Письма в ЖЭТФ, том 76, вып. 11, с. 805 – 817

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
Проект РФФИ # 99-02-17408

Взаимосвязь структуры и свойств для новых метастабильных углеродных фаз, полученных при высоких давлениях из фуллерита C_{60} и карбина

В. В. Бражкин[1)], *А. Г. Ляпин, С. В. Попова, С. К. Бейлисс*[2)+], *Т. Д. Варфоломеева, Р. Н. Волошин, А. Г. Гаврилюк, М. В. Кондрин, В. В. Мухамадьяров, И. А. Троян, С. В. Демишев**, *А. А. Пронин**, *Н. Е. Случанко**

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

[+] *Department of Chemistry, School of Applied Sciences, De Montfort University, The Gateway, LE1 9BH, Leicester, England*

* *Институт общей физики РАН, 117942 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23 октября 2002 г.

Представлен краткий обзор структурных, электротранспортных, оптических, упругих и механических свойств углеродных фаз, синтезируемых под давлением при нагревании фуллерита C_{60} и карбиноидных материалов. Варьируя условия синтеза, из исходных метастабильных по отношению к графиту и алмазу фаз удается получать большое многообразие углеродных модификаций с изменяемыми типом связи и средним первым координационным числом, молекулярным или атомарным типом структуры, характерной размерностью (от нульмерных до трехмерных структур), степенью ковалентной связанности и т.д. Упор в обзоре делается на выяснение взаимосвязи структурных и топологических характеристик углеродных фаз с их ключевыми электронными и механическими свойствами. Приводится также модифицированная по отношению к существующим в литературе интерпретациям версия кинетической фазовой диаграммы превращений фуллерита C_{60} при нагревании под давлением.

PACS: 81.05.Tp, 81.40.Vw

1. Введение. Новые углеродные материалы привлекают повышенный интерес из-за уникальной комбинации физических свойств и возможности многочисленных практических приложений. Межатомные связи в углеродных веществах являются необычайно короткими и прочными, что, наряду с малым атомным весом атома углерода, приводит к уникально высоким механическим характеристикам углеродных материалов при их достаточно низкой плотности (алмаз, лонсдейлит, волоконные материалы на основе углерода). Углеродные материалы проявляют широкий спектр электрофизических и оптических свойств от типичного широкозонного изолятора – алмаза до полуметаллического графита.

На равновесной фазовой диаграмме углерода в экспериментально доступном диапазоне давлений присутствуют всего две твердые фазы, имеющие область стабильности: графит и алмаз [1, 2]. Графит имеет квазидвумерную слоистую структуру с атомами в трехвалентных sp^2-состояниях. В алмазной решетке атомы углерода имеют по 4 ближайших соседа, будучи в sp^3-гибридизованных состояниях. Помимо графита и алмаза существуют метастабильные аморфные и кристаллические углеродные фазы. Кроме ромбоэдрической модификации графита и гексагонального аналога алмаза – лонсдейлита [1, 2], необходимо упомянуть прежде всего практически непрерывный ряд аморфных фаз углерода с различной долей атомов в трех- и четырехвалентных состояниях [3 – 5].

В общем случае атомы углерода в твердых фазах могут проявлять валентность от 2 до 4, находясь, соответственно, в sp^1-, sp^2-, или sp^3-состояниях. Причина проявления различных типов химической связи между атомами углерода и существование большого числа углеродных модификаций связана с близкой

[1)]e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru
[2)]S. C. Bayliss

энергией связи в расчете на атом для различных углеродных состояний. В свою очередь, это обусловлено малым размером внутренней электронной оболочки атома углерода и высокой энергией π-связей [6].

