

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

КРЕЧЕТОВ Алексей Викторович

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРИТА И АЛМАЗА

Специальность 01.04.09 –

Физика низких температур

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА – 2007

Работа выполнена на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Кульбачинский Владимир
Анатольевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
Тарасов Валерий Павлович;
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник,
Муковский Яков Моисеевич

Ведущая организация: Институт проблем химической физики
РАН, г. Черноголовка, Московская обл.,
Ногинский р-он.

Защита состоится “_____” _____ 2007 года в _____ на заседании
Диссертационного совета Д.501.001.70 Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва,
Воробьевы горы, МГУ, физический факультет, криогенный корпус, аудитория 2-
05а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “_____” _____ 2007 года

Ученый секретарь Диссертационного
совета Д.501.001.70 МГУ им. М.В. Ломоносова
доктор физико-математических наук,
профессор

Г.С. ПЛОТНИКОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Вследствие уникального сочетания физических, механических и химических свойств углеродные материалы широко применяются в современных технологиях: электронике, энергетике, в качестве эффективных сорбентов и уплотнителей, как конструкционные материалы и ювелирные изделия. Причем за последние 20 лет круг этих применений существенно расширился за счет открытия новых форм углерода. Например, обнаруженный в 1985 году фуллерен C_{60} проходит испытания в материалах солнечных элементов и лекарствах для лечения ВИЧ-инфекции. Кристаллический фуллерен, получивший название фуллерит, реагирует с различными металлами, образуя химические соединения фуллериды. Интеркалирование фуллерита позволяет менять его электронные свойства от полупроводниковых до металлических, а фуллериды некоторых щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов обладают сверхпроводящими свойствами. Однако, до настоящего времени остается невыясненным вопрос – в фуллеридах каких составов возможна сверхпроводимость, каковы пути повышения критической температуры T_c . Отсутствие экспериментально обоснованных обобщений в этой области физики и химии углерода делает невозможным направленный синтез новых соединений с более высокими температурами сверхпроводящих переходов, что является не только актуальной задачей фундаментальной науки, связанной с выяснением механизма сверхпроводимости в фуллеридах, но и важно для практики. В этом отношении важно отметить неоспоримые преимущества метода синтеза с использованием органических растворителей и безводных солей галогенидов металлов. Такой подход к синтезу гомо- и гетерофуллеридов предоставляет возможность получать фуллериды с различными металлами.

Традиционные аллотропы углерода – графит и алмаз – по-прежнему представляют огромный интерес в научной и практической сферах деятельности ученых и инженеров. Например, алмазы и алмазные пленки, обладая наивысшей теплопроводностью среди всех прочих материалов, крайне перспективны при создании высокостабильных и термостойких электронных устройств высокой мощности. В последнее время появились сообщения о сверхпроводимости алмаза, легированного бором. Однако природа сверхпроводимости в легированном алмазе до конца не исследована. До настоящего времени активно исследовались сильно

легированные бором поликристаллические алмазы и алмазные пленки. Подробных исследований влияния уровня легирования бором на механизм проводимости массивных монокристаллов алмаза не проводилось.

Особый интерес представляет исследование нанокompозитных материалов на основе алмаза и/или фуллерита и сверхпроводников, например карбидов металлов. Такие композиты, которые можно отнести к сверхтвердым материалам, можно применять для создания сверхпроводящих наковален в камерах высокого давления или в зондовой микроскопии (можно проводить исследования в контакте с поверхностью). Одно из возможных направлений для решения этой задачи связано с разработкой технологии спекания смеси мелкокристаллических алмазных или фуллеритовых порошков с порошками металлов (Nb, Mo) при высоком давлении и температуре. Стоит отметить, что металлические композиты на основе фуллерита обладают определенными преимуществами по сравнению с интеркалированными фуллеритами, например они не активны на воздухе. Все вышеизложенное обосновывает актуальность систематических исследований фуллеридов, сильно легированных бором кристаллов алмаза и композитных материалов на основе алмаза и фуллерита, проведенных в данной диссертационной работе.

Объекты исследования. В данной работе исследованы гетерофуллериды на основе щелочных металлов с щелочноземельными металлами A_2MC_{60} ($A=K, Rb, Cs$; $M=Be, Mg, Ca$), с редкоземельными металлами A_2MC_{60} ($M=Sm, Gd, Tb, Yb, Lu$), с переходными металлами K_2MC_{60} ($M=Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu$), а также с таллием и алюминием $ACsTlC_{60}$, A_2TlC_{60} ($A=K, Rb$), K_2AlC_{60} , синтезированные в среде органических растворителей – толуоле, тетрагидрофуране (ТГФ).

Также исследовались монокристаллы алмазов макроразмеров (массой до 3,8 карат), сильно легированные бором, полученные методом температурного градиента при $T=1650\text{ K}$ и $P=5,5\text{ ГПа}$. Один из образцов с максимальным уровнем легирования бором подвергался отжигу при $T=2220\text{ K}$ и $P=5,5\text{ ГПа}$.

Кроме того, в работе исследованы сверхтвердые поликристаллические композиты на основе алмаза с добавлением металлов Nb и Mo, полученные при высоких статических давлениях (7,7 – 12,5 ГПа) и температурах (1373–2173 К).

