

УДК 621.315.592

ФУЛЛЕРЕН. СТРОЕНИЕ, ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

С. В. Козырев, В. В. Роткин

Обзор

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получен 28 января 1993 г. Принят к печати 2 февраля 1993 г.)

Представлено современное состояние некоторых аспектов исследования C_{60} и его производных. Рассмотрена симметрия отдельной молекулы, структура молекулярного кристалла, электронные свойства, особенности динамики решетки и, как следствие этого, существование различных фаз кристаллического C_{60} . Дан краткий обзор строения фуллеридов с металлической проводимостью.

Введение. Менее трех лет назад — в мае 1990 г. — Д. Хуффманом и В. Крэтчмером была выделена в чистом виде четвертая кристаллическая аллотропная модификация углерода — фуллерен [1]. Уже сейчас можно говорить о возникновении новой области в физике твердого тела. Высокий темп исследований различных аспектов физики фуллеридов (материалов, производных от фуллерена), возникший сразу после получения чистого фуллерена, в настоящее время приобрел устойчивый характер. Неослабевающий интерес поддерживается перспективами применения фуллеридов в технике — в электронике, так как фуллериды щелочных элементов являются обычно органическими металлами и проявляют сверхпроводящие [2–7] свойства; существуют ферромагнетики на основе фуллерена — в машиностроении, которые применяются в качестве смазок и упрочняющих покрытий и т. д. Еще более притягательна физика фуллеренов в силу удивительной красоты объекта исследования (рис. 1).

Историю открытия C_{60} — фуллерена — обычно начинают с упоминания работ Крото и Смолли [9], которые в 1985 г. определили (исходя из соображений симметрии и эстетического критерия гармонии в природе) форму устойчивых многоатомных кластеров углерода, с количеством атомов более полусотни, и предложили название «бакминстерфуллерен» (в честь американского архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, который использовал каркасы типа фуллереновой оболочки для строительства геодезических куполов высокой прочности). Постановка проблемы многоатомных кластеров углерода была связана первоначально с проблемами астрофизики. Объяснение некоторых линий в спектрах «красных гигантов» потребовало допустить существование относительно устойчивых кластеров углерода C_n из нескольких десятков атомов. Используя разработанную методику получения кластеров лазерным испарением вещества, Ролфинг, Кэлдор и Кокс [10] обнаружили наличие в масс-спектрах испаренного графита необъяснимо стабильных, долгоживущих кластеров C_n . Соответствующие значения $n = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82$ и т. д. получили название «магических чисел» [11] по аналогии с физикой атомного ядра. Простейшее объяснение этому

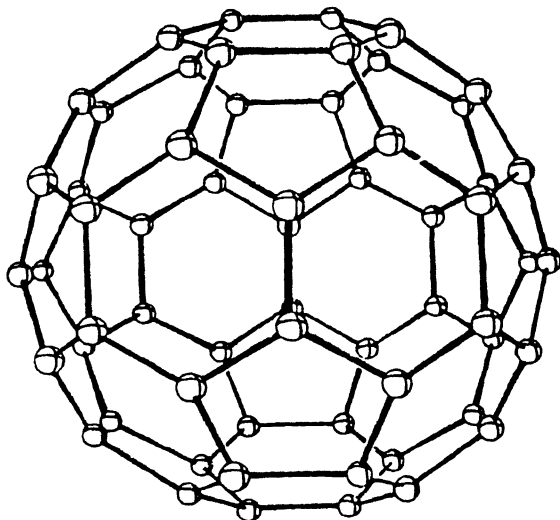


Рис. 1. Атомная структура фуллерена C_{60} — замкнутая оболочка, состоящая из шестиугольных и пятиугольных колец. Оси симметрии направлены: по нормали к гексагонам (оси третьего порядка), по нормали к пентагонам (оси пятого порядка), перпендикулярно ребру между гексагонами (оси второго порядка) [18].

факту было дано Смолли — он предположил, что эти макромолекулы имеют форму, близкую к сферической, образуя на поверхности двумерную кристаллическую решетку, похожую на шестиугольную решетку плоскостей графита (рис. 2). Каркас из углеродных связей в C_{60} более всего похож на обычный футбольный мяч, состоящий из пяти и шестиугольных граней в количестве 12 и 20 соответственно (рис. 1).

Если углубиться в историю вопроса, то нельзя не отметить работы советских химиков Д. А. Бочвара и Е. Г. Гальперна [13], которые еще в 1973 г. предсказали возможность синтеза новой аллотропной модификации углерода и подробно обсуждали вопрос об устойчивости макромолекул типа C_n . Однако поиски приоритета открытия фуллерена могут увести еще дальше в прошлое: в 1966 г. в журнале «New Scientist» Д. Джонс упоминал о возможности синтеза кристаллических материалов малой плотности из «сверхатомов» (примерно к этому же времени относится принятие современной формы футбольного мяча, повторяющей фуллереновый каркас, в качестве стандартной) и предлагал скрутить графитовый слой в полую сферическую структуру. Именно это происходит при синтезе фуллеренов [14].

Что касается сфероидов, построенных из правильных многоугольников, то ими занимался Л. Эйлер. Им была доказана теорема Гаусса—Боннэ, которая утверждает необходимость двенадцати пятиугольных граней для такого построения, в то время как число шестиугольных граней произвольно. В этом легко может убедиться каждый, рассмотрев выражение, составляющее содержание теоремы:

$$\sum_n N_n (6 - n) = 12s,$$

где N_n — число угольников, участвующих в построении; s — характеристика кривизны поверхности: $s = 1$ для сфероида (положительная кривизна), $s = 0$ для плоскости. Например, молекула фуллерена C_{60} образована из 12 пентагонов и 20 гексагонов (так же как и крышка футбольного мяча) и имеет, таким образом, симметрию усеченного икосаэдра. Икосаэдр — самый симметричный из

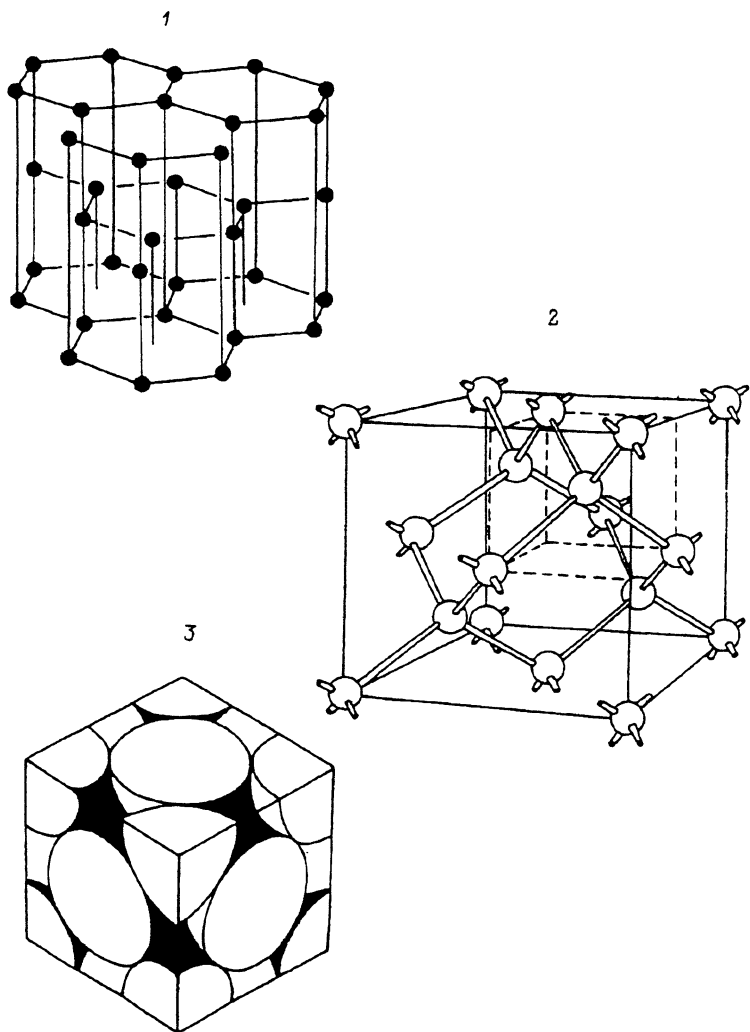


Рис. 2. Сравнение кристаллических решеток трех аллотропных модификаций углерода: графита (1), алмаза (2) и фуллерена (3). Молекулы C_{60} представлены сплошными сферами [12].

пяти правильных многогранников (платоновых тел, которые считались символами пяти первоэлементов) — ассоциировался с «квинтэссенцией», первоэлементом эфира. Возможно, поэтому среди рисунков Леонардо да Винчи можно увидеть «молекулу C_{60} ».

Таким образом, целый класс новых веществ с неожиданными свойствами имеет элементами структуры фуллерены — многоатомные устойчивые кластеры углерода.

Симметрия молекулы фуллерена

Как уже упоминалось выше, молекула C_{60} имеет форму усеченного икосаэдра. Группа симметрии икосаэдра (включая инверсию для усеченного икосаэдра) состоит из 120 элементов симметрии — 6 осей симметрии пятого порядка, 10 осей третьего и 15 осей второго порядка. Детальное изучение молекулы показало,

что форма шестиугольных граней не правильная и отражает разницу в длинах связей. В C_{60} три неэквивалентных положения атомов углерода; этот вывод был сделан в [15] на основе анализа дифрактометрии жесткого рентгеновского излучения и спектров фотоэмиссии с энергией квантов, соответствующей возбуждению внутренней оболочки атомов углерода $1S$ [16]. Стоит отметить, что в дифрактометрических экспериментах использовались соединения C_{60} с осмием, так как при $T \cong 300$ К молекулы C_{60} в кристаллической решетке находятся в состоянии очень быстрого вращения между положениями неэквивалентными по симметрии. При нормальных температурах это вращение не позволяет говорить об определенной ориентации отдельной молекулы в твердом теле [17].

Каркас молекулы C_{60} состоит из правильных пятиугольников и неравносторонних шестиугольников. Было показано, что длины сторон, соединяющих два гексагона, меньше и составляют около 1.39 \AA . Длины сторон между пентагоном и гексагоном около 1.43 \AA . Компьютерное моделирование электронной структуры C_{60} подтвердило [18] устойчивость конфигураций с расстоянием между центрами ядер углерода (длиной связей) 1.390 и 1.447 \AA соответственно [19]. Имеет смысл сравнивать длины связей в C_{60} и между атомами углерода в других аллотропных модификациях: в алмазе любая σ -связь имеет длину 1.54 \AA , в то время как в графите σ -связь, лежащая в атомной плоскости, — лишь 1.42 \AA ; неопределенная (двойная) π -связь в карбине составляет около 1.34 \AA . Видно, что длинные связи в C_{60} соответствуют одинарным, а короткие гораздо ближе к двойным связям. То, что в каждом узле на каркасе C_{60} сходятся две одинарные и двойная связь (координационное число атома углерода в фуллерене — три), является свидетельством в пользу сохранения гибридизации электронных атомных орбиталей типа $S-P^2$ как у графита, из которого фуллерен образуется [14].

Высокая симметрия усеченного икосаэдра (наиболее близкая к сферической) позволяет взглянуть на кластер C_{60} как сферическую оболочку. Толщина оболочки, согласно оценкам в [19], составляет около 1 \AA , радиус оболочки около 3.6 \AA , что соответствует среднему расстоянию от центра до атомов углерода 3.52 \AA (см. [20]). Компьютерное моделирование внутримолекулярных фононных мод показало, что в чистом C_{60} разница между длинами связей должна полностью размываться при температурах близких к $300-400$ К (в то время как икосаэдрическая форма C_{60} остается прежней до очень высоких температур [8]). Возможно, именно эта устойчивость молекул имеет следствием наличие значительного количества фуллеренов в природном веществе — шунгите — минерале органического происхождения [21].