В последние годы были открыты новые метастабильные углеродные материалы, такие как фуллериты [7], нанотрубки [8] и карбины [9, 10]. Фуллериты представляют собой кристаллы, построенные из замкнутых сферических молекул – фуллеренов, связанных слабыми ван-дер-ваальсовыми силами [11], при этом в молекуле атомы углерода находятся в состояниях, близких к sp^2-гибридизации валентных электронов. Наибольший интерес вызывает фуллерит C_{60}, так как самой устойчивой среди фуллеренов является молекула C_{60}. Карбины объединяют целую группу аморфных и кристаллических фаз, состоящих из фрагментов квазиодномерных углеродных цепочек. Внутри цепочек атомы углерода находятся в преимущественно двухвалентных sp^1-состояниях. Ввиду достаточно высокой химической активности карбины, как правило, имеют заметное количество примесей, и исследователи часто имеют дело с карбиноидными материалами. Фактически карбиноидные материалы представляют собой твердые фазы углерода с атомами как в sp^1-, так и в sp^2-состояниях со значительным количеством (до нескольких процентов) примесей других элементов [9, 10, 12].

Фуллериты и карбины являются высокоэнергетичными метастабильными фазами, то есть их свободная энергия при нормальных условиях значительно превосходит свободные энергии графита и алмаза. Можно ожидать, что под давлением на пути превращения фуллеритов и карбинов в стабильные углеродные модификации будут возникать новые метастабильные углеродные фазы с промежуточными значениями энергии Гиббса, что и наблюдается экспериментально.

В настоящей работе представлен обзор оригинальных результатов авторов в контексте более широкого набора опубликованных в научной литературе данных по исследованию структуры, электронных и механических свойств новых метастабильных углеродных фаз, полученных из фуллеритов и карбинов при высоких давлениях (P) и температурах (T).

2. Экспериментальная методика. В дальнейшем речь пойдет об углеродных материалах, полученных термобарической обработкой порошка фуллерита или карбина с последующей закалкой в нормальные условия. Для создания высокого давления использовались камеры "тороид" различных размеров, позволявшие получать максимальные давления до 14 ГПа.

Синтез образцов на основе фуллерита осуществлялся из порошка с содержанием C_{60} не менее 99.9% и с размером кристаллических зерен ~ 100 мкм. Исходный аморфный карбин, использованный в экспериментах, был синтезирован методом низкотемпературного дегидрогалогенирования поливинилиденхлорида [9, 10]. Данный материал можно охарактеризовать как цепочки кумуленового (... =C=C=C= ...) типа, прерываемые изгибами из атомов в sp^2-состояниях [9, 10, 13]. Элементный состав и химическое состояние атомов углерода в образцах карбина были определены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Были обнаружены примеси K, Cl и O, причем расчет концентраций элементов проводился по интегральным спектрам C1s, F1s, O1s, Cl2p и K2s [12]. Содержание K и Cl не превышало 2%, а доля кислорода варьировалась в диапазоне от 8 до 22% в зависимости от времени хранения. Для экспериментов использовался карбиноидный порошок с наименьшим содержанием O.

Структура образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции (Cu K_α и Cr K_α). Плотность образцов определялась пикнометрическим методом. Для измерения теплового расширения слабополимеризованных образцов C_{60} использовали емкостный дилатометр оригинальной конструкции. Температурные зависимости статической проводимости для образцов карбина исследовались в интервале $1.8 < T < 300$ K. Ультразвуковые измерения упругих характеристик осуществлялись измерением времени прохождения продольных и поперечных ультразвуковых волн через образец на частоте 10 МГц. Механические свойства исследовались методом вдавливания алмазных пирамидок Виккерса при нагрузках до 5.5 Н на модифицированном для больших нагрузок твердомере ПМТ-3. Расчеты величин твердости по Виккерсу H_V и критического коэффициента интенсивности напряжений (трещиностойкости) $K_{1\mathrm{C}}$ проводились в соответствии с методикой, предложенной в [14].

