публикаций по теме диссертации

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях, трудах конференций, тезисах докладов, авторских свидетельствах СССР, патентах РФ и иностранных патентах.

Статьи:

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. ISSN: 0021-3640.
2. Брандт Н.Б., Авдеев В.В., Ионов С.Г., Кувшинников С.В., Муханов В.А., Семенов К.Н. Суперметаллическая проводимость графита, интеркалированного монохлоридом йода // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. Вып. 24. С. 1494-1497. ISSN: 0320-0116.
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. ISSN: 0320-0116.
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. ISSN: 0021-3640.
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. ISSN: 0367-3294.
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. ISSN: 0132-6414.
7. Авдеев В.В., Брандт Н.Б., Ионов С.Г., Кувшинников С.В., Муханов В.А., Семенов К.Н. Фазовые переходы в некоторых соединениях внедрения в графит акцепторного типа // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1985. Т.

21. № 7. С. 1219-1222. ISSN: 0002-337X.
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. ISSN: 0044-4510.
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. ISSN: 0320-0116.
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 внедрения в графит первой ступени $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$ // ФНТ. 1987. Т. 13. № 11. С. 1213-1215. ISSN: 0132-6414.
11. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А., Никитина О.М., Авдеев В.В., Аким В.Я., Ионов С.Г., Семененко К.Н. Электронные свойства гетероинтеркалированного соединения внедрения в графит первой ступени $C_{10}CuCl_2 \cdot 0,6ICl$ // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1988. Т. 29. № 3. С. 64-68. ISSN: 0201-7385.
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 йода // ЖОХ. 1988. Т. 58. № 12. С. 2633-2635. ISSN: 0044-460X.
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. ISSN: 0044-4510.
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. ISSN: 0255-5476.
15. 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. ISSN: 0255-5476.
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. ISSN: 1155-4303.
17. Брандт Н.Б., Ионов С.Г., Кульбачинский В.А., Лапин С.А., Авдеев В.В. Электрофизические свойства гетероинтеркалированного соединения внедрения в графит типа акцептор–акцептор // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3366-3372. ISSN: 0367-3294.
18. 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.
19. 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. ISSN: 1058-725X.
20. 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. ISSN: 1058-725X.
21. 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. ISSN: 1550-235X.
22. Монякина 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. ISSN: 0044-4537.

23. Kulbachinskii V.A., Ionov S.G., Avdeev V.V., Brandt N.B., Lapin S.A., Mandrea A.G., Kuzmin I.V., De Visser A. Galvanomagnetic properties of low density foils fabricated from exfoliated graphite // *J. Phys. Chem. Solids*. 1996. V. 57. № 6-8. P. 893-897. ISSN: 0022-3697.
24. 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. ISSN: 0022-3697.
25. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Karabutov A.A., Zorov N.B. Appearance of the supercritical state of carbon in the laser evaporation of low-density graphite foil // *Mendeleev Commun.* 1998. № 6. P. 212-214. ISSN: 0959-9436.
26. 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. ISSN: 0959-9436.
27. R.T.F. van Schaijk, A. de Visser, Ionov S.G., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Magnetotrasport in carbon foil fabricated from exfoliated graphite // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. № 15. P. 8900-8906. ISSN: 1550-235X.
28. Ionov S.G., Kulbachinskii V.A., Pavlova E.P., 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. ISSN: 1058-725X.
29. 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. ISSN: 1609-3597.
30. 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. ISSN: 0959-9436.
31. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Zorov N.B. Microscopic model of a charge density distribution for critical and supercritical states of carbon // *Mendeleev Com-*

- mun. 1999. № 2. P. 61-63. ISSN: 0959-9436.
32. Кудряшов С.И., Ионов С.Г., Зоров Н.Б. Детектирование заряженных крупнодисперсных частиц углерода с помощью электростатического зонда при лазерной абляции пиролитического графита // Химия высоких энергий. 1999. № 6. С. 11-16. ISSN: 0023-1197.
33. 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. ISSN: 1058-725X.
34. Ионов С.Г., Налимова В.А. Аллотропные модификации углерода // Энциклопедия – Современное естествознание. М.: «Магистр Пресс». 2000. С. 202-208. ISSN: 5-89317-138-1.
35. 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. ISSN: 1058-725X.
36. Ionov S.G., Avdeev V.V., Kuvshinnikov S.V., Pavlova E.P. Physical and chemical properties of flexible graphite foils // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000. V. 340. P. 349-354. ISSN: 1058-725X.
37. Кудряшов С.И., Ионов С.Г. Фемтосекундная лазерная абляция низкоплотных графитовых фольг // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 4. С. 66-75. ISSN: 0015-3214.
38. 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 // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. Вып. 12. С. 2161-2167. ISSN: 0367-3294.
39. Авдеев В.В., Воронин В.П., Ионов С.Г., Токарева С.Е. Новые уплотнения из терморасширенного графита для повышения надежности эффективности эксплуатации энергетического оборудования // Теплоэнергетика. 2003. № 4. С. 4-18.
40. 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 =

- CH_3COOH , H_2SO_4) // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. P. 181-183. ISSN: 0022-36-97.
41. Монякина 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 // Вестник МГУ. 2005. Т. 46. № 1. С. 66-73. ISSN: 0579-9384.
42. 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. ISSN: 0002-3353.
43. Авдеев В.В., Ионов С.Г., Токарева С.Е. Новые уплотнения из терморасширенного графита для повышения надежности и эффективности эксплуатации энергетического оборудования // Научные технологии. 2005. Т. 1. Вып. 6. С. 24-28.
44. 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.
45. 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. ISSN: 1029-8770.
46. Авдеев В.В., Ильин Е.Т., Ионов С.Г., 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. ISSN: 1029-9241.
47. Ионов С.Г., Добровольский Ю.А., Укше А.Е., Левченко А.В., Архангельский И.В., 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. ISSN: 0373-0247.
48. Аникеенко В.А., Ионов С.Г., Левин В.Н., Гусак О.В., Продан В.Д. Опре-

- деление коэффициента внутреннего трения сальниковой набивки // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2007. № 7. С. 43-44. ISSN: 1029-8770.
49. 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.
50. 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.
51. Афанасов И.М., Савченко Д.В., Ионов С.Г., Русаков Д.А., Селезнев А.Н., Авдеев В.В. Теплопроводность и механические свойства терморасширенного графита // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 5. С. 540-544.
52. Afanasov I.M., Morozov V.A., Kerman A.V., Ionov S.G., Seleznev A.N., Van Tendeloo G., Avdeev V.V. Preparation, electric and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites // Carbon. 2009. V. 47. P. 263-270.
53. Авдеев В.В., Годунов И.А., Ионов С.Г. От синтетических металлов и сверхпроводников к промышленному производству уплотнительных и огнезащитных материалов на основе интеркалированных соединений графита // Инновации. 2009. № 2. С. 75-79.
54. 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.
55. Sorokina N.E., Savchenko D.V., Ionov S.G., 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. ISSN: 0022-3697.
56. Savchenko D.V., Ionov S.G. Physical properties of carbon composite materials with low percolation threshold // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. P. 548-550. ISSN: 0022-3697.
57. Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S.G.

- Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation // *New carbon materials*. 2012. V. 27. № 1. P. 12-18. ISSN: 1872-5805.
58. 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.
59. Syrtsova D.A., Efimova E.A., Teplyakov V.V., Ionov S.G., Roizard D. Permeability of foil based on exfoliated graphite to C1-C6 alkanes // *Petroleum Chemistry*. 2013. V. 53. № 8. P. 612-618.
60. 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

Авторские свидетельства СССР и патенты:

61. А. с. 1167151 СССР, МПК С 01 В 31/00. Способ получения соединений графита с хлоридом алюминия / К. Н. Семенов, В. В. Авдеев, В. А. Муханов, С. Г. Ионов, Н. Б. Брандт, С. В. Кувшинников, В. И. Костиков, Н. Н. Шипков, А. В. Харитонов, Г. Г. Сазонов (СССР). – № 3677467/23-26; заявл. 22.12.83; опубл. 15.07.85, Бюл. № 26. – С. 103-104.
62. А. с. 1515202 СССР, МПК Н 01 В 1/04. Способ получения токопроводящего материала / Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский, И. А. Ныркова, К. Н. Семенов, В. В. Авдеев, В. Я. Аким, С. Г. Ионов (СССР). – № 4304718/24-07; заявл. 09.09.87; опубл. 15.10.89, Бюл. № 38. – С. 217.
63. 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. Гулищ, Е. И. Быстревский, И. В. Никольская, Л. А. Монякина, Н. Е. Сорокина, К. Н. Семенов, А. В. Смирнов, В. П. Самосадный, К. В. Геодакян, А. Г. Мандреа (СССР). – № 4820425; заявл. 27.04.90; опубл. 15.06.92, Бюл.

№ 22. – С. 177.

- 64.А. с. 1771172 СССР, МПК С 01 В 31/04. Способ получения соединения внедрения в графит хлорида алюминия / С. Г. Ионов, А. Ю. Литвиненко, В. В. Авдеев, К. Н. Семенов, О. К. Гулиш, И. В. Никольская, Е. И. Быстревский, Э. Б. Удод, А. Г. Шевченко (СССР). – опубл. 22.06.92.
- 65.А. с. 1649767 СССР, МПК⁵ С 01 В 31/04. Способ получения расширенного соединения внедрения в графит хлорида металла / С. Г. Ионов, В. В. Авдеев, К. Н. Семенов, О. К. Гулиш, Е. И. Быстревский, В. М. Чевордаев, В. Ж. Волков, А. Г. Шевченко, С. П. Половников, А. В. Козлов (СССР). – № 4752238/26; заявл. 20.10.89; опубл. 30.01.94, Бюл. № 18. – С. 208.
- 66.А. с. 1580755 СССР, МПК⁵ С 01 В 31/04. Способ получения расширенного соединения внедрения в графит хлорида металла / С. Г. Ионов, В. В. Авдеев, Н. Е. Фадеева, В. Я. Аким, В. М. Чевордаев, И. В. Никольская, К. Н. Семенов, А. Г. Шевченко, В. Н. Кириллов, В. Ж. Волков (СССР). – № 4604842/26; заявл. 11.11.88; опубл. 30.09.94, Бюл. № 18. – С. 211.
67. 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. Семенов, О. К. Гулиш, Е. И. Быстревский, Е. В. Корженевская, А. С. Рылик, Ю. А. Берколайко (СССР). – № 4750998/26; заявл. 20.10.89; опубл. 30.01.94, Бюл. № 2. – С. 213.
- 68.Пат. 2038337 Российская Федерация, МПК⁶ С 04 В 35/52. Гибкая графитовая фольга и способ её получения / Авдеев В. В., Никольская И. В., Монакина Л. А., Козлов А. В., Мандреа А. Г., Геодакян К. В., Савельев В. Б., Литвиненко А. Ю., Ионов С. Г. (РФ). – № 4953535/33; заявл. 27.06.91; опубл. 27.06.95, Бюл. № 18. – С. 155-156.
- 69.Пат. 2097749 Российская Федерация, МПК⁶ G 01 N 23/20. Держатель плоских образцов для рентгенофазового анализа / Авдеев В. В., Быстревский Е. И., Дубинин С. В., Гулиш О. К., Ионов С. Г., Иванов В. В., Лапин С. А., Леонова М. Е., Сиротинкин С. П., Шелуханов Э. В. (РФ). – № 93029585/25; заявл. 31.05.93; опубл. 27.11.97, Бюл. № 33. – С. 451.

70. Пат. 2100798 Российская Федерация, МПК⁶ G 01 N 23/20. Держатель образцов для рентгенофазового анализа / Авдеев В. В., Быстревский Е. И., Дубинин С. В., Гулиш О. К., Ионов С. Г., Иванов В. В., Лапин С. А., Леонова М. Е., Сиротинкин С. П., Шелуханов Э. В. (РФ). – № 93029879/25; заявл. 31.05.93; опубл. 27.11.97, Бюл. № 36. – С. 97.
71. Пат. 2102315 Российская Федерация, МПК⁶ C 01 B 31/04. Установка для получения пенографита / Авдеев В. В., Ионов С. Г., Козлов А. В., Никольская И. В., Павлов А. А., Саков Б. А., Ломакин Б. В. (РФ). – № 96108530/25; заявл. 23.04.96; опубл. 20.01.98, Бюл. № 2. – С. 98.
72. Пат. 2118941 Российская Федерация, МПК⁶ C 01 B 31/04. Способ получения окисленного графита / Авдеев В. В., Бабич И. И., Денисов А. К., Сеземин В. А., Логинов Н. Д., Шкиров В. А., Ионов С. Г., Никольская И. В., Монякина Л. А., Мартынов И. Ю., Сорокина Н. Е. (РФ). – № 97106257/25; заявл. 16.04.97; опубл. 20.09.98, Бюл. № 26. – С. 197.
73. Пат. 2111190 Российская Федерация, МПК⁶ C 04 B 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., Ломакин Б. В., Шкиров В. А. (РФ). – № 96121422/03; заявл. 01.11.96; опубл. 20.05.98, Бюл. № 14. – С. 293-294.
74. Пат. 2142174 Российская Федерация, МПК⁶ H 01 L 23/34, H 01 L 23/40, H 05 K 7/14, H 05 K 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). – № 98100567/09; заявл. 14.01.98; опубл. 27.11.99, Бюл. № 33. – С. 268.
75. Пат. 2233794 Российская Федерация, МПК⁷ C 01 B 31/04, C 25 B 1/00. Способ получения пенографита и пенографит, полученный данным способом / Авдеев В. В., Финаенов А. И., Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Забудьков С. Л., Сорокина Н. Е., Сеземин В. А., Ионов С. Г., Максимова Н. В., Никольская И. В. (РФ). – № 2003121292/15; заявл. 14.07.03; опубл.

- 10.08.04, Бюл. № 22. – С. 430.
76. Пат. 41340 Российская Федерация, МПК⁷ F 02 F 11/00, F 02 F 1/24. Прокладка головки цилиндров двигателя внутреннего сгорания / Авдеев В. В., Ионов С. Г., Левин В. Н., Муравьев В. А., Гамидов М. З. (РФ). – № 2004117471/22; заявл. 16.06.04; опубл. 20.10.04. Бюл. № 29. – С. 503-504.
77. Пат. 2240282 Российская Федерация, МПК⁷ C 01 B 31/04. Способ получения пенографита и устройство для его осуществления / Ионов С. Г., Павлов А. А., Козлов А. В., Авдеев В. В. (РФ). – № 2003134031/15; заявл. 25.11.03; опубл. 20.11.04, Бюл. № 32. – С. 495.
78. Пат. 38376 Российская Федерация, МПК⁷ F 16 J 15/12. Армированный прокладочный материал и прокладка, выполненная из этого материала / Ионов С. Г., Левин В. Н., Муравьев В. А., Гамидов М. З., Авдеев В. В. (РФ). – № 2003134715/20; заявл. 01.12.03; опубл. 10.06.04, Бюл. № 16. – С. 510-511.
79. Пат. 2257342 Российская Федерация, МПК⁷ C 01 B 31/04. Способ изготовления гибкого материала из терморасширенного графита / Павлов А. А., Антонов П. Е., Коляко А. Д., Авдеев В. В., Ионов С. Г., Гамидов М. З. (РФ). – № 2004122787/15; заявл. 27.07.04; опубл. 27.07.05, Бюл. № 21. – С. 324-325.
80. Пат. 2258855 Российская Федерация, МПК⁷ F 16 J 15/12. Способ изготовления армированного прокладочного материала / Ионов С. Г., Левин В. Н., Муравьев В. А., Гамидов М. З., Авдеев В. В. (РФ). – № 2003134588/06; заявл. 01.12.03; опубл. 20.08.05, Бюл. № 23. – С. 368.
81. Пат. 2263070 Российская Федерация, МПК⁷ C 01 B 31/04, C 25 B 1/00. Способ получения окисленного графита и устройство его осуществления / Финаенов А. И., Авдеев В. В., Краснов В. В., Краснов А. В., Трифонов А. И., Крамской Д. А., Сорокина Н. Е., Сеземин А. В., Ионов С. Г., Никольская И. В. (РФ). – № 2003121291/15; заявл. 14.07.03; опубл. 27.10.05, Бюл. № 30. – С. 680.
82. Пат. 2264983 Российская Федерация, МПК⁷ C 01 B 31/04, C 25 B 1/00.

- Способ получения окисленного графита, устройство для его осуществления и его вариант / Сорокина Н. Е., Финаенов А. И., Авдеев В. В., Лешин В. С., Сеземин И. А., Краснов В. В., Краснов А. В., Крамской Д. А., Ионов С. Г., Настасин В. А. (РФ). – № 2003121290/15; заявл. 14.07.03; опубл. 27.11.05, Бюл. № 33. – С. 119-120.
83. Пат. 2271487 Российская Федерация, МПК⁷ F 16 J 15/12. Способ изготовления плоской прокладки и прокладка / Авдеев В. В., Ионов С. Г., Левин В. Н., Муравьев В. А., Гамидов М. З. (РФ). – № 2004118109/06; заявл. 16.06.04; опубл. 10.03.06, Бюл. № 7. – С. 598-599.
84. 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.
85. Пат. 50912 Российская Федерация, МПК⁷ B 32 B 33/00, C 09 K 21/14, A 62 C 3/16. Слоистый огнезащитный материал / Годунов И. А., Авдеев В. В., Кузнецов Н. Г., Овчинников В. Н., Ионов С. Г. (РФ). – № 2005125286/22; заявл. 09.08.05; опубл. 27.01.06, Бюл. № 3. – С. 131.
86. Пат. 2285031 Российская Федерация, МПК⁷ C 09 K 21/14. Огнезащитный состав, огнезащитная паста и способ получения огнезащитного материала / Годунов И. А., Авдеев В. В., Кузнецов Н. Г., Овчинников В. Н., Ионов С. Г. (РФ). – № 2005125285/04; заявл. 09.08.05; опубл. 10.10.06, Бюл. № 28. – С. 193.
87. Пат. 54376 Российская Федерация, МПК⁷ C 23 C 16/00, C 04 B 35/80. 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). – № 2005136748/22; заявл. 28.11.05; опубл. 27.06.06. Бюл. № 18. – С. 860.
88. 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). – № 2006131538/02; заявл. 04.09.06; опубл. 10.11.08, Бюл. № 31. – С. 193.
89. Patent US 7374653 B2. Method for producing oxidized graphite / Avdeev V.V., Finaenov A.I., Sorokina N.E., Krasnov V.V., Yakovlev A.V., Ionov S.G., Sezemin V.A., Sezemin A.V., Maksimova N.V., Nikolskaya I.V. – № US 11/333628; publ. 20.05.08.
90. Пат. 2346361 Российская Федерация, МПК⁷ Н 01 М 8/02. Способ изготовления биполярной пластины для топливного элемента и биполярная пластина, полученная указанным способом / Павлов А. А., Меркушев В. И., Бучнев Л. М., Архангельский И. В., Ионов С. Г., Авдеев В. В., Савченко Д. В. (РФ). – № 2007110962/09; заявл. 27.03.07; опубл. 10.02.09, Бюл. № 4. – С. 986-987.
91. 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). – № 2007118260/15; заявл. 17.05.07; опубл. 10.01.09, Бюл. № 1. – С. 786-787.
92. Пат. 2355134 Российская Федерация, МПК⁷ Н 05 В 7/14, F 27 В 3/10. Электропроводящий состав для соединения электродов / Кузнецов Н. Г., Овчинников В. Н., Годунов И. А., Селезнев А. Н., Авдеев В. В., Фокин В. П., Ионов С. Г. (РФ). – № 2007118259/02; заявл. 17.05.07; опубл. 27.05.09, Бюл. № 13. – С. 823.
93. Пат. 2370438 Российская Федерация, МПК⁷ С 04 В 31/536. Способ получения гибкой графитовой фольги и фольга / Авдеев В.В., Ионов С.Г., Сорокина Н.Е., Шорникова О.Н., Сеземин А.В. (РФ). – № 2007121577/15; заявл. 09.06.07; опубл. 20.10.09.
94. 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., Годунов И. А., Селезнев А. Н., Авдеев В. В. (РФ). – № 2010104948/03; заявл.

12.02.10; опубл. 20.06.11, Бюл. № 17. – С. 703.