Цели работы заключались: в исследовании температурной зависимости магнитной восприимчивости новых гетерофуллеридов состава A_2MC_{60} ($A=K, Rb$,

Cs; М-переходные, щелочноземельные и другие металлы); установлении зависимости между параметром кристаллической решетки сверхпроводящих гетерофуллеридов и температурой перехода в сверхпроводящее состояние; сравнении полученных результатов с известными зависимостями для фуллеридов щелочных и щелочноземельных металлов;

в исследовании спектров комбинационного рассеяния (КР) света гетерофуллеридов; сравнении полученных экспериментальных данных со спектром фуллерита и анализе изменений фононного спектра молекулы C_{60} в гетерофуллеридах;

в изучении спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), электронных свойств гетерофуллеридов, определении g-фактора парамагнитных центров; в получении температурных зависимостей магнитной восприимчивости гетерофуллеридов, рассчитанных из спектров ЭПР и их магнитных свойств;

в исследовании проводимости монокристаллов алмаза, сильно легированных бором, в диапазоне температур от 0,5 К до 300 К и в определении влияния уровня легирования и последующего отжига на механизмы проводимости монокристалла алмаза;

в исследовании электрофизических свойств композитов алмаза с металлами (Nb и Mo) и фуллерита с диборидом магния и определении изменений транспортных свойств композита в зависимости от его состава;

в установлении влияния концентрации фуллерита в композите $MgB_2:C_{60}$ на проводимость и сверхпроводящие свойства материала.

Основные положения, выносимые на защиту. В ряде новых гетерофуллеридов на основе щелочных и щелочноземельных металлов K_2MC_{60} (M=Be, Mg, Ca), Rb_2MC_{60} (M=Be, Ca); щелочных и f- металлов K_2MC_{60} (M= Sm, Gd, Tb, Yb, Lu), Rb_2YbC_{60} ; щелочных и d- металлов K_2MC_{60} (M=Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu); а также гетерофуллеридов с таллием и алюминием $ACsTlC_{60}$, A_2TlC_{60} (A=K, Rb), K_2AlC_{60} обнаружена сверхпроводимость с температурой сверхпроводящего перехода T_c от ≈ 12 К до 27,2 К. Установлено, что при увеличении параметра кристаллической решетки температура перехода в сверхпроводящее состояние также увеличивается. Обнаружено, что в щелочных фуллеридах с участием переходных и непереходных или постпереходных металлов с нарушенной f-оболочкой (редкоземельные

металлы) или заполненной d-оболочкой (легкие переходные металлы) сверхпроводящие свойства отсутствуют.

На основе экспериментальных данных по КР спектроскопии показано, что в новых сверхпроводящих гетерофуллеридах основной вклад в электрон-фононное взаимодействие вносят низкоэнергетические фононные моды молекул фуллерена $H_g(1-4)$ ($\approx 260 \text{ см}^{-1} - 760 \text{ см}^{-1}$).

Обнаружен эффект изменения механизма проводимости монокристаллов алмаза макроразмеров (массой до 3,8 карат) при увеличении в них концентрации бора. Установлено, что в образцах с минимальным уровнем легирования ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка на участке температур 70 – 297 К. В образцах с уровнем легирования $\sim 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в области температур выше 110 – 200 К наблюдается активационный тип проводимости с энергией активации в диапазоне 30 – 90 мэВ. В образцах с максимальным уровнем легирования ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в области температур выше 110 К наблюдается активационный тип проводимости с энергией активации в диапазоне 38 – 53 мэВ, а при температурах ниже 50 К наблюдается зависимость проводимости от температуры типа $\sigma(T) = \sigma(0) + bT^{1/2}$, характерная для сильно дефектных вырожденных полупроводников с сильным рассеянием электронов.

Обнаружено изменение типа проводимости композита $MgB_2:C_{60}$ при увеличении концентрации C_{60} в сверхтвердом композите: при малых концентрациях C_{60} композит сохраняет сверхпроводящие свойства, а сопротивление вблизи сверхпроводящего перехода определяется кластерами полимеризованного фуллерита; при увеличении содержания C_{60} происходит переход к прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка; при дальнейшем увеличении концентрации C_{60} – сопротивление слабо растет с уменьшением температуры. Определена критическая концентрация фуллерита (20% массы) в сверхтвердом композите $MgB_2:C_{60}$, ниже которой композит сохраняет сверхпроводящие свойства. При этом величина температуры перехода в сверхпроводящее состояние и критические магнитные поля остаются такими же, как и в поликристаллических образцах чистого диборида магния.

Обнаружены сверхпроводящие переходы в сверхтвердых нанокompозитах алмаза с ниобием и молибденом. Показано, что проводимость и сверхпроводимость

в них определяются нанокристаллами карбидов этих металлов с высоким структурным совершенством, вырастающими в процессе спекания на поверхности микрокристаллов алмаза. При введении в композит фуллерита температура перехода в сверхпроводящее состояние понижается, а проводимость в нормальном состоянии определяется преимущественно кластерами графитизированного и полимеризованного фуллерита.