3. Структура и валентные состояния фаз на основе C_{60}. Воздействуя высокими давлениями и температурами на фуллерит C_{60}, удается синтезировать целый ряд упорядоченных или неупорядоченных углеродных фаз (см., например, обзоры [15 – 18]). Среди них можно выделить димерные и слабополимеризованные фазы [19, 20], одномерно (1D) и двумерно (2D) полимеризованные фазы C_{60} [21 – 26], разупорядоченные фазы с графитоподобной (sp^2) структурой [23, 27, 28], трехмерно (3D) полимеризованные фазы с варьируемой степенью полимеризации [29 – 34], алмазоподобные (то есть преимущественно sp^3) аморфные фазы [33 – 36] и нанокристаллические композиты [33, 34, 37]. Типичные картины рентгеновской дифракции для упомянутых выше фаз представлены на рис.1. Если полимеризованные фазы можно рассматривать как молекулярные модификации C_{60}, многие

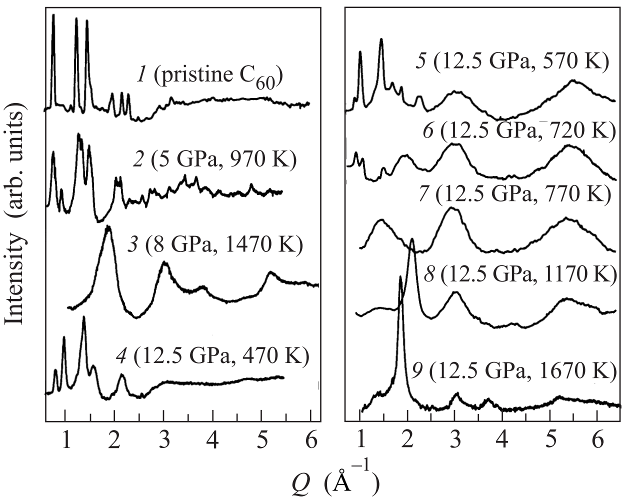

Рис.1. Типичные картины рентгеновской дифракции (после вычитания фона) для углеродных фаз, синтезированных из фуллерита C_{60}. Условия синтеза указаны в скобках. Соответствующие структуры были идентифицированы следующим образом: *1* – исходный C_{60}; *2* – 2D полимеризованная ромбоэдрическая фаза; *3* – разупорядоченная нанокристаллическая графитоподобная (sp^2) фаза; *4–6* – 3D полимеризованные фазы с различной степенью полимеризации (параметром решетки) и степенью разупорядочения; *7–8* – разупорядоченные (аморфные) sp^2–sp^3 фазы с различной наноморфологией и sp^2/sp^3 отношением; *9* – нанокомпозит алмаз-графит

из которых могут быть деполимеризованы в исходный фуллерит (см., например, [21, 38] для 2D и [31] для 3D полимеров), то разупорядоченные и нанокристаллические sp^2–sp^3 фазы являются атомарными, то есть соответствуют необратимому разрушению молекулярной структуры C_{60}. Поэтому естественно рассмотреть эти две группы углеродных материалов отдельно.

3.1. Димерные и полимеризованные фазы. Уже при небольших нагревах C_{60} под давлением (например, ~ 400 К при 1.5 ГПа) [19] или при сжатии в условиях комнатной температуры [20] наблюдается высокая степень димеризации фуллерита, то есть образования ковалентно связанных пар $(C_{60})_2$. Процесс димеризации хорошо фиксируется как спектроскопическими методами, так и по величине скачка объема (рис.2) [20], соответствующего фазовому пе-