Труды конференций:

95. Брандт Н.Б., Ионов С.Г., Кувшинников С.В. Энергетический спектр носителей тока у интеркалированных соединений графита низких ступеней // Труды XXII Всесоюзного совещания по физике низких температур. Кишинев. 1982. Т. 2. С. 43-44.
96. Ионов С.Г., Муханов В.А. Синтез и гальваномагнитные свойства соединений внедрения в графит некоторых галогенидов // М., 1983. – С. 367-370. – Деп. в ВИНТИ 28.12.83, № 7085-83.
97. Ионов С.Г., Муханов В.А. Синтез и физические свойства соединений внедрения в графит монохлорида йода // Черкассы, 1983. – С. 141-146. – Деп. в ОНИТЭ-хим. г. Черкассы 12.83, № 1161.
98. Ионов С.Г., Кувшинников С.В. Квантовые осцилляции у синтетических металлов на основе соединений внедрения в графит при высоких давлениях // Труды 23-го Всесоюзного Совещания по физике низких температур. Ч. 2. – Электронные явления при низких температурах. Таллин. 23-25 октября 1984. С. 142-143.
99. Ионов С.Г. Кинетические свойства носителей тока низкоразмерных электронных систем на основе интеркалированных соединений графита акцепторного типа // II дальневосточная школа-семинар по физике и химии твердого тела. Благовещенск. 1988. С. 46-47.
100. Brandt N.B., Ionov S.G., Kulbachinskii V.A., Nikitina O.M. Phase transitions in Intercal. compounds of Graphite under pressure // Proceedings of XI AIRAPT Int. conf. Kiev. 1989. Part 1. P. 261-265.
101. Brandt N.B., Klilbachinskii V.A., Ionov S.G. Shubnikov–de Haas effect in FeCl_3 , ICl Heterointercalated Graphite // Proceedings of Int. European Carbon Conference. Essen. Germany. 1992. P. 644-646.
102. Ионов С.Г., Кульбачинский В.А., Каменская Е.А., Лапин С.А., де Виссер А. Осцилляции поперечного магнитосопротивления в силовых магнитных полях у соединений внедрения в графит акцепторного типа // 30

- Совещание по физике низких температур. Дубна. 1994. Ч. II. С. 269-270.
103. Ионо́в С.Г., Гулиш О.К., Медовой А.И., Скипетрова Л.Н. Ячейка для измерения электропроводности в процессе химических реакций и в агрессивных средах // Труды III Межд. конф. «Кристаллы: рост, св-ва, реал. стр-ра и примен.». Александров. ВНИИСИМС. 1997. Т. 2. С. 292-295.
104. Ионо́в С.Г., Гулиш О.К., Медовой А.И., Скипетрова Л.Н. Аморфизация графита в процессе окисления серной кислоты в присутствии окислителей // Труды III Межд. конф. «Кристаллы: рост, св-ва, реал. стр-ра и примен.». Александров. ВНИИСИМС. 1997. Т. 2. С. 186-193.
105. Kudryashov S.I., Kim Jong-II, Zorov N.B., Ionov S.G., Kuzyakov Yu. Ya., Kudryashova M., Likhanskaya N. The mechanism of giants carbon cluster formation at laser ablation of graphite foil // Super Carbon. The 4th IUMRS Int. Conf. in Asia. Simp. I (IUMRS-ICA-97). MYU. Tokyo. 1998. P. 21-24.
106. Ионо́в С.Г., Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Кувшинников С.В., Лапин С.А., Павлова Е.П. Кинетические свойства носителей тока в моно- и гетероинтеркалированных соединениях графита и низкоплотных углеродных материалах, полученных на их основе // Труды XXXI Совещание по физике низких температур. Москва. 2-3 декабря 1998. С. 54-55.
107. Ионо́в С.Г., Кувшинников С.В., Павлова Е.П., Кряжев Ю.Г. Спектры диффузного отражения интеркалированных соединений графита // Тез. докладов. V научно-практическая конференция «Углеродные материалы». Новокузнецк. 15-18 декабря 1998. С. 6-7.
108. Ионо́в С.Г., Кульбачинский В.А., Кувшинников С.В., Лапин С.А., Кряжев Ю.Г. Кинетические свойства носителей тока в графитовых фольгах // Тез. докладов. V научно-практическая конференция «Углеродные материалы». Новокузнецк. 15-18 декабря 1998. С. 7-8.
109. Ионо́в С.Г., Кудряшов С.И., Зоров Н.Б., Кряжев Ю.Г. Генерация нанокластеров углерода при лазерной абляции графитовой фольги // Тез. докладов. V научно-практическая конференция «Углеродные материалы». Новокузнецк. 15-18 декабря 1998. С. 8-9.

110. Ионов С.Г., Сорокина Н.Е., Сердан А.А., Тверезовская О.А., Кряжев Ю.Г. Электрофизические свойства соединений внедрения в графит азотной кислоты // Тез. докладов. V научно-практическая конференция «Углеродные материалы». Новокузнецк. 15-18 декабря 1998. С. 9-11.
111. Ионов С.Г., Кувшинников С.В., Павлова Е.П., Кряжев Ю.Г. Механические свойства графитовых фольг // Тез. докладов V научно-практическая конференция «Углеродные материалы». Новокузнецк. 15-18 декабря 1998. С. 11-12.
112. Kulbachinskii V.A., Ionov S.G., Kuvshinnikov S.V., Sorokina N.E., Prokhorov A.B. Quantum oscillation in GICs with Brenstade acids // Eurocarbon 2000. 1st world Conf. on Carbon. Berlin. 9-13 July 2000. P. 833-834.
113. Савченко Д.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. Электрофизические и теплофизические свойства композиционных материалов на основе нанокуглеродных слоев с низким порогом перколяции // Материалы конференции. Rusnanotech'08. Международный форум по нанотехнологиям. Москва. 2008. Т. 1. С. 379–381.
114. Савченко Д.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. Механические и электрофизические свойства наноккомпозитов на основе терморасширенного графита // Материалы конференции. Rusnanotech'08. Международный форум по нанотехнологиям. Москва. 2008. Т. 1. С. 518–520.
115. Ионов С.Г. Особенности энергетического спектра носителей тока у интеркалированных соединений графита первой ступени // Тез. докладов. 6^я Межд. конф. «Углерод: фундам. проблемы науки, материаловед., технол.». Троицк. Россия. 2009. С. 61-64.
116. Ионов С.Г. Научные, технологические и производственные возможности НПО «УНИХИМТЕК» в области многофункциональных углеродных материалов на основе интеркалированных соединений графита // Тез. докладов. 7^я Межд. конф. «Углерод: фундам. проблемы науки, материаловед., технол. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства». Суздаль. Россия. 2010.

С. 157-160.

117. Ионов С.Г., Савченко Д.В. Многофункциональные углеродные материалы на основе интеркалированных графитов акцепторного типа // Материалы конференции. Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов. Пермь. 2011. С. 18-24.
118. Калашник А.В., Ионов С.Г. Получение и физико-химические свойства композиционных материалов на основе нанослоистых неорганических матриц // Тез. докладов. 8^я Межд. конф. «Углерод: фундам. проблемы науки, материаловед., технол. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства». Троицк. Россия. 2012. С. 242-243.
119. Ионов С.Г. Многофункциональные углеродные материалы на основе интеркалированных соединений графита: фундаментальные проблемы материаловедения и производство // Тез. докладов. 8^я Межд. конф. «Углерод: фундам. проблемы науки, материаловед., технол. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства». Троицк. Россия. 2012. С. 235–241.
120. Ионов С.Г., Авдеев В.В. Структурные фазовые переходы у интеркалированных соединений графита донорного и акцепторного типа под действием давления // Тез. докладов. 9^я Межд. конф. «Углерод: фундам. проблемы науки, материаловед., технол.». Троицк. Россия. 2014. С. 206-210.

Тезисы конференций:

121. Ионов С.Г. Структурный фазовый переход у слоистого соединения графита с монохлоридами йода под действием гидростатического давления // Тез. докладов. Школа-семинар «Физика и химия интеркалированных и других квазидвумерных систем». Харьков. Май 1985. С. 28.
122. Авдеев В.В., Литвиненко А.Ю., Аким В.Я., Ионов С.Г., Муханов В.А. Синтез и свойства соединений внедрения в графит хлоридов некоторых

- элементов при высоких давлениях // Тез. докладов. Всес. совещание «Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интенсивных процессов химических технологий». М. 1986. Ч. 1. С. 72.
123. Kulbachinskii V.A., Brandt N.B., Ionov S.G., Nikitina O.M. Phase transitions in Graphite intercalation compounds under pressure // Abstracts XI AIR-APT Int. Conf. Kiev. 1987. Part 1. P. 78-79.
124. Авдеев В.В., Аким В.Я., Ионоу С.Г., Семененко К.Н. Зависимость от давления температуры фазовых переходов типа порядок–беспорядок у соединений внедрения в графит акцепторного типа // Тез. докладов. II школа-семинар «Физика и химия рыхлых и слоистых кристаллических структур». Харьков. 1988. С. 5.
125. Семененко К.Н., Авдеев В.В., Аким В.Я., Ионоу С.Г. Синтез гетероинтеркалированных соединений внедрения в графит CuCl_2 и ICl и исследование фазовых переходов типа двумерного плавления // Тез. докладов. II школа-семинар «Физика и химия рыхлых и слоистых кристаллических структур». Харьков. 1988. С. 92.
126. Авдеев В.В., Аким В.Я., Ионоу С.Г. Сжимаемость хлорида меди (II) и его соединений внедрения в графит при давлениях до 2.5 ГПа // Тез. докладов. Школа-семинар «Химия поверхности дисперсных твердых тел». Славск. 1989. С. 3.
127. Авдеев В.В., Ионоу С.Г., Литвиненко А.Ю. Электрофизические свойства углеграфитовых материалов в зависимости от плотности // Тез. докладов. Школа-семинар «Химия поверхности дисперсных твердых тел». Славск. 1989. С. 4.
128. Ионоу С.Г., Удод Э.Б., Куликов Л.А. Синтез и физико-химические исследования гетероинтеркалированных соединений в системе графит- FeCl_3 - ICl , графит- CuCl_2 - ICl // Тез. докладов. Первая Всесоюзная конференция «Химия и физика соединений внедрения». Ростов-на-Дону. 1990. С. 13.

129. Ионов С.Г., Удод Э.Б., Попов В.П., Соколов А.Г. Тепловое расширение соединений внедрения в графит монохлорида йода второй ступени // Тез. докладов. Первая Всесоюзная конференция «Химия и физика соединений внедрения». Ростов-на-Дону. 1990. С. 15.
130. Ионов С.Г., Козлов А.В., Быстревский Е.И. Электрофизические, теплофизические и механические свойства гибких углеграфитовых материалов // Тез. докладов. Первая Всесоюзная конференция «Химия и физика соединений внедрения». Ростов-на-Дону. 1990. С. 56.
131. Kulbachinskii V.A., Avdeev V.V., Udod H.B., Ionov S.G. Synthesis and electro-chemical properties of heteroacceptor type graphite intercalation compounds // Abstracts of 6th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC'6). Orleans. France. 1991. P. 25.
132. Кульбачинский В.А., Ионов С.Г., Лапин С.А., Удод Э.Б. Электронный энергетический спектр у гетероинтеркалированных соединений внедрения в графит типа акцептор–акцептор // 29 Совещание по физике низких температур. Казань. 1992. Ч.II. С. 330.
133. Kulbachinskii V.A., Ionov S.G., Avdeev V.V., Kamenskaya E.A., De Visser A. Shubnikov–de Haas effect in low stage acceptor type graphite intercalation compounds // Abstracts of 7th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC'7). Belgium. 1993. P. 44.
134. Kulbachinskii V.A., Ionov S.G., Avdeev V.V., Kamenskaya E.A., Udod H.B. Order-disorder phase transition in acceptor type graphite intercalation compounds // Abstracts of 7th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC'7). Belgium. 1993. P. 117.
135. Kulbachinskii V.A., Ionov S.G., Lapin S.A., Mandrea A.G., Kuzmin I.V., De Visser A. Galvanomagnetic properties of low density foils fabricated from exfoliated graphite // Abstracts of 8th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC'8). 1995. P. 65.
136. Ионов С.Г., Гулиш О.К., Медовой А.И., Скипетрова Л.Н. Ячейка для измерения электропроводности в процессе химических реакций и в агрес-

- сивных средах // Тез. докладов. III Межд. конф. «Кристаллы: рост, св-ва, реал. стр-ра и примен.». Александров. ВНИИСИМС. 1997. С. 236-237.
137. Ионов С.Г., Гулиш О.К., Медовой А.И., Скипетрова Л.Н. Аморфизация графита в процессе окисления серной кислоты в присутствии окислителей // Тез. докладов. III Межд. конф. «Кристаллы: рост, св-ва, реал. стр-ра и примен.». Александров. ВНИИСИМС. 1997. С. 234-235.
138. Ionov S.G., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Pavlova E.P., Vvedensky M.B. The Energy Spectrum of Low Stage Graphite Intercalation Compounds of Acceptor Type // Book of Abstracts 7th International Seminar on inclusion compounds. Pardubice-SEC. Czech Republic. 1-6 June 1997. P. 6.
139. Ionov S.G., Kulbachinskii V.A., Pavlova E.P., Popov V.P., Sokolov A.G. Peculiarities of the thermal expansion of ICl mono- and hetero-graphite intercalation compounds under order-disorder phase transitions // Abstracts of 9th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC'9). 1997. Part II. P. 10.
140. Ionov S.G., Kulbachinskii V.A., Borisov S.V., Kudryashov S.I., Kuzyakov Yu. Ya., Zorov N.B. Physical properties of defect low density carbon materials and possibility of fabricating new carbon clusters // Abstracts of 9th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC'9). 1997. Part II. P. 11.
141. Kudryashov S.I., Kim Jong-II, Zorov N.B., Ionov S.G. The mechanism of giants carbon cluster formation at laser destruction of graphite foil // Abs. of 4th IUMRS Int. Conf. In Asia. SimP. I (IUMRS-ICA-97). China. 1997. P. 347.
142. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Zorov N.B. Production of supported carbon nanoclusters laser ablation of foam graphite // Technical digest of CLEO'98 England. Glasgo. September 1998. CTh86. P. 313.
143. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Zorov N.B. The doplet-like structure of carbon labile state // Book of abstracts of 5th Int. Conf. Of Mater. Res. Soc. (IUMRS'5). Bangalore. India. 1998. Section F.
144. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Zorov N.B. Thermodynamic stability for multiply-charged C₆₀ cluster ions under high temperatures // Book of abstracts of 5th Int. Conf. Of Mater. Res. Soc. (IUMRS'5). Bangalore. India. 1998. Section F.

- 17.
145. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Zorov N.B. The «memory» effect of giant carbon clusters at laser deposition of carbon thin films // Book of abstracts of 5th Int. Conf. Of Mater. Res. Soc. (IUMRS'5). Bangalore. India. 1998. Section Q. 20.
146. Ionov S.G., Avdeev V.V., Kuvshinnikov S.V., Pavlova E.P. Physical and Chemical Properties of Flexible Graphite Foils // Материалы конференции. ISIC'10. 10th International Symposium on Intercalation Compounds. Okazaki. Japan. May 30 - June 3 1999. P. 10.
147. Ionov S.G., Kuvshinnikov S.V., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G. Kinetic properties of current carriers in GICs and low density carbon materials // Материалы конференции. ISIC'10. 10th International Symposium on Intercalation Compounds. Okazaki. Japan. May 30 - June 3 1999. P. 209.
148. Ionov S.G., Avdeev V.V., Kuvshinnikov S.V., Pavlova E.P., Sorokina N.E. Current carriers energy spectrum of sulfuric acid-graphite and graphite foils // Материалы конференции. ISIC'10. 10th International Symposium on Intercalation Compounds. Okazaki. Japan. May 30 - June 3 1999. P. 210.
149. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Zorov N.B., Kuzyakov Yu.Ya. Production of carbon nanoclusters by laser ablation of low density graphite foil // Материалы конференции. ISIC'10. 10th International Symposium on Intercalation Compounds. Okazaki. Japan. May 30 - June 3 1999. P. 211.
150. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Zorov N.B. Electrostatic probe detection of multishell fullerenes produced by laser ablation of graphite // Book of abstracts of IUMRS-ICAM'99. Symposium C. Abstr. 1999. P. 12.
151. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Borisov S.N., Kuvshinnikov S.V., Zorov N.B. Thermally and chemically activated carbon // Book of abstracts of 24th Biennial conference on carbon (USA). Abstr. AP3-02. 1999. P. 107.
152. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Kuvshinnikov S.V., Zorov N.B. Enthalpy dependent size distributions of carbon nanoclusters produced by laser ablation of graphite // Book of abstracts of 24th Biennial conference on carbon (USA).

- Abstr. GP1-01. 1999. P. 98.
153. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Zorov N.B., Kuzyakov Yu. Ya. Mass spectroscopic detection of multishell fullerenes produced by laser ablation of graphite // Abstracts of Invited Lectures & Contributed Papers of 4th Biennial Int. Workshop (IWFAC'99). 1999. P. 239.
154. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Kravchenco O.V., Zorov N.B., Kuzyakov Yu. Ya. Mass spectrometric detection of nitrogen-doped fullerenes produced by laser ablation // Abstracts of Invited Lectures & Contributed Papers of 4th Biennial Int. Workshop (IWFAC'99). 1999. P. 240.
155. Ionov S.G., Kuvshinnikov S.V., Kulbachinskii V.A., Avdeev V.V. The energy spectrum of current carriers in mono- and hetero-graphite intercalation compounds // Материалы конференции. ISIC'11. 11th International Symposium on Intercalation Compounds. Moscow. Russia. 27-31 May 2001. P. 32.
156. Ionov S.G., Kotosonov A.S., Kuvshinnikov S.V., Kulbachinskii V.A. Avdeev V.V. Electrophysical and mechanical properties of carbon foils // Материалы конференции. ISIC'11. 11th International Symposium on Intercalation Compounds. Moscow. Russia. 27-31 May 2001. P. 111.
157. Monyakina L.A., Maksimova N.V., Nikol'skaya I.V., Avdeev V.V., Ionov S.G. The calorimetric investigation of graphite – HNO₃ – R system (R=CH₃COOH, H₂SO₄) // Материалы конференции. ISIC'12. 12th International Symposium on Intercalation Compounds. Poznan'. Poland. 1-5 June 2003. P. 94.
158. Ионов С.Г., Кувшинников С.В. Физико-химические свойства низкоплотных углеродных материалов // Тез. докладов. 2^я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловед., технол.». Москва. Россия. 2003. С. 111.
159. Бучнев Л.М., Ерохин В.В., Сердан А.А., Ионов С.Г. Механические свойства низкоплотных углеродных материалов на основе терморасширенного графита, насыщенного пироуглеродом // Тез. докладов. 3^я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловед., технол.»

- нол.». Москва. Россия. 2004. С. 70.
160. Шорникова О.Н., Сорокина Н.Е., Максимова Н.В., Ионов С.Г. Особенности бисульфата графита, синтезированного в водных растворах H_2SO_4 // Тез. докладов. 3^я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловед., технол.». Москва. Россия. 2004. С. 239.
161. Смирнова Т.Н., Тихонов Н.А., Лешин В.С., Архангельский И.В., Сердан А.А., Ионов С.Г. Кинетика окисления низкоплотных углеродных материалов // Тез. докладов. 3^я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловед., технол.». Москва. Россия. 2004. С. 210.
162. Лешин В.С., Молякина Л.А., Авдеев В.В., Ионов С.Г. Калориметрическое исследование системы C- H_2SO_4 при гальваностатическом окислении графита в серной кислоте // Тез. докладов. 4^я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловед., технол.». Москва. Россия. 2005. С. 141.
163. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. Different exfoliated graphite as a base of sealing materials // Материалы конференции. ISIC'13. 13th International Symposium on Intercalation Compounds. Clermont-Ferrand. France. June 5-9 2005. P. 94.
164. Ионов С.Г., Савченко Д.В., Котосонов А.С., Кульбачинский В.А., Кречетов А.В. Электрофизические свойства фольги из терморасширенного графита // Тез. докладов. 5^я Межд. конф. «Углерод: фундам. проблемы науки, материаловед., технол.». Москва. Россия. 2006. С. 158.
165. Ионов С.Г., Савченко Д.В., Сердан А.А. Механические свойства фольги из терморасширенного графита // Тез. докладов. 5^я Межд. конф. «Углерод: фундам. проблемы науки, материаловед., технол.». Москва. Россия. 2006. С. 159.
166. Ionov S.G., Savchenko D.V., Kotosonov A.S., Kulbachinskii V.A., Krechetov A.V. Electrical conductivity of graphite foils // Материалы конференции. ISIC'14. 14th International Symposium on Intercalation Compounds. Seoul. Korea. 2007. P. 118.

167. Savchenko D.V., Ionov S.G. Physical properties of carbon composite materials with low percolation threshold // Материалы конференции. ISIC'15. 15th International Symposium on Intercalation Compounds. Beijing. China. 2009. P. 126.
168. Savchenko D.V., Sizov A.I., Ionov S.G. The obtaining of carbon-carbon composites based on expanded graphite and preceramic polymers // Материалы конференции. ISIC'15. 15th International Symposium on Intercalation Compounds. Beijing. China. 2009. P. 90.
169. Sorokina N.E., Savchenko D.V., Ionov S.G., Tikhomirov A.S., Nikol'skaya I.V., Avdeev V.V. Low-dense carbon material modified with pyrolytic carbon // Материалы конференции. ISIC'15. 15th International Symposium on Intercalation Compounds. Beijing. China. 2009. P. 88.
170. Savchenko D.V., Grachev M.E., Sorokina N.E., Ionov S.G. Graphite foil with antioxidative properties // Материалы конференции. ISIC'15. 15th International Symposium on Intercalation Compounds. Beijing. China. 2009. P. 70.
171. Gabelchenko A.I., Savchenko D.V., Ionov S.G. Chemical and physical properties of expanded graphite modified by boron oxide // Материалы конференции. Carbon-2010. Clemson. South Carolina. USA. ID 262.
172. Gabelchenko A.I., Savchenko D.V., Sizov A.I., Ionov S.G. Physical and chemical properties of carbon-carbon composite based on expanded graphite // Материалы конференции. Carbon-2010. Clemson. South Carolina. USA. ID 263.
173. Gabelchenko A.I., Savchenko D.V., Ionov S.G. Mechanical and electrophysical properties of graphite foil based on expanded graphite // Материалы конференции. Carbon-2010. Clemson. South Carolina. USA. ID 264.
174. Савченко Д.В., Сердан А.А., Ионов С.Г. Графитовая фольга, модифицированная оксидом бора // Тез. докладов. 7^я Межд. конф. «Углерод: фундам. проблемы науки, материаловед., технол. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства». Суздаль. Россия. 2010. С. 327.

175. Savchenko D.V., Ionov S.G. Mechanical, electrical and thermal properties of flexible graphite foil // Материалы конференции. ISIC'16. 16th International Symposium on Intercalation Compounds. Сеч-Уступка. Чехия. 2011. P. 87.
176. Kalashnik A.V., Ionov S.G. Synthesis and physico-chemical properties of composite materials based on matrices of expanded vermiculite and thermally expanded graphite // Материалы конференции. ISIC'17. 17th International Symposium on Intercalation Compounds. Sendai. Japan. 2013.
177. Ionov S.G., Kalashnik A.V. Electrophysical and Mechanical Properties of Carbon Composite Materials // Материалы конференции. ISIC'17. 17th International Symposium on Intercalation Compounds. Sendai. Japan. 2013.
178. Kalashnik N.A., Kalashnik A.V., Arkhangelsky I.V., Ionov S.G. Obtaining of low-density carbon materials with high temperature resistance based on graphite foils // Материалы конференции. ISIC'18. 18th International Symposium on Intercalation Compounds. Strasbourg. France. 2015. P. 125.
179. Kalashnik A.V., Kalashnik N.A., Serdan A.A., Avdeev V.V., Ionov S.G. The mechanical properties of flexible foils based on the intercalated inorganic matrices // Материалы конференции. ISIC'18. 18th International Symposium on Intercalation Compounds. Strasbourg. France. 2015. P. 126.