Строение кристалла C_{60} . Ротационная динамика решетки

В отличие от кластеров металлов, полученных таким же лазерным испарением, фуллерен легко образует кристалл высокой стабильности [22–24]. Выпаривание молекул C_{60} из раствора бензола (или иного органического растворителя) дает монокристаллы фуллерена. Иногда для твердой фазы используется название «фуллерит» по аналогии с названиями многих кристаллов, но поскольку речь идет об одном и том же веществе в кристаллической и молекулярной фазах, термин «фуллерит» здесь использоваться не будет. Фаза, образующаяся при таких условиях, отнюдь не единственная. Далее мы будем называть ее высокотемпературной или — по симметрии кристаллической решетки — ГЦК фазой.

Дифрактометрический анализ показал, что высокотемпературная фаза имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку с постоянной решетки равной 14.2 \AA . Ее элементарная ячейка содержит восемь тетраэдрических и четыре октаэдрические пустоты (т. е. пустоты, окруженные соответственно 4 и 6 молекулами C_{60}). В элементарной (непримитивной) ячейке 4 молекулы и расстояние

между ближайшими соседями составляет около 10 \AA . Координационное число молекул фуллерена в ГЦК фазе равно 12. Даже при максимальной плотности упаковки ГЦК полученный материал имеет малую плотность 1.697 г/см^3 (оправдывая надежды Д. Джонса).

Качество кристаллов, образующихся при медленном выпаривании из раствора бензола, довольно низкое. В то же время C_{60} , высаживаемый из раствора пентана или дисульфида углерода, имеет даже кристаллическую решетку более низкой симметрии — удвоенную моноклинную, — хотя при отогревании до 500 K возвращается к ГЦК фазе. Молекулы удерживаются в кристаллической решетке за счет Ван-дер-Ваальсова взаимодействия (как, например, в кристаллах инертных газов). Видимо, энергия образования дефектов в твердом фуллерене чрезвычайно мала [25]. Так, например, часто встречается образование зерен (иногда очень крупных) гексагональной плотноупакованной (ГПУ) фазы внутри ГЦК фазы или даже отдельных микрокристаллов с решеткой типа ГПУ. Это связано с близостью решеток обеих плотнейших упаковок, отличающихся лишь порядком расположения плоскостей атомов типа (nnn) . Для ГЦК имеются 3 типа плоскостей $ABCABCA$, в то время как для ГПУ — лишь 2 типа — $ABABA$. В настоящее время максимальный размер полученных монокристаллов C_{60} достигает 150 мк .

Очень интересными, на наш взгляд, являются результаты изучения ротационных степеней свободы кластеров C_{60} в ГЦК фазе. Находясь в узлах кристаллической решетки — совершенная симметрия относительно трансляций центров молекул, — они испытывают быстрое вращение. По оценкам из данных ЯМР частоты вращения при $T \cong 300 \text{ K}$ составляют около 10^{12} с^{-1} . Такое состояние молекул подтверждается наблюдением чрезвычайно узкой линии ^{13}C в ЯМР спектрах C_{60} . Это означает, что анизотропия химического сдвига — основной фактор уширения линий — отсутствует или, точнее, усредняется за счет быстрой переориентации молекул фуллерена. Формфактор рефлексов рассеяния рентгеновских лучей, а также нейтронов и электронов на кристаллах C_{60} при температуре порядка 300 K хорошо аппроксимируется сферическими гармониками с $l = 0$, что соответствует рассеянию на сфере. Таким образом, симметрия усеченного икосаэдра проявляется лишь если подавить вращение молекул C_{60} . Считается, что характер этого ротационного движения не непрерывный, хотя приближение свободного ротатора использовалось в ряде работ. Скорее это быстрые прыжки молекул между ориентационно различными состояниями.

Можно предположить возможность образования упорядоченного состояния молекул C_{60} в кристалле, и действительно при температуре 250 K в фуллерене наблюдается фазовый переход первого рода, связанный с фиксацией ориентаций отдельных кластеров [26–28]. При нормальных условиях молекулы C_{60} , образуя молекулярный ГЦК кристалл, сохраняют вращательные степени свободы. Соответствующая им энергия межмолекулярного взаимодействия мала, и в этой кристаллической фазе всегда присутствует беспорядок.

Низкотемпературные фазы кристаллического C_{60}

При температурах ниже 260 K фуллерен образует кристаллическую фазу с примитивной кубической (ПК) решеткой, где базис элементарной ячейки содержит четыре молекулы C_{60} [29]. Вращательные степени свободы, которые отвечают за свободное вращение в ГЦК фазе молекул C_{60} , в ней существенно ограничены — молекула испытывает редкие прыжки между различными ориентационными состояниями. Показано в [28], что легко получить четыре неэквивалентные молекулы в элементарной ячейке, исходя из ГЦК фазы, если сориентировать оси второго порядка молекул типа A, B, C, D (рис. 3, справа), а затем повернуть каждую из них на угол около 98° вокруг четырех различных главных диагоналей куба (111) . Такое изменение в ориентации приводит у

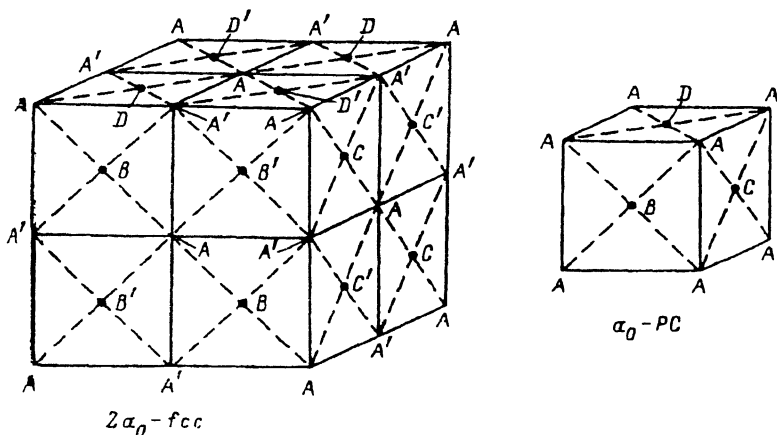


Рис. 3. Сравнение двух низкотемпературных фаз фуллера. Справа — фаза, имеющая примитивную кубическую решетку с четырьмя молекулами в базисе, различающимися ориентацией (обозначенными A, B, C, D). Слева — ГЦК фаза с удвоением периода исходной решетки, состоящая из восьми неэквивалентных молекул C_{60} в базисе ($A', B', C', D', A, B, C, D$), расположенных так же как и в ПК фазе [30].

соседних молекул в соприкосновение области с максимальной и минимальной плотностью электронного заряда.

Фазовый переход ориентационного упорядочения — это переход первого рода [26–28]. Он легко различим как по сужению выше точки перехода линий спектра ЯМР ^{13}C , так и по убыванию интенсивности пиков дифракционного рассеяния, запрещенных в ГЦК фазе. Измерения модуля Юнга E и поглощения звука на частоте 10^4 Гц показали при фазовом переходе в менее упорядоченную фазу (рис. 4) уменьшение скорости звука на 8% ($v = \sqrt{E/\rho}$), где ρ — плотность

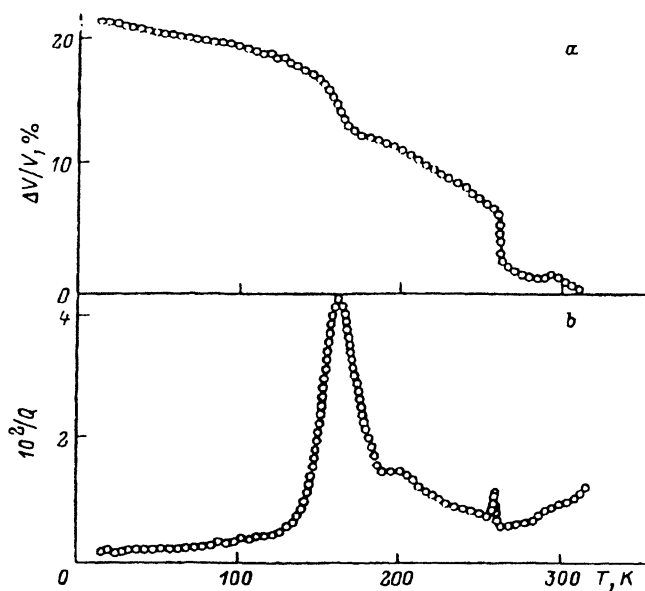
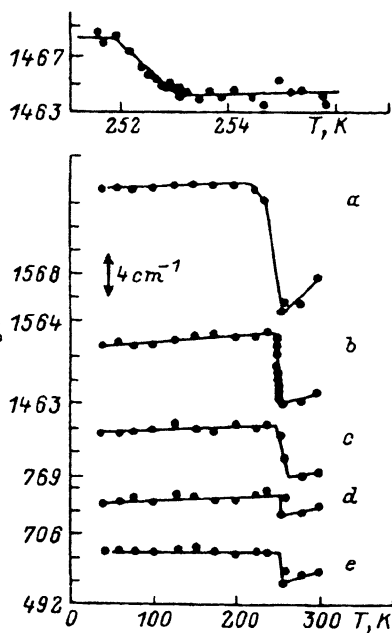
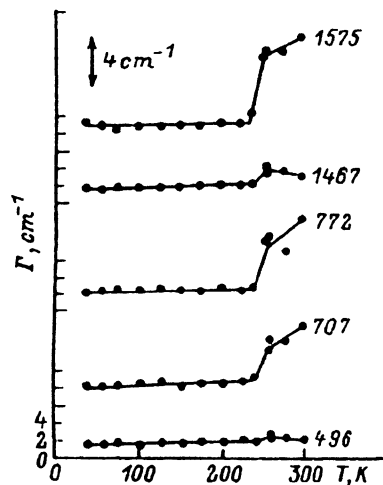


Рис. 4. Температурная зависимость относительного изменения скорости звука (определяемой через изменение модуля Юнга) a и температурная зависимость поглощения звука (обратная добротность осциллятора) b . Хорошо заметен фазовый переход в низкотемпературную ПК фазу при 250 К. В области 180 К поведение образца близко к стеклянному [31].

Рис. 5. Изменение частот некоторых фоновых мод фуллерена при прохождении через точку фазового перехода (измеряемое по температурной зависимости рамановского сдвига). На врезке сверху показано более подробно вблизи точки перехода смятение моды 1463 см^{-1} при переходе в менее симметричную низкотемпературную фазу (кривая *b* на графике) [32].

фуллерена, а изменением плотности при фазовом переходе пренебрегаем $\delta\rho \approx 1\%$, так как постоянная решетки фуллерена почти не изменяется) [31]. Таким образом при переходе в ГЦК фазу уменьшается энергия межмолекулярного взаимодействия.

Изучение спектров рамановского рассеяния в [30] позволяет сделать вывод об увеличении ширины линий и смятении соответствующих кристаллических частот в ГЦК фазе (рис. 5, 6). Возможная причина такого поведения кроется во взаимодействии колебательных — активных в рамановском рассеянии — и ротационных мод, испытывающих при фазовом переходе сильное замедление и вымораживание ниже точки перехода. Это вымораживание приводит к уменьшению плотности состояний ориентационных, вращательных фононов, которые ограничивают время жизни колебательных мод и ведут к уширению линий рамановского спектра [32]. Такое взаимодействие между колебательными и ориентационными модами должно быть сильнее для низкосимметричных колебаний и вращений с меньшими частотами. При приближении к точке фазового перехода сверху ($T > T_c$) оно растет в меру замедления вращения молекул C_{60} . Кроме того, появление новых фоновых мод в ПК фазе более низкой симметрии может привести к исключению некоторых ротаций, взаимодействующих с этими колебаниями. Рост частот колебаний, как и увеличение скорости звука, подтверждает увеличение энергии взаимодействия соседних молекул в ПК фазе.



Ориентационно-разупорядоченная фаза отсутствует во многих производных фуллерена. Даже в тех фуллеридах щелочных металлов A_3C_{60} , где сохраняется ГЦК решетка исходного нелегированного C_{60} , связь между C_{60} и атомами примеси носит существенно ионный характер, и свободного вращения молекул C_{60} не наблюдается. Видимо, перераспределение электронной плотности в ионах C_{60}^+ ведет к возникновению ориентационного взаимодействия, упорядочивающего молекулы.