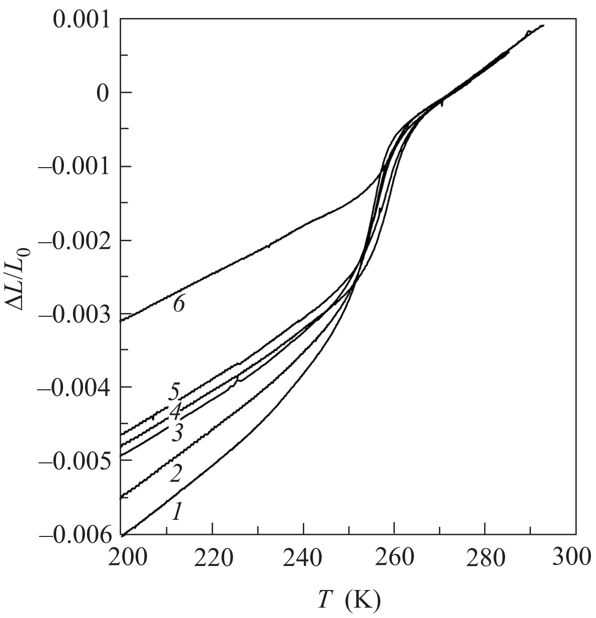

Рис.2. Зависимость изменения относительного объема от температуры в области ориентационного фазового перехода для образцов C_{60} после термобарической обработки: *1* – P_{syn} = 2.5 ГПа и T_{syn} = 290 К, *2* – 2.5 ГПа и 330 К, *3* – 2.5 ГПа и 360 К, *4* – 5 ГПа и 330 К, *5* – 8 ГПа и 290 К, *6* – 8 ГПа и 310 К. Кривая для образца, синтезированного при 2.5 ГПа и 290 К, практически совпадает с кривой для исходного C_{60}

реходу ориентационно-упорядоченной простой кубической решетки в ориентационно-неупорядоченную ГЦК решетку в интервале 230–260 К [39]. Ковалентное связывание молекул приводит к потере молекулой C_{60} вращательных степеней свободы. Димеризация происходит непрерывным образом как при изменении внешних параметров (рис.2), так и во времени [40]. Структура частично димеризованных фаз соответствует эффективной ГЦК решетке с несколько уменьшенным параметром решетки [19, 20].

При нагревании C_{60} в интервале давлений до 8 ГПа образуются 1D и 2D полимеризованные фазы C_{60}, состоящие из ковалентно связанных цепочек или плоскостей из молекул C_{60}, соответственно [21 – 26, 28]. Были обнаружены и идентифицированы 3 полимерные фазы: 1D орторомбическая (O), 2D тетрагональная (T) и 2D ромбоэдрическая (R) (см. кривую *2* на рис.1). Структурные модели этих фаз были предложены в работах [21, 22], однако позднее было показано, что оптимальная упаковка молекул соответствует несколько отличным структурам и группам симметрии этих фаз (см. ссылки в [26]). В [24] разделяют две O фазы, низкого и высокого давления, соответственно. Подробную информацию о структуре O, T

и R можно найти в процитированных оригинальных работах. Важно подчеркнуть, что в рассматриваемой области давлений и температур не только морфология, но и фазовый состав может зависеть от $P-T$ траектории [25]. При этом во многих случаях 1D и 2D полимеризация протекает как непрерывный процесс, то есть через частично полимеризованные фазы [23, 28]. Наиболее полная P,T-диаграмма превращений в 1D и 2D полимеризованные фазы C_{60} представлена в [26].

В качестве механизма полимеризации C_{60} была предложена реакция [2+2] циклоприсоединения [41], когда полимеризованная пара молекул соединена двумя ковалентными связями, а вовлеченные 4 атома переходят из sp^2-состояния в sp^3. ЯМР эксперименты на изотопе ^{13}C [42 – 44] дали прямое подтверждение этого механизма в фазах O, T и R. Отметим, что для идеальных бездефектных O, T и R фаз отношение sp^3/sp^2 составляет 1/14, 2/13 и 1/4, соответственно.

При давлениях выше 8 ГПа картина полимеризации существенно изменяется (кривые *4–6*, рис.1). Происходит 3D полимеризация [29 – 34], когда ковалентные связи между молекулами образуются во всех возможных направлениях, и параметры ГЦК решетки фуллерита C_{60} уменьшаются вдоль всех трех кристаллографических направлений. Заметим, что идентификация структуры 3D полимеризованных фаз различается в литературе (см. [32]), однако недавние исследования структуры 3D полимеров и временной кинетики ее изменения непосредственно под давлением с использованием синхротронного излучения [45] полностью подтверждают интерпретацию экспериментальных данных и концепцию 3D полимеризации, представленную в данном обзоре [31, 33, 34, 46].

Картины дифракции рентгеновского излучения для 3D полимеров хорошо описываются в рамках ГЦК структуры, причем параметр решетки a может изменяться фактически непрерывно от 14.17 Å (исходный C_{60}) до $\approx$ 11.6 Å для закаленных в нормальные условия образцов [31, 33, 34] или от $\approx$ 13 Å до $\approx$ 11.6 Å под давлением 12–14 ГПа [45]. Отмечено хорошее совпадение кристаллографических и экспериментальных значений плотности [31, 33]. При негидростатических условиях синтеза возможны искажения ГЦК структуры [47] и появление эллипсов в рентгеновской картине Дебая–Шерера от 3D полимеров C_{60} [48].