Список литературы

1. Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур. Обзор // ФТП. 2004. Т. 38. № 8. С. 641-664.
2. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. P. 162-163.
3. Kroto H.W., McKay K. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles // Nature. 1988. V. 331. P. 328-331.
4. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. 1990. V. 347. P. 354-358.
5. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56-58.
6. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature. 1993. V. 363. P. 603-605.
7. Bethune D.S., Klang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // Nature. 1993. V. 363. P. 605-607.
8. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation // Nature. 1992. V. 359. P. 707-709.
9. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. V. 306. N. 5696. P. 666-669.
10. Zhang J., Terrones M., Park Ch.R., Mukherjee R., Monthieux M., Koratkar N., Kim Y.S., Hurt R., Frackowiak E., Enoki T., Chen Y., Chen Y., Bianco A. Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives // Carbon. 2016. V. 98. P. 708-732.
11. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀ // Nature. 1991. V. 350. P. 600-601.

12. Rosseinsky M.J., Ramirez A.P., Glarum S.H., Murphy D.W., Haddon R.C., Hebard A.F., Palstra T.T.M., Kortan A.R., Zahurak S.M., Makhija A.V. Superconductivity at 28 K in Rb_xC_{60} // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2830-2832.
13. Tanigaki K., Ebbesen T.W., Saito S., Mizuki J., Tsai J.S., Kubo Y., Kuroshima S. Superconductivity at 33 K in $\text{Cs}_x\text{Rb}_y\text{C}_{60}$ // *Nature*. 1991. V. 352. P. 222-223.
14. Сорокин П.Б., Чернозатонский Л.А. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена // *УФН*. 2013. Т. 183. № 2. С. 113-132.
15. Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 8. С. 784-804.
16. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite // *Adv. in Phys.* 2002. V. 51. N. 1. P. 1-186.
17. Enoki T., Suzuki M., Endo M. Graphite intercalation compounds and applications. – New York: Oxford University Press, 2003. – 440 p.
18. Гинзбург В.Л. К вопросу о поверхностной сверхпроводимости // *ЖЭТФ*. 1964. Т. 47. С. 2318-2320.
19. Ginzburg V.L. On surface superconductivity // *Phys. Lett.* 1964. V. 13. № 2. P. 101-102.
20. Parvez K., Yang Sh., Feng X., Müllen K. Exfoliation of graphene via wet chemical routes // *Synth. Metals*. 2015. V. 210. P. 123-132.
21. Inagaki M. New carbons: control of structure and functions. – Oxford: Elsevier Science Ltd, 2000. – 229 p.
22. Yasuda E., Inagaki M., Kaneko K., Endo M., Oya A., Tanabe Y. Carbon alloys: novel concepts to develop carbon science and technology. – Oxford: Elsevier Science Ltd, 2003. – 569 p.
23. Аксенов В.В., Власов В.М., Шнитко Г.М. Слоистые соединения щелочных металлов в графите в тонком органическом синтезе // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. С. 1267-1287.
24. Gaier J.R., Hardebeck W.C., Bunch J.R.T., Davidson M.L., Beery D.W. Effect

of intercalation in graphite epoxy composites on the shielding of high energy radiation // *Journal of materials research*. 1998. V. 13. № 8. P. 2297-2301.

25. Chung D.D.L. Intercalated graphite as a smart material for high-stress, high-strain, low-electric-field electromechanical switching // *Smart Mater. Struct.* 1992. V. 1. P. 233-236.

26. Besenhard J.O., Theodoridou E. Electrochemical applications of graphite intercalation compounds // *Synth. Metals*. 1982. V. 4. P. 211-223.

27. Pfluger P., Kunzi H.U., Guntherodt H.-J. Discovery of a new reversible electrochromic effect // *Appl. Phys. Lett.* 1979. V. 35. N. 10. P. 771-772.

28. Setton R. The graphite intercalation compounds: their uses in industry and chemistry // *Synth. Metals*. 1988. V. 23. P. 467-473.

29. Patent UK 1522808. Graphite intercalation compounds / Vogel F.L. – 1975.

30. Inagaki M. Applications of graphite intercalation compounds // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. N. 6. P. 1560-1568.

31. Зиатдинов А.М. Нанографиты, их соединения и пленочные структуры // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2015. № 1. С. 1-14.

32. Chung D.D.L. A review of exfoliated graphite // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 554-568.

33. Gantayat S., Prusty G., Rout D.R., Swain S. Expanded graphite as a filler for epoxy matrix composites to improve their thermal, mechanical and electrical properties // *New Carbon Materials*. 2015. V. 30. № 5. P. 432-437.

34. Epelbaum B.M., Gurzhiyants P.A., Belenko S.V. Thermally exfoliated graphite – an effective carbon precursor for liquid-phase reaction processing of SiC-based ceramics // *Mater. Lett.* 1998. V. 34. P. 423-429.

35. Li L., Xiang C., Qian H., Hao B., Chen K., Qiao R. Expanded graphite/cobalt ferrite/polyaniline ternary composites: fabrication, properties, and potential applications // *J. Mater. Res.* 2011. V. 26. № 21. P. 2683-2690.

36. Mates J.E., Bayer I.S., Salerno M, Carroll P.J., Jiang Z., Liu L., Megaridis C.M. Durable and flexible graphene composites based on artists' paint for con-

ductive paper applications // *Carbon*. 2015. V. 87. P. 163-174.

37. Mhike W., Focke W.W., Mofokeng J.P., Luyt A.S. Thermally conductive phase-change materials for energy storage based on low-density polyethylene, soft Fischer–Tropsch wax and graphite // *Thermochimica Acta*. 2012. V. 527. P. 75-82.

38. Dhakate S.R., Sharma S., Borah M., Mathur R.B., Dhami T.L. Development and characterization of expanded graphite-based nanocomposite as bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) // *Energy & Fuels*. 2008. V. 22. P. 3329-3334.

39. Dhakate S.R., Mathur R.B., Sharma S., Borah M., Dhami T.L. Influence of expanded graphite particle size on the properties of composite bipolar plates for fuel cell application // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. P. 934-941.

40. Антонов В.И., Кудрин А.А., Костылева Н.В., Анисимов В.А. Применение терморасширяющегося графита для защиты плавильного пространства печи // *Металлург*. 2008. № 6. С. 38-40.

41. Wen Y., He K., Zhu Y., Han F., Xu Y., Matsuda I., Ishii Y., Cumings J., Wang C. Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries // *Nature communications*. 2014. V. 5. P. 1-10.

42. Toyoda M., Iwashita N., Inagaki M. Sorption of heavy oils into carbon materials // *Chem. and Phys. of Carbon*. 2008. V. 30. P. 177-237.

43. Yoshimoto S., Amano J., Miura K. Synthesis of a fullerene/expanded graphite composite and its lubricating properties // *J. Mater. Sci*. 2010. V. 45. P. 1955-1962.

44. Компан М.Е., Компан Ф.М., Гладких Е.И., Теруков Е.И., Рупышев В.Г., Четаев Ю.В. Теплопроводность композитной среды с дисперсным графеновым наполнителем // *ЖТФ*. 2011. Т. 81. № 8. С. 15-19.

45. Rodriguez N.M., Baker R.T.K. Fundamental studies of the influence of boron on the graphite-oxygen reaction using in situ electron microscopy techniques // *J. Mater. Res*. 1993. V. 8. N. 8. P. 1886-1894.

46. Chung D.D.L. Review. Exfoliation of graphite // *J. Mater. Sci*. 1987. V. 22. P. 4190-4198.

-
47. Xiang J., Drzal L.T. Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) in improving thermal conductivity of paraffin wax-based phase change material // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2011. V. 95. P. 1811-1818.
48. Matsumoto R., Okabe Y. Electrical conductivity and air stability of FeCl₃, CuCl₂, MoCl₅, and SbCl₅ graphite intercalation compounds prepared from flexible graphite sheets // *Synth. Metals*. 2016. V. 212. P. 62-68.
49. Inagaki M. Applications of graphite intercalation compounds // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. N. 6. P. 1560-1568.
50. Chung D.D.L. Flexible graphite for gasketing, adsorption, electromagnetic interference shielding, vibration damping, electrochemical applications, and stress sensing // *Jmepeg*. 2000. V. 10. P. 161-163.
51. Бурлешин М. Графит приходит на смену асбеста // *Вестник Мосэнерго*. 2001. № 9. С. 3-4.
52. Luo X., Chung D.D.L. Vibration damping using flexible graphite // *Carbon*. 2000. V. 38. N. 10. P. 1510-1512.
53. Yazici M.S., Krassowski D., Prakash J. Flexible graphite as battery anode and current collector // *J. of Power Sources*. 2005. V. 141. P. 171-176.
54. Morishita M., Takagi T. Evolution of competition of multiple-spin-exchange intercalations and structure in submonolayer solid ³He film adsorbed on Grafoil // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. N. 18. P. 185301.
55. Avdeev V.V., Nalimova V.A., Semenenko K.N. The alkali metals in graphite matrixes – new aspects of metallic state chemistry // *High Press. Res.* 1990. V. 6. P. 11-25.
56. Belash I.T., Bronnikov A.D., Zharikov O.V., Pal'nichenko A.V. Effect of the metal concentration on the superconducting properties of lithium-, sodium- and potassium-containing graphite intercalation compounds // *Synth. Metals*. 1990. V. 36. P. 283-302.

-
57. Weller T.E., Ellerby M., Saxena S.S., Smith R.P., Skipper N.T. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca // *Nature Physics*. 2005. V. 1. P. 39-41.
58. Emery N., Herold C., Mareche J.-F., Bellouard C., Loupiau G., Lagrange P. Superconductivity in $Li_3Ca_2C_6$ intercalated graphite // *J. of Sol. St. Chem*. 2006. V. 179. N. 4. P. 1289-1292.
59. Boehm H.P., Setton R., Stumpp E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds // *Carbon*. 1986. V. 24. N. 2. P. 241-245.
60. Boehm H.P., Setton R., Stumpp E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds // *Pure & Appl. Chem*. 1994. V. 66. N. 9. P. 1893-1901.
61. Schafhaeuti C. Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden // *Journ. f. prakt. Chemie*. 1840. V. 21. № 3. P. 129-157.
62. Boehm H.P., Stumpp E. Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 1381-1383.
63. German Patent № 66804. Verfahren zur Aufbereitung von Graphit / Luzi W. – 1891.
64. Patent US 1137373, C 04 B 35/536. Expanded graphite and composition thereof / Aylsworth J.W. – № 770680; publ. 27.04.1915.
65. Patent US 1191383, C 04 B 35/536. Expanded graphite / Aylsworth J.W. – № 770689; publ. 18.07.1916.
66. Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park Ch.R., Tascon J.M.D., Zhang J. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // *Carbon*. 2013. V. 65. P. 1-6.
67. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. / Под ред. Соседова В.П. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.
68. Шумилова Т.Г. Минералогия самородного углерода. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 315 с. ISBN 5-7691-1347-2.

-
69. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – М.: Мир, 1965. – 256 с.
70. Углерод: минералогия, геохимия и космохимия: Материалы Международной конференции. – Сыктывкар: Геопринт, 2003. – 302 с.
71. Bukalov S.S., Aysin R.R., Leites L.A., Eremyashev V.E. Discovery of cubic diamond and sp^2 carbon micro-particles in “Chelyabinsk” meteorite by Raman micro-mapping // Carbon. 2013. V. 64. P. 548-550.
72. Hall A.W. A new method of X-ray crystal analysis // Phys. Rev. 1917. V. 10. N. 6. P. 661-697.
73. Bernal J.D. The structure of graphite // Proc. Roy. Soc. London A. 1924. V. 106. N. 740. P. 749-773.
74. Baskin Y., Meyer J. Lattice constants of graphite at low temperatures // Phys. Rev. 1955. V. 100. N. 2. P. 544.
75. Bacon G.E. The interlayer spacing of graphite // Acta Cryst. 1951. V. 4. N. 6. P. 558-561.
76. Franklin R.E. The structure of graphitic carbons // Acta Cryst. 1951. V. 4. P. 253-256.
77. Ruland W. X-Ray study of graphitic carbons // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 992-996.
78. Lipson H., Stokes A.R. The structure of graphite // Proc. Roy. Soc. London A. 1942. V. 181. P. 101-105.
79. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. – Челябинск: Metallurgia, 1990. – 336 с.
80. Сеницына О.В., Яминский И.В. Зондовая микроскопия поверхности графита с атомным разрешением // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. С. 27-35.
81. Paredes J.I., Martınez-Alonso A., Tascon J.M.D. Triangular versus honeycomb structure in atomic-resolution STM images of graphite // Carbon. 2001. V. 39. P. 476-479.
82. Bayot V., Piraux L., Michenaud J.-P., Issi J.-P., Lelaurain M., Moor A. Two-

-
- dimensional weak localization in partially graphitic carbon // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. N. 17. P. 11770-11779.
83. Simonis P., Goffaux C., Thiry P.A., Biro L.P., Lambin Ph., Meunier V. STM study of a grain boundary in graphite // *Surface Science*. 2002. V. 511. P. 319-322.
84. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 128. N. 5,6. P. 501-503.
85. Amelinckx S., Delavignette P. Dislocation loops due to quenched-in point defects in graphite // *Phys. Rev. Lett.* 1960. V. 5. N. 2. P. 50-51.
86. Hennig G.R. Screw dislocations in graphite // *Science*. 1965. V. 147. P. 733-734.
87. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. – М.: Мир, 1968. – 440 с.
88. Мешков Г., Сеницына О., Яминский И. Дислокационные сверхрешетки на поверхности графита // *Наноиндустрия*. 2009. № 6. С. 12-13.
89. Атлас поверхности графита. <http://www.nanoscopy.ru/uploads/files/Atlas.pdf>
90. Patel A.R., Bahl O.P. Evidence of screw dislocations in graphite // *Brit. J. Appl. Phys.* 1965. V. 16. P. 169-171.
91. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp² углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // *Российский Химический Журнал*. 2006. Т. 50. № 1. С. 83-91.
92. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях // *УФН*. 2002. Т. 172. № 8. С. 931-944.
93. Савватимский А.И. Плавление графита и жидкий углерод // *УФН*. 2003. Т. 173. № 12. С. 1371-1379.
94. Spain I.L. The electronic properties of graphite // *In Chem. and Phys. of Carbon*. 1973. V. 10. P. 119-304.
95. Spain I.L. Electronic transport properties of graphite, carbons, and related ma-

-
- terials // In Chem. and Phys. of Carbon. 1981. V. 16. P. 1-186.
96. Kawamura K., Ouchi Y., Oshima H. Electrical conduction in c-direction of highly crystalline graphites in relation to structural perfection // J. of the Phys. Soc. of Japan. 1979. V. 46. N. 2.
97. McRae E.J. Contribution à l'étude de la resistivité électrique des composés lamellaires du graphite / Thèse. – Université de Nancy, Nancy, France, 1988. – 223 p.
98. Котосонов А.С. Электропроводность углеродных материалов со структурой квазидвумерного графита // ФТТ. 1989. Т. 31. С. 146-152.
99. Wallace P.R. The band theory of graphite // Phys. Rev. 1947. V. 71. N. 9. P. 622-634.
100. Сид Дж. В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия (Пер. с англ.). – М.: ИЦК Академкнига, 2007. – 480 с.
101. Fischer J.E. Graphite intercalation compounds: Electronic properties and their correlation with chemistry // Physica B+C. 1980. V. 99. N. 1-4. P. 383-394.
102. Hooley J.G., Garby W. P., Valentin J. The effect of sample shape on the bromination of graphite // Carbon. 1965. V. 3. P. 7-16.
103. Hooley J.G. The intercalation of layered structures // Carbon. 1980. V. 18. P. 82-92.
104. Rudorff W., Hoffman U. Uber graphitesaltes. // Z. Anorg. Allg. Chemie. 1938. V. 238. № 1. P. 1-50.
105. Pietronero L., Strassler B. Bond-Length Change as a tool to determine charge transfer and electron-phonon coupling in graphite intercalation compounds // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. N. 8. P. 593-596.
106. Flandrois S., Hauw C., Mathur R.B. Charge transfer in acceptor graphite intercalation compounds // Synth. Metals. 1989. V. 34. P. 399-404.
107. Daumas N., Herold A. Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d'insertion du graphite // C.R. Acad. Sci. 1969. V. 268. P. 373-375.

-
108. Rudorff W., Zeller R. Über die aluminium chlorideinlagerung verbindungen // Z. Anorg. Allg. Chim. 1955. V. 279. N. 3-4. P. 181-193.
109. Lagrange P., Guerard D., Herold A. Sur la structure du compose KC_8 // Ann. Chim. 1978. V. 3. N. 2. P. 143-159.
110. Rudorff W., Schulge E. Über alkaligraphit verbindungen // Z. Anorg. Allg. Chem. 1954. V. 277. N. 3-4. P. 156-171.
111. Rudorff W., Stumpp E., Spiessler W., Siecker F.W. Reaktion des graphites mit metallchloriden // Angew. Chem. 1963. V. 75. N. 2. P. 130-136.
112. Vangelisti R., Herold A. Etude des composés graphite-trichlorure d'or // C.R. Acad. Sci. Ser. C. 1973. V. 276. N. 13. P. 1109-1110.
113. Stumpp E., Werner F. Graphite intercalation compounds with chlorides of manganese, nickel and zinc // Carbon. 1966. V. 4. N. 4. P. 538.
114. Melin J., Herold A. Thermal stability and structure of graphite antimony pentachlorure compounds // Carbon. 1975. V. 13. N. 5. P. 357-362.
115. Leung S.Y., Underhill C., Dresselhaus G., Krapchev T., Ogilvie R., Dresselhaus M.S. X-ray characterization of graphite intercalation compounds // Solid State Commun. 1979. V. 32. N. 8. P. 635-638.
116. Sasa T., Takahashi Y., Mikaido T. Ternary lamellar compounds of graphite with aluminium bromide and bromine // Bull. Chem. Soc. Jup. 1972. V. 45. N. 8. P. 2250-2254.
117. Guerard D., Herold A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons // Carbon. 1975. V. 13. N. 4. P. 337-345.
118. Falardeau E.R., Hahlon L.R., Thompson T.E. Direct synthesis of arsenic pentafluoride in graphite // Inorg. Chem. 1978. V. 17. N. 2. P. 301-303.
119. Melin J., Herold A. Insertion des pentafluorures d'antimoine, de niobium et de tantale dans le graphite // C.R. Acad. Sci. Ser. C. 1975. V.280. N.10. P.641-643.
120. Interrante L.V., Marciewicz R.S., McKee D.W. Synthesis and property studies of graphite- MF_5 ($M = As, Sb$) intercalation compounds // Synth. Metals. 1980. V. 1. N. 3. P. 287-300.

-
121. El Makrini M., Guerard D., Lagrange P., Herold A. Insertion de lanthanoides dans le graphite // *Carbon*. 1980. V. 18. N. 3. P. 203-209.
122. Rudorff W., Landel A. Uber die einlagerung von gallium chlorid und indium chlorid in graphite // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1958. V. 293. N. 5-6. P. 327-342.
123. Hamwim A. Fluorine reactivity with graphite and fullerenes. Fluoride donatives and some practical electrochemical applications // *J. of Phys. and Chem. of Solids*. 1996. V. 57. N. 6-8. P. 677-688.
124. McRae E., Anderson O.E., Lelaurain M., Polo V., Sundquist B., Vangelisti R. Transport study of (T, p) phase diagram in PdAl₂Cl₈ Intercalated Graphite // *J. of Phys. and Chem. of Solids*. 1996. V. 57. N. 6-8. P. 827-831.
125. Stumpp E., Ehrhardt C. Study of the Co-intercalation of lanthanide chlorides and yttrium chloride into graphite // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst. (9th ISIC)*. Arca-chon, France, 1998. P. 75-80.
126. Emery N., Herold C., Mareche J.-F., Bellouard C., Loupiaz G., Lagrange P. Superconductivity in Li₃Ca₂C₆ intercalated graphite // *J. of Solid State Chem.* 2006. V. 179. N. 4. P. 1289-1292.
127. Tressaud A. Aspects of intercalation of fluorine and metal fluorides into graphite // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst. (7th ISIC)*. Louvain-la-Neuve, Belgium, 1993. P. 11-28.
128. Polo V., Lelaurain M., Vangelisti R., McRae E. Electrical transport in metal (M = Cu, Cd, Pd) chloro-aluminate intercalated graphite // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1994. V. 245. P. 75-80.
129. Negishi H., Negishi S., Shimada K., Narimura T., Higashiguchi M., Namatame H., Taniguchi M., Kobayashi K., Sugihara K., Oshima H. Electronic structures of HOPG and stage-2 IBr-GIC studied by angle resolved photoemission // *J. of Phys. and Chem. of Solids*. 2006. V. 67. N. 5-6. P. 1145-1148.
130. Cahen S., Vangelisti R., Bellouard C. Structural and magnetic properties of a stage-2 HoCl₃-graphite intercalation compound // *Carbon*. 2006. V. 44. N. 2. P. 259-266.