В кристаллах C_{60} с решеткой моноклинного типа фазовый переход отсутствует. Если же такие образцы отогреть с целью возврата к наиболее устойчивой ГЦК фазе, наблюдается фазовый переход второго рода при более низкой температуре.

Рис. 6. Уменьшение ширины линий Рамановского спектра при фазовом переходе для нескольких фоновых мод C_{60} [32].

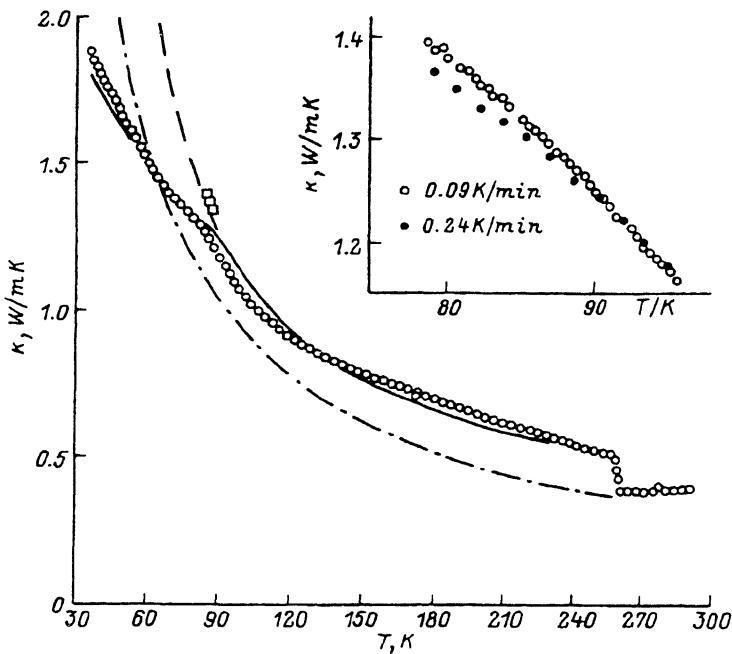


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности в кристалле фуллерена в диапазоне температур, охватывающем область фазового перехода (при 250 К), область аномального поведения теплопроводности. (на врезке представлены температурные зависимости теплопроводности при двух различных скоростях охлаждения образца) [33].

Измерения акустических и тепловых характеристик C_{60} в ПК фазе (скорости звука, поглощения звука, теплопроводности и т. д.) показали наличие широкой области, где поведение фоновых мод более соответствует стеклу, чем кристаллу [31, 33, 34]. Поглощение звука в области 160—190 К (рис. 4) свидетельствует о наличии некоторого механизма релаксации напряжений, который имеет характерное время, зависящее от температуры как $\exp(-E/T)$, с характерной энергией E порядка 250 мэВ. Аналогичное поведение теплопроводности кристалла C_{60} в области температур порядка 85 К (рис. 7) связано с активацией в ориентационно-упорядоченном кристалле дезориентационных мод. Характерные времена отклика этих возбуждений на тепловой импульс фактически определяют меру ориентационного беспорядка в кристалле фуллерена. Они имеют экспоненциальную температурную зависимость (рис. 8) с тем же масштабом энергии (240 мэВ). Значение теплопроводности 0.4 Вт/мК соответствует длине свободного пробега фононов в 5 нм. Времена релаксации теплопроводности при 85 К сравниваются со временем проведения эксперимента, и наблюдается кроссовер от теплопроводности, зависящей от времени, к постоянной величине. При еще более низких температурах в кристалле C_{60} сохраняется «замороженный» ориентационный беспорядок — доля объема, занятого дезориентированными молекулами, достигает 17%. В ЯМР спектрах видна узкая линия, соответствующая быстро вращающимся кластерам, которая сохраняется на фоне широкой основной линии до самых низких температур.

Измерения температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации $\tau_1(T)$ подтверждают наличие фазового перехода и позволяют оценить масштаб энергий дезориентационных возбуждений, так как основной канал спин-решеточной релаксации — через них. Выше T_c характерная энергия составляет 40 мэВ, и времена релаксации при $T = 300$ К около 10^{-11} с. Ниже T_c масштаб энергии

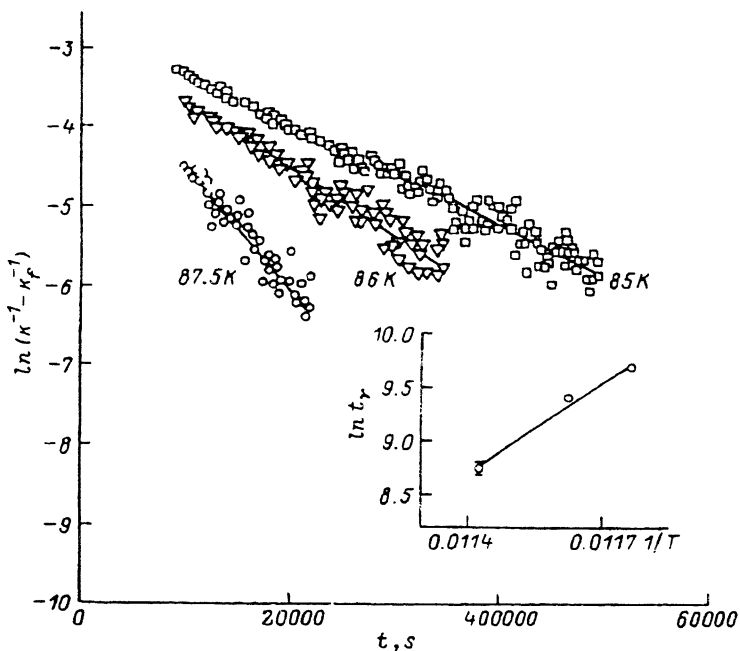


Рис. 8. Временные зависимости теплопроводности. Представлена обратная теплопроводность при трех различных температурах в логарифмическом масштабе от времени. Наклон кривых определяет характерное время релаксации теплопроводности. На врезке построена зависимость времени релаксации от обратной температуры [$^{\circ}\text{K}^{-1}$].

порядка 250 мэВ, и τ_1 растет, достигая величины 10^{-5} с при 140 К. Таким образом, даже в ориентационно-упорядоченной фазе сохраняются прыжки молекул между состояниями с различной ориентацией, а поскольку энергия взаимодействия ближайших соседей, очевидно, зависит от их ориентации друг относительно друга, то и с разной энергией. Энергетические барьеры для таких вращений должны зависеть от локального окружения молекулы C_{60} . Это становится важным в низкотемпературной фазе, где энергия взаимодействия велика по сравнению с тепловой.

При температурах ниже 100 К кристаллический фуллерен образует еще одну фазу с решеткой ГЦК типа, но постоянная решетки в ней — 24.4 Å — вдвое больше, чем в высокотемпературной фазе, а базис элементарной ячейки состоит из восьми ориентационно неэквивалентных молекул. Простейшая модель ПК фазы учитывает наличие двух энергетически выгодных конфигураций, связанных с поворотом четырех молекул в ячейке на углы порядка 98° или 38° относительно четырех тетраэдрических осей элементарной ячейки [30]. Предположение, что такая степень свободы — прыжки на угол 60° между двумя положениями равновесия — вымораживается при этом фазовом переходе, позволяет предложить простую картину удвоения периода исходной ГЦК решетки (рис. 3, слева). Фазовая диаграмма этих двух низкотемпературных фаз фуллерена пока не построена.

Следует упомянуть, что при высоких давлениях фуллерен необратимо переходит в иную фазу с отличными от C_{60} оптическими свойствами [35 , 36]. Предположительно эта фаза близка к аморфному графиту [37]. На этом, по-видимому, возможности углерода не исчерпываются — пока еще синтезированы не все фуллереновые структуры. Кроме кластерных кристаллов теоретически предсказаны кристаллы, состоящие из молекул C_{56} , C_{168} , C_{192} , C_{216} с отрица-

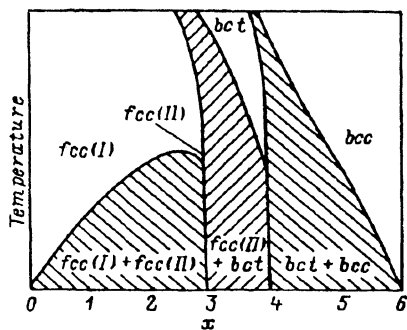


Рис. 9. Схематическая фазовая диаграмма фуллеридов щелочных металлов (типа KC_{60} , RbC_{60}). Заштрихованные области соответствуют сосуществованию различных фаз, определяемому по дифракционным спектрам и спектрам фотоэмиссии при жестком рентгеновском излучении. Слева направо основные фазы: чистый C_{60} ; $x=1$ (ГЦК-1) фаза; $x=3$ (ГЦК-2) фаза; $x=4$ (ОЦТ) фаза; $x=6$ (ОЦК) фаза [44].

тельной кривизной поверхности графитовой решетки. В настоящее время интенсивно исследуются графитовые трубки диаметром в десятки ангстрем, имеющие непосредственное отношение к фуллереновым структурам.

Ответ на вопрос о происхождении фазового

перехода ориентационного упорядочения, а также о причинах стекольного поведения низкотемпературной фазы следует искать в динамике кристаллической решетки, полная микроскопическая модель которой пока не построена (хотя масштаб энергий выше и ниже точки перехода определен).

Фуллериды металлов. Состав. Строение

При легировании фуллерена щелочными металлами образуется ряд соединений типа A_xC_{60} , где $0 \leq x \leq 6$, проявляющих как полупроводниковые [38], так и металлические свойства [5]. Следует отметить, что вопрос о переходе Мотта в фуллеридах щелочных и щелочноземельных металлов остается открытым. Считается, что зона проводимости в A_3C_{60} образуется из первой незаполненной зоны чистого C_{60} и при росте уровня легирования заполняется валентными электронами металла, играющего роль донора, но в отличие от привычной ситуации легированных полупроводников при этом происходит модификация электронного спектра [39]. Со многими веществами фуллерен не образует непрерывного ряда твердых растворов, но образуется устойчивые соединения фиксированного состава и свойств [40, 41]. Например, со щелочными металлами A_nC_{60} , где $n=3, 4, 6$ (A_3C_{60} — обычно металлы). Кроме того, исходный фуллерен имеет микрорешетчатую структуру, что облегчает образование различных фаз. Все это чрезвычайно затрудняет их идентификацию. Наиболее интенсивно исследованы органические металлы A_3C_{60} , обладающие свойствами сверхпроводников при температурах до 40 К (см. [20, 42]).