Научная новизна. В работе впервые систематически исследованы методами рентгеновской дифракции и ядерного магнитного резонанса (ЯМР), низкочастотным индуктивным методом при температурах от комнатной до 4,2 К, методом электронного парамагнитного резонанса в интервале температур от 300 К до 105 К и методом комбинационного рассеяния света при комнатной температуре новые гетерофуллериды состава A_2MC_{60} . Обнаружены сверхпроводящие переходы в гетерофуллеридах со щелочноземельными металлами K_2MC_{60} (M=Be, Mg, Ca), Rb_2MC_{60} (M=Be, Ca); с редкоземельными металлами K_2MC_{60} (M= Sm, Gd, Tb, Yb, Lu), Rb_2YbC_{60} ; с переходными металлами K_2MC_{60} (M=Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu); с таллием и алюминием $ACsTlC_{60}$, A_2TlC_{60} (A=K, Rb) и K_2AlC_{60} .

Исследована проводимость синтетических монокристаллов алмаза (массой до 3,8 карат), сильно легированных бором (концентрация бора в диапазоне $1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ – $1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), при температурах от 0,5 К до 300 К. Установлено, что в области температур 110 – 200 К наблюдается активационный тип проводимости с энергией активации в диапазоне 30 – 90 мэВ. В образцах с минимальным уровнем легирования наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка на участке температур 70 – 297 К.

Показано, что в монокристаллах с концентрацией бора $\sim 10^{20}$ при $T = 0,5 - 50$ К температурная зависимость проводимости выходит на насыщение, что характерно для дефектных вырожденных полупроводников.

Впервые исследованы транспортные свойства и критические магнитные поля сверхтвердых сверхпроводящих нанокомпозитов алмаза с ниобием и молибденом. Показано, что транспортные свойства и сверхпроводимость нанокомпозитов определяется монокарбидом металла стехиометрического состава, вырастающим на поверхности алмазных гранул.

Впервые исследованы транспортные свойства твердых композитов фуллерита с диборидом магния. Определена критическая концентрация фуллерита,

при которой композит остается сверхпроводником. Установлено, что в отличие от легирования углеродом введение в состав композита фуллерита не приводит к заметным изменениям в величине T_c .

Практическая значимость. Результаты данной работы показывают, что метод синтеза фуллеридов в среде органических растворителей позволяет получать ранее неизвестные гомо- и гетерофуллериды с металлическими и сверхпроводящими свойствами. Таким образом, становится принципиально возможным получение и исследование новых фуллеридов, стабильных на воздухе, не содержащих щелочных металлов. В данной работе представлен новый класс сверхпроводников на основе фуллеридов, открытый для дальнейших научных работ.

Развитие аппаратуры и техники, в которой применяются технологии, использующие высокое и сверхвысокое давление, например криогенная техника, аппараты для роста монокристаллов алмазов и кубического нитрида бора, крупные сверхпроводящие магнитные системы, сверхпроводящие контакты в криогенных электрических машинах, зонды в аппаратах зондовой микроскопии и т.п. требует получения новых типов сверхпроводящих, сверхтвердых и сверхпрочных материалов. В данной работе показано, что алмазные порошки, спеченные с порошками металлов (Nb, Mo), и композиты на основе фуллерита с диборидом магния сочетают в себе эти свойства и могут быть использованы для вышеуказанных целей. Следует отметить, что несверхпроводящие монокристаллы алмазов, сильно легированные бором, с металлической проводимостью также можно применять в качестве зондов в аппаратах зондовой микроскопии.

Апробация работы. Основные результаты исследований, изложенных в диссертации, докладывались и обсуждались на Всероссийской Научной Конференции Студентов-Физиков 9, 2003, (Красноярск), диплом 1-й степени; Международной Конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ-2003» (Москва), лучший доклад в секции; 12th International Symposium of Intercalation Compounds, 2003 (Poznan, Poland); Quantum Complexities in Condensed Matter, 2003, (Bukhara, Uzbekistan); VIII International Conference ICHMS'2003, 2003 (Sudak, Crimea, Ukraine); 2-й международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", 2003 (Москва); Spectroscopies in Novel Superconductors SNS'2004, 2004 (Sitges, Spain); 3-й международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы

науки, материаловедение, технология", 2004 (Москва); на конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (ICHMS'2005), 2005 (Крым, Украина); 4-й международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", 2005 (Москва); IV Международном симпозиуме "Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах", 2006 (Минск, Республика Беларусь); Asia-Pacific EPR/ESR Symposium APES'2006, 2006 (Новосибирск); 34-ом совещании по физике низких температур LT-34, 2006 (Ростов-На-Дону); 5-й международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", 2006 (Москва); 21st Century COE Program, Third International Conference on Flow Dynamics, 2006 (Matsushima, Japan).

Публикации. Содержание работы отражено в 26 публикациях. Список работ приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы из 216 наименований. Диссертация содержит 167 страниц, включая 80 рисунков и 14 таблиц.

В руководстве диссертационной работой активное участие принимал к. ф.-м. н. В.Г. Кытин.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность тематики диссертационной работы, описаны изучаемые объекты исследования, сформулированы цели и задачи работы, методы исследования, новизна и практическая значимость работы, а также выносимые на защиту положения. Приводятся сведения об апробации и список публикаций по теме работы.