-
131. Fauchard M., Cahen S., Lagrange P., Mareche J.-F., Herold C. Gold nano-sheets intercalated between graphene planes // *Carbon*. 2013. V. 65. P. 236-242.
132. Nixon D.E., Parry G.S. The expansion of the carbon-carbon bond length in potassium graphites // *J. Phys. C: Solid State Physics*. 1969. V. 2. P. 1732-1741.
133. Krapchev T., Ogilvie R., Dresselhaus M.S. The effect of intercalation on the lattice constants of graphite // *Carbon*. 1982. V. 20. N. 4. P. 331-337.
134. Safran S.A., Sahni P.S., Grest G.S. Kinetics of ordering in 2 dimensions. I. Model systems // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 28. № 5. P. 2693-2704.
135. Safran S.A., Hamann D.R. Coherency strains and staging in graphite intercalation compounds // *Physica B+C*. 1980. V. 99. № 1-4. P. 494-499.
136. Kirczenow G. Stage order and the dynamics of intercalate islands // *Synth. Metals*. 1985. V. 12. № 1/2. P. 143-148.
137. Thomas J.M., Millward G.R., Schlogl R.F., Boehm H.R. Direct imaging of a graphite intercalate: evidence of interpenetration of stages in graphite: ferric chloride // *Mat. Res. Bull.* 1980. V. 15. N. 5. P. 671-676.
138. Levi-Setti R., Crow G., Wang Y.L., Parker N.W., Mittleman R., Hwang D.M. High-resolution scanning-ion-microprobe study of graphite and its intercalation compounds // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54. N. 24. P. 2615-2618.
139. Nishitani R., Uno Y., Suematsu H. *In situ* observation of staging in potassium-graphite intercalation compounds // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 27. N. 10. P. 6572-6575.
140. Clarke R., Wada N., Solin S.A. Pressure-induced staging transition in KC_{24} // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 44. N. 24. P. 1616-1619.
141. Wada N. High-pressure x-ray and Raman studies of rubidium and cesium graphite intercalation compounds // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 24. N. 2. P. 1065-1080.
142. Fuerst C.D., Moses D., Fischer J.E. Pressure-induced anomalies in the c-axis resistivity of potassium-intercalated graphite // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 24. N. 12. P. 7471-7473.
143. Clarke R., Uher C. High pressure properties of graphite and its intercalation

-
- compounds // *Adv. in Phys.* 1984. V. 33. N. 5. P. 469-566.
144. Fuerst C.D., Moses D., Fischer J.E. Pressure-induced anomalies in the c-axis resistivity of potassium-intercalated graphite // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 24. N. 12. P. 7471-7473.
145. Новиков Ю.Н., Лапкина Н.Д., Стручков Ю.Т., Вольпин М.Е. Новый метод синтеза слоистых соединений графита с хлоридами кобальта, никеля, марганца и меди // *ЖСХ.* 1976. Т. 17. С. 756-758.
146. Avdeev V.V., Monyakina L.A., Nikol'skaya I.V. The potentiometric investigations of graphite hydrogensulfate chemical synthesis (oxidizer- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) // *Carbon.* 1994. V. 32. N. 3. P. 541-542.
147. Avdeev V.V., Monyakina L.A., Nikol'skaya I.V., Sorokina N.E., Semenenko K.N. The choice of oxidizers for graphite hydrogensulfate chemical synthesis // *Carbon.* 1992. V. 30. N. 6. P. 819-823.
148. Авдеев В.В., Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Монякина Л.А., Воронкина А.В. Синтез соединений внедрения в системе графит- HNO_3 - H_2SO_4 // *Неорг. Мат.* 1997. Т. 33. № 6. С. 699-702.
149. Avdeev V.V., Martynov I.U., Nikol'skaya I.V., Monyakina L.A., Sorokina N.E. Investigation of the Graphite- H_2SO_4 -gaseous oxidizer (Cl_2 , O_3 , SO_3) system // *J. Phys. Chem. Solids.* 1996. V. 57. N. 6-8. P. 837-840.
150. Coulson C.A. Energy band in graphite // *Nature.* 1947. V. 159. P. 265-266.
151. Wallace P.R. The band theory of graphite // *Phys. Rev.* 1947. V. 71. N. 9. P. 622-634.
152. Coulson C.A., Taylor R. Electronic band theory of graphite // *Proc. Roy. Soc. (London).* 1952. V. 65. P. 815-825.
153. Johnston D.F. The structure of the π -band of graphite // *Proc. Roy. Soc. (London).* 1955. V. 227. N. 1170. P. 349-358.
154. Johnston D.F. The effect of the mixing of π and σ orbitals on the Fermi surface in L.C.A.O. model for graphite // *Proc. Roy. Soc. (London).* 1956. V. 237. N. 1208. P. 48-54.

-
155. Slonczewski J.C., Weiss P.R. Band structure of graphite // *Phys. Rev.* 1958. V. 109. P. 272-279.
156. McClure J.W. Band structure of graphite and de Haas-van-Alphen effect // *Phys. Rev.* 1960. V. 109. P. 272-279.
157. Moore A.W. Highly oriented pyrolytic graphite // *In Chem. and Phys. of Carbon.* 1973. V. 11. P. 69-187.
158. Soule D.E. Magnetic field dependence of the Hall Effect and magnetoresistance in graphite single crystal // *Phys. Rev.* 1958. V. 112. N. 3. P. 698-707.
159. Soule D.E., McClure J.W., Smith L.B. Study of the Shubnikov-de Haas effect. Determination of the Fermi surfaces in graphite // *Phys. Rev.* 1964. V. 134. N. 2. P. 453-470.
160. Williamson S.J., Foner S., Dresselhaus M.S. De Haas – van Alphen Effect in pyrolytic and single-crystal graphite // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. N. 4. P. 1429-1447.
161. Woollam J.A. Minority carriers in graphite // *Phys. Rev. B.* 1971. V. 4. N. 10. P. 3393-3398.
162. McClure J.W. Band structure of graphite and de Haas-van Alphen effect // *Phys. Rev.* 1957. V. 108. N. 3. P. 612-618.
163. Williamson S.J., Foner S., Dresselhaus M.S. De Haas-van Alphen Effect in Pyrolytic and Single-Crystal Graphite // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 140. N. 4. P. 1429-1447.
164. Schroeder P.R., Dresselhaus M.S., Javan A. Location of electron and hole carriers in graphite from laser magnetoreflexion data // *Phys. Rev. Lett.* 1968. V. 20. N. 23. P. 1292-1295.
165. Woollam J.A. Graphite carrier locations and quantum transport to 10 T (100 kG) // *Phys. Rev. B.* 1971. V. 3. N. 4. P. 1148-1159.
166. Luk'yanchuk I.A., Kopelevich Y. Phase analysis of quantum oscillations in graphite // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. N. 16. P. 166402.
167. Luk'yanchuk I. A., Kopelevich Y. Dirac and normal fermions in graphite and

graphene: Implications of the quantum Hall Effect // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. N. 25. P. 256801.

168. Mikitik G. P., Sharlai Y. V. Band-contact lines in the electron energy spectrum of graphite // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. N. 23. P. 235112.

169. Schneider J. M., Orlita M., Potemski M., Maude D. K. Consistent Interpretation of the Low-Temperature Magnetotransport in Graphite Using the Slonczewski-Weiss-McClure 3D Band-Structure Calculations // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. N. 16. P. 166403.

170. Hubbard S. B., Kershaw T. J., Usher A., Savchenko A. K., Shytov A. Millikelvin de Haas–van Alphen and magnetotransport studies of graphite // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. N. 3. P. 035122.

171. Blinowski J., Nguyen Hy Hay, Rigaux C., Vieren J.P. Band structure model and dynamic dielectric function in lowest stages of graphite acceptor compounds // *J. Physique.* 1980. V. 4. N. 1. P. 47-58.

172. Blinowski J., Rigaux C. Band structure model and electrostatic effects in third and fourth stages of graphite acceptor compounds // *J. Physique.* 1980. V. 41. N. 7. P. 667-676.

173. Nguyen Hy Hay, Blinowski J., Rigaux C., Letoullec R. Intervalence transitions in graphite acceptor compounds // *Synth. Metals.* 1981. V. 3. P. 99-109.

174. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Fisher G.E. Graphite intercalation compounds: Electronic properties in the dilute limit // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 15. N. 6. P. 3180-3192.

175. Fiang J., Beck F. Thermodynamic data for anodic solid state graphite oxidation products in 96% sulphuric acid // *Carbon.* 1992. V. 30. № 2. P. 223-228.

176. Jnioui A., Metrot A., Storck A. Electrochemical production of graphite salts using a three-dimensional electrode of graphite particles // *Electrochim. Acta.* 1982. V. 27. N. 9. P. 1247-1252.

177. Metrot A., Fischer J.E. Charge transfer reactions during anodic oxidation of graphite in H₂SO₄ // *Synt. Metals.* 1981. V. 3. N. 3. P. 201-207.

-
178. Fischer J.E., Metrot A., Flanders P.J., Salaneck W.R., Brucker C.F. Lattice stability and limits to charge transfer in intercalated graphite // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 23. № 10. P. 5576-5580.
179. Русьянов В.Г., Денисов В.П., Драгунов Ю.Г., Селезнев А.В., Рыжев С.Б., Геронтьев А.Е., Конюшков А.Г. Уплотнительные устройства разъемных соединений оборудования реакторных установок ВВЭР. – М.: ИКЦ «Академ-книга», 2004. – 134 с.
180. Dollimore D., Heal G.R. The analysis of gas adsorption data to determine pore structure // *Surface Technology*. 1978. V. 6. N. 4. P. 231-258.
181. Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Брауэра Г. – М.: Иностр. лит., 1956. – 896 с.
182. Dziemianowicz T., Forsman W., Vangelisti R., Herold A. The system graphite–MnCl₂–AlCl₃: kinetics, structure and mechanism of formation // *Carbon*. 1984. V. 22. N. 1. P. 53-61.
183. Налимова В.А. Сильносжатые щелочные металлы в углеродных матрицах: дис. на соискание ученой степени доктора хим. наук: 02.00.01 / Налимова Вера Анатольевна. – М., 1997. – 358 с.
184. Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. Surface area of compressed expanded graphite // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 2713-2718.
185. Bianconi P.A., Joray S.J., Aldrich B.L., Sumranjit J., Duffy D.J., Long D.P., Lazorcik J.L., Raboin L., Keams J.K., Smulligan S.L., Babyak J.M. Diamond and diamond-like carbon from a preceramic polymer // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 3191-3202.
186. Sun Z., Shi X., Tay B.K., Flynn D., Wang X., Zheng Z., Sun Y. Low pressure polymer precursor process for synthesis of hard glassy carbon and diamond films // *Diamond Relat. Mater.* 1997. V. 6. P. 230-234.
187. Ohaberski A. Z. Contactless induction method for electric resistivity measurement // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 12. N. 3. P. 940-947.
188. Crowley J.D., Rabson T.A. Contactless method of measuring resistivity //

Rev. Sci. Instrum. 1976. V. 47. N. 6. P. 712-715.

189. Zeller C., Denenstein A., Foley G.M.T. Contactless technique for the measurement of electrical resistivity in anisotropic materials // Rev. Sci. Instrum. 1979. V. 50. N. 5. P. 602-607.

190. Herold A. Basal plane resistivity of alkali metal-graphite compounds // Physica B. 1980. V. 99. N. 1-4. P. 489-493.

191. McRae E.J., Mareche J.E., Herold A. Contactless resistivity measurements a technique adapted to graphite intercalation compounds // J. of Phys. E: Sci. Instrum. 1980. V. 13. P. 241-245.

192. Flanders P. J., Shtrikman S. Contactless conductivity measurements with a rotating sample magnetometer // Rev. Sci. Instrum. 1980. V. 51. N. 5. P. 617-620.

193. Pendry L.A., Zeller C., Vogel F.L. Electrical transport properties of natural and synthetic graphite // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. N. 8. P. 2103-2112.

194. Ицкевич Е.С. Бомба высокого давления для работы при низких температурах // ПТЭ. 1963. № 4. С. 148-151.

195. Ицкевич Е.С., Вороновский А.Н., Гаврилов А.Ф., Сухопаров В.А. Камера высокого давления до 18 кбар для работы при гелиевых температурах // ПТЭ. 1966. № 6. С. 161-164.

196. Бранд Н.Б., Кувшинников С.В., Пономарев Я.Г. Исследование влияния давления до 10 кбар на поверхность Ферми олова // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19. С. 201-204.

197. Бранд Н.Б., Кувшинников С.В., Минина Н.Я., Скипетров Е.П. Способ повышения гидростатического давления при низких температурах в бомбах фиксированного давления // ПТЭ. 1974. № 6. С. 160-164.

198. Brand N.B., Kuvshinnikov S.V., Minina N.Ya., Skipetrov E.P. A method of increasing hydrostatic pressure nature at low temperatures in fixed pressure bombs // Cryogenics. 1974. V. 8. P. 464-466.

199. Jennigs L.D., Swenson C.A. Effect of pressure on the superconducting transition temperatures of Sn, In, Ta, Tl and Hg // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 1.

P. 31-43.

200. Vaidya S.N., Kennedy G.C. Compressibility of 18 metals to 45 kbar // *J. Phys. Chem. Solids*. 1970. V. 31. P. 2329-2345.

201. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. – М.: Химия, 1976. – 432 с.

202. Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Экспериментальные методы исследования энергетических спектров электронов и фононов в металлах. – М.: Изд. МГУ, 1983. – 408 с.

203. Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Электроны и фононы в металлах: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд. МГУ, 1990. – 335 с.

204. Bender A.S., Young D.A. Shubnikov-de Haas oscillations in graphite-bromine // *Physica status solidi (b)*. 1971. V. 47. N. 2. P. 95-97.

205. Bender A. S., Young D.A. The anisotropy of carrier lifetime in graphite // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1973. V. 6. P. 43-50.

206. Брандт Н.Б., Давыдов В.Н., Кульбачинский В.А., Никитина О.М. Амплитудные особенности эффекта Шубникова-де Гааза у соединений внедрения в графит акцепторного типа // *ФНТ*. 1986. Т. 12. № 12. С. 1281-1284.

207. Твердые тела под высоким давлением. / Под редакцией Пол В., Варшавэра Д. – М.: Мир, 1966. – 524 с.

208. Andersson O.E., Sundqvist B., Polo V., Vangelisti R., Mareche J.F., McRae E. The c-axis resistivity for two HOPG-based, first stage CuAl_2Cl_8 and second stage CuCl_2 -graphite intercalation compounds as a function of both pressure and temperature // *J. of Physics and Chemistry of Solids*. 1996. V. 57. N. 6-8. P. 719-723.

209. Брандт Н.Б., Котосонов А.С., Кувшинников С.В., Семёнов М.В. Влияние давления на параметры энергетического спектра графита // *ЖЭТФ*. 1980. Т. 79. № 9. С. 937-946.

210. Авдеев В.В. Соединения внедрения в графит и новые углеродные материалы на их основе: синтез, физико-химические свойства, применение: руко-

пись дис. на соискание ученой степени доктора хим. наук: 02.00.01 / Авдеев Виктор Васильевич. – М: Химический фак-т МГУ, 1996. – 420 с.

211. Fuerst C.D., Fischer J.E., Ahe J.D., Hastings J.B., Mc Whan D.B. Pressure-induced staging transitions in KC_8 : observation of a fractional stage // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 50. N. 5. P. 357-360.

212. 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.

213. 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. № 12. С. 188-201.

214. McDonnell F.R.M., Pink R.C., Ubbelohde A.R. Some physical properties associated with “aromatic” electrons. Part III. The pseudo-metallic properties of potassium–graphite and graphite–bromine // *J. of the Chem. Society (Resumed).* 1951. V. 1. P. 191-197.

215. Murray J.J., Ubbelohde A.R. Electronic properties of some synthetic metals derived from graphite // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1969. V. 312. P. 371-380.

216. Bach B., Ubbelohde A.R. Chemical and electrical behavior of graphite–metal halide compounds // *J. of the Chem. Society A: Inorganic, Physical, Theoretical.* 1971. P. 3669-3674.

217. Bach B., Ubbelohde A.R. Synthetic metals based on graphite/aluminium halides // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1971. V. 325. P. 437-445.

218. Ubbelohde A.R. Carbons as a route to synthetic metals // *Carbon.* 1976. V. 14. N. 1. P. 1-5.

219. Ubbelohde A.R. Electrical anisotropy of synthetic metals based on graphite // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1972. V. 327. P. 289-303.

220. Nixon D.E., Parry G.S., Ubbelohde A.R. Order-disorder transformations in graphite nitrates // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1966. V. 291. P. 324-339.

-
221. Ubbelohde A.R. Electrical properties and phase transformations of graphite nitrates // Proc. Roy. Soc. London A. 1968. V. 304. P. 25-43.
222. Moore A.W., Ubbelohde A.R., Young D.A. An induction furnace for operations up to 3400°C using well oriented graphite // British J. of Applied Physics. 1962. V. 13. P. 393-398.
223. Dzurus M.L., Hennig G.R. Graphite compounds // J. of the American Chem. Society. 1957. V. 79. N. 5. P. 1051-1054.
224. Hannay N.B., Geballe T.H., Matthias B.T., Andres K., Schmidt P., MacNair D. Superconductivity in graphitic compounds // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. N. 7. P. 225-226.
225. Hennig G., Meyer L. Search for low temperature superconductivity in graphite compounds // Phys. Rev. 1952. V. 87. N. 3. P. 439.
226. Belash I.T., Bronnikov A.D., Zharikov O.V., Pal'nichenko A.V. Effect of the metal concentration on the superconducting properties of lithium-, sodium- and potassium-containing graphite intercalation compounds // Synth. Metals. 1990. V. 36. P. 283-302.
227. Weller T.E., Ellerby M., Saxena S.S., Smith R.P., Skipper N.T. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca // Nature Physics. 2005. V. 1. P. 39-41.
228. Emery N., Herold C., Mareche J.-F., Bellouard C., Loupiau G., Lagrange P. Superconductivity in $Li_3Ca_2C_6$ intercalated graphite // J. of Solid State Chem. 2006. V. 179. N. 4. P. 1289-1292.
229. Vogel F.L., Foley G.M.T., Zeller C., Falardeau E.R., Gan J. High electrical conductivity in graphite intercalated with acid fluorides // Mater. Sci. and Eng. 1977. V. 31. N. 14. P. 261-265.
230. Foley G.M.T., Zeller C., Falardeau E.R., Vogel F.L. Room temperature electrical conductivity of a highly two dimensional synthetic metal: AsF_5 -graphite // Solid State Commun. 1977. V. 24. N. 11. P. 571-575.

-
231. Vogel F.L. Some potential applications for intercalation compounds of graphite with high electrical conductivity // *Synth. Metals*. 1979. V. 1. N. 5. P. 279-286.
232. Fisher J.E. Electronic properties of graphite intercalation compounds // In: *Phys. and Chem. of Mat. with layered structures*. 1979. V. 3. P. 481-532.
233. Wu T.O., Vogel F.L., Pendry L.A., Zeller C. Electrical resistivity of graphite intercalated with SbF_5 // *Mater. Sci. and Eng.* 1981. V. 47. N. 2. P. 161-174.
234. Bach B., Ubbelohde A.R. Chemical and electrical behavior of graphite-metal halide compounds // *J. Chem. Soc. A*. 1971. P. 3669-3674.
235. Vogel F.L. In-plane electrical resistivity of nitric acid intercalated graphite // *Carbon*. 1979. V. 17. P. 255-257.
236. Potter M.E., Johnson W.D., Fisher J.E. Transport properties of alkali metal-graphite intercalation compounds // *Solid State Commun.* 1981. V. 37. N. 5. P. 713-718.
237. Colin G., Durizot E. Intercalation compounds of cadmium chloride in graphite: formation, structural data and electrical resistivity // *J. Mater. Sci.* 1974. V. 9. N. 12. P. 1994-1998.
238. Basu S., Zeller C., Flanders P.J., Fuerst C.D., Jonson W.D., Fisher J.E. Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds // *Mater. Sci. and Eng.* 1979. V. 38. N. 2. P. 275-283.
239. Murray J.J., Ubbelohde A.R. Electronic properties of some synthetic metals derived from graphite // *Proc. Roy. Soc. London A*. V. 312. P. 371-380.
240. Singhal S.C., Kernick A. Measurement of electrical conductivity of graphite intercalation compounds by contactless Wien bridge method // *Synthetic Metals*. 1981. V. 3. N. 3-4. P. 247-254.
241. Vogel F.L. Intercalation compounds of graphite // In: *Molecular metals* (ed. by W.E.Hardfield). 1979. P. 261-279.
242. Perrachon J.B., Zeller C., Vogel F.L. Electrical conductivity of graphite intercalated with ferric chloride // *Carbon*. 1980. V. 18. N. 1. P. 55.

-
243. Bartlett N., McCarron E.M., McQuillan B.W., Thompson T.E. Novel graphite salts and their electrical conductivities // *Synth. Metals*. 1980. V.1. N.3. P.221-232.
244. Fisher J.E. Electronic properties of graphite intercalation compounds // *In Physics and Chemistry of materials with layered structures*. 1979. V. 3. P. 481-532.
245. Spain I.L. Electronic transport properties of graphite, carbons, and related materials // *In Chem. and Phys. of Carbon*. 1981. V. 16. P. 119-304.
246. Кей Дж., Леби Т. Таблицы физических и химических постоянных. – М.: Государственное издательство Физико-математической литературы, 1962. – 246 с.
247. Kukkonen C.A. T^2 electrical resistivity due to electron-phonon scattering on a small cylindrical Fermi surface: application to bismuth // *Phys. Rev. B*. 1978. V. 18. N. 4. P. 1849-1853.
248. Гантмахер, В. Ф., Левинсон И. Б. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. – 350 с.
249. Антипов Е.В., Абакумов А.М. Структурный дизайн сверхпроводников на основе сложных оксидов меди // *УФН*. 2008. Т. 178. № 2. С. 190-202.
250. Pietronero L., Strassler S., Zeller H.R., Rice M.J. Charge distribution in c direction in lamellar graphite acceptor intercalation compounds // *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 41. N. 11. P. 763-767.
251. Di Stasio M., Muller K.A., Pietronero L. Nonhomogeneous charge distribution in layered high- T_c superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. N. 23. P. 2827-2830.
252. Морозов С.В. Новые эффекты в графене с высокой подвижностью носителей // *УФН*. 2012. Т. 182. № 4. С. 437-442.
253. Iye Y., Tanuma S. Superconductivity of graphite intercalation compounds - stage and pressure dependence of anisotropy // *Synth. Metals*. 1983. V. 5. N. 3. P. 257-276.
254. Culik J.S., Chung D.D.L. Calorimetric study of the order-disorder transforma-

tions in graphite-halogens // *Materials science and engineering*. 1979. V. 37. P. 213-221.