Детальный анализ рентгеновских данных [33] позволил выделить 2 этапа 3D полимеризации: 1) постепенное формирование ковалентных связей между парами соседних молекул, по-видимому, через механизм [2+2] циклоприсоединения; 2) формирование после полной полимеризации дополнительных ковалентных связей и постепенная трансформация 3D полимера из молекул C_{60} в разупорядоченную аморфную фазу с большой долей ($\sim$ 80%) sp^3-атомов. Заметим, что на первом этапе амплитуда рентгеновских рефлексов хорошо описывается в приближении ГЦК кристалла и сферического молекулярного фактора рассеяния молекулы C_{60} [33]. В то же время электронная микроскопия дает прямые доказательства существенных искажений сферичности на второй стадии [49].

В [31, 33] была предложена количественная модель описания первого этапа полимеризации, которая рассматривает 3D полимер как смесь полимеризованных (ковалентно связанных) и неполимеризованных (ван-дер-ваальсовых) пар молекул в рамках эффективного ГЦК кристалла. Эта модель хорошо описывает особенности картин рентгеновской дифракции [31, 33] и рамановские спектры 3D полимеров [33, 46]. При этом одним из наибольших успехов этой модели является предсказание порога жесткости для механических свойств 3D полимеров [31, 33]. Заметим также, что предложенная модель естественным образом объясняет возможность эллипсов Дебая–Шерера от 3D полимеров C_{60} [48], имея преимущества перед оригинальной интерпретацией в [48]. Подобная дифракционная картина может быть результатом ориентационной зависимости степени полимеризации и эффективного параметра решетки для брэгговских отражений в разных направлениях.

В последнее время были предложены теоретические модели упорядоченных 3D полимеризованных фаз [50 – 52]. Экспериментальный синтез подобных фаз следует ожидать только в перспективе, например, с помощью дальнейшей полимеризации структурно упорядоченных 1D или 2D полимеров C_{60}, тогда как полученные 3D полимеры имеют, по-видимому, высокую степень ориентационного (для молекул) и топологического (для связей между молекулами) беспорядка [18, 33, 46, 53].

3.2. Аморфные и нанокристаллические фазы на основе C_{60}. Дальнейшее нагревание фуллерита C_{60} при различных давлениях приводит к необратимому разрушению молекулярной структуры и образованию различных разупорядоченных фаз на основе атомарного углерода [23, 27 – 37, 45 – 47, 49]. Можно выделить интервал низких давлений вплоть до 10–11 ГПа, где образуются графитоподобные разупорядоченные фазы с плотностями в интервале 1.9–2.3 г/см^3 [23, 27, 28, 30, 46, 47, 49], и высоких давлений выше 12 ГПа, соответствующий образованию более плотных аморфных и композитных фаз с большой долей атомов в sp^3-состояниях (включая аморфный и нанокристаллический алмаз) [29, 30, 32 – 37, 46].

Типичная картина рентгеновской дифракции для графитоподобных разупорядоченных фаз представлена на рис.1 (кривая *3*) и соответствует известным картинам для аморфных sp^2-фаз углерода. Электронная микроскопия атомного разрешения [54] показывает, что эти фазы образованы нанокристаллитами с графитоподобной упаковкой атомов и типичным размером $\sim$ 30 Å. Кроме того, существует корреляция во взаимной ориентации нанокристаллитов [54, 55], причем на протяженных масштабах, превышающих микронные расстояния [55]. Естественно связывать наличие подобных корреляций на дальних масштабах с исходной структурой разрушенного фуллерита. Вместе с тем диффузионная природа формирования разупорядоченных sp^2-фаз из C_{60} не вызывает сомнения. В пользу этого указывает и слабая барическая зависимость температуры разупорядочения 2D полимеров C_{60} [23, 28, 49]. Еще одним интересным свойством разупорядоченных sp^2-фаз является ориентационная анизотропия структуры (рис.3) при синтезе в