С точки зрения симметрии кристаллической решетки фуллериды щелочных металлов образуют четыре основные группы: $x=3, 4, 6$ и $x \cong 1$ [43, 44]. В общих чертах фазовая диаграмма этих соединений построена (рис. 9) и легко объяснима. Достаточно сопоставить стехиометрию устойчивых соединений и число пустот в расчете на одну молекулу в соответствующих кристаллических решетках фуллеридов. Заполнение октаэдрических пустот в исходной ГЦК решетке чистого C_{60} соответствует соединению AC_{60} . Заполнение атомами примеси и октаэдрических, и тетраэдрических пустот — A_3C_{60} , что соответствует максимуму легирования для ГЦК фазы. Затем решетка искажается (рис. 10): для соединений A_4C_{60} решетка объемноцентрированная тетрагональная (ОЦТ) [45], а для A_6C_{60} — объемноцентрированная кубическая (ОЦК) [45] или ГЦК, где октаэдрические пустоты заполнены с вероятностью 1/2 (рис. 11) [43, 46]. Для некоторых легких металлов (с атомами малого радиуса — Na , Li) наблюдалась фаза состава A_2C_{60} , в которой заполнение пустот исходной решетки C_{60} должно быть неполным [47]. Между собой фуллериды различных металлов образуют ряд твердых растворов, в котором имеет место линейная зависимость T_c от концентрации [48]. В таких тройных или четверных соединениях тяжелые металлы заполняют преимущест-

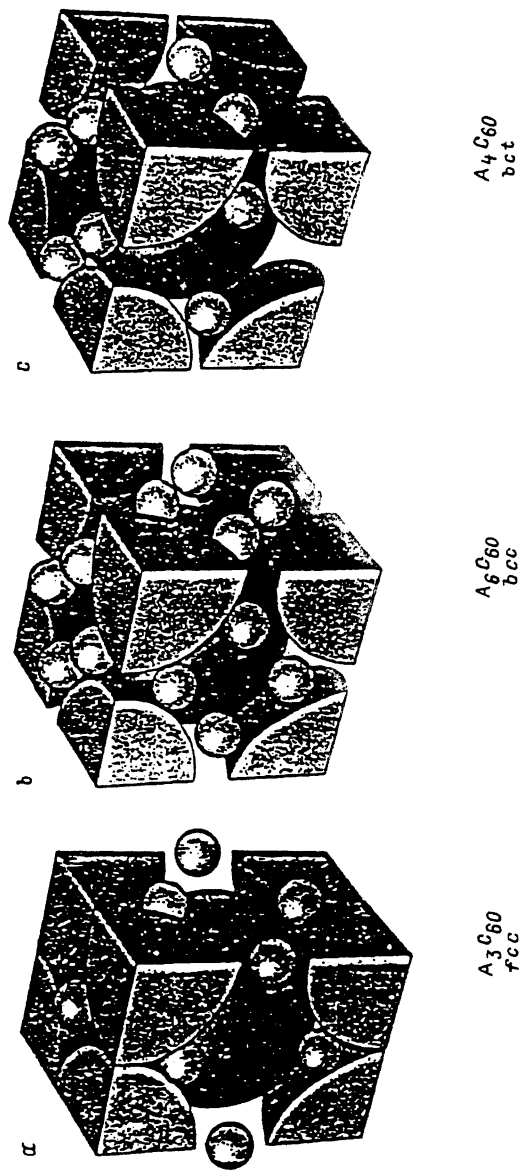
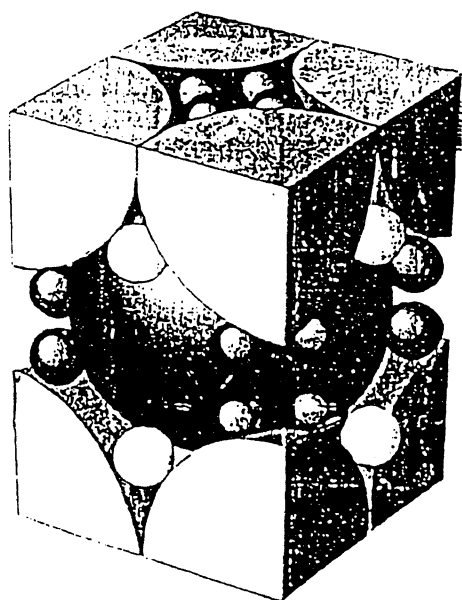


Рис. 10. Основные фуллериды щелочных металлов — строение элементарной ячейки. Слева направо: *a* — три атома примеси на молекулу C_{60} — органические металлы (на рисунке представлена непримитивная ячейка гранцентрированной кубической решетки); атомы щелочного металла заполняют все пустоты ГЦК решетки — октаэдрические (на верхней, нижней гранях и на боковых ребрах) и тетраэдрические. Соединения с шестью атомами примеси на одну молекулу C_{60} соответствуют максимуму легирования фуллерена. *b* — полностью заполненные пустоты объемноцентрированной кубической решетки. Соединения A_4C_{60} (*c*) с объемноцентрированной тетрагональной кристаллической решеткой; *b*, *c* проявляют неметаллические свойства [43].



A_6C_{60}

Рис. 11. Элементарная ячейка Na_6C_{60} . Атомы натрия, имеющие малый размер, образуют в более крупных — октаэдрических пустотах ГЦК решетки четырехатомные кластеры. Вероятность заполнения этих пустот 1/2, поэтому эти атомы натрия выделены темным. Вероятность заполнения тетраэдрических пустот равна 1 (светлые шарики на рисунке) [43].

венно пустоты большего размера (октаэдрические в ГЦК решетке) [49, 50]. Для большинства простых фуллеридов наблюдается монотонная зависимость параметра решетки от размера иона примеси (рис. 12), за исключением двойных соединений.

В полностью легированном фуллерене ионы C_{60}^{6-} соориентированы — вращательные степени свободы выморожены полностью. В металлах (A_3C_{60}) молекулы фуллерена при низких температурах также имеют фиксированную ориентацию [51]. Однако в диапазоне температур от 220 до 300 К ширина ^{13}C линий спектра ЯМР изменяется на порядок. Сужение линий при температурах выше 270 К говорит о наличии быстрых переориентаций —

ротационных прыжков ионов C_{60}^{3-} между положениями, эквивалентными по симметрии. Динамика решетки фуллеридов весьма сложна и интенсивно изучается в настоящее время.

Для фуллеридов щелочных металлов остается проблемой точное определение стехиометрии приготовленных образцов. Простейший путь — считать, что коэффициент диффузии атомов примеси в решетку C_{60} постоянен, и концентрация примеси пропорциональна времени легирования, — не является верным. Другой метод основан на анализе высокоэнергетических спектров рентгеновской фотоэмиссии, отражающих структуру внутренних электронных уровней атома углерода и примеси ($Na\ 2p$, $K\ 2p$, $Rb\ 3d$ и т. д.). Например, линия $C\ 1s$ (рис. 13) испытывает сдвиг и изменение формы при легировании. Изменение формы линии здесь свидетельствует о сосуществовании двух различных фаз, например, C_{60} и K_3C_{60} . Линия, связанная с оболочкой $K\ 2p$ (рис. 13), подтверждает такую картину. По интенсивности этой линии можно достоверно судить о концентрации примеси. Кстати, на спектре фотоэмиссии хорошо различим дублет калия от двух типов атомов примеси в тетраэдрических и октаэдрических пустотах решетки C_{60} . Для насыщенных составов (достигших стехиометрии K_3C_{60}) интенсивности этих линий относятся как 2 : 1, как и следовало ожидать для ГЦК структуры.

Аналогичные исследования двойных соединений состава $A_xCs_{1-x}C_{60}$ показали, что наиболее устойчива фаза A_2CsC_{60} с расположением самых больших катионов (цезия) в октаэдрических пустотах. Измерения концентрации по времени экспозиции образца в парах щелочных металлов и по линиям спектров фотоэмиссии были соотнесены в [52] через измерения электросопротивления (рис. 14). Такое сравнение тем более необходимо, что в ранних работах считалось очевидным наличие острого максимума проводимости в области концентраций $x \approx 3$, определяемых по времени легирования. На самом деле, процесс легирования сильно замедляется при концентрациях $x > 1.5$. В той же области появляется достаточно пологий максимум проводимости. Одно из простейших объяснений этого факта учитывает зернистость исходного C_{60} и основано на естественном

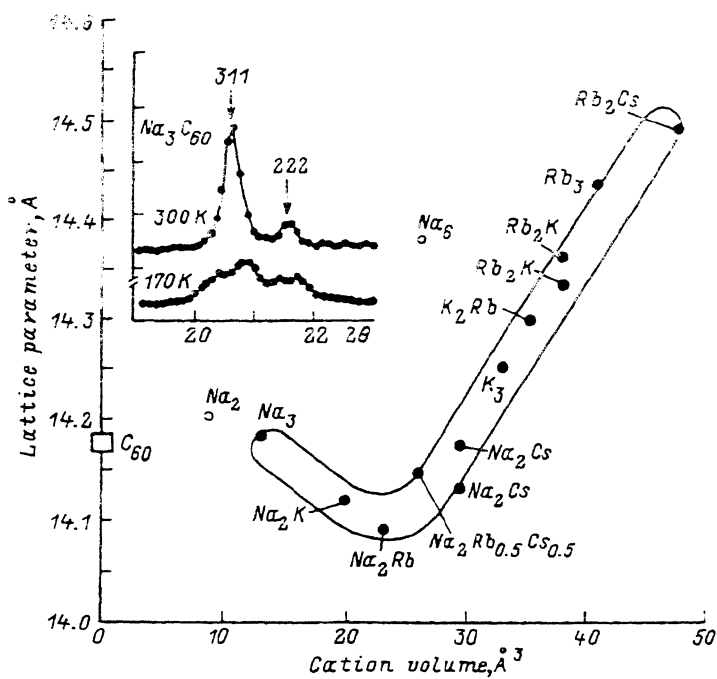


Рис. 12. Зависимость размера ячейки фуллеридов щелочных металлов от сорта атома примесей (параметра ГЦК решетки от размера катона примеси). На врезке — типичные дифрактограммы фуллерида натрия, по которым определялся параметр решетки [43].

предположении о том, что границы зерен являются каналами проникновения атомов примеси внутрь образца, тем самым эффективно увеличивается его поверхность, как для пористых материалов. Тогда с самого начала легирования в матрице C_{60} образуются области металла, скорее всего, сосредоточенные на границах зерен. Однако металлическая проводимость возникает только при прохождении концентрации через порог протекания. При достижении концентрации $x = 3$ весь образец становится металлическим. Дальнейшее легирование приводит к возникновению на поверхности областей другой, непро-

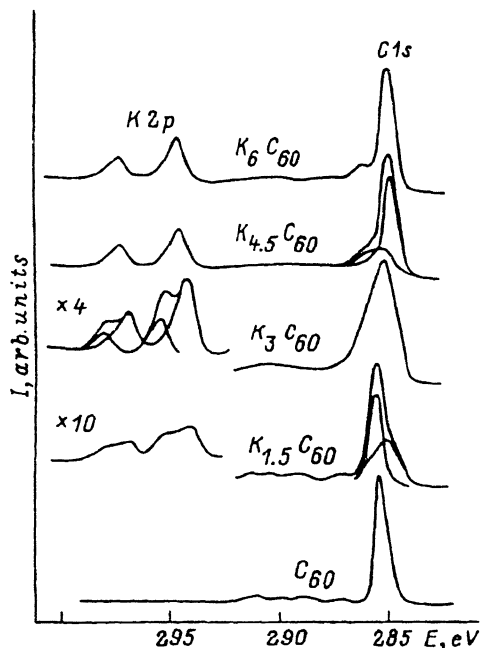
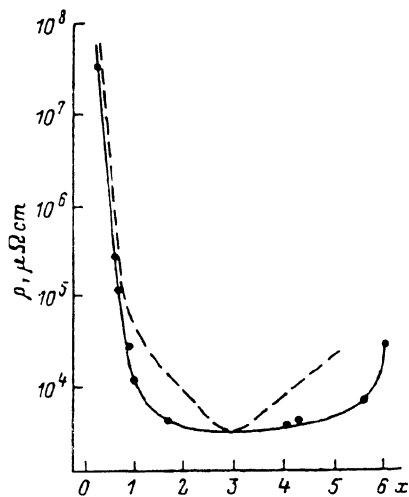


Рис. 13. Зависимость спектров высокоэнергетической рентгеновской фотоэмиссии из фуллеридов щелочных металлов (а именно фуллерида калия) от уровня легирования. Заметен сдвиг линии, связанной с внутренними оболочками атомов углерода, при легировании и появление линий, связанных с калием. При уровне легирования $x = 3$ виден дублет расщепления линии калия для двух неэквивалентных положений атомов примеси в пустотах элементарной ячейки (интенсивности пиков относятся как 2:1, что соответствует количеству тетраэдрических и октаэдрических пустот). Пунктирными линиями намечены вклады от двух сосуществующих вместе фаз [51].

Рис. 14. Удельное сопротивление пленки фуллерида калия в зависимости от концентрации, определяемой из PES (сплошная линия), и от времени легирования, выраженного через единицы концентрации калия (пунктир) [16].



товления гетероструктур на основе фуллерена [51].

Легирование фуллерена целым рядом химических элементов и соединений, в том числе щелочных металлов, приводит к синтезу устойчивых органических веществ с металлической проводимостью. Многие из этих фуллеридов проявляют сверхпроводящие, некоторые — ферромагнитные свойства при необычайно высоких для органических соединений температур.