255. Каримов Ю.С., Новиков Ю.Н. Фазовые переходы в двумерном ферромагнетике с анизотропией "легкая плоскость" // *Письма в ЖЭТФ*. 1974. Т. 19. № 5. С. 268-271.

256. Харьков Е.И., Колесниченко Л.Л., Мацуй Л.Ю. Электропроводность и гальваномагнитные свойства графита, интеркалированного $SbCl_5$ // *ФТТ*. 1983. Т. 25. № 2. С. 594-596.

257. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. – М.: Мир, 1966. – 478 с.

258. Лепешкин С.В. Первопринципное исследование динамики решетки и плавления легких щелочных металлов при высоких давлениях: рукопись дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук: 01.04.02 / Лепешкин Сергей Владимирович. – М: Физический институт им. П.Н. Лебедева., 2013. – 102 с.

259. Громов Д.Г., Гаврилов С.А. Проявление гетерогенного механизма при плавлении малоразмерных систем // *ФТТ*. 2009. Т. 51. № 10. С. 2012-2021.

260. Abe T., Mizutani Ya., Shinoda N., Asano M., Harada T., Murakami M. Debye-Waller factors of ICl-graphite intercalation compounds prepared from natural graphite flakes and graphitized polyimide films // *J. Phys. Chem. Solids*. 1996. V. 57. N. 6-8. P. 783-786.

261. Кульбачинский В.А. Электронные свойства и сверхпроводимость низкоразмерных углеродных структур // *ФНТ*. 2004. Т. 30. № 11. С. 1105-1114.

262. McRae E., Metrot A., Willmann P., Herold A. Evolution of electrical resistivity for graphite- H_2SO_4 and graphite oleum compounds // *Phisica B*. 1980. V. 99. P. 541-546.

263. Кульбачинский В.А. Энергетический спектр и локализация электронов в системах пониженной размерности: дис. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук: 01.04.07 / Кульбачинский Владимир Анатольевич. – М., 1991. – 338 с.

-
264. Baiker A., Habegger E., Sharma V.K., Richards W. Order-disorder transformations of graphite-aluminium chloride intercalation compounds // *Carbon*. 1981. V. 19. N. 4. P. 327-328.
265. Елесин В.Ф. Явления абсолютной отрицательной проводимости в неравновесных трехмерных полупроводниках // *УФН*. 2012. Т.182. № 4. С. 197-201.
266. Рыжий В.И. Абсолютная отрицательная проводимость, индуцированная микроволновым излучением, и состояния с нулевым сопротивлением в двумерных электронных системах: история и современное состояние // *УФН*. 2012. Т. 182. № 4. С. 205-213.
267. Гантмахер В.Ф., Зверев В.Н. Магнитопримесные резонансы как индикатор инверсной функции распределения фотоэлектронов в полупроводниках // *УФН*. 2005. Т. 175. № 2. С. 201-205.
268. Mayorov A.S., Gorbachev R.V., Morozov S.V., Britnell L., Jalil R., Ponomarenko L.A., Blake P., Novoselov K.S., Watanabe K., Taniguchi T., Geim A.K. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature // *Nano Lett*. 2011. V. 11. P. 2396-2399.
269. Морозов С.В. Новые эффекты в графене с высокой подвижностью носителей // *УФН*. 2012. Т. 182. № 4. С. 437-442.
270. Uher C., Hockey R.L., Ben-Jacob E. Pressure dependence of the c-axis resistivity of graphite // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. N. 9. P. 4483-4488.
271. Беленький Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. Деформационные явления в слоистых кристаллах // *УФН*. 1988. Т. 155. № 1. С. 89-127.
272. Аншукова Н.В., Булычев Б.М., Головашкин А.И., Иванова Л.И., Крынецкий И.Б., Минаков А.А., Русаков А.П. Аномальное поведение тепловых характеристик MgB_2 при низких температурах // *ЖЭТФ*. 2003. Т. 124. № 1(7). С. 80-88.
273. Головашкин А.И., Русаков А.П. Об аномальном тепловом расширении высоко-температурных сверхпроводников при низких температурах // *ФТТ*. 2007. Т. 49. № 8. С. 1363-1368.

-
274. Крынецкий И.Б., Кульбачинский В.А., Шабанова Н.П., Цикунов А.В., Коваленко В.И., Родин В.В., Гаврилкин С.Ю. Аномальное тепловое расширение слоистого полупроводника InSe в области низких температур // ЖЭТФ. 2013. Т. 143. № 5. С. 1005-1008.
275. Nelson J.B., Riley D.P. The thermal expansion of graphite from 15°C to 800°C: part I. Experimental // Proceedings of the Physical Society. 1945. V. 57. N. 6. P. 477-486.
276. Riley D.P. The thermal expansion of graphite: part II. Theoretical // Proceedings of the Physical Society. 1945. V. 57. N. 6. P. 486-495.
277. Брандт Н.Б., Кувшинников С.В., Попов В.П., Хамамда С., Хоткевич В.И. Тепловое расширение соединения внедрения в графит первой ступени в интервале температур 4-300 К // ФНТ. 1984. Т. 9. № 10. С. 1113-1117.
278. Попов В.П., Перваков В.А. Прецизионное изменение малых разностей температурных коэффициентов линейного расширения в интервале 4-80 К // Измерен. техн. 1978. Т. 12. С. 48-49.
279. Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Электроны и фононы в металлах: Учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд. МГУ, 1990. – 335 с.
280. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. № 4. С. 475-483.
281. Suleimanov R.A., Abdullaev N.A. The nature of negative linear expansion of graphite crystals // Carbon. 1993. V. 31. N. 7. P. 1011-1013.
282. Абдуллаев Н.А., Мамедов Т.Г., Сулейманов Р.А. Тепловое расширение слоистых монокристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ // ФНТ. 2001. Т. 27. № 8. С. 915-920.
283. Абдуллаев Н.А. Особенности упругих свойств слоистых кристаллов // ФТТ. 2006. Т. 48. № 4. С. 623-629.
284. Головашкин А.И., Русаков А.П. Об аномальном тепловом расширении высокотемпературных сверхпроводников при низких температурах // ФТТ. 2007. Т. 49. № 8. С. 1363-1368.

-
285. Аншукова Н.В., Булычев Б.М., Головашкин А.И., Иванова Л.И., Крынецкий И.Б., Минаков А.А., Русаков А.П. Аномальное поведение тепловых характеристик MgB_2 при низких температурах // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. № 1(7). С. 80-88.
286. Крынецкий И.Б., Кульбачинский В.А., Шабанова Н.П., Цикунов А.В., Коваленко В.И., Родин В.В., Гаврилкин С.Ю. Аномальное тепловое расширение слоистого полупроводника InSe в области низких температур // ЖЭТФ. 2013. Т. 143. № 5. С. 1005-1008.
287. Tsuji T., Yamanaka K. Observation by atomic force microscopy of reversible displacement of subsurface dislocations in highly oriented pyrolytic graphite // Nanotechnology. 2001. V. 12. P. 301-307.
288. Mooij J.H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys // Phys. Stat. Sol. 1973. V. 17. P. 521-530.
289. Wiesmann H., Gurvitch M., Lutz H., Ghosh A., Schwarz B., Strongin M., Allen P.B., Halley J.W. Simple model for characterizing the electrical resistivity in A-15 superconductors // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. N. 14. P. 782-785.
290. McRae E., Polo V., Vangelisti R., Lelaurain M. Heterocomplex-based graphite lamellar compounds: $C_{22}CuAl_2Cl_{8,5}$ and $C_{10}Cd_{0,2}AlCl_{3,7}$ intercalation pathway, structure and transport // Carbon. 1996. V. 34. N. 4. P. 101-107.
291. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. – М.: Мир, 1968. – 440 с.
292. Галиева Е.Г., Антонова О.В., Панфилов П.Е., Титов А.Н. Особенности дислокационной структуры слоистых дихалькогенидов титана TiX_2 ($X = S, Se, Te$) // ФТТ. 2011. Т. 53. № 5. С. 984-992.
293. Lenser, C., Z. Connel, A. Kovacs, R. Dunin-Borkowski, A. Kohl, R. Waser, and R. Dittmann. Identification of screw dislocations as fast-forming sites in Fe-doped $SrTiO_3$ // Applied Physics Letters. 2013. V. 102. P. 183504.
294. Heyvaert I., Osquiguil E., Van Haesendonck C., Bruynseraede Y. Etching of screw dislocations in $YBa_2Cu_3O_7$ films with a scanning tunneling microscope //

Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. N. 1. P. 111-113.

295. Ran Y., Zhang Y., Vishwanath A. One-dimensional topologically protected modes in topological insulators with lattice dislocations // Nature Physics. 2009. V. 5. P. 298-303.

296. Hennig G.R. Screw dislocations in graphite // Science. 1965. V. 147. N. 2. P. 733-734.

297. Thompson A.H., Gamble F.R., Jr. Koehler R.F. Effects of intercalation on electron transport in tantalum disulfide // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 8. P. 2811-2816.

298. Clarke R., Uher C. High pressure properties of graphite and its intercalation compounds // Adv. in Phys. 1984. V. 33. N. 5. P. 469-566.

299. Hsu J.W.P., Manfra M.J., Molnar R.J., Heying B., Speck J.S. Direct imaging of reverse-bias leakage through pure screw dislocations in GaN films grown by molecular beam epitaxy on GaN templates // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. N. 1. P. 79-81.

300. Hsu J.W.P., Manfra M.J., Chu S.N.G., Chen C.H., Pfeiffer L.N., Molnar R.J. Effect of growth stoichiometry on the electrical activity of screw dislocations in GaN films grown by molecular-beam epitaxy // Applied Phys. Lett. 2001. V. 78. № 25. P. 3980-3982.

301. Song J., Xu F.J., Yan X.D., Lin F., Huang C.C., You L.P., Yu T.J., Wang X.Q., Shen B., Wei K., Liu X.Y. High conductive gate leakage current channels induced by In segregation around screw- and mixed-type threading dislocations in lattice-matched $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructures // Applied Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 232106-232108.

302. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 288 с.

303. Leng Y., Gu J., Cao W., Zhang T.-Y. Influences of density and flake size on the mechanical properties of flexible graphite // Carbon. 1998. V. 36. N. 7-8. P. 875-881.

-
304. Dowell M.B., Howard R.A. Tensile and compressive properties of flexible graphite foils // *Carbon*. 1986. V. 24. N. 3. P. 311-323.
305. Wei X.H., Liu L., Zhang J.X., Shi J.L., Guo G.Q. Mechanical, electrical, thermal performances and structure characteristics of flexible graphite sheets // *J. Matter. Sci.* 2010. V. 45. P. 2449-2455.
306. Reynolds R.A. III, Greinke R.A. Influence of expansion volume of intercalated graphite on tensile properties of flexible graphite // *Carbon*. 2001. V. 39. P. 473-481.
307. Кан Е.И. Силы Ван-дер-Ваальса, Казимира и Лифшица в мягкой материи // *УФН*. 2015. Т. 185. № 9. С. 964-969.
308. Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами // *ЖЭТФ*. 1955. Т. 29. № 1(7). С. 94-110.
309. Гольдштейн Ю.Б. Основы механики твердого деформируемого тела. – П.: Изд-во ПетрГУ, 2005. – 872 с.
310. Sen D., Novoselov K.S., Reis P.M., Buehler M.J. Tearing graphene sheets from adhesive substrates produces tapered nanoribbons // *Small*. 2010. V. 6. N. 10. P. 1108-1116.
311. Geim A.K., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Novoselov K.S., Zhukov A.A., Shapoval S.Y. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair // *Nature materials*. V. 2. N. 6. 2003. P. 461-463.
312. Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H.B., Evmenenko G., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Preparation and characterization of graphene oxide paper // *Nature*. 2007. V. 448. P. 457-460.
313. Chen H., Muller M.B., Gilmore K.J., Wallace G.G., Li D. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 3557-3561.
314. 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.

315. Ballard D.G.H., Rideal G.R. Flexible inorganic films and coatings // *J. Mater. Sci.* 1983. V. 18. P. 545-561.

316. Persson B.N.J., Albohr O., Tartaglino U., Volokitin A.I., Tosatti E. On the nature of surface roughness with application to contact mechanics, sealing, rubber friction and adhesion // *J. of Physics: Condensed Matter*. 2005. V. 17. N. 1. P.1-62.

317. Попов В.Л. Contact mechanics and friction. Physical principles and applications. – Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2010. – 362 p.

318. D'Aloia A.G., Marra F., Tamburrano A., De Bellis G., Sarto M.S. Electromagnetic absorbing properties of graphene-polymer composite shields // *Carbon*. 2014. V. 73. P. 175-184.

319. 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.

320. Balima F., Pischedda V., Le Floch S., Brulet A., Lindner P., Duclaux L. An in situ small angle neutron scattering study of expanded graphite under uniaxial stress // *Carbon*. 2013. V. 57. P. 460-469.

321. Balima F., Pischedda V., Le Floch S., Brulet A., Lindner P., Duclaux L. Shear effects on expanded graphite under uniaxial pressure: An in situ small angle neutron scattering study // *Carbon*. 2014. V. 74. P. 54-62.

322. Кадомцев А.Г. Структурно-детерминированные ансамбли микропор и прочность твердых тел: автореферат дис. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук: 01.04.07 / Кадомцев Андрей Георгиевич. – С.-П., 2009. – 35 с.

323. Staaf E. A review of the properties of expanded graphite and selected forms of PTFE as alternatives to asbestos in sealing role // 8th International Conference on Fluid Sealing. 11-13 September 1978. P. D1 1-20.

324. Продан В.Д., Назаров В.И., Макаренков Д.А.. Уточненная методика определения коэффициентов бокового давления и внешнего трения при прессо-

вании сыпучих материалов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 1999. № 7. С. 13-14.

325. Тимощук А.С. К определению бокового давления мягких сальниковых набивок // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 1969. № 8. С. 8-9.

326. Домашнев А.Д., Хмельникер В.Л. Сальниковые уплотнения арматуры АЭС. – М.: Атомиздат, 1980. – 112 с.

327. Продан В.Д. Герметичность разъемных соединений оборудования, эксплуатируемого под давлением рабочей среды. – Тамбов: ФГБОУ ВПО "ТГТУ", 2012. – 280 с.

328. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.:Высшая школа, 1967. – 600с.

329. Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН. 2011. Т. 181. № 3. С. 233-268.

330. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // УФН. 2009. Т. 179. № 3. С. 225-242.

331. 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.

332. Spain I.L. Galvanomagnetic data and the sign of the carriers located at point K in the Brillouin zone of graphite // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. N. 5. P. 2763-2769.

333. Островский В.С. и др. Искусственный графит. – М.: Металлургия, 1986. – 272 с.

334. Smith R.A. Semiconductors. – Cambridge: Cambridge University Press, 1978. – 540 p.

335. Ткачев Е.Н., Романенко А.И., Аникеева О.Б., Буряков Т.И., Федоров В.Е., Назаров А.С., Макотченко В.Г., Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н. Разделение вкладов эффектов слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия в проводимость углеродных наноструктур // ЖЭТФ. 2007. Т. 132. № 1(7). С. 250-254.

-
336. Попов В.В., Орлова Т.С., Guteirrez-Pardo A., Ramirez-Rico J. Особенности электрических свойств частично графитизированных пористых биоуглеродов дерева бука // ФТТ. 2015. Т. 57. № 9. С. 1703-1708.
337. Piraux L., Bayot V., Gonze X., Michenaud J.-P., Issi J.-P. Effect of a magnetic field on weak localization and Coulomb interactions in acceptor graphite intercalation compounds // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N. 17. P. 9045-9051.
338. Мацуй Л.Ю., Харьков Е.И. Отрицательное магнитосопротивление в графите и его соединениях с малой примесью калия // ФНТ. 1983. Т. 9. № 7. С. 760-763.
339. Bayot V., Piraux L., Michenaud J.-P., Issi J.-P. Weak localization in pregraphitic carbon fibers // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. N. 6. P. 3514-3523.
340. Piraux L., Bayot V., Issi J.P., Dresselhaus M.S., Endo M., Nakajima T. Influence of magnetic fields on the two-dimensional electron transport in weakly disordered fluorine-intercalated graphite fibers // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N. 24. P. 14315-14320.
341. Bayot V., Piraux L., Michenaud J.-P., Issi J.-P., Lelaurain M., Moor A. Two-dimensional weak localization in partially graphitic carbons // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N. 17. P. 11770-11779.
342. Горьков Л.П., Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е. Проводимость частицы в двумерном случайном потенциале // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. № 4. С. 248-252.
343. Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е. Андерсоновская локализация и аномальное магнетосопротивление при низких температурах // УФН. 1982. Т. 136. № 3. С. 536-538.
344. Khmel'nitzkii D.E. Localization and coherent scattering of electrons // Physica B. 1984. V. 126. P. 235-241.
345. Altshuler B.L., Aronov A.G. In Electron-Electron Interactions in Disordered Systems. Ch. 1 // Modern Problems in Condensed Matter Sciences. 1985. V. 10. P. 1-685.

-
346. Полянская Т.А., Шмарцев Ю.В. Квантовые поправки к проводимости в полупроводниках с двумерным и трехмерным электронным газом // Физика и техника полупроводников. 1989. Т. 23. № 1. С. 3-32.
347. Альтшулер Б.Л., Аронов А.Г., Спивак Б.З. Эффект Ааронова-Бома в неупорядоченных полупроводниках // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 2. С. 101-103.
348. Альтшулер Б.Л., Аронов А.Г. Эффект Магнетосопротивление тонких пленок в продольном магнитном поле и проволок // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 10. С. 515-518.
349. Altshuler B.L., Khmel'nitskii D., Larkin A.I., Lee P.A. Magnetoresistance and Hall effect in a disordered two-dimensional electron gas // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N. 11. P. 5142-5153.
350. Hikami S., Larkin A.I., Nagaoka Y., Spin-orbit interaction and magnetoresistance in the two dimensional random system // Progress of Theoretical Physics. 1980. V. 63. P. 707-710.
351. Wittmann H.-P., Schmit A. Anomalous magnetoconductance beyond the diffusion limit // J. of low temperature physics. 1987. V. 69. N. 1/2. P. 131-149.
352. Rainer D., Bergmann G. Multiband effects in weak localization // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N. 6. P. 3522-3529.
353. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 609-620.
354. Бушуев В.М., Удинцев П.Г., Ершова А.Н., Бушуев М.В. Перспективы применения углеродных композиционных материалов в химическом аппаратостроении // Химическая Промышленность. 2003. Т. 80. № 3. С. 38-47.
355. Becker A., Huttinger K. Chemistry and kinetic of chemical vapor deposition of pyrocarbon IV: pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime // Carbon. 1998. V. 36. N. 3. P. 213-224.
356. Генчель В.К., Кучеров А.В., Сизов А.И., Звукова Т.М., Булычев Б.М., Бабаев В.Г., Гусева М.Б. Синтез различных модификаций углерода при тер-

молизе поли(гидрокарбина) // Сверхтвердые материалы. 2007. № 4. С. 30-34.

357. Standard test method for compressibility and recovery of gasket materials. ASTM F36 – 09. 2009. 4p.

358. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. V. 9. P. 1276-1291.

359. Bourrat X., Fillion A., Naslain R., Chollon G., Brendle M. Regenerative laminar pyrocarbon // Carbon. 2002. V. 40. P. 2931-2945.

360. Lopez-Honorato E., Meadows P.J., Xiao P., Marsh G., Abram T.J. Structure and mechanical properties of pyrolytic carbon produced by fluidized bed chemical vapor deposition // Nuclear Engineering and Design. 2008. V. 238. P. 3121-3128.

361. Ahmed S., Back M.H, Roscoe J.M. A kinetic model for the low temperature oxidation of carbon: I // Combustion and Flame. 1987. V. 70. P. 1-16.

362. Dupont-Pavlovsky N., Magne P. Krypton adsorption as a probe for surface characterization of exfoliated graphite progressively oxidized // Carbon. 1986. V. 24. N. 2. P. 203-209.

363. Hahn J.R., Kang H., Lee S.M., Lee Y.H. Mechanistic study of defect-induced oxidation of graphite // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. N. 45. P. 9944-9951.

364. Jiang W., Nadeau G., Zaghbi K., Kinoshita K. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite – effect of particle size // Thermochemica Acta. 2000. V. 351. P. 85-93.

365. Standard test method for arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials. ASTM E698 – 05. 2005. 8p.

366. Ozawa T. New method of analysing thermogravimetric data // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38. P. 1881-1886.

367. Flynn J.H., Wall L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data // J. of Polymer Science Part B: Polymer Letters. 1966. V. 4. N. 5. P. 323-328.

-
368. Benoit P.M.D., Ferrillo R.G., Granzow A.H. Kinetic applications of thermal analysis – a comparison of dynamic and isothermal methods // *J. of Thermal Analysis*. 1985. V. 30. N. 4. P. 869-877.
369. Radovic L.R., Walker P.L., Jr. Jenkins R.G. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars // *Fuel*. 1983. V. 62. N. 7. P. 849-856.
370. Hahn J.R. Kinetic study of graphite oxidation along two lattice directions // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 1506-1511.
371. McKee D.W. Review. Oxidation protection of carbon materials // *Chem. Phys. Carbon*. 1991. V. 23. P. 173-222.
372. Chesneau M., Beguin F., Conard J., Erre R., Thebault J. The antioxidation effect of boron oxide on a pyrocarbon // *Carbon*. 1992. V. 30. N. 4. P. 714-716.
373. Sogabe T., Okada O., Kuroda K., Inagaki M. Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation // *Carbon*. 1997. V. 35. N. 1. P. 67-72.
374. Moon O.M., Kang B.-C., Lee S.-B., Boo J.-H. Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method // *Thin Solid Films*. 2004. V. 464-465. P. 164-169.
375. Cermignani W., Paulson T.E., Onneby C., Pantano C.G. Synthesis and characterization of boron-doped carbons // *Carbon*. 1995. V. 33. N. 4. P. 367-374.
376. Jacques S., Guette A., Bourrat X., Langlais F., Guimon C., Labrugere C. LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials // *Carbon*. 1996. V. 34. N. 9. P. 1135-1140.
377. Jacobsohn L.G., Schulze R.K., Maia da Costa M.E.H., Nastasi M. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of boron carbide films deposited by sputtering // *Surface Science*. 2004. V. 572. P. 418-424.
378. McKee D.W., Spiro C.L., Lamby E.J. The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons // *Carbon*. 1984. V. 22. P. 507-511.
379. McKee D.W., Spiro C.L., Lamby E.J. The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives // *Carbon*. 1984. V. 22. N. 3. P. 285-290.