В **первой главе** приведен обзор литературы по физическим свойствам гомо- и гетерофуллеридов щелочных и щелочноземельных металлов. Описывается кристаллическая структура фуллеридов и гетерофуллеридов, их электронные и магнитные свойства. Изложены основные положения теории сверхпроводимости фуллеридов. Приведены экспериментальные результаты исследований фононного спектра молекулы C_{60} в чистом и интеркалированном фуллерите методом комбинационного рассеяния света. Представлены характерные особенности ЭПР спектров сверхпроводящих фуллеридов.

Описывается структура и электронные свойства углеродных материалов на основе алмаза. Приведен литературный обзор сверхпроводящих свойств карбидов металлов. Представлена теория сверхпроводимости этих материалов. Описано влияние стехиометрии на сверхпроводящие свойства карбидов переходных металлов. Рассматриваются транспортные свойства поликристаллических алмазные пленок и композитов, сильно легированных бором, в зависимости от уровня легирования. Приведены экспериментальные данные по сверхпроводящим свойствам алмазов, сильно легированных бором.

Во **второй главе** описаны синтез, строение и характеристика изучаемых образцов, а также методики их исследования. Описан метод синтеза гетерофуллеридов, разработанный на Химическом факультете МГУ под руководством профессора Б.М. Булычева, и исследование кристаллической структуры и фазового состава методами рентгеновской дифрактометрии и ядерного магнитного резонанса. Рассказывается об использованных в работе методиках измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости, намагниченности и ЭПР спектров. Приводится описание методик исследования спектров комбинационного рассеяния.

Описан способ и условия синтеза поликристаллических металлокомпозитов с алмазом и композитов на основе фуллерита и диборида магния. Представлены данные рентгеновской дифрактометрии и микротвердости, которая составляла от 27 ГПа до 95 ГПа для композитов с металлами и от 10 ГПа до 57 ГПа для композитов в MgB_2 . Синтез, характеристика и определение микротвердости образцов проводились в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ) под руководством профессора В.Д. Бланка. Также приведена методика измерения температурных зависимостей сопротивления и критического магнитного поля. Указан способ и условия роста сильно легированных бором монокристаллов алмаза (концентрация бора варьировалась в пределах от $1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), выращенных в ТИСНУМ-е. Описана методика измерения температурной зависимости сопротивления в области температур от комнатной до 0,5 К.

В третьей главе приведены результаты измерений электронных и магнитных свойств гетерофуллеридов, которые можно разделить на несколько групп в зависимости от внедренного гетерометалла: гетерофуллериды переходных металлов состава K_2MC_{60} , где M – переходный металл 4, 5 или 7-го ряда периодической системы элементов; гетерофуллериды типа $A_{3-x}M_xC_{60}$, где $A=K, Rb$, M – щелочноземельный металл, $x=1, 2$; гетерофуллериды состава $A_{3-x}M_xC_{60}$, где $A=K$ или Rb , M – редкоземельный металл, $x=1, 2$; гетерофуллериды алюминия и таллия типа $A_{3-x}M_xC_{60}$, $M=Al, Tl$, $x=1, 2$; гомо- и гетерофуллериды на основе цезия.

В ряде новых гетерофуллеридов на основе щелочных и щелочноземельных металлов K_2MC_{60} ($M=Be, Mg, Ca$), Rb_2MC_{60} ($M=Be, Ca$); щелочных и f-металлов K_2MC_{60} ($M=Sm, Gd, Tb, Yb, Lu$), Rb_2YbC_{60} ; щелочных и d-металлов K_2MC_{60} ($M=Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu$); а также гетерофуллеридов с таллием и алюминием $ACsTlC_{60}$, A_2TlC_{60} ($A=K, Rb$), K_2AlC_{60} обнаружена сверхпроводимость с температурой перехода T_c от ≈ 12 К до 27,2 К. На рис. 1 в качестве примера приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости некоторых сверхпроводящих гетерофуллеридов.

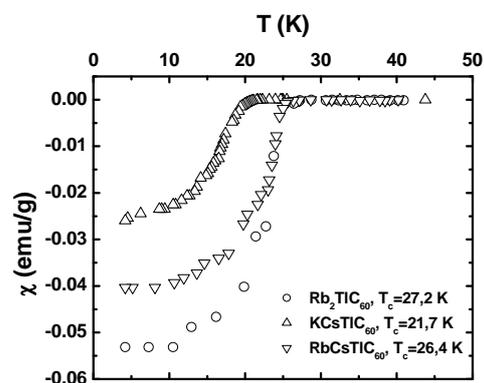


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости тройных гетерофуллеридов состава $KCsTlC_{60}$ и $RbCsTlC_{60}$. Также показана зависимость $\chi(T)$ для Rb_2TlC_{60}

Проведен сравнительный анализ величин параметра кристаллической решетки (a) и T_c сверхпроводящих фуллеридов и установлено, что при увеличении a температура перехода в сверхпроводящее состояние также увеличивается. Обнаружено, что в щелочных фуллеридах с участием переходных и непереходных или постпереходных металлов с нарушенной f-оболочкой (редкоземельные металлы) или заполненной d-оболочкой (легкие переходные металлы) сверхпроводящие свойства отсутствуют.