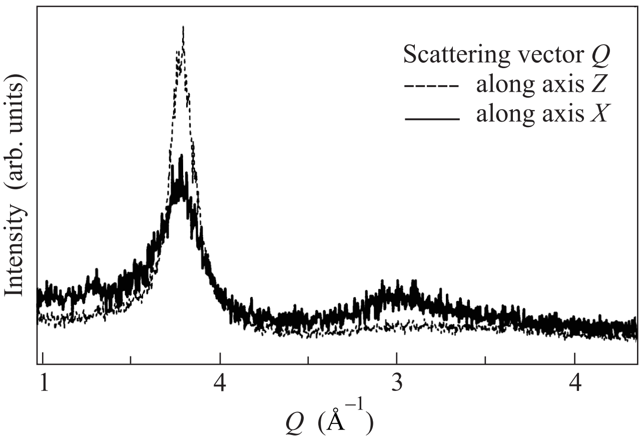

Рис.3. Структурная анизотропия разупорядоченной графитоподобной фазы, синтезированной в негидростатических условиях (ось z – ось нагружения), проиллюстрированная рентгеновской дифракцией, полученной отражением от различных граней образца

негидростатических условиях. Возникновение текстуры в системе нанокластеров является следствием неравномерного распределения ориентаций графитовых нанокристаллитов по отношению к различным осям [56].

Принципиально другая картина превращений наблюдается при более высоких давлениях, $>$ 12 ГПа (рис.1, кривые *7–9*). Типичная последовательность высокотемпературных превращений для давлений 12.5–14 ГПа может быть описана последовательностью: 1) сильно полимеризованные 3D полимеры C_{60} с высокой степенью беспорядка (рис.1, кривая *6*); 2) алмазоподобные аморфные фазы с высокой долей sp^3-состояний (кривая *7*); 3) аморфные гетерогенные sp^2–sp^3-фазы (кривая *8*); 4) нанокристаллические композиты графит-алмаз (кривая *9*). Очевидно, что с ростом давления доля sp^2-состояний должна становиться ничтожной, что и наблюдается в ударных экспериментах при давлениях выше 20 ГПа [35, 36], когда образуется аморфны алмазоподобный (sp^3) углерод. При статических сжатиях при комнатной температуре молекулярная структура стабильна примерно до 20 ГПа, после чего наблюдается необратимое превращение в аморфную прозрачную sp^3-фазу с возможной примесью кристаллического алмаза [57, 58]. Из отмеченных экспериментальных результатов с очевидностью вытекает, что температура аморфизации молекулярной структуры существенно зависит от давления, что и подтверждается непосредственными измерениями электропроводящих свойств при различных $P-T$ условиях [59].

Отметим, что смена сценария разрушения молекулярной структуры C_{60} в графитоподобные sp^2-фазы на режим образования sp^2–sp^3-аморфных структур происходит при более высоких давлениях (11–13 ГПа), чем кроссовер между 2D и 3D полимеризацией (8–9 ГПа) [46].

3.3. Фазовая диаграмма структурных превращений C_{60}. На рис.4 представлена кинетическая фазовая диаграмма структурных превращений фуллерита C_{60}, которая суммирует обсуждение из предыдущих пунктов и построена с учетом как оригинальных результатов, так и литературных данных. Кривые фазовых переходов в мономерной фазе C_{60} и области образования 1D и 2D полифуллеренов воспроизведены из [17] и [26], соответственно. Граница стабильности этих фаз (до 8 ГПа) взята из [26] с учетом фазовых диаграмм из [17, 23, 49] и данных [24, 28]. На данной диаграмме фактически впервые построена изоконцентрационная линия димеризации, учитывая результаты [19, 20]. Область $>$ 10 ГПа представлена по результатам наших работ [31, 33, 46] и данным [45].