-
380. Wu X., Radovic L. R. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 141-151.
381. Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Процессы переноса в электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных композитах // *Успехи химии*. 1983. Т. 52. № 8. С. 1336-1349.
382. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенни Х.М. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки // *УФН*. 2015. Т. 185. № 3. С. 225-270.
383. Абызов А.М., Кидалов С.В., Шахов Ф.М. Теплопроводность композита алмаз–парафин // *ФТТ*. 2011. Т. 53. № 1. С. 48-51.
384. Xiang J., Drzal L.T. Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) in improving thermal conductivity of paraffin wax-based phase change material // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2011. V. 95. P. 1811-1818.
385. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Graphene-based composite materials // *Nature*. 2006. V. 442. P. 282-286.
386. Pielichowska K., Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage // *Progress in Materials Science*. 2014. V. 65. P. 67-123.
387. Shi J.-N., Ger M.-D., Liu Y.-M., Fan Y.-C., Wen N.-T., Lin C.-K., Pu N.-W. Improving the thermal conductivity and shape-stabilisation of phase change materials using nanographite additives // *Carbon*. 2013. V. 51. P. 365-372.
388. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
389. Jia-Nan Shi, Ming-Der Ger, Yih-Ming Liu, Yang-Cheng Fan, Niann-Tsyur Wen, Chaur-Kie Lin, Nen-Wen Pu. Improving the thermal conductivity and shape-stabilization of phase change materials using nanographite additives // *Carbon*. 2013. V. 51. P. 365-372.

390. Трухан Э.М. Электрофизические методы исследования. Кондуктометрия неоднородных материалов: Учебно-методическое пособие. – М.: МФТИ, 2007. – 26 с.

391. Ормонт М.А., Звягин И.П. Особенности частотной зависимости проводимости неупорядоченных полупроводников в области смены механизма переноса // ФТП. 2015. Т. 49. № 4. С. 449-452.

392. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М., 1979. – 416 с.

Приложение 1.

Дифрактограммы и штрих диаграммы исследованных образцов интеркалированных соединений графита.

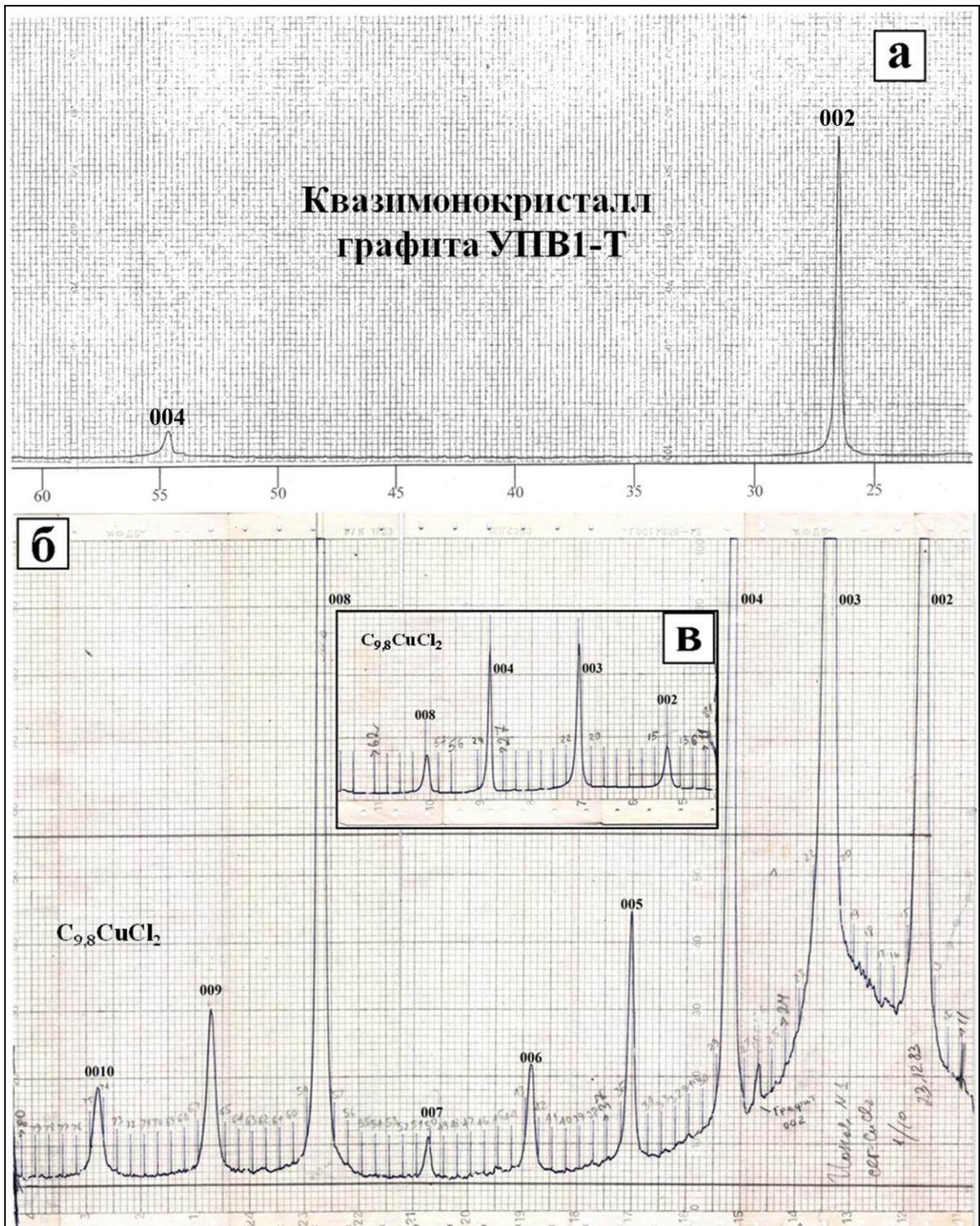


Рисунок 1П1. Дифрактограммы: (а) графит УПВ-1Т; (б) и (в) интеркалированное соединение графита второй ступени с дихлоридом меди (дифрактометр ДРОН-2,0), рисунок (в) съемка при чувствительности в четыре раза меньшей чем на рисунке (б).

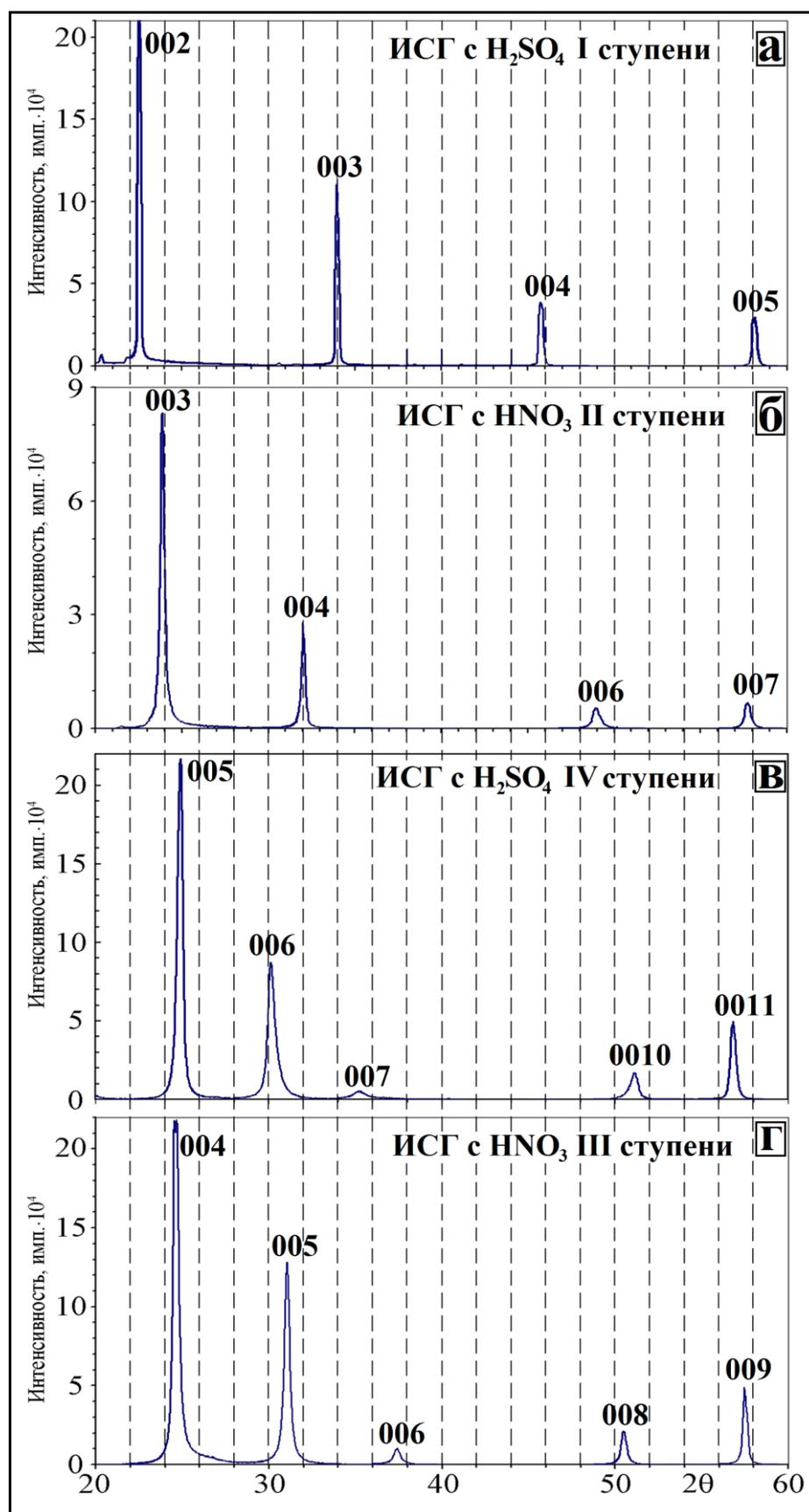


Рисунок 2П1. Дифрактограммы ИСГ а) серной кислоты первой ступени; б) азотной кислоты третьей ступени; в) серной кислоты четвертой ступени; г) азотной кислоты третьей ступени (дифрактометр ARL X'TRA).

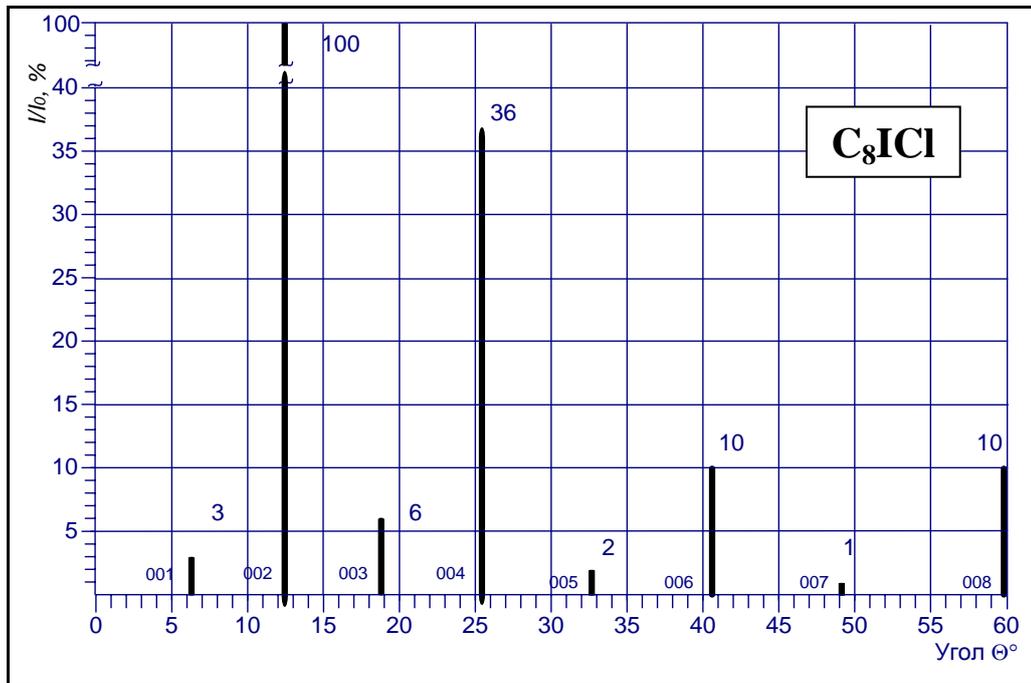


Рисунок 3П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита монохлорида иода первой ступени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ первой ступени C_8ICl в направлении тригональной оси "с": $I_c = 7,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

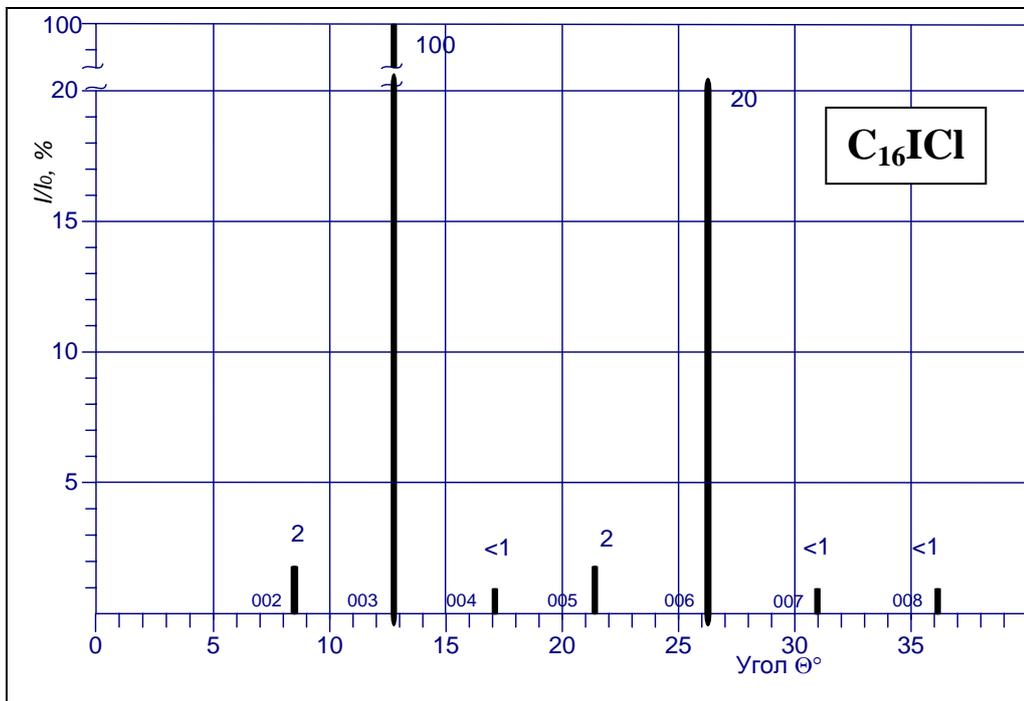


Рисунок 4П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита монохлорида иода второй ступени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ второй ступени $C_{16}I_2$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 10,47 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

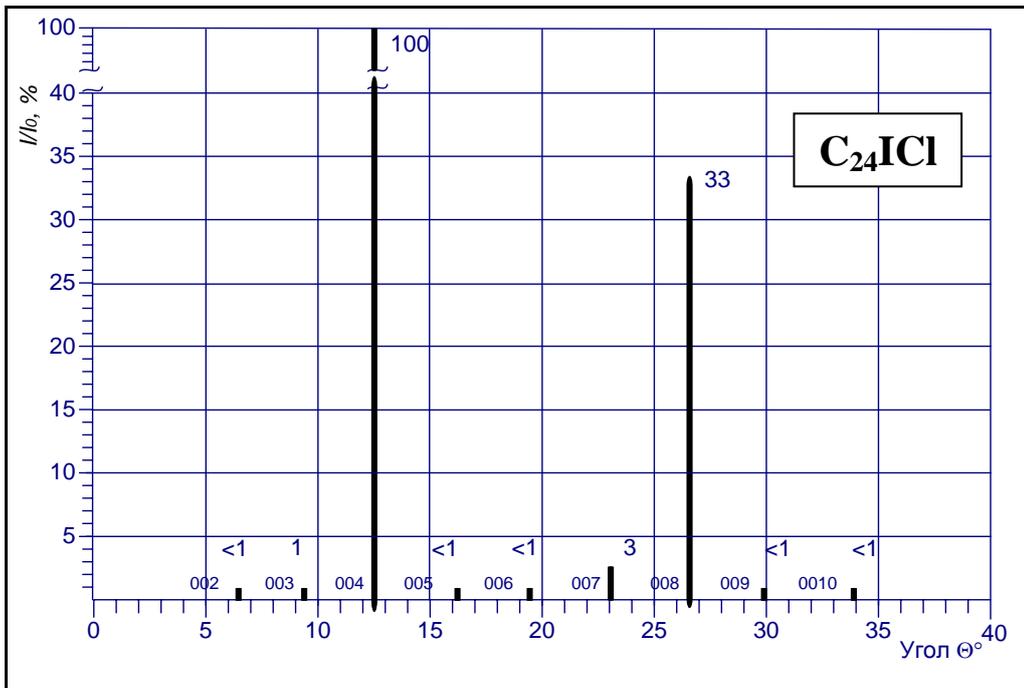


Рисунок 5П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита монохлорида иода третьей степени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ третьей степени $C_{24}ICl$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 13,82 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

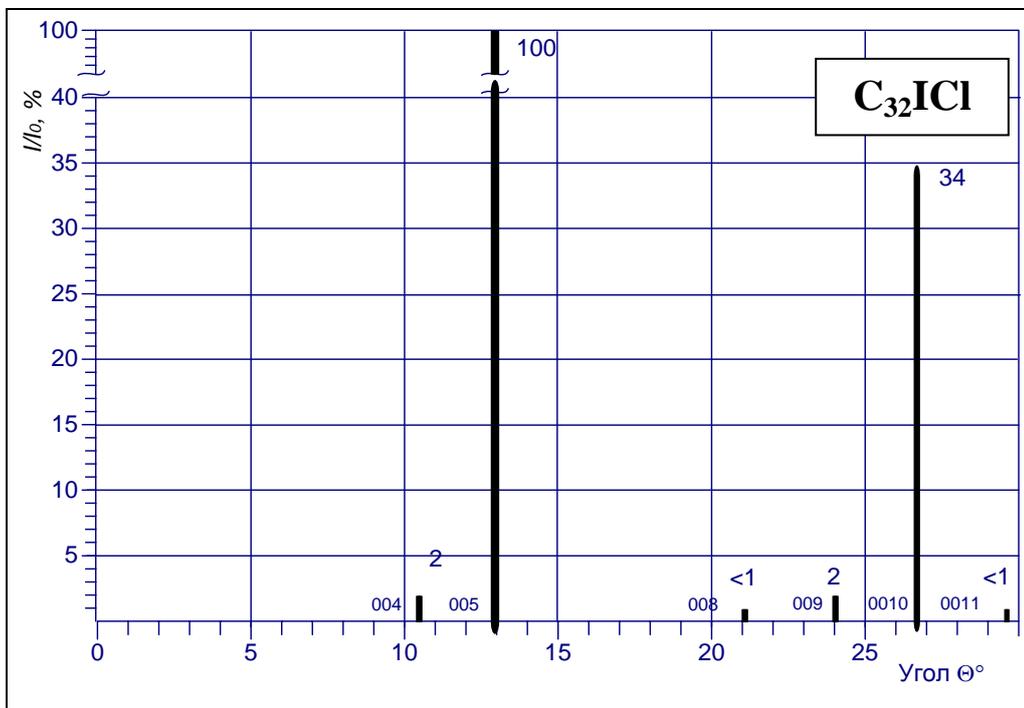


Рисунок 6П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита монохлорида иода четвертой степени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ четвертой степени $C_{32}ICl$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 17,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

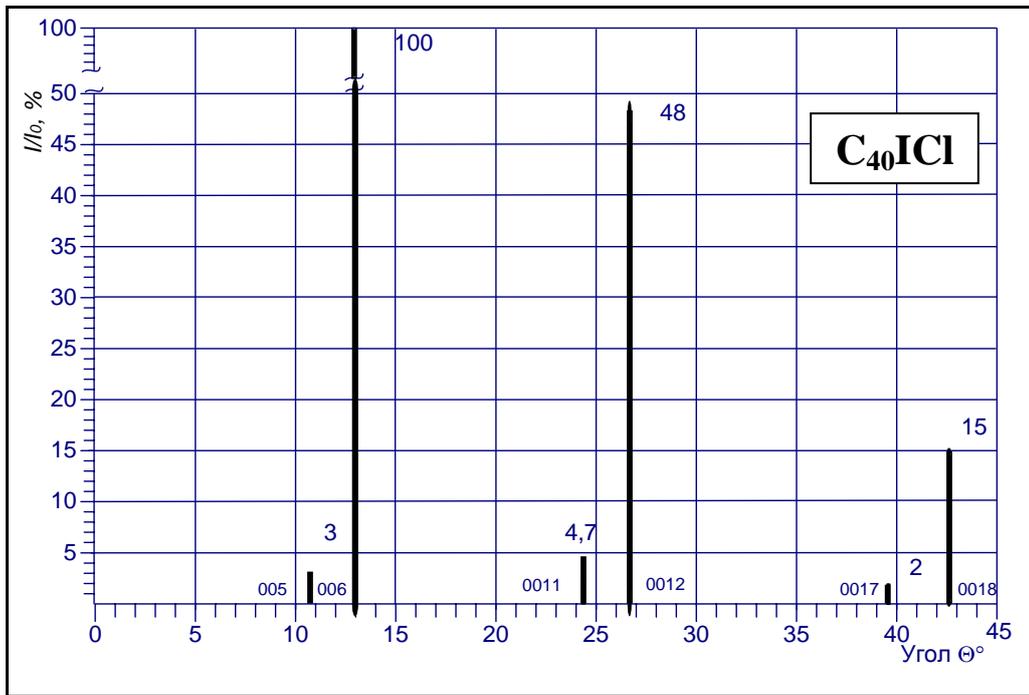


Рисунок 7П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита монохлорида иода пятой степени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ пятой степени $C_{40}ICl$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 20,53 \pm 0,04 \text{ \AA}$.