Используя ширину основных фонных мод молекулы C_{60} в КР спектрах исследованных гетерофуллеридов переходных и щелочноземельных металлов, рассчитано уширение этих линий относительно их значений в чистом C_{60} . На основе этих данных рассчитаны константы электрон-фононного взаимодействия

$\lambda \approx 0,5-0,6$. Исходя из результатов расчета константы электрон-фононного взаимодействия для каждой фононной моды молекулы C_{60} установлено, что основной вклад в электрон-фононное взаимодействие вносят четыре низкоэнергетические фононные моды $H_g(1-4)$ ($\approx 260 \text{ см}^{-1} - 760 \text{ см}^{-1}$).

По отсутствию характерных пиков и наличию широкого гало на дифрактограммах фуллеридов с цезием состава $Cs_{3-x}M_xC_{60}$ (M –металл, $x=0-2$), а также по отсутствию большинства фононных мод в КР спектрах этих соединений установлено, что эти гетерофуллериды являются полимерами. Таким образом, предполагается, что в этих гетерофуллеридах за счет трехмерной полимеризации и "спайки" фуллеренов подавляются основные фононные моды молекулы C_{60} , ответственные за сверхпроводимость. Поэтому фуллериды данного типа не являются сверхпроводниками.

Представлены результаты исследования ЭПР спектров гетерофуллеридов. Измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости, рассчитанной двойным интегрированием ЭПР спектров, температурные зависимости g -факторов и ширины линий. Обнаружено, что ЭПР спектры сверхпроводящих гетерофуллеридов состоят из двух линий с близкими значениями g -факторов ($\approx 2,0010$), но разной шириной и температурными зависимостями магнитной восприимчивости. Установлено, что природа двух линий в большинстве ЭПР спектров фуллеридов обусловлена локализованными парамагнитными центрами (типа $C_{60}-O-C_{60}$) и электронами проводимости. Характерно, что широкая линия, соответствующая электронам проводимости, присутствует в ЭПР спектрах сверхпроводящих фуллеридов при температурах от 105 К до комнатной, что может указывать на металлическую проводимость этих материалов в данном диапазоне температур.

В **четвёртой главе** описываются результаты измерений температурных зависимостей сопротивления поликристаллических наноконкомпозитов алмаза с ниобием и молибденом и массивных монокристаллов алмаза, легированных бором. Показано, что сверхпроводимость в композитах алмаза с металлами определяется нанокристаллами стехиометричных карбидов этих металлов с высоким структурным совершенством, вырастающих в процессе спекания на поверхности микрокристаллов алмаза. Вследствие этого обеспечиваются высокие (для карбидов этих металлов) температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Величина

второго критического магнитного поля композита алмаза с ниобием также характерна для монокарбида ниобия с высокой степенью стехиометрии (см. рис. 2). Отдельно рассматривается композит алмаза с ниобием и фуллеритом, введенным для повышения прочностных характеристик. При введении в композит фуллерита температура перехода в сверхпроводящее состояние понижается, а проводимость в нормальном состоянии определяется преимущественно кластерами графитизованного и полимеризованного фуллерита.

В этой же главе приводятся результаты исследования температурной зависимости сопротивления монокристаллов алмаза макроразмеров (массой до 3,8

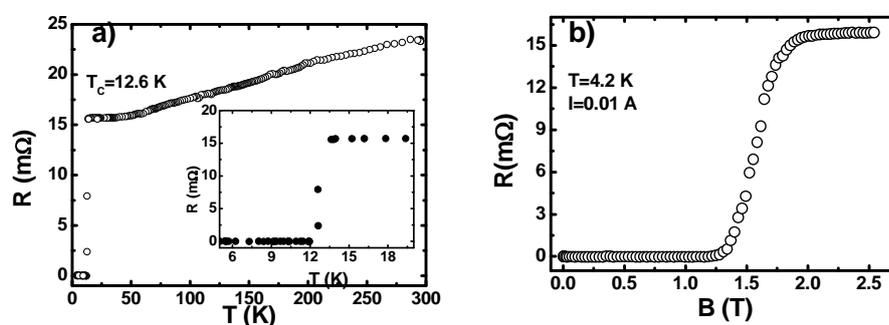


Рис. 2. Температурная (а) и магнетополевая (б) зависимости сопротивления для образца, полученного в системе алмаз–ниобий

карат), сильно легированных бором, в диапазоне температур 0,5 – 297 К. Рассматриваются две группы образцов **A** и **B** с разным уровнем легирования $<10^{20}$ см^{-3} и $\geq 10^{20}$ см^{-3} соответственно. Обнаружен эффект изменения механизма проводимости монокристаллов алмаза при увеличении концентрации бора. Установлено, что в образцах группы **A** с минимальным уровнем легирования ($\sim 10^{19}$ см^{-3}) при температурах 70 – 297 К наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Для этих образцов рассчитаны плотность состояний на уровне Ферми $N_f \approx 3,7 \cdot (10^{16} - 10^{17}) \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ и длина локализации дырок $l \approx 10^{-7} - 10^{-6}$ см для случая слабой компенсации $K \sim 10^{-4} - 10^{-3}$, где K – отношение концентрации донорных примесей N_D атомов азота, N_A – концентрация бора.