Электронное строение фуллерена

Одна из наиболее интенсивно изучаемых областей физики фуллеридов — это, электронные состояния молекулы и зонная структура кристалла C_{60} . Симметричный анализ позволяет сделать вывод о возможности существования ОДНОКРАТНО, трехкратно, четырехкратно и пятикратно вырожденных (a , t , g , h) электронных термов в молекуле C_{60} . Простейшее предположение заключается в том, что в кристаллическом фуллерене они расширяются в электронные зоны и, возможно, расщепляются в кристаллическом поле.

Основной экспериментальный метод изучения электронной структуры фуллерена — фотоэмиссия с возбуждающими квантами рентгеновского диапазона 20—60 эВ или жесткого излучения (кЭВ) [12]. Зависимости интенсивности линий спектров рентгеновской фотоэмиссии (PES — photoemission spectra) от энергии возбуждаемого уровня дают, предположительно, прямую картину плотности электронных состояний изучаемого образца. Типичные PES для трех модификаций углерода (алмаз, графит и C_{60}) при разных энергиях квантов возбуждения приведены в сравнении с теоретическим расчетом электронных уровней молекулы фуллерена (рис. 15). Следует отметить черты, отличающие спектры фуллерена. Во-первых, необычно наличие глубокой (до 25 эВ от первого пика в спектре) и чрезвычайно сложной структуры плотности электронных состояний. На рис. 16 приведены 17 неплохо различимых пиков PES. Второй особенностью является узость спектральных линий, что совершенно нехарактерно для большинства макромолекул. Сравнение линий PES с расчетами не позволяет говорить о простом уширении молекулярных орбиталей (МО) в зоны при образовании кристалла. Для заполненных (ниже ϵ_F) зон C_{60} можно обнаружить неплохое согласие с расчетом энергетических уровней отдельной молекулы в точке Γ в приближении функционала локальной плотности (рис. 16). Однако модель простого расширения МО перестает работать уже для пустых (выше ϵ_F) зон чистого C_{60} и совершенно непригодна для легированного фуллерена. Причина такого

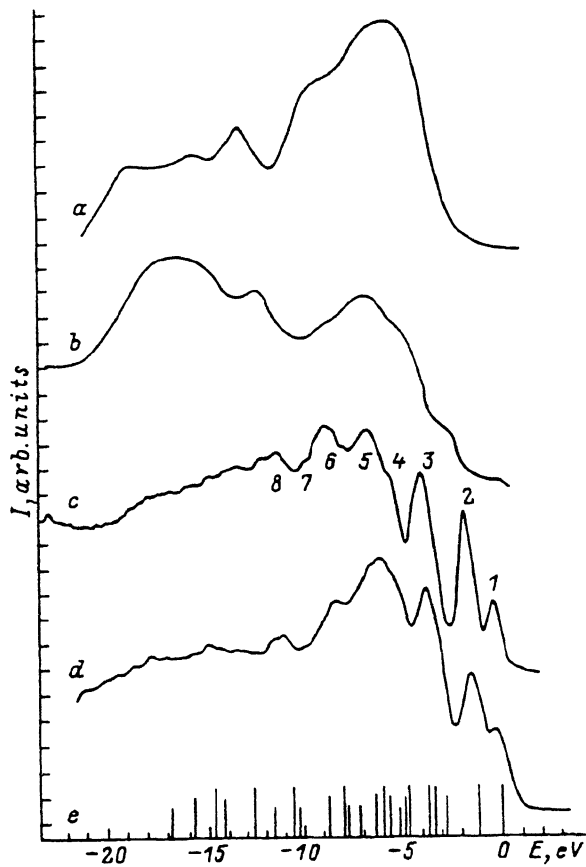


Рис. 15. Типичные PES для алмаза (а), графита (б); C_{60} при энергии кванта возбуждения 60 эВ (с), C_{60} при энергии 100 эВ (д) молекулярные электронные термы, рассчитанные для C_{60} (е). Электронная структура фуллерена значительно богаче — свободно можно проследить десяток первых особенностей спектра в диапазоне до 15 эВ [12].

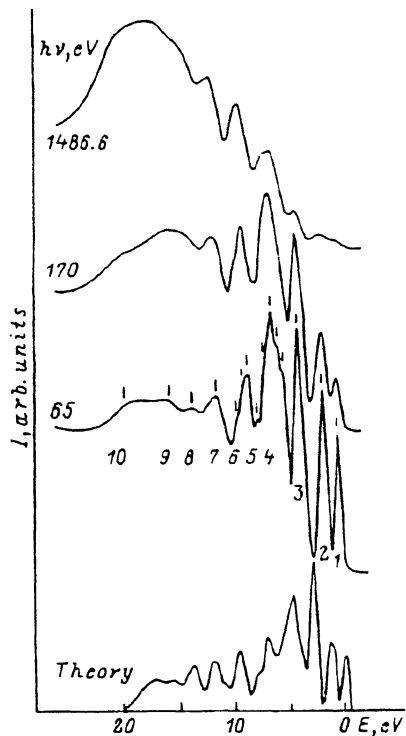


Рис. 16. Попытка идентификации линий PES с плотностью электронных состояний для одной молекулы C_{60} оказывается успешной (ср. нижний график для МО фуллерена и верхние спектры). Видно, что форма PES очень сильно зависит от энергии возбуждающего фотона [39].

поведения — смешивания различных электронных состояний в одной точке зоны Бриллюэна или состояний в разных точках k -пространства — скорее всего, заключается в электрон-фононном взаимодействии. Известно, что по крайней мере для оптических мод в фуллеридах электрон-фононное взаимодействие чрезвычайно велико — это подтверждается богатыми спектрами рамановского рассеяния [53, 54]. Возможно, сильное электрон-фононное взаимодействие является механизмом, отвечающим за высокотемпературную сверхпроводимость в фуллеридах щелочных металлов.

Менее загадочный, но важный для понимания электронной структуры, факт заключается в зависимости интенсивности спектральных линий от энергии кванта возбуждения [55]. Трудно не заметить существенных отличий формы PES для фотонов разной энергии (рис. 16). Такая разница в интенсивности линий, разумеется, не будет малой до тех пор, пока существует определенная структура плотности конечных электронных состояний. Подобные зависимости для графита свидетельствуют о наличии плотности электронных состояний, отличной от плоских

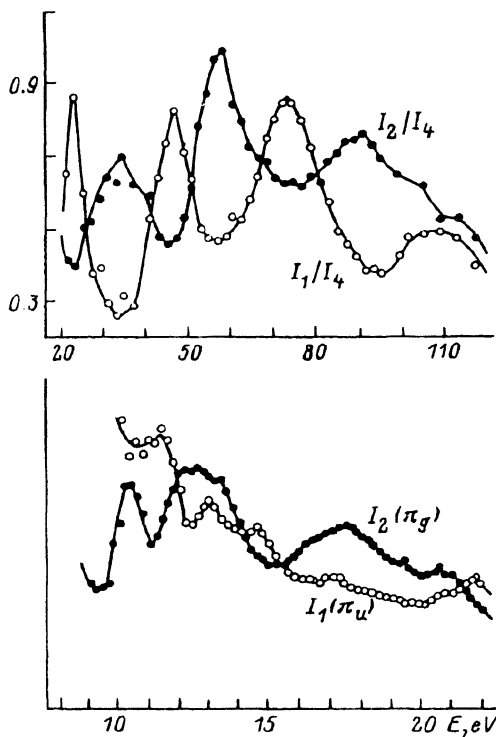


Рис. 17. Осцилляции относительной интенсивности 1-й и 2-й спектральных линий в зависимости от энергии конечного состояния — энергии возбуждающего фотона (на врезке сверху интенсивности нормализованы к 4-й, не осциллирующей линии). Видно, что 2 первых пика осциллируют в противофазе, это говорит о разной четности соответствующих электронных состояний [35].

волн свободного электрона, вплоть до энергий в 100 эВ. Полезно выделить в PES зависимость интенсивности от конечного состояния электрона для спектров валентных зон фуллера. Для этого можно соотнести интенсивности нескольких спектральных линий друг к другу в зависимости от энергии рентгеновского кванта (рис. 16) или пронаблюдать ход первых — сильно осциллирующих линий PES, нормализованных к интенсивности слабо осциллирующей линии спектра (например, к четвертому пику спектра на рис. 17). На рис. 18 наглядно представлена полученная таким образом зависимость интенсивности от энергии кванта возбуждения. Из него видно, в частности, что четность первых двух линий различна. Таким образом была

произведена идентификация по четности низкоэнергетических состояний спектра (рис. 16).

Для того чтобы внести окончательную ясность в эту картину, была изучена интенсивность фотоэмиссии в разные конечные состояния. Такие измерения были

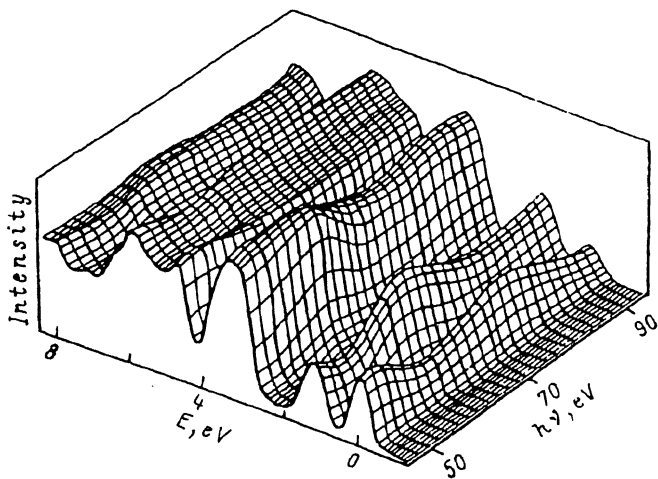
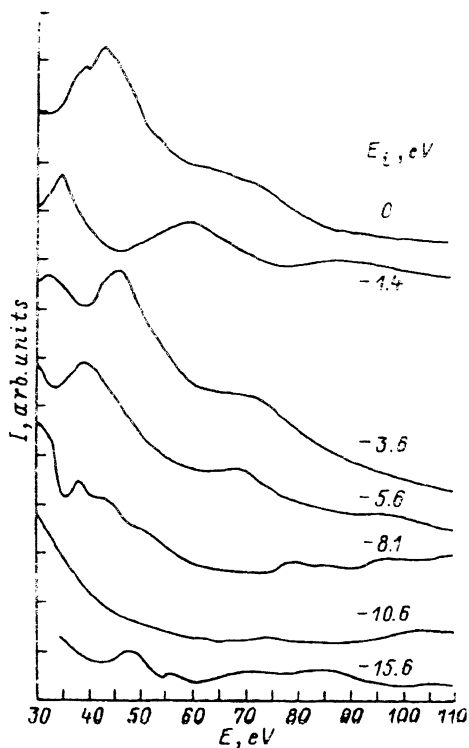


Рис. 18. Наглядное представление зависимостей интенсивностей линий PES фуллера от энергий конечного и начального состояний электронного спектра (от энергии фотона возбуждения и от энергии спектральной линии) [35].

Рис. 19. PES при постоянной энергии начального состояния для различных линий спектра (энергия начального состояния отсчитывается от первой линии спектра). На основании таких спектров можно судить о четности состояний валентной зоны — первые четыре линии, видимо, имеют различную четность. Интенсивность нормализована к фону каждой линии [12].

произведены. Методика спектроскопии с фиксированным начальным состоянием основана на синхронном изменении энергии кванта возбуждения и полосы пропускания электронного анализа. Она позволила просканировать, при постоянстве начальной энергии электрона, плотность конечных электронных состояний в диапазоне от 30 до 100 эВ выше ϵ_F (рис. 19). Отметим, что при анализе профиля таких спектров с фиксированным начальным состоянием возникает сложность выделения вклада собственно фотоэмиссии из фона, связанного с различными вторичными процессами (не отражающими плотность электронных состояний). Одно из решений этой проблемы — вычитать из интенсивности пика каждой спектральной линии интенсивность ее фона, т. е. — минимума (именно так построены графики на рис. 19).