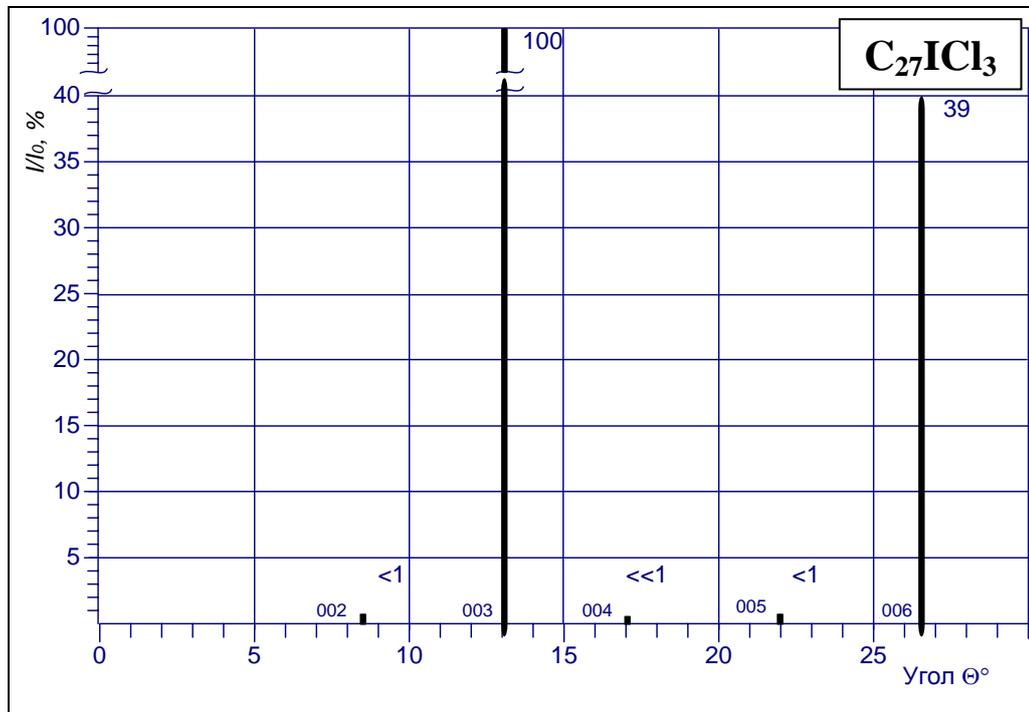


Рисунок 8П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита трихлорида иода второй степени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ второй степени $C_{27}ICl_3$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 10,25 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

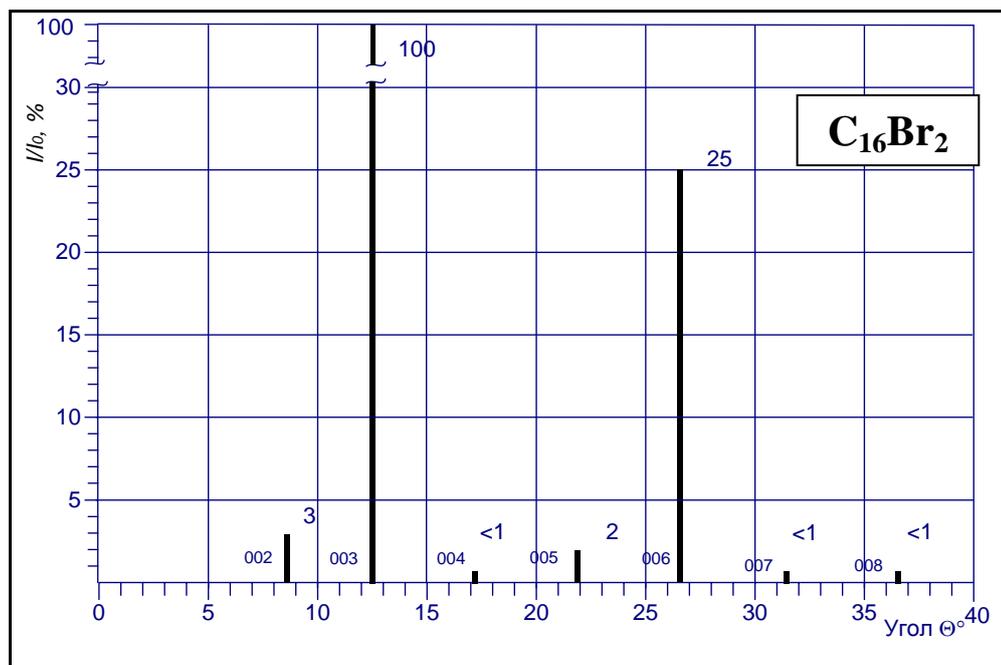


Рисунок 9П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита брома второй ступени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ брома второй ступени в направлении тригональной оси "с": $I_c = 10,38 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

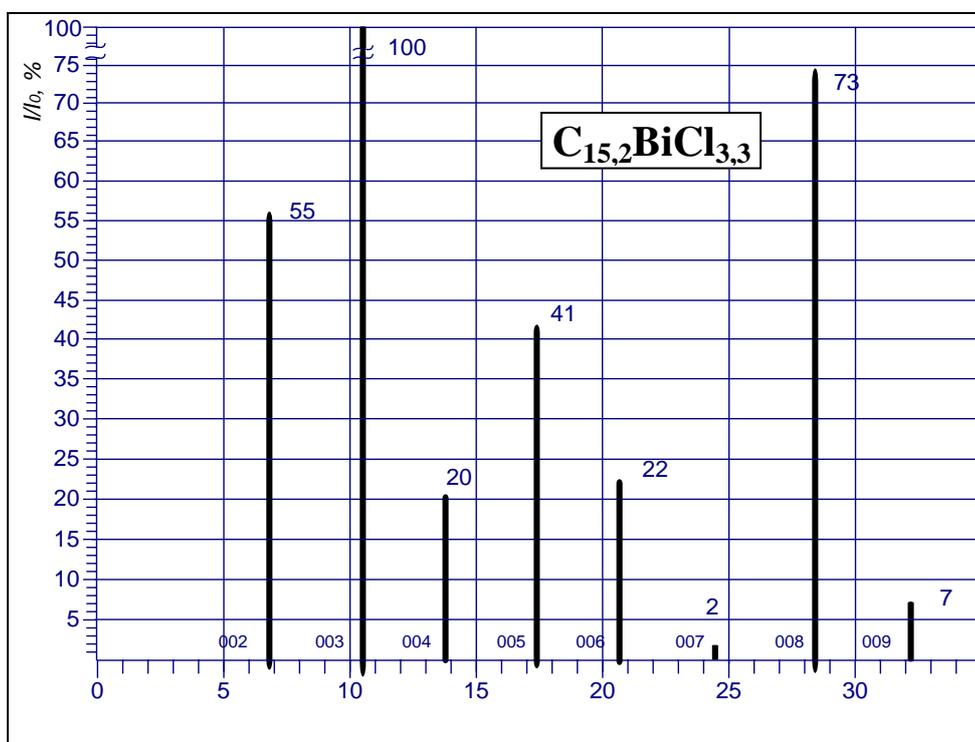


Рисунок 10П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита хлорида висмута второй ступени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ хлорида висмута второй ступени в направлении тригональной оси "с": $I_c = 12,99 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

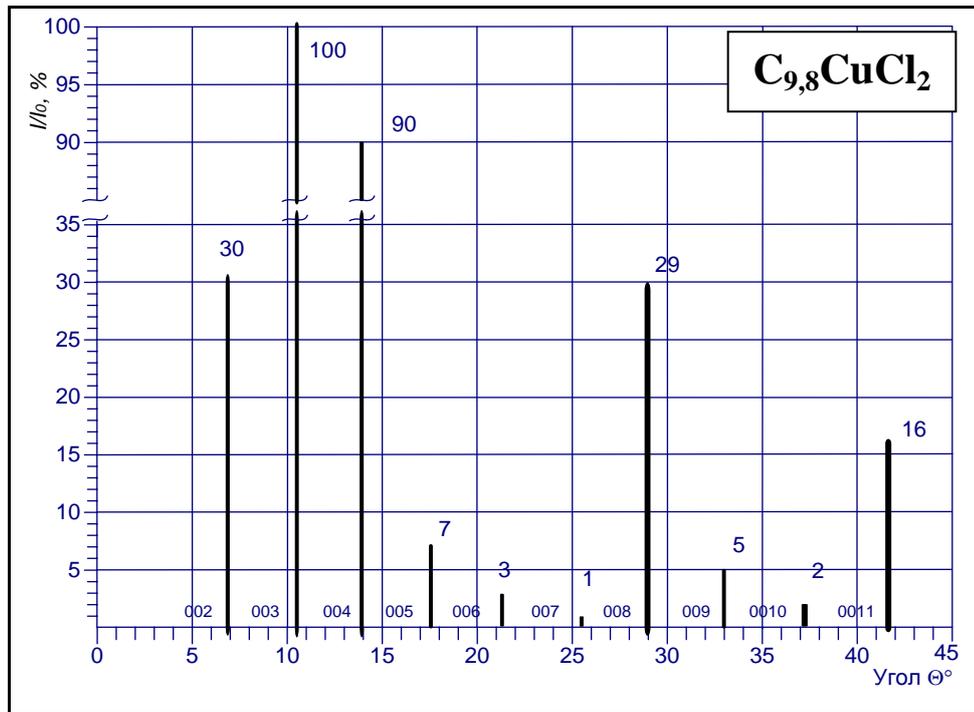


Рисунок 11П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита дихлорида меди второй степени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ второй степени $C_{9,8}CuCl_2$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 12,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

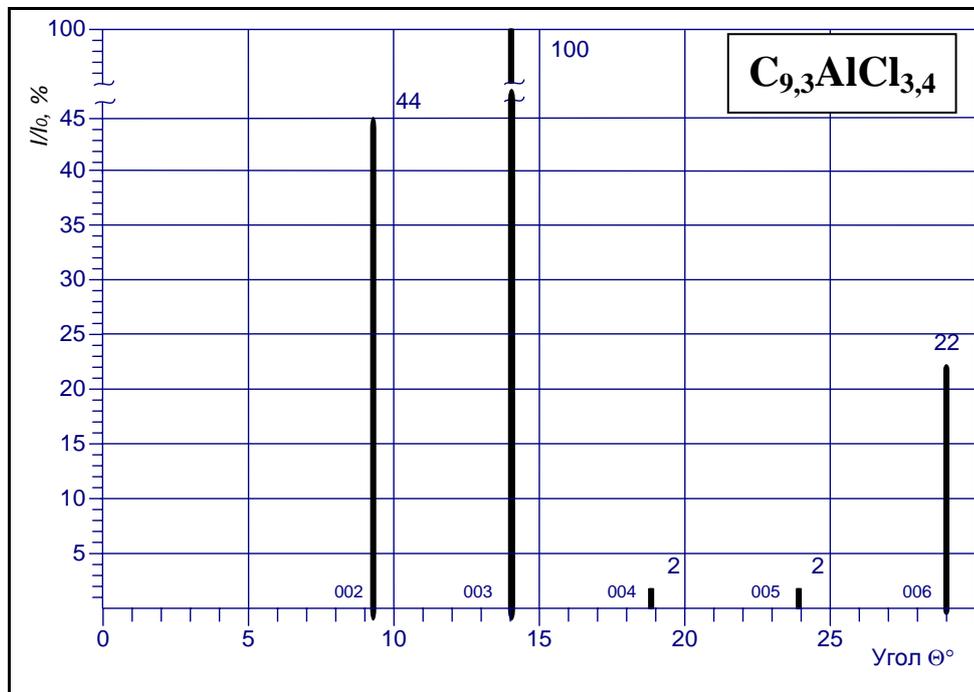


Рисунок 12П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита хлорида алюминия первой степени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ первой степени $C_{9,3}AlCl_{3,4}$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 9,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

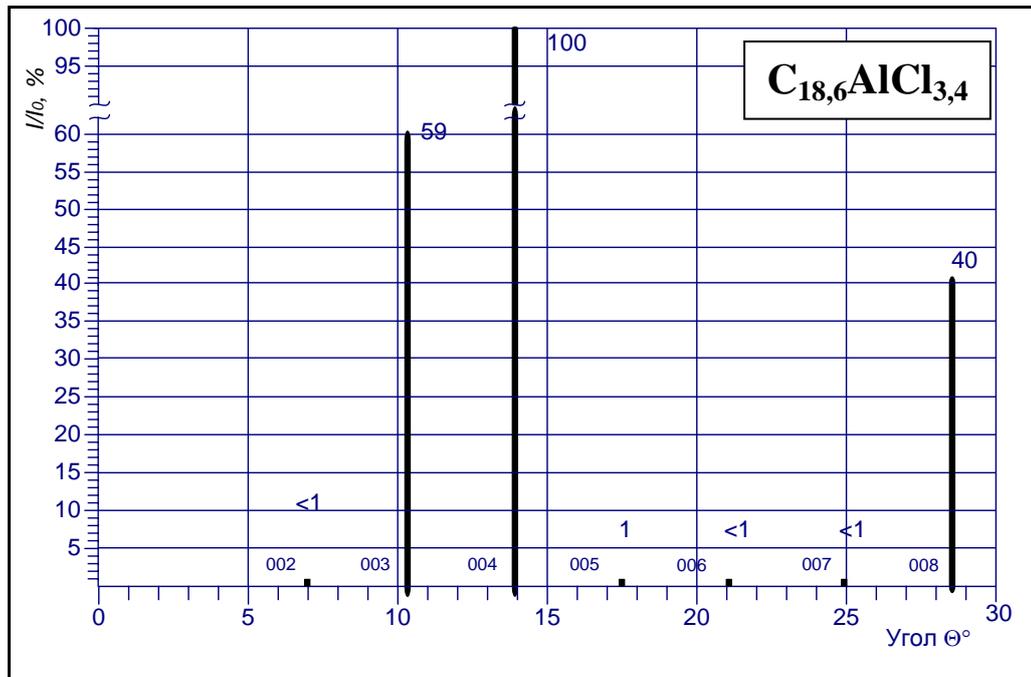


Рисунок 13П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита хлорида алюминия второй ступени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ второй ступени $C_{18,6}AlCl_{3,4}$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 12,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

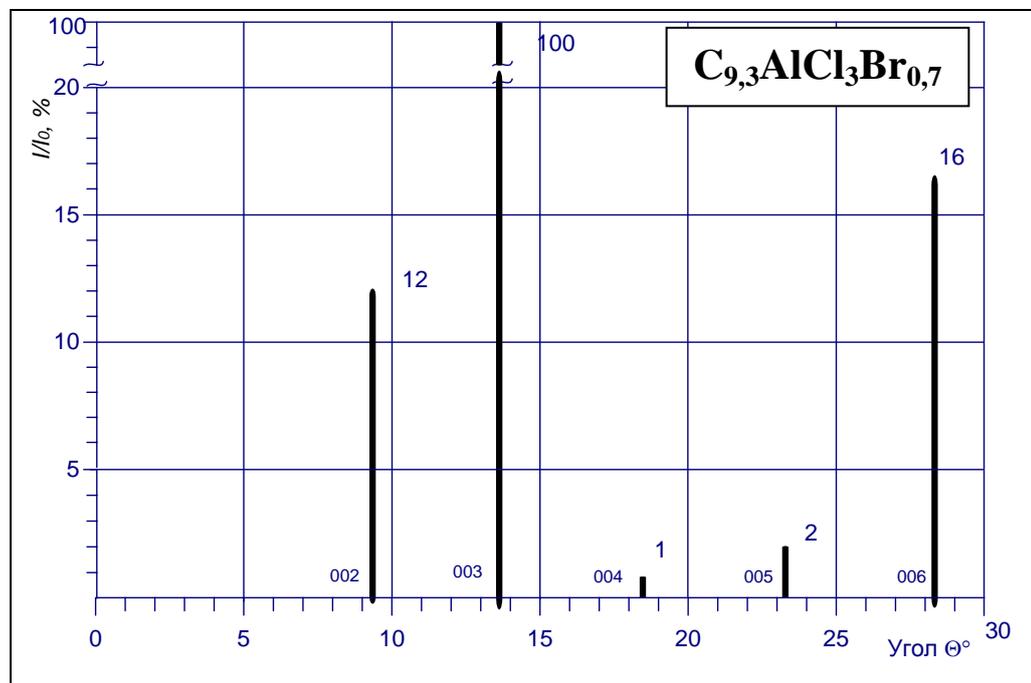


Рисунок 14П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) интеркалированных соединений графита хлорида алюминия первой ступени на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры ИСГ первой ступени $C_{9,6}AlCl_3Br_{0,7}$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 9,75 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

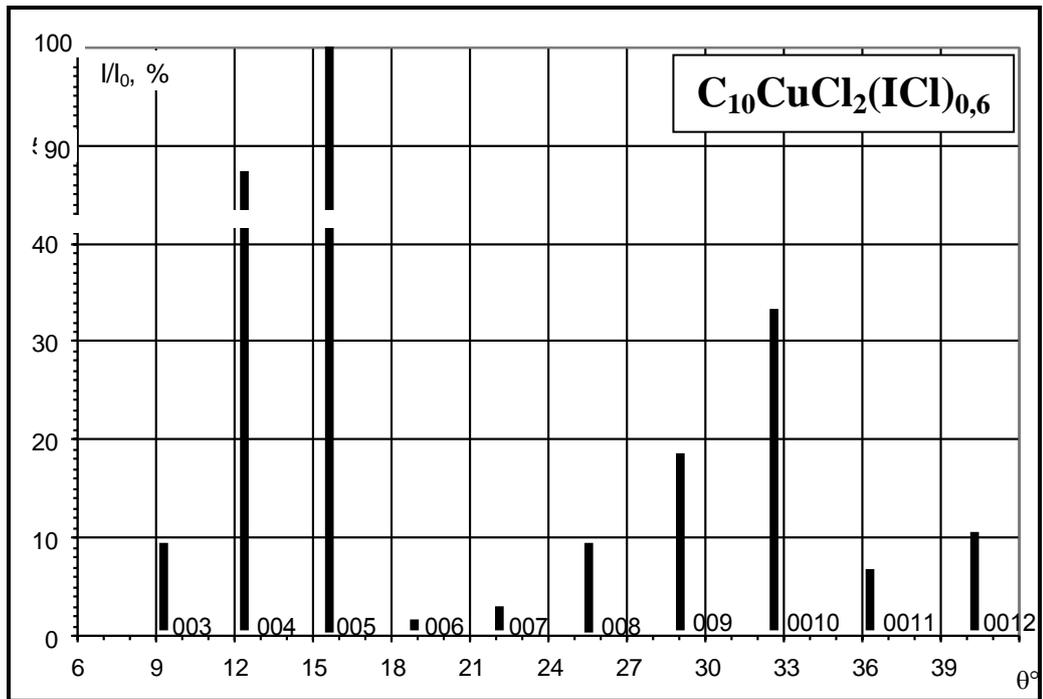


Рисунок 15П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) гетероинтеркалированных соединений графита дихлорида меди и монохлорида йода на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры гетеро-ИСГ $C_{10}CuCl_2 \cdot (ICI)_{0,6}$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 16,64 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

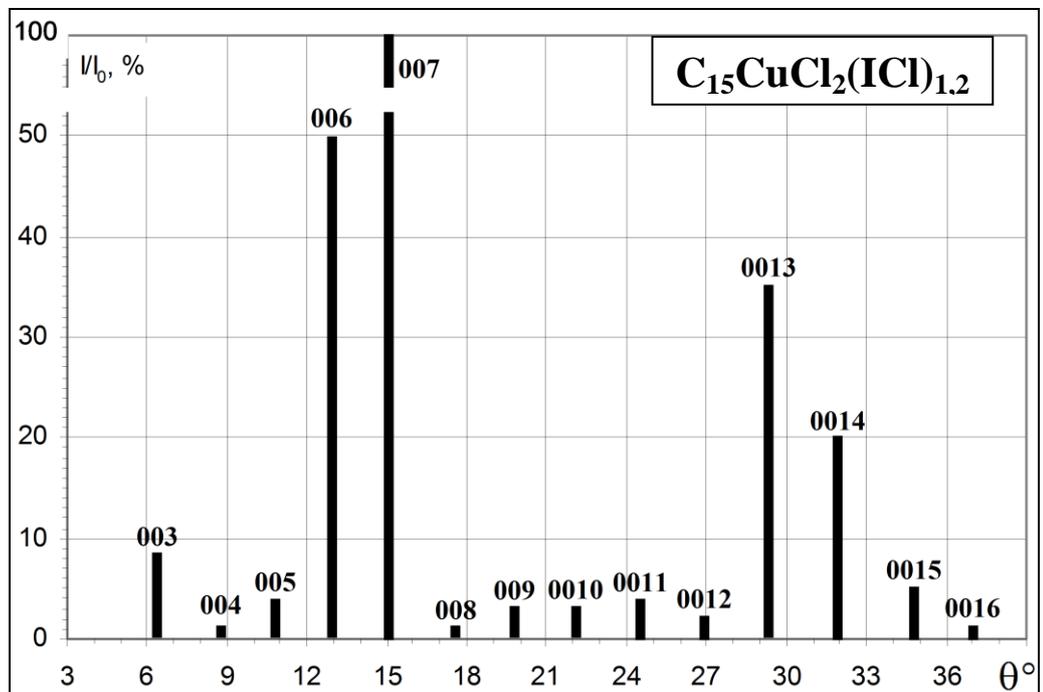


Рисунок 16П1. Штрих диаграмма РФА (ДРОН-2) гетеро-ИСГ в системе дихлорид меди – монохлорид йода на основе графита УПВ-1Т. Период идентичности кристаллической структуры гетеро-ИСГ $C_{15}CuCl_2 \cdot (ICI)_{1,2}$ в направлении тригональной оси "с": $I_c = 23,73 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Определение плотности графитовой фольги неразрушающими методами

Так как все физико-химические свойства графитовой фольги (ГФ) существенно зависят от её плотности, поэтому контроль за равноплотностью ГФ имеет крайне важное значение при её промышленном производстве. Прямое определение плотности образца фольги не представляет труда, однако само получение образцов связано с нарушением целостности испытуемого листового объекта – ГФ. Поэтому в целях метрологического обеспечения производства было необходимо разработать методы, обеспечивающие неразрушающий контроль плотности. Изучение научно-технической и патентной литературы показало, что решение указанной задачи принципиально возможно при использовании радиационных и радиоволновых методов измерений. Вместе с тем, было установлено, что стандартное оборудование, пригодное для определения плотности такого специфического материала, как графитовая фольга, отсутствует.