В образцах группы **A** с уровнем легирования $\sim 8 \cdot 10^{19}$ см^{-3} в области температур выше 110 – 200 К наблюдается активационный тип проводимости с энергией активации в диапазоне 30 – 90 мэВ. В образцах с максимальным уровнем легирования ($\sim 1,3 \cdot 10^{20}$) в области температур выше 110 К наблюдается

активационный тип проводимости с энергией активации в диапазоне 38 – 53 мэВ, а при температурах от 0,5 К до 50 К наблюдается насыщение температурной зависимости проводимости. Слабая зависимость проводимости от температуры определяется выражением

$\sigma(T) = \sigma(0) + bT^{1/2}$. Такая зависимость характерна для сильно дефектных вырожденных полупроводников с сильным рассеянием электронов (см. рис. 3).

Достижение больших концентраций бора в монокристаллах оказывается практически невозможным, поскольку при данных условиях роста добавление большего количества бора в ростовую среду приводит к блокированию роста монокристалла.

В пятой главе описаны результаты исследования влияния концентрации фуллерита в композите $MgB_2:C_{60}$ на механизм проводимости этого композита и на его сверхпроводящие свойства. Установлено, что в твердом композите $MgB_2:C_{60}$ максимальная концентрация фуллерита C_{60} , при которой композит сохраняет сверхпроводящие свойства, равна 20 масс. %. При этом величина температуры перехода в сверхпроводящее состояние остается такой же, как и в чистом дибориде магния, а сопротивление вблизи сверхпроводящего перехода определяется кластерами полимеризованного фуллерита. Приведены данные эксперимента по определению температурной зависимости критического магнитного поля в композите с концентрацией фуллерита 20%, которые соответствуют данным для поликристаллических образцов чистого диборида магния. При увеличении содержания C_{60} до 50% происходит переход к прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка; при дальнейшем увеличении концентрации C_{60} (>60%) сопротивление слабо растет с уменьшением температуры.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) и низкочастотным индуктивным методом

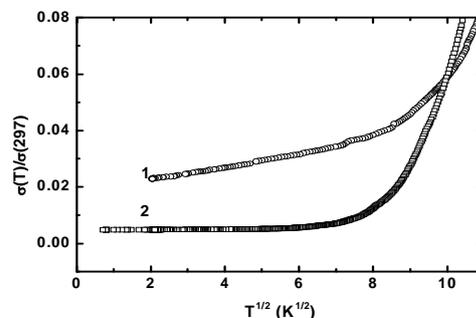


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости одного из образцов группы В при низких температурах до отжига (1) и после (2)

исследованы гетерофуллериды новых составов. В ряде новых гетерофуллеридов на основе щелочных и щелочноземельных металлов K_2MC_{60} ($M=Be, Mg, Ca$), Rb_2MC_{60} ($M=Be, Ca$); щелочных и f- металлов K_2MC_{60} ($M=Sm, Gd, Tb, Yb, Lu$), Rb_2YbC_{60} ; щелочных и d- металлов K_2MC_{60} ($M=Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu$); а также гетерофуллеридов с таллием и алюминием $ACsTlC_{60}$, A_2TlC_{60} ($A=K, Rb$), K_2AlC_{60} обнаружена сверхпроводимость с температурой сверхпроводящего перехода T_c от ≈ 12 К до 27 К. Наблюдается увеличение значения T_c при увеличении параметра кристаллической решетки. Обнаружено, что в щелочных фуллеридах с участием переходных и непереходных или постпереходных металлов с нарушенной f-оболочкой (редкоземельные металлы) или заполненной d-оболочкой (легкие переходные металлы) сверхпроводящие свойства отсутствуют.

2. Установлено, что фуллериды с цезием состава $Cs_{3-x}M_xC_{60}$ (M – щелочноземельный или переходный металл, $x=0-2$) являются полимерами, что подавляет основные фоновые моды молекулы C_{60} , ответственные за сверхпроводимость, и фуллериды данного типа не являются сверхпроводниками.

3. Исследовано комбинационное рассеяние света в новых сверхпроводящих гетерофуллеридах переходных и щелочноземельных металлов, и на основе этих данных рассчитаны константы электрон-фононного взаимодействия ($\lambda \approx 0,5-0,6$). Установлено, что основной вклад в электрон-фононное взаимодействие вносят четыре низкоэнергетические фононные моды $H_g(1-4)$ ($\approx 260 \text{ см}^{-1} - 760 \text{ см}^{-1}$).

4. Установлено, что природа двух линий в большинстве ЭПР спектров фуллеридов обусловлена локализованными парамагнитными центрами (типа $C_{60}-O-C_{60}$) и электронами проводимости.

5. Исследована температурная зависимость сопротивления композитов поликристаллического алмаза с ниобием и молибденом. Показано, что сверхпроводимость в них определяется нанокристаллами карбидов этих металлов, вырастающими в процессе спекания на поверхности микрокристаллов алмаза. Относительно высокие для карбидов металлов значения T_c обеспечиваются за счет высокого качества кристаллической структуры монокарбидов с низкой концентрацией дефектов.

При введении в композит фуллерита температура перехода в сверхпроводящее состояние понижается, а проводимость в нормальном состоянии

определяется преимущественно кластерами графитизированного и полимеризованного фуллерита.