Возвратимся к вопросу о ширине линий PES. Если мы считаем, что спектр повторяет реальную плотность электронных состояний (применимость такого приближения в C_{60} и фуллеридах ограничена), то ширина линий должна соответствовать ширине разрешенных зон в C_{60} . Изменения интенсивности PES при фиксированной энергии квантов возбуждения и изменяющихся углах излучения дают профиль зоны в обратном пространстве. Эти измерения тем более легко произвести, что размер зоны Бриллюэна для C_{60} в десять раз меньше чем для обычных кристаллов (порядка 0.22 \AA^{-1}). Глубокое сканирование зоны Бриллюэна (до $0.6 \pi/a$) не показало практически никакой существенной дисперсии энергии электронов (рис. 20). Наблюдались сдвиги в 50 мэВ для верхней заполненной, валентной зоны, находящиеся в пределах точности измерений, но нельзя исключить влияния спектрального фона линий (возможно, что и этот малый по сравнению с шириной линий PES сдвиг не связан с дисперсией в валентной зоне [12]).

Каковы могут быть основные механизмы уширения энергетических зон, если учесть отсутствие существенной дисперсии линий PES? Наиболее простое объяснение заключается в том, что каждая линия состоит из многих особенностей реальной плотности электронных состояний, которые диспергируют, но таким образом, чтобы центр тяжести суммарной линии оставался фиксированным. Каков может быть механизм такой коррелированной дисперсии подзон C_{60} неизвестно.

Другой способ получить уширение линий — ввести в систему беспорядок. Известно, что ориентированные при $T < 250 \text{ K}$ молекулы C_{60} участвуют при более низких температурах в дезориентационных возбуждениях. Вследствие разориентации ближайших соседей должен изменяться интеграл перекрытия

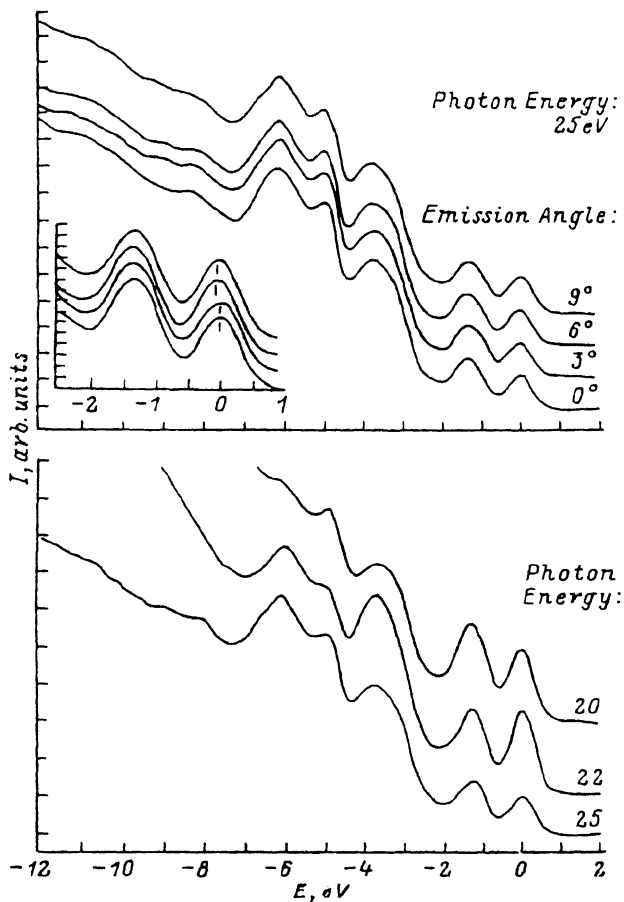


Рис. 20. Изменения интенсивностей PES от угла излучения (сверху) и от перемены энергии фотона возбуждения (снизу) показывают, что зоны фуллерена практически не имеют дисперсии в обратном пространстве. На врезке показан незначительный (около 0.05 эВ) сдвиг линии PES при сканировании по глубине на $2/3$ зоны Бриллюэна (нулевой угол соответствует $k=0$) [12].

электронных волновых функций, и ширина зон должна уменьшаться. В ГЦК фазе кристалла фуллерена существует ориентационный ближний порядок, но отсутствует дальний. Этот механизм динамического или стационарного реориентационного беспорядка может обеспечить широкую «зону» без дисперсии, если она состоит из узких, практически не диспергирующих зон, флуктуирующих по энергии дна зоны за счет различных реализаций ориентации молекул окружения.

Естественное уширение линий, обусловленное характерными временами жизни электронов, должно быть невелико для последних заполненных и первых пустых зон. Хотя нельзя исключить того, что по каким-то причинам время жизни носителей заряда, рожденных рентгеновским квантом, оказывается аномально мало.

Богатство фононного спектра и сильное электрон-фононное взаимодействие дают основания предполагать в качестве механизма уширения линий PES эффект Франка—Кондона.

Теоретический расчет электронных термов молекулы C_{60} производился в приближении метода линейной комбинации МО [19]. Достаточно отработанная

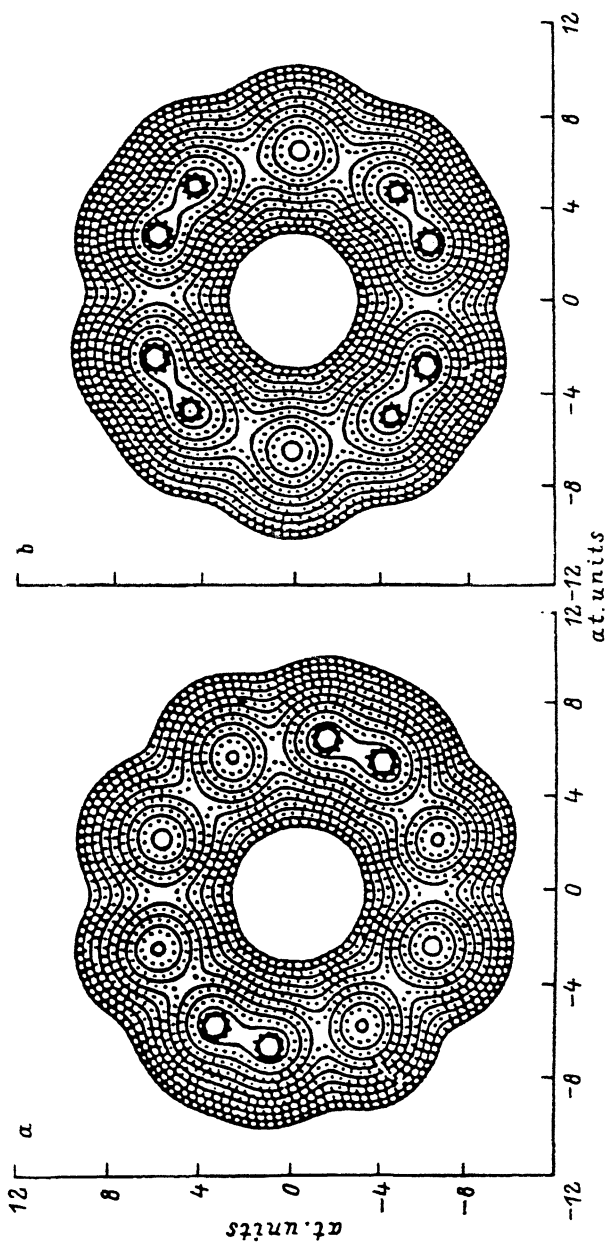


Рис. 21. Компьютерный расчет плотности электронного заряда фуллерена. Сечения сферы C_{60} a и b показывают, что в центре оболочки имеется область нулевой электронной плотности заряда, толщина оболочки около 4 \AA . Видна разница между длинами и плотностью заряда в одинарных и двойных связях. Размеры проставлены в относительных единицах [1].

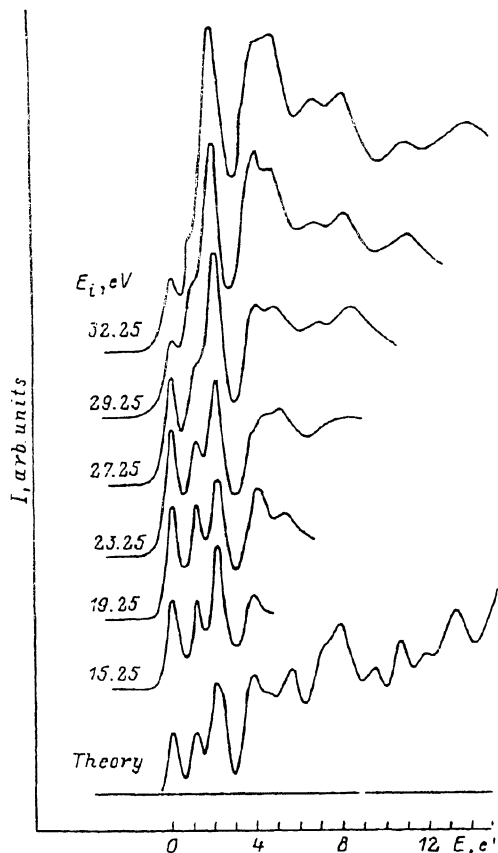


Рис. 22. Типичные спектры инверсной фотоэмиссии отражают плотность электронных состояний в зонах проводимости C_{60} . IPES сильно изменяются в зависимости от начальной энергии электрона. Согласие с расчетом МО может быть достигнуто лишь при учете нескольких точек зоны Бриллюэна кроме точки Γ [57].

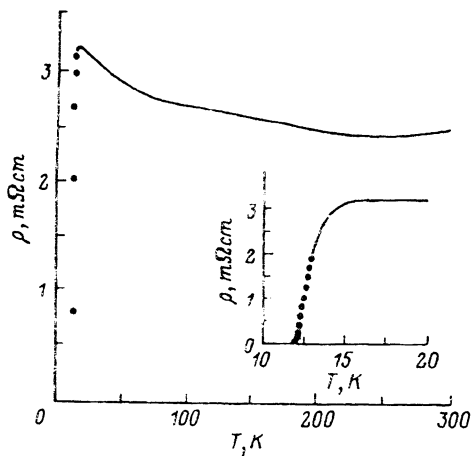
методика компьютерного счета при помощи функционала локальной плотности применима и для такой большой 60-атомной молекулы (рис. 21). Результаты различных расчетов дают минимальную ширину прямой запрещенной зоны (расстояние между первой пустой МО и последней заполненной МО) в 1.34–1.5 эВ в точке X зоны Бриллюэна. Причем эффективные массы носителей в этой долине должны составлять: для электрона 1.3–1.5 m_0 , для дырки 1.17–1.5 m_0 – легкая, 3.4 m_0 – тяжелая дырки – по различным расчетам. Соответствующий оптический переход является запрещенным в дипольном приближении. Ширина прямой зоны в точке Γ около 1.87 эВ. Результирующая оптическая ширина запрещенной зоны для разрешенных переходов должна составлять 1.46 эВ. Обычно такой расчет дает заниженную оценку для запрещенной зоны. В измерениях края фундаментального поглощения в растворах фуллерена получено значение 1.4–1.6 эВ для оптической ширины запрещенной зоны.

В целом можно считать, что структура электронного спектра кристаллического фуллерена установлена. Однако остаются вопросы о происхождении именно такой структуры спектра, механизмах уширения линий, дисперсии энергии электронов, роли эффектов межэлектронного и электрон-фононного взаимодействия.

Изменение электронной структуры при легировании C_{60} . Проводимость фуллеридов

До сих пор остается вопрос о видоизменении электронного спектра в кристалле C_{60} при легировании. На настоящий момент твердо установлено, что внедрение атомов щелочных металлов происходит в пустоты исходной ГЦК решетки фуллерена, а затем – при повышении уровня легирования – в пустоты искаженных решеток ОЦТ и ОЦК типа. При этом C_{60} и атомы примеси полностью ионизируются, но передача электрона металла в первую незаполненную зону фуллерена сопровождается модификацией всей плотности электронных состояний [56, 57]. Это означает, что одноэлектронная картина уровней плохо применима для C_{60} и фуллеридов.