П2.1. Определение плотности ГФ с помощью черенковского излучения

Для оценки малых изменений плотности графитового полотна радиоизотопным методом использовали легко регистрируемое черенковское излучение, возникающее в прозрачной среде (органическое стекло) под действием высокоэнергетического бета-излучения. В качестве источника мы использовали иттрий-90, находящийся в равновесии со стронцием-90. Стронций-90 является «чистым» бета-излучателем, то есть испускание бета-частиц не сопровождается испусканием гамма-излучения. Стронций-90 быстро приходит в равновесие с дочерним радионуклидом иттрием-90, который также является «чистым» бета-излучателем. Это выгодно отличает пару $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ от других бета-излучателей, распад которых может сопровождаться появлением проникающей радиации. Некоторые свойства ^{90}Sr и ^{90}Y приведены в таблице 1.

При прохождении бета-частиц через графитовую фольгу поток высокоэнергетического излучения иттрия-90 ослабляется, еще более резко при этом изменяется его энергетический спектр. Оба указанных эффекта можно зафиксировать при регистрации черенковского излучения,

Таблица 1. П2.

Свойства бета-излучателей ^{90}Sr и ^{90}Y .

Радионуклид	Период полу-распада	Максимальная энергия бета-излучения, МэВ	Максимальная длина свободного пробега, мг/см ²	Массовый коэффициент ослабления, см ² /г
^{90}Sr	28 лет	0,545	190	35
^{90}Y	64 часа	2,27	1140	4,5

Таблица 1П2.

Результаты измерений интенсивности черенковского излучения при взаимодействии бета-излучения иттрия-90 с графитовой фольгой.

Поверхностная плотность образца, г/см ²	Интенсивность черенковского излучения, имп/мин.	Толщина, мм
0,0814	21686	0,29
0,0838	21434	0,26
0,1054	20822	0,325
0,1221	20464	0,345
0,1223	20377	0,295
0,1245	20390	0,29
0,1245	20353	0,345
0,1255	20199	0,34
0,126	20426	0,335
0,1272	20275	0,36
0,1312	19911	0,365
0,1331	20054	0,36
0,1721	19006	0,64
0,1846	18877	0,64
0,1901	18592	0,835
0,1975	18844	0,84
0,2094	18014	0,835

возбуждаемого электронами в датчике из оргстекла, расположенном по другую сторону графитового полотна. Оценка возможностей метода экспериментально проверена (эксперимент выполнен на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ д.х.н. Сапожниковым Ю. А.) на установке для жидкостно-сцинтиляционных измерений "Mark-III" ("Trakor Europa", Netherlands). Для этого была разработана и изготовлена специальная измерительная ячейка, конструкция которой позволяла регистрировать черенковское излучение серийной жидкостно-сцинтиляционной установкой. Пример измерений представлен в таблице 2П2 и на рисунке 17П2. Как видно, изменение плотности графитового полотна приводит к значимым изменениям интенсивности черенковского излучения, что можно использовать при разработке специализированного оборудования контроля плотности. Однако, использование радиоактивных источников сопряжено с известными неудобствами, связанными с мерами безопасности при хранении, эксплуатации и утилизации радионуклидов

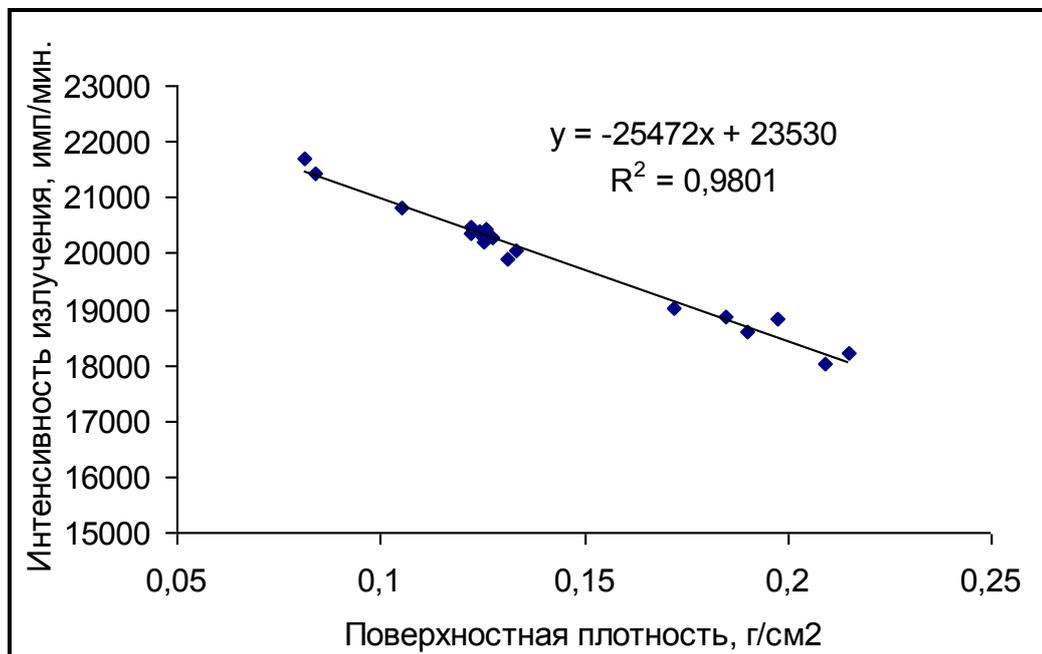


Рисунок 177П2. Зависимость между регистрируемой интенсивностью черенковского излучения и поверхностной плотностью образцов графитовой фольги. Источник бета-излучения – ^{90}Y , находящийся в вековом равновесии со ^{90}Sr .

П2.2. Определение плотности графитовой фольги с радиочастотным методом

Учитывая, что графитовая фольга – электропроводящий материал, причем ее электропроводность является возрастающей линейной функцией плотности, весьма привлекателен контроль плотности графитовой фольги посредством измерения ее электропроводности. Наиболее простой вариант – прямой контроль проводимости с использованием постоянного тока – предполагает наличие физически плотного контакта между датчиком и поверхностью фольги. При производстве такой контакт не допустим, поскольку оставляет неустранимые следы на поверхности ГФ.

Более предпочтительно использование высокочастотного переменного тока, допускающего бесконтактный контроль электрофизических свойств материала. На макетном образце радиоволнового устройства (

Рисунок 188П2.) показано, что помещение графитовой фольги (3) в зазор между излучающей (2) и приемной (4) катушками вызывает сдвиг фазы колебаний электромагнитной волны в приемной катушке относительно колебаний волны в излучательной катушке, $\Delta\varphi$. Экспериментально установлено), что $\Delta\varphi$ и плотность фольги, ρ , связаны линейной зависимостью: $\rho = a + b \cdot \Delta\varphi$ (1), где a и b – некоторые постоянные. Выявленная функциональная связь (1) положена в основу автоматизированной системы измерения плотности графитовой фольги, блок – схема которой приведена на Рисунок 19П2.

Автоматизированная система измерения плотности (АСИП) графитовой фольги неразрушающим методом встраивается в прокатный стан производственной линии типа ЕС 620. АСИП на базе контроллера и ЭВМ обеспечивает непрерывную запись результатов измерений плотности графитовой фольги, их хранение и обработку в цифровом виде. Для оперативного контроля качества выпускаемой продукции и управления технологическим процессом система в режиме реального времени выдает на пульт оператора информацию в графическом и численном видах (фото 1).

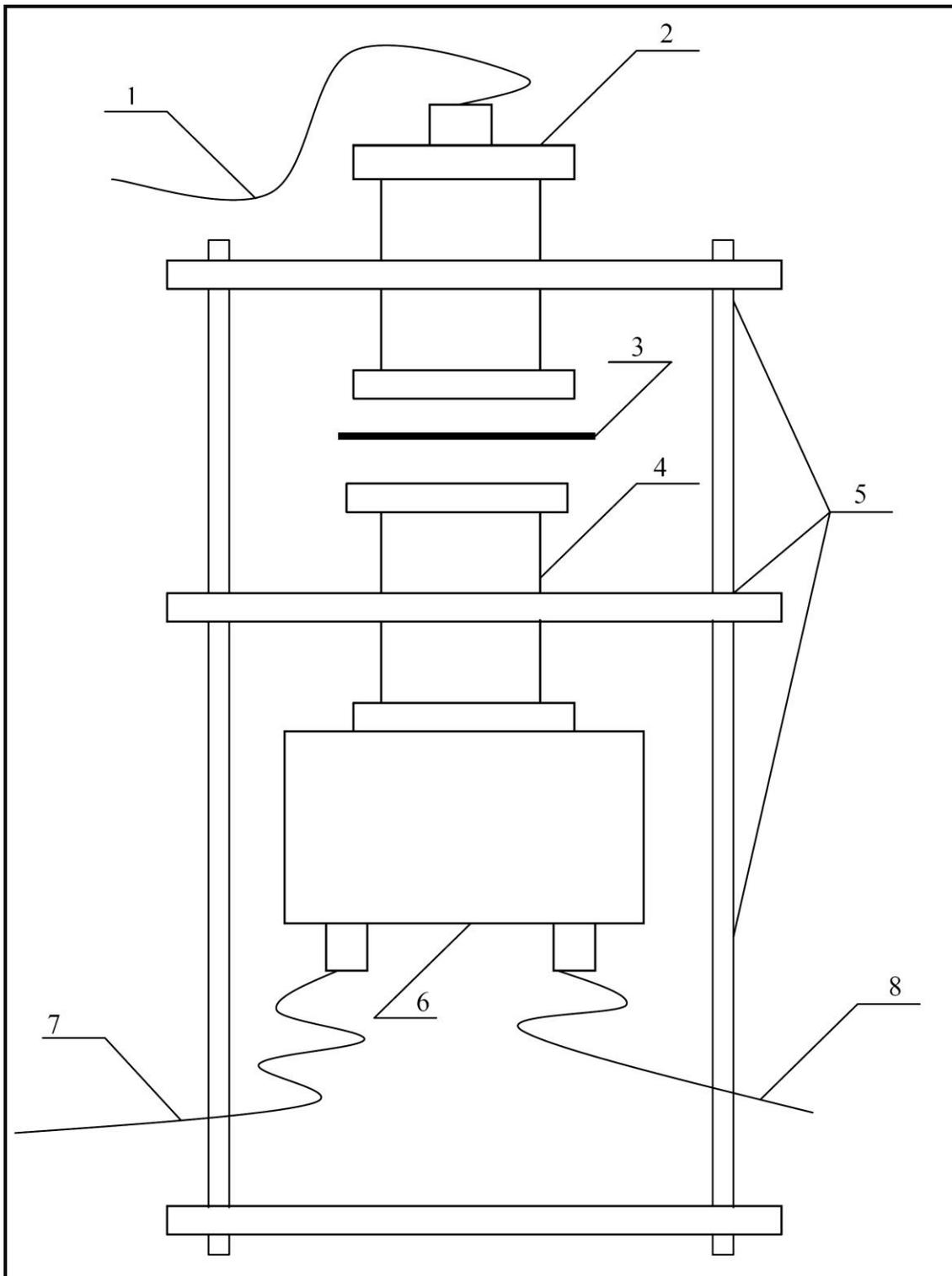


Рисунок 18П2. Схема макетного образца радиочастотного датчика, измерителя плотности графитовой фольги. Обозначено: 1 – к генератору радиочастоты, 2 – излучающий датчик, 3 – графитовая фольга, 4 – приемный датчик, 5 – силовая конструкция, 6 – усилитель, 7 - к источнику питания, 8 – к измерителю разности фаз.

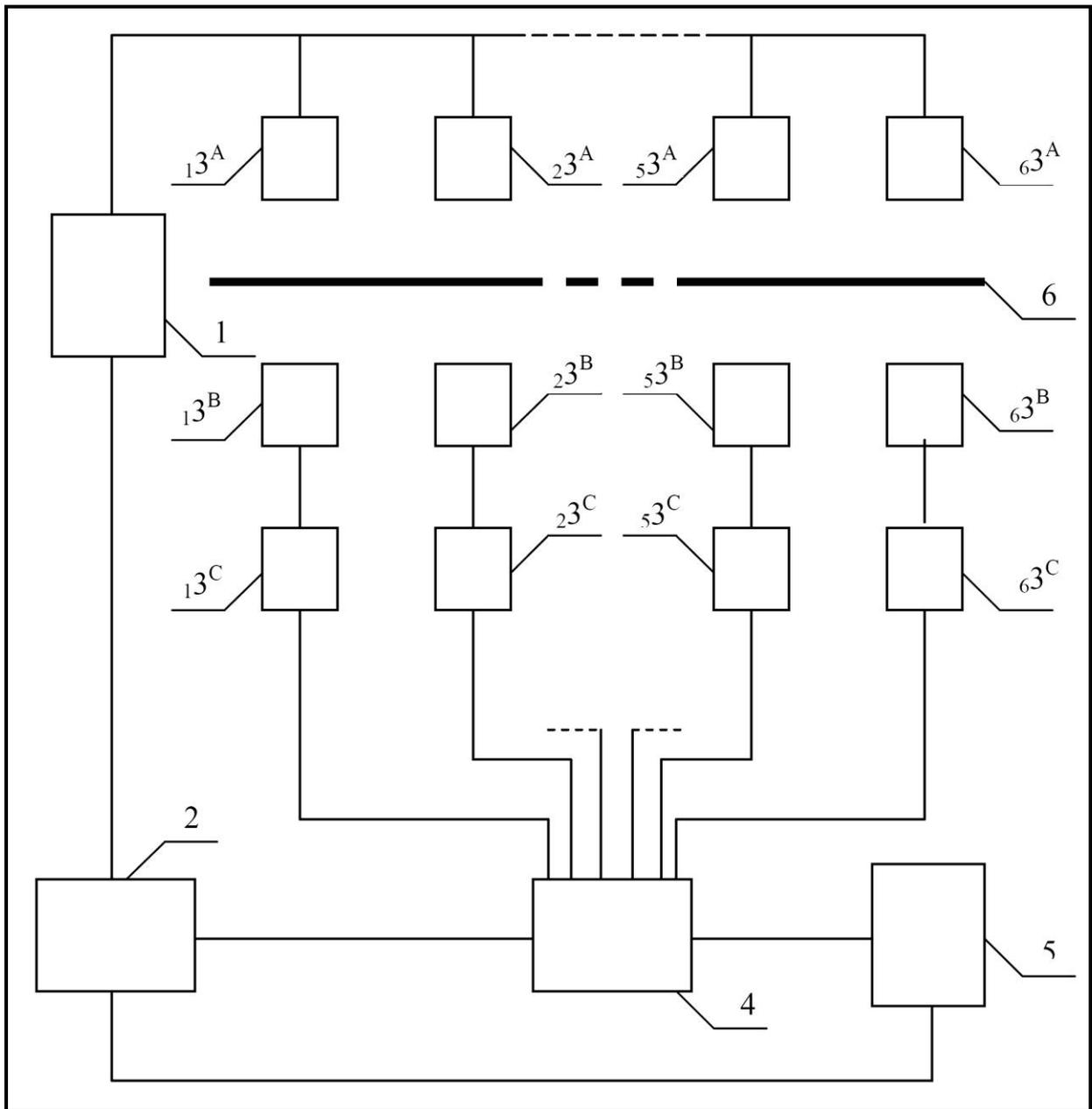


Рисунок 19П2 Блок – схема автоматизированной системы измерения плотности графитовой фольги. 1 – генератор, 2 – измеритель разности фаз, $13^A \div 63^A$ – излучатели, $13^B \div 63^B$ – приемники, $13^C \div 63^C$ – усилители, 4 – коммутатор, 5 – ЭВМ, 6 – графитовая фольга .

Основные технические характеристики автоматизированной системы измерения плотности графитовой фольги неразрушающим радиочастотным методом приведены в таблице 3.

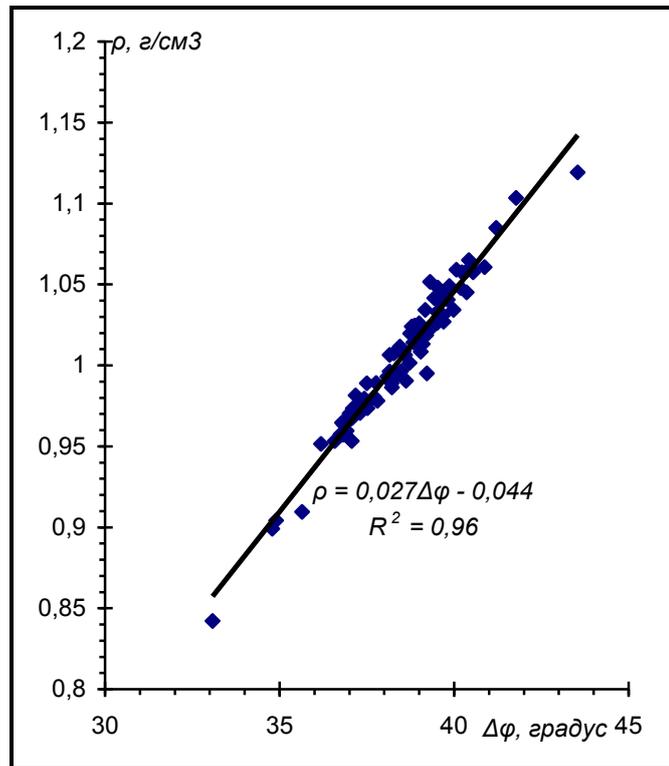


Рисунок 20П2. Зависимость сдвига фазы колебания электромагнитной волны от плотности графитовой фольги.

По стандартным образцам графитовой фольги калибруются измерительные каналы (фото 2) и определяются коэффициенты а и в зависимости (1). Пример калибровки измерительного канала по контрольным образцам графитовой фольга приведен на рисунке 5.

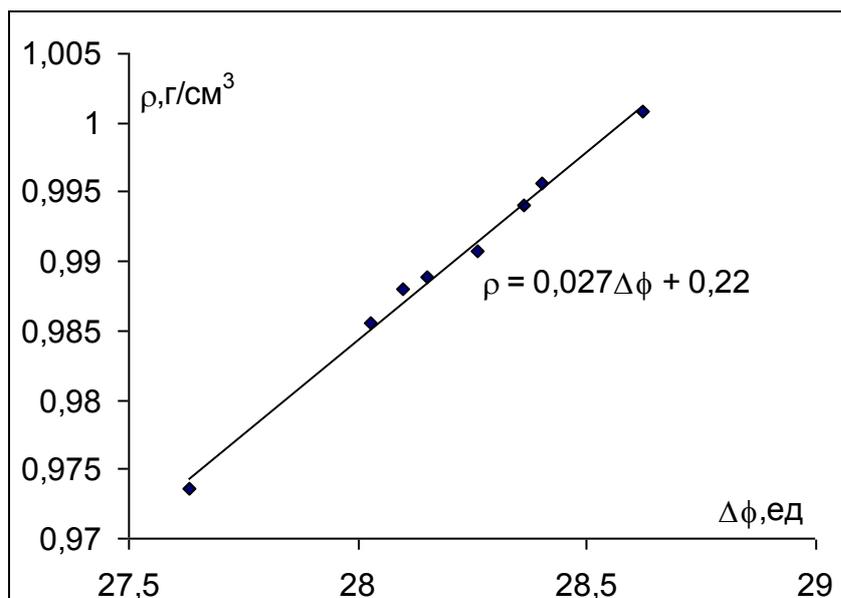


Рисунок 21П2. Калибровка измерительного канала по контрольным образцам.

Таблица 3П2.

Основные технические характеристики автоматизированной системы измерения плотности графитовой фольги.

№	Характеристика	Показатель
1	Электропитание	Сеть переменного тока, 220В, 50Гц
2	Состав системы	Генератор радиочастоты, блок датчиков, коммутатор, измеритель разности фаз, ЭВМ (IBM PC).
3	Пятно коллимации датчика, см. ²	12
4	Измеряемый диапазон плотности графитовой фольги, г/см ³ .	0,3÷1,3
5	Количество измерительных каналов, ед.	7
6	Длительность измерительного цикла, сек.	не более 4
7	Рабочая частота, кГц.	260
8	Режим работы	Круглосуточный
9	Потребляемая мощность, Вт.	150
10	Операционная среда	WINDOWS 95 (98)
11	Погрешность определения в рабочем диапазоне плотностей, %	±0,5 при толщине графитового полотна 1,5 мм, ±1,5 при толщине графитового полотна 0,3 мм.



Фото 1П2. Пульт управления линией- ЕС620А по производству ГФ.



Фото 2П2. Излучатели и приемники электромагнитного излучения.