6. Исследована температурная зависимость сопротивления массивных монокристаллов алмаза (массой до 3,8 карат), сильно легированных бором, в диапазоне температур 0,5 – 297 К. Установлено, что в образцах с минимальным уровнем легирования ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) на участке температур 70 – 297 К наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. В образцах с уровнем легирования $\sim 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в области температур выше 110 – 200 К наблюдается активационный тип проводимости с энергией активации в диапазоне 30 – 90 мэВ. В образцах с максимальным уровнем легирования ($\sim 1,3 \cdot 10^{20}$) в области температур выше 110 К наблюдается активационный тип проводимости с энергией активации в диапазоне 38 – 53 мэВ, а при температурах ниже 50 К наблюдается зависимость проводимости от температуры типа $\sigma(T) = \sigma(0) + bT^{1/2}$, характерная для сильно дефектных вырожденных полупроводников с сильным рассеянием электронов.

7. Установлено, что в твердом композите $\text{MgB}_2:\text{C}_{60}$ максимальная концентрация фуллерита C_{60} , при которой композит переходит в сверхпроводящее состояние, равна 20 масс. %. При этом величина температуры перехода в сверхпроводящее состояние и критические магнитные поля остаются такими же, как и в чистом дибориде магния, а сопротивление вблизи сверхпроводящего перехода определяется кластерами полимеризованного фуллерита. При увеличении содержания C_{60} до 50% происходит переход к прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка; при дальнейшем увеличении концентрации C_{60} (>60%) сопротивление слабо растет с уменьшением температуры.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. А.В. Кречетов, "Сверхпроводимость новых фуллеридов состава $\text{K}_{3-x}\text{M}_x\text{C}_{60}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, x=1-3$)". ВНКСФ–9, Красноярск, Россия, стр. 275 (2003).
2. А.В. Кречетов, "Новые сверхпроводящие гетерофуллериды". Ломоносов-2003, Москва, Россия, стр. 238 (2003).
3. В.М. Bulychev, R. A. Lunin, A.V. Krechetov, V. A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, K.V. Pohlak, " Heterometallic Fullerides of Fe and Cu Groups with the Composition

- K_2MC_{60} ($M=Fe^{+2}, Fe^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+1,+2}, Ag^{+1}$)". 12th International Symposium of Intercalation Compounds, Poznan, Poland, p. 72, (2003).
4. V.A. Kulbachinskii, A.V. Krechetov, V.G. Kytin, R. A. Lunin, B.M. Bulychev, K.V. Poholok, K. Lips, J. Rappich, "Superconductivity and Magnetism in Heterometallic Fullerides of Transition Metals". Quantum Complexities in Condensed Matter, Bukhara, Uzbekistan, p.42, (2003).
 5. V. A. Kulbachinskii, R. A. Lunin, B.M. Bulychev, A.V. Krechetov, V.G. Kytin, K.V. Poholok, "Heterometallic Fullerides of Transition Metals with the Composition K_2MC_{60} ". VIII International Conference ICHMS'2003, Sudak, Crimea, Ukraine, p. 516 (2003).
 6. А.В. Кречетов, Б.М. Булычев, В.А. Кульбачинский, Р.А. Лунин, В.Г. Кытин, К.В. Похолок, "Синтез и свойства гетерометаллических фуллеридов переходных металлов". 2-я международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, Россия, стр. 125 (2003).
 7. B.M. Bulychev, R. A. Lunin, A.V. Krechetov, V. A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, K.V. Poholok, K. Lips, J. Rappich, "Heterometallic Fullerides of Fe and Cu Groups with the Composition K_2MC_{60} ($M=Fe^{+2}, Fe^{+3}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+1}, Cu^{+2}, Ag^{+1}$)". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 337–342 (2004).
 8. V. A. Kulbachinskii, B.M. Bulychev, A.V. Krechetov, V.G. Kytin, R. A. Lunin, "Superconductivity and Spectroscopies in Heterometallic Fullerides of Transition Metals", Spectroscopies in Novel Supercond., SNS'2004, Sitges, Spain, p.70 (2004).
 9. V. A. Kulbachinskii, B.M. Bulychev, R. A. Lunin, A.V. Krechetov, V.G. Kytin, K.V. Poholok, K. Lips, J. Rappich, "Heterometallic Fullerides of Transition Metals with the Composition K_2MC_{60} ". *NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry: Hydrogen Material Science and Chemistry of Nanomaterials*, **172**, 185–192 (2004).
 10. Г. А. Дубицкий, В.Д. Бланк, С.Г. Буга, Е.Е. Семенова, В.А. Кульбачинский, А.В. Кречетов, В.Г. Кытин, "Сверхпроводящие алмазные поликристаллы, получаемые спеканием под давлением порошковых алмазов с ниобием и молибденом". 3-я международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, Россия, стр. 95 (2004).