Рис. 23. Характерные зависимости PES (фотоэмиссии) и IPES (инверсной фотоэмиссии) фуллеридов щелочных металлов (на примере фуллерида калия) от уровня легирования. Соединения в области концентраций $x = 3$ — металлы — зоны проводимости и валентная перекрываются [16].



Эффективным способом исследования структуры незаполненных зон фуллерена является метод инверсной PES (IPES — inverse PES). Типичные IPES позволяют выделить до 10 особенностей плотности электронных состояний в диапазоне до 15 эВ (рис. 22). Расчет зон проводимости в фуллеридах, так же как и в чистом C_{60} , требует учета дисперсии энергии электрона, и зоны проводимости фуллеридов имеют достаточно сложное происхождение из МО C_{60} .

При легировании щелочными металлами в области малых концентраций примеси наблюдается сдвиг ε_F к дну зоны проводимости (рис. 23). Это соответствует редким точечным дефектам в виде ионов A^{2+} в пустотах решетки C_{60} и делокализованным электронам на самом низком из доступных энергетических уровней. Такое поведение не является естественным для фуллеридов щелочных металлов. Простейший расчет выигрыша в энергии Маделунга для ионов металла и C_{60} показывает значительное преимущество полной ионизации атомов примеси. Можно считать, что этот процесс происходит уже на поверхности кристалла C_{60} . С другой стороны, на фазовой диаграмме A_xC_{60} имеется область устойчивости состава $x = 3$, что означает заполнение катионами всех доступных пустот в решетке C_{60} . Такой процесс должен бы привести к быстрой металлизации поверхностного слоя фуллерена и медленному развитию этого процесса в объеме образца (так как диффузия по междоузлиям подавляется в области, где уже образованы зерна фазы A_3C_{60}). Однако, как уже было отмечено выше, образцы C_{60} имеют низкое качество — микрозернистую структуру. Видимо, поверхность границ кристаллитов и аморфные области вблизи нее являются основными каналами диффузии и образования первичных зерен A_3C_{60} . Затем объем новой фазы растет. В это время в PES наблюдается наложение двух спектров: от чистого C_{60} — зоны проводимости и валентная отделены от ε_F промежуток в 1—2 эВ; и от фазы A_3C_{60} , где уровень Ферми фиксируется у потолка зоны проводимости, и одновременно расстояние между зонами уменьшается. По мере роста уровня легирования первая часть спектра исчезает. В области концентраций $x > 3$ интенсивность PES на уровне Ферми падает. Зона проводимости для A_3C_{60} отделена от ε_F интервалом в 1 эВ. Следует отметить, что в области промежуточных концентраций $1.5 < x < 5.5$ спектры теряют остроту пиков по сравнению с чистым фуллереном. Примерно в той же области проводимость имеет металлический характер, что подтверждается отсутствием энергетической щели на PES (рис. 23). В этом диапазоне концентраций фуллериды калия (или рубидия) имеют удельное сопротивление порядка 3—30 мОм·см. Отметим, что значения сопротивления сильно меняются от образца к образцу и имеют ясную зависимость от толщины пленки A_xC_{60} : проводимость растет с увеличением толщины и достигает насыщения выше 1000 Å.

Оценить плотность электронных состояний на уровне Ферми в A_3C_{60} позволяют измерения температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации [58, 59]. Линейный рост $\tau(T)$ (рис. 24) свидетельствует о постоянной

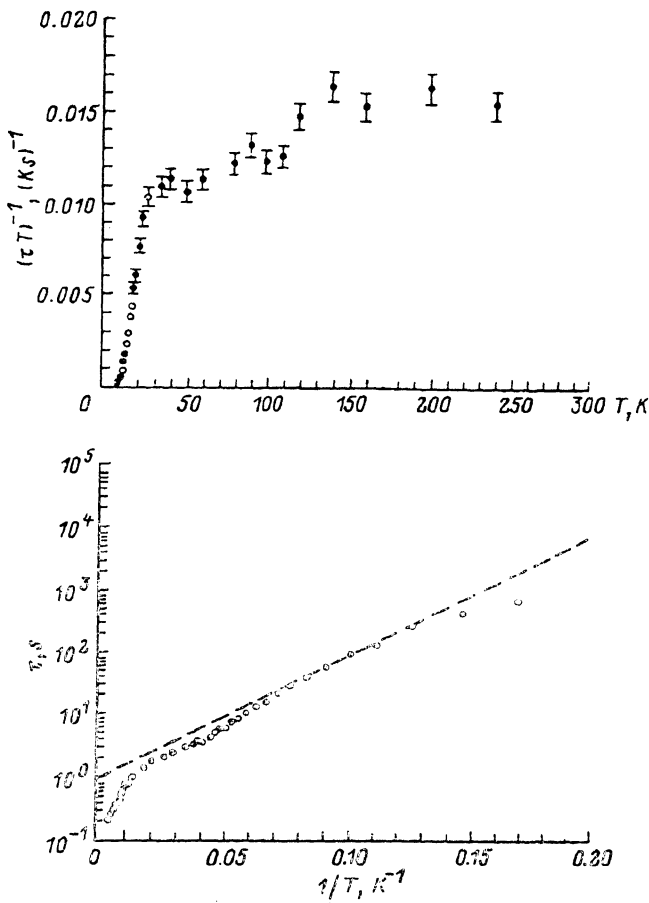


Рис. 24. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации в фуллеридах щелочных металлов. На верхнем рисунке прослеживается типично металлическое поведение в области высоких температур — постоянно τT от температуры свидетельствует о постоянной плотности электронных состояний на уровне Ферми. На рисунке снизу показан низкотемпературный ход τ — характерного времени релаксации, наклон прямой соответствует ширине щели в сверхпроводящем состоянии [58].

электронной плотности величиной от 5 до 50 $1/\text{эВ}$ в расчете на один ион C_{60}^{3-} по различным оценкам для фуллеридов калия, рубидия, цезия. Коэффициент температурной зависимости $\tau(T)$ имеет скачок в области, где вымораживаются реориентационные прыжки ионов C_{60}^{3-} между эквивалентными положениями. Соответствует ли это увеличению плотности состояний на уровне Ферми пока не ясно.

Исследование образцов стехиометрии, близкой к насыщению ($x = 3$), дает хорошо воспроизводимую картину электропроводности в этом органическом металле [60]. При температурах ниже 20 К наблюдается четко выраженный переход к сверхпроводимости (рис. 25). Вблизи T_c поведение проводимости позволяет определить размерность сверхпроводящей системы через критический показатель

$$\delta\alpha\tau^{(d-4)/2},$$

где $\tau = T - T_c / T_c$.

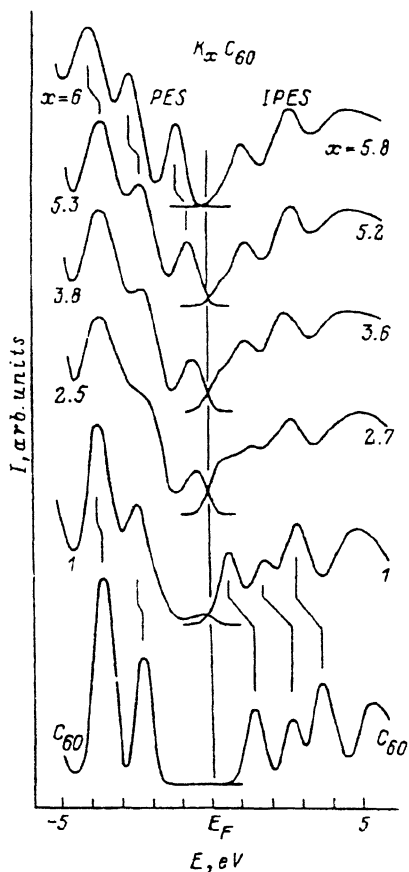
Рис. 25. Температурная зависимость удельного сопротивления пленки фуллерида калия толщиной 1600 Å. На врезке представлен ход сопротивления в области перехода в сверхпроводящее состояние [60].

В области $\tau > 0.4$ $d = 3$, что и ожидалось для фуллерида калия — изотропного сверхпроводника. Ближе к T_c при $\tau < 0.4$ поведение проводимости (рис. 26) с большой точностью дает $d = 0$, сверхпроводящий объект имеет нулевую размерность. Оценка размера этих объектов через длину когерентности, полученную из измерений второго критического поля, в гранулированном образце позволяет связать сверхпроводимость с зёрнами K_3C_{60} , образующимися в процессе приготовления образца.

При достаточно высоких температурах ($T > 250$ К) зависимость проводимости имеет типично металлический характер. В промежуточной области 20 К $< T < 200$ К проводимость падает с ростом температуры (рис. 25). В этой же области были произведены измерения коэффициента Холла, который линейно растет с температурой и меняет знак при 220 К (рис. 27).

Фуллериды щелочных металлов типа A_3C_{60} — материалы, уникальные в силу своих изотропных свойств высокотемпературной сверхпроводимости, — имеют сходную кристаллическую структуру, несильно отличающуюся от структуры чистого фуллерепа. Их металлическую проводимость (порядка мОм·см) обеспечивают электроны, принятые ионом C_{60}^{3-} на нижний пустой уровень. Ширина и дисперсия этой зоны проводимости определяются, по-видимому, как искажениями исходной ГЦК решетки, так и динамикой решетки фуллерида.

Заключение. К сожалению, за рамками этого обзора остались многие вопросы физики фуллеридов. Здесь не рассматривалась проблема высокотемпературной сверхпроводимости в фуллеридах некоторых щелочных и щелочноземельных металлов, интереснейшие оптические свойства фуллеридов [61–67]. Не упоминались выше и работы по химии фуллеридов (например, [68, 69], в том числе по синтезу C_{60} , легированного галогенами [70, 71]). Для изучения положения дел в этих областях можно порекомендовать обзоры [72, 73] (правда, последних событий они уже не отражают). Безусловно, заслуживает внимания органический ферромагнетик ТДАЭ- C_{60} [74, 75]. Чрезвычайно интересны свойства других фуллереновых кластеров [76–78], графитовых нанотрубок [79]. Теоретически предсказано существование довольно сложных кристаллических углеродных структур [11, 80–82], в том числе и с отрицательной кривизной поверхности макромолекулы [83–85]. Экспериментально показана возможность стабилизации мини-фуллеренов и синтеза металлофуллеренов при внедрении внутрь кластера атомов тяжелых металлов. Причина образования углеродом такого количества аллотропных модификаций требует понимания, по-видимому это имеет связь с особой ролью углерода в природе. Остается открытым вопрос о существовании кластерных



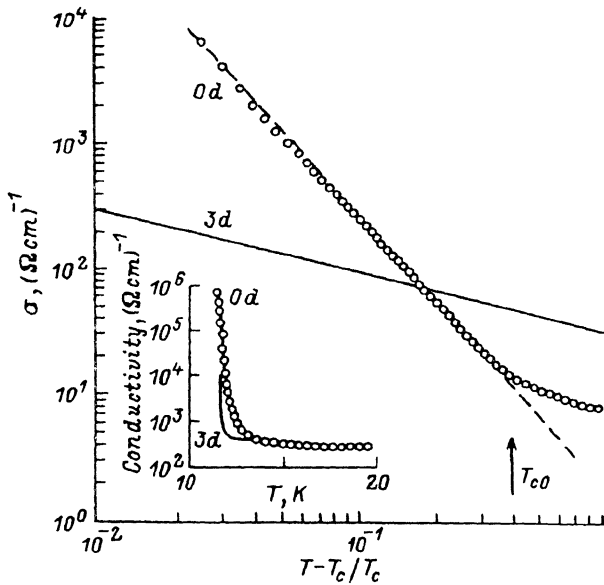


Рис. 26. Температурные зависимости проводимости в критической области (см. врезку) показывают переход от трехмерной системы к размерности нуль при приближении к точке фазового перехода. В двойном логарифмическом масштабе четко прослеживаются 2 разных скейлинговых показателя для зависимости проводимости от нормализованной температуры $(T - T_c) / T_c$ [60].