Подчеркнем, что данная диаграмма носит условный характер и принципиально не может быть однозначной. Структура образующихся фаз может зависеть не только от кинетических условий эксперимента (см. [19, 24], например), пути на $P-T$ плоскости и степени гидростатичности, но и от исходного ориентационного состояния молекул C_{60} [60]. Мы выделили 3 класса линий (рис.4): фазовые границы для моно-

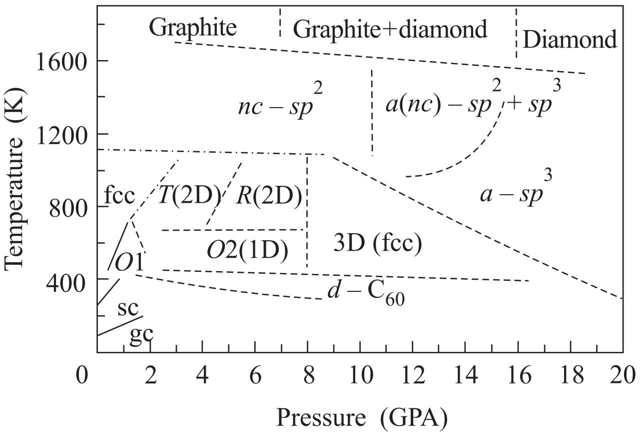

Рис.4. Неравновесная (кинетическая) фазовая диаграмма превращений C_{60} при высоких давлениях и температурах, которая частично воспроизводит диаграммы из [17] и [26] и расширена на основе обсуждаемых экспериментальных данных (см. п.3). Сплошные линии соответствуют термодинамическим фазовым границам для мономерных фаз; штрих-пунктиры отвечают необратимым, но резким структурным превращениям; пунктиры соответствуют достаточно плавным превращениям и разделяют области различных классов структур, синтезируемых из C_{60}. Соответствующие фазы или классы структур обозначены следующим образом: fcc, sc и gc соответствуют мономерным фазам, включая ГЦК и примитивную кубическую с вращением молекул и с замороженным стеклообразным состоянием ориентаций молекул; $O1$, $O2$, R и T – 1D орторомбические фазы низкого и высокого давления и 2D ромбоэдрическая и тетрагональная фазы; d-C_{60} – фазы с преимущественным содержанием димеров $(C_{60})_2$; $nc{-}sp^2$ – разупорядоченные (нанокристаллические) графитоподобные фазы; 3D (fcc) – 3D полимеризованные фазы C_{60}; $a{-}sp^3$ и $a(nc){-}sp^2+sp^3$ – аморфные фазы с возможными нанокристаллическими включениями во втором случае

мерной фазы C_{60}, термодинамически определенные для молекулярного вещества; линии резких структурных превращений, такие как граница стабильности полимолекулярных фаз; области постепенных превращений, таких как димеризация и 1D, 2D или 3D полимеризация, когда линия имеет вообще условный характер и может быть построена физически определенно только из каких-либо перколяционных соображений.

Построенная здесь диаграмма превращений для области высоких давлений > 10 ГПа заметно отличается от предложенной ранее в [32] или в модифицированном виде в [61] и воспроизводимой неоднократно в целом ряде работ, например в [16, 17]. Во-первых, в [32, 61] граница разрушения полимолекулярных состояний резко немонотонно зависит от давления, что противоречит термоактивационной диффузионной природе этих структурных процессов. Кроме того, идентификация ОЦК фазы в области 3D полимеров в [32] основана на анализе порошковых рентгенограмм, содержащих всего несколько уширенных рефлексов, и, на наш взгляд, не верна. Приводимая в настоящей работе точка зрения подтверждается, как уже отмечалось, недавними синхротронными исследованиями [45], где непосредственно под давлением, в частности, наблюдались только дифракционные картины от ГЦК полимеризованных фаз с изменяющимся непрерывно от времени параметром решетки.

4. Графитизация карбина. Картины рентгеновской дифракции после термобарической обработки карбина представлены на рис.5. Воздействие на исходный карбин давлений ≈ 8 ГПа (кривая *1*) не

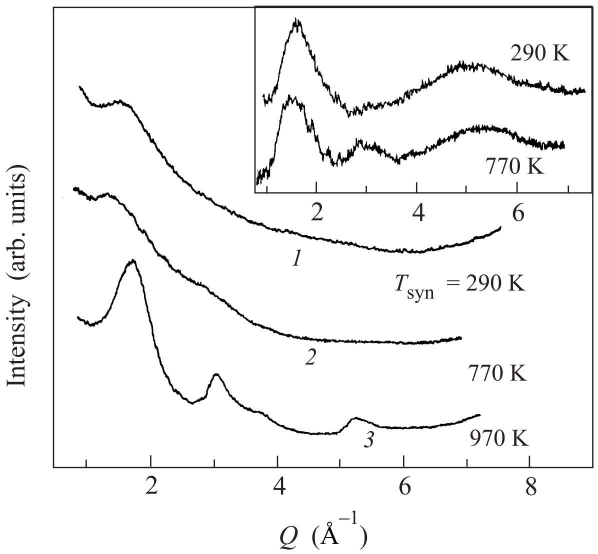

Рис.5. Картины рентгеновской дифракции для образцов карбина после термобарической обработки при давлении 7.7 ГПа. Для удобства спектры сдвинуты по вертикали. На вставке те же кривые после вычитания фона

приводит к существенному изменению дифракционной картины, которая соответствует сильно разупорядоченному веществу. При нагреве до ≈ 800 К (кривая *2*) структурные изменения незначительны, появляется только небольшая линия в районе 3 Å^{-1}. Однако в интервале 900–1000 К наблюдается существенная структурная перестройка, причем новая структура соответствует разупорядоченной графитоподобной (sp^2) фазе (кривая *3*). Рамановские спектры обработанных образцов карбина полностью подтверждают эту картину [46]. В частности, наличие линии около $2150\,\text{см}^{-1}$ в спектрах исходного карбина [46] подтверждает наличие значительного количества атомов в sp^1-состояниях. Однако термобарическая обработка уже при небольших температурах $\approx 600\,\text{K}$ приводит к исчезновению этой линии. При этом в результате нагрева и графитизации значительно возрастают абсолютные значения коэффициента поглощения в диапазоне длин волн 100–$4000\,\text{см}^{-1}$.

5. Электронные свойства. Детальный обзор электронных и оптических свойств мономерных и полимеризованных фуллеренов был проделан в [62]. Здесь мы приводим краткий анализ электротранспортных и оптических свойств более широкого круга углеродных фаз, полученных из фуллерита C_{60} и карбина (см. также [46]), который демонстрирует, что полупроводниковая или полуметаллическая природа этих фаз определяется не только их валентным состоянием, то есть соотношением числа атомов в sp^1-, sp^2- и sp^3-состояниях, но и топологией структуры, молекулярным или атомарным характером и степенью гетерогенности.

5.1. Углеродные фазы на основе C_{60}. Исходный фуллерит C_{60} является полупроводником, ширина запрещенной зоны которого, согласно различным источникам, лежит в интервале 1.5–2.3 эВ [62]. Проводимость кристаллического C_{60} описывается, как правило, активационным законом и предположительно имеет прыжковый механизм при низких температурах [62]. При ударном обратимом сжатии C_{60} до давлений выше 10 ГПа удельное сопротивление фуллерита падает на 7–8 порядков до величин ~ 0.2 Ом·см при стартовой комнатной температуре или ~ 15 Ом·см для образца, охлажденного в исходном состоянии до 77 K, что соответствует полупроводниковой зависимости проводимости в сжатом состоянии [63].

1D и 2D полимеризация приводит к сдвигу края оптического поглощения в сторону меньших энергий (рис.6a), который во многом аналогичен сдвигу края в случае простого сжатия C_{60} [64]. Однако у полимеризованных фаз появляются достаточно протяженные хвосты поглощения. Электрическая проводимость поликристаллических 1D и 2D полимеров заметно повышается по отношению к исходному C_{60}, оставаясь при этом все еще достаточно низкой ($< 10^{-8}\,(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$) [65–67]. При этом энергия активации для температурной зависимости проводимости также понижается в результате полимеризации [65–67]. Более подробное исследование высокоориентированных 2D полимеров [66–68] показывает существенную анизотропию электрических свойств, при-