11. Г. А. Дубицкий, В.Д. Бланк, С.Г. Буга, Е.Е. Семенова, В.А. Кульбачинский, А.В. Кречетов, В.Г. Кытин, "Сверхтвердые сверхпроводящие материалы на основе алмаза и кубического нитрида бора", *Письма в ЖЭТФ*, **81**, 323–326 (2005).
12. В.Д. Бланк, Г. А. Дубицкий, В.А. Кульбачинский, С.Г. Буга, А.В. Кречетов, Е.Е. Семенова, В.Г. Кытин, "Поликристаллические алмазные порошки и пленки", *Российский Химический Журнал*, **XLVIII**, 90–96 (2005).
13. Б.М. Булычев, В.А. Кульбачинский, А.В. Кречетов, В.Г. Кытин, Р.А. Лунин, "Гетерометаллические фуллериды на основе щелочных металлов и непереходных металлов 2, 12 и 13 групп", Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (ICHMS'2005), Крым, Украина, **1**, стр. 606 (2005).
14. А.В. Кречетов, Р.А. Лунин, Б.М. Булычев, В.А. Кульбачинский, "Гетерофуллериды "MM₂'C₆₀" и "M₂M'C₆₀", где M–K, Rb, Cs; M'–Be, Mg". 4-я международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, Россия, стр. 129 (2005).
15. А.В. Егоров, А.В. Кречетов, П.С. Самохвалов, В.Г. Кытин, Е.В. Скокан, В.А. Кульбачинский, И.В. Архангельский, "Модифицированные фазы фуллерита C₆₀: синтез и свойства", *Сборник научных трудов «Углеродные наноструктуры»*, Минск, Республика Беларусь, 285–291 (2006).
16. A.V. Krechetov, B.M. Bulychev, V.G. Kytin, E.A. Konstantinova, V.A. Kulbachinskii, R.A. Lunin, "Investigation of Paramagnetic Centers in Fullerides A₂MC₆₀ and AM₂C₆₀ (A=K, Rb, Cs, M=Mg, Be, Al)", *Asia-Pacific EPR/ESR Symposium APES'2006*, p. 120 (2006).
17. A.V. Krechetov, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, E.A. Konstantinova, E.V. Skokan, A.V. Egorov, P.S. Samokhvalov, "ESR Studies of C₆₀ Fullerite with HCP Lattice", *Asia-Pacific EPR/ESR Symposium APES'2006*, p. 121 (2006).
18. Е. А. Константинова, В.Г. Кытин, В.А. Кульбачинский, А.В. Кречетов, "ЭПР спектроскопия фуллеритов с различными типами кристаллической решетки", 34-е совещание по физике низких температур LT-34, Ростов-На-Дону, Россия стр. 120 (2006).
19. В.Г. Кытин, В.А. Кульбачинский, Б.М. Булычев, А.В. Кречетов, Е.А. Константинова, Р.А. Лунин, "Сверхпроводимость и спектроскопия гетерофуллеридов Cs₂MC₆₀, Rb₂MC₆₀, K₂MC₆₀ и KM₂C₆₀ (M=Mg, Al, Be, Fe,

- Ni)", 34-е совещание по физике низких температур LT-34, Ростов-На-Дону, Россия, стр. 161 (2006).
20. А.В. Кречетов, В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, Г.А. Кытин, В.Д. Бланк, С.Г. Буга, С.А. Терентьев, М.С. Кузнецов, С.А. Носухин, "Электронные свойства сильно легированных бором монокристаллов алмаза", 34-е совещание по физике низких температур LT-34, Ростов-На-Дону, Россия, стр. 147 (2006).
 21. А.В. Кречетов, В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, Г.А. Кытин, В.Д. Бланк, С.Г. Буга, С.А. Терентьев, М.С. Кузнецов, С.А. Носухин, "Особенности проводимости монокристаллов алмаза с бором", 5-я международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, Россия, стр. 107(2006).
 22. В.Г. Кытин, А.В. Кречетов, Б.М. Булычев, В.А. Кульбачинский, Е.А. Константинова, Р.А. Лунин, "Сверхпроводимость и ЭПР гетерофуллеридов щелочноземельных металлов", 5-я международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", Москва, Россия, стр. 113 (2006).
 23. A.V. Krechetov, V.G. Kytin, E.A. Konstantinova, V.A. Kulbachinskii, R.A. Lunin, B.M. Bulychev, "Investigation of Fullerides A_2MC_{60} and AM_2C_{60} ($A=K, Rb, M=Mg, Be$) by Electron Spin Resonance Method", Matsushima, Japan, p. 193 (2006).
 24. G.A. Dubitsky, V.D. Blank, S.G. Buga, E.E. Semenova, N.R. Serebryanaya, V.V. Aksenonkov, V. M. Prokhorov, V.A. Kul'bachinski, A.V. Krechetov & V.G. Kytin, "Superhard Superconductor Composites Obtained by Sintering of Diamond, c-BN and C60 Powders with Superconductors", *Z. Naturforsch. B*, **61**, 1541 – 1546 (2006).
 25. V. D. Blank, S. G. Buga, S. A. Terentiev, M. S. Kuznetsov, S. A. Nosukhin, A. V. Krechetov, V. A. Kul'bachinski, V. G. Kytin and G. A. Kytin, "Low-temperature electrical conductivity of heavily boron-doped diamond single crystals", *Physica Status Solidi (b)*, **244**, 413-417 (2007).
 26. С.Г. Буга, В.Д. Бланк, С.А. Терентьев, М.С. Кузнецов, С.А. Носухин, В.А. Кульбачинский, А.В. Кречетов, В.Г. Кытин, Г.А. Кытин, "Электронные свойства сильно легированных бором монокристаллов алмаза", *ЖЭТФ*, **131**, стр. 662 – 666 (2007).