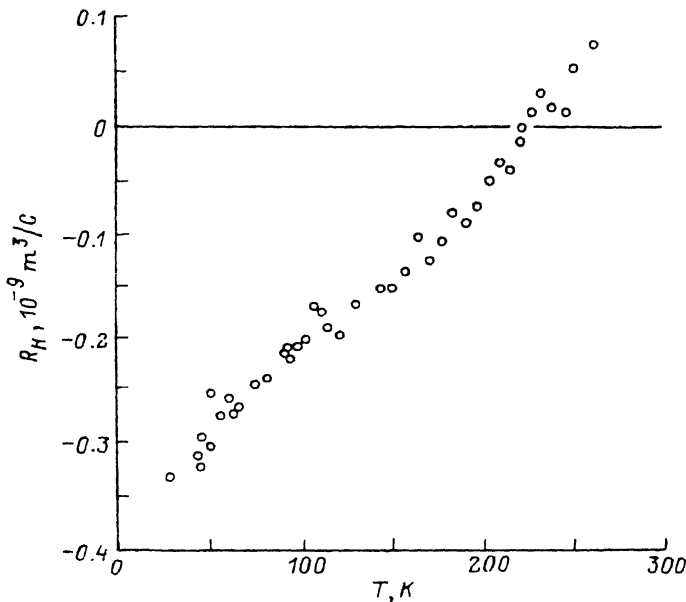


Рис. 27. Температурные зависимости коэффициента Холла для пленки фуллерида калия толщиной 1600 Å [60].

кристаллов иных химических элементов. Авторы надеются коснуться части этих вопросов в дальнейшем.

Возможности C_{60} еще далеко не исчерпаны. Определенно можно свидетельствовать, что физика и химия фуллерена — это междисциплинарная область с богатыми перспективами как для фундаментального познания, так и для современной техники.

Один из авторов (В. В. Роткин) благодарит за поддержку Фонд интеллектуального сотрудничества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. *Nature*, 347, 354 (1990).
- [2] S. P. Kelyt, Ch. Ch. Chen, Ch. M. Lieber. *Nature*, 352, 223 (1991).
- [3] K. Tanigaki, *Nature*. 352, 222 (1991).
- [4] R. M. Fleming, *Nature*. 352, 787 (1991).
- [5] Y. Maruyama, T. Inabe, H. Ogata, Y. Ashiba, S. Suzuki, K. Kikuchi, I. Ikemoto. *Chem. Lett.*, 1849 (1991).
- [6] A. F. Hebard, M. J. Rosseinski, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan. *Nature*, 350, 600 (1991).
- [7] Z. Gu, J. Qian, Z. Jin, S. Feng, W. Zhou, X. Zhu. *Sol. St. Commun.*, 82, 167 (1992).
- [8] Q.-M. Zhang et al. *Phys. Rev. Lett.*, 66, 2633 (1991).
- [9] H. W. Kroto et al. *Nature*, 318, 162 (1985).
- [10] E. A. Rohlfing et al. *J. Chem. Phys.*, 81, 332 (1984).
- [11] P. W. Fowler, D. E. Manopoulos. *Nature*, 355, 428 (1992).
- [12] J. Wu, Z.-X. Chen, D. S. Dessau, R. Cao, D. S. Marshall, P. Pianetta, I. Lindau, X. Yang, J. Terry, D. M. King, B. O. Wells, D. Elloway, H. R. Wendt, C. A. Brown, H. Hunziker, M. S. de Vries. *Phys. C*, 197, 251 (1992).
- [13] Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн. *ДАН СССР. Сер. Химия*, 209, 610 (1973).
- [14] В. А. Смит, Ю. А. Устынюк. *Химия и жизнь*, № 1, 6 (1992).
- [15] J. M. Hawkins et al. *Science*, 252, 312 (1991).
- [16] P. J. Benning, F. Stepniak, D. M. Poirier, M. B. Jost, Y. Chen, G. H. Kroll, T. R. Ohno, J. Fure, J. L. Martins, J. W. Weaver, R. E. Smalley. *Phys. Rev. B*, 45, 6899 (1992).
- [17] M. P. Gelfard, J. P. Lu. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1050 (1992).
- [18] W. Y. Ching et al. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 2045 (1991).
- [19] J. Guo, D. E. Ellis, D. J. Lam. *Chem. Phys. Lett.*, 184, 418 (1991).
- [20] K. Tanigaki, I. Hiroswawa, T. W. Ebsen, J. Mizuki, Y. Shimakawa, Y. Kubo, J. S. Tsai, S. Kuroshima. *Nature*, 356, 419 (1992).
- [21] M. B. Brown. *New York Times* (на русск. яз.), 4—17 Aug., 12 (1992).
- [22] Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smally. *Science*, 253, 429 (1991).
- [23] Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley. *Science*, 252, 547 (1991).
- [24] S. J. Duclos. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 37, N 1, 212 (1992).
- [25] J. Q. Li, Z. X. Zhao, Y. L. Li, D. B. Zhu, Z. Z. Gan, D. L. Yin. *Phys. C*, 196, 135 (1992).
- [26] R. Tycko et al. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1886 (1991).
- [27] O. Gunnarsson. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 3002 (1991).
- [28] P. A. Heiney et al. *Phys. Rev. Lett.*, 66, 2911 (1991).
- [29] R. Sachidanandam. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1467 (1991).
- [30] G. van Tendeloo et al. *Phys. Rev. Lett.*, 69, 1065 (1992).
- [31] X. D. Shi et al. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 827 (1992).
- [32] Van Loosdrecht et al. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1176 (1992).
- [33] R. C. Yu et al. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 2050 (1992).
- [34] W. P. Beyermann et al. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 2046 (1992).
- [35] M. N. Regueiro, P. Monceau, A. Rassat, P. Bernier, A. Zahab. *Nature*, 354, 289 (1991).
- [36] D. V. Snoko, Y. S. Rapis, K. Syassen. *Phys. Rev. B*, 45, 14419 (1992).
- [37] F. Moshary, N. H. Chen, I. F. Silvera, Ch. A. Brown, H. C. Dorn, M. S. de Vries, D. S. Bethune. *Phys. Rev. Lett.*, 69, 466 (1992).
- [38] S. C. Erwin, M. R. Pederson. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1610 (1991).
- [39] J. H. Weather, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Trouiller, R. E. Haufler, R. E. Smalley. *Phys. Rev. Lett.*, 66, 1741 (1991).
- [40] P. J. Benning, J. J. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley. *Science* 252, 1417 (1991).
- [41] G. Werthein, J. E. Rome, D. N. E. Buchanan, E. E. Chaban, A. F. Hebard, A. R. Kortan, A. V. Makhija, R. C. Haddon. *Science*, 252, 1419 (1991).
- [42] A. R. Kortan, A. P. Ramirez et al. *Nature*, 355, 529 (1992).

- [43] M. J. Rosseinski, D. W. Murphy, R. M. Fleming, R. Tycko, A. P. Ramirez, T. Siegrist, G. Dabbagh, S. E. Barrett. *Nature*, 416 (1992).
- [44] Q. Zhu, O. Zhou, N. Coustel, G. B. M. Vaughan, J. P. McCauley, W. J. Romanow, J. E. Fisher, A. B. Smith. *Science*, 254, 545 (1992).
- [45] R. L. Fleming et al. *Nature*, 352, 223 (1991).
- [46] W. Andreony, F. Gygi, M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 823 (1991).
- [47] C. Cu, F. Stepiak, D. M. Poirier, M. B. Jost, P. J. Benning, Y. Chen, T. R. Ohno, J. Fure, J. L. Martins, J. W. Weaver, R. E. Smalley. *Phys. Rev. B*, 45, 6348 (1992).
- [48] Ch.-Ch. Chen. *S. P. Ketyl et al. Science*, 253, 886 (1991).
- [49] I. Hirotsava, K. Tanigaki, J. Mizuki, T. W. Ebessen, Y. Shimakawa, Y. Kubo, S. Kuroshima. *Sol. St. Commun.*, 82, 979 (1992).
- [50] Y. Maniwa, K. Mizoguchi, K. Kume, K. Tanigaki, J. Mizuki, T. W. Ebessen, Y. Kubo, S. Saito, J. S. Tsai. *Sol. St. Commun.*, 82, 783 (1992).
- [51] D. M. Poirier, J. W. Weaver, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley, P. J. Benning, T. R. Ohno, G. H. Kroll, Y. Chen. *Science*, 253, 646 (1991).
- [52] G. N. Murthy et al. *Phys. Rev. B*, 45, 331 (1992).
- [53] A. I. Sokolov, C. Politis, V. Buntar. *Mod. Phys. Lett. B*, 6, 351 (1992).
- [54] В. Н. Денисов и др. *ЖЭТФ*, 102, 300 (1992).
- [55] P. J. Benning, D. M. Poirier, N. Trouillier, J. L. Martins, J. W. Weaver, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, R. E. Smalley. *Phys. Rev. B*, 44, 1962 (1991).
- [56] T. Takahashi, S. Suzuki, T. Morikawa, H. Katayama-Yoshida, S. Hasegawa, H. Inokuchi, K. Seki, K. Kikuchi, K. Ikemoto, Y. Ashiba. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1232 (1992).
- [57] N. Trouillier et al. *Phys. Rev. B*, 44, 1966 (1991).
- [58] R. Tycko, M. J. Rosseinski, D. W. Murphy, R. M. Fleming, A. P. Ramirez, G. Dabbagh. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1912 (1991).
- [59] R. Tycko, M. J. Rosseinski et al. *Science*, 253, 884 (1991).
- [60] T. T. M. Palstra et al. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1054 (1991).
- [61] E. E. B. Campbell, G. Ulmer, I. V. Hertel. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1986 (1991).
- [62] J. R. Heflin, A. F. Garito. *Nature*, 356, 192 (1992).
- [63] L. W. Tutt, A. Kost. *Nature*, 356, 225 (1992).
- [64] Y. Wang. *Nature*, 356, 585 (1992).
- [65] R. L. Hettich, R. N. Compton, R. H. Ritchie. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1242 (1991).
- [66] W. J. Blau et al. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1423 (1991).
- [67] P. A. Lane et al. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 887 (1992).
- [68] J. R. Morton, K. F. Preston, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman. *J. Amer. Chem. Soc.*, 114, 5454 (1992).
- [69] S. Pekker. *Sol. St. Commun.*, 83, 423 (1992).
- [70] P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton. *Nature*, 357, 479 (1992).
- [71] Y. Miyamoto, A. Oshiyama, S. Saito. *Sol. St. Commun.*, 82, 437 (1992).
- [72] R. F. Kurl, R. E. Smalley. *Sci. Amer.*, 12, 1 (1991).
- [73] В. М. Локтев. *Физика низких температур*, 18, 217 (1992).
- [74] P. W. Stephens, D. Cox, J. W. Lauher, L. Mihaly, J. B. Wiley, P.-M. Allemand, A. Hirsch, K. Holczer, Q. Li, J. D. Thompson, F. Wudl. *Nature*, 355, 31 (1992).
- [75] P.-M. Allemand et al. *Science*, 253, 301 (1991).
- [76] X.-Q. Wang, C. Z. Wang, B. L. Zhang, K. M. Ho. *Phys. Rev. Lett.*, 69, 69 (1992).
- [77] S. L. Ren, K. A. Wang, P. Zhou, Y. Wang, A. M. Rao, M. S. Meier, J. P. Selegue, P. K. Eklund. *Appl. Phys. Lett.*, 61, 124 (1992).
- [78] T. Chen, S. Howells, M. Gallagher, D. Sarid, L. D. Lamb, D. R. Huffman, R. K. Workman. *Phys. Rev. B*, 45, 14 411 (1992).
- [79] M. S. Dresselhaus. *Nature*, 358, 195 (1992).
- [80] M. O'Keefe. *Nature*, 352, 674. (1991).
- [81] D. R. McKenzie et al. *Nature*, 355, 622 (1992).
- [82] F. Diederich et al. *Science*, 252, 548 (1991).
- [83] Th. Lenosky, X. Gonze, M. Teter, V. Elser. *Nature*, 355, 333 (1992).
- [84] M. O'Keefe, G. B. Adams, O. F. Sankey. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 2325 (1991).
- [85] D. Vanderbilt, J. Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 511 (1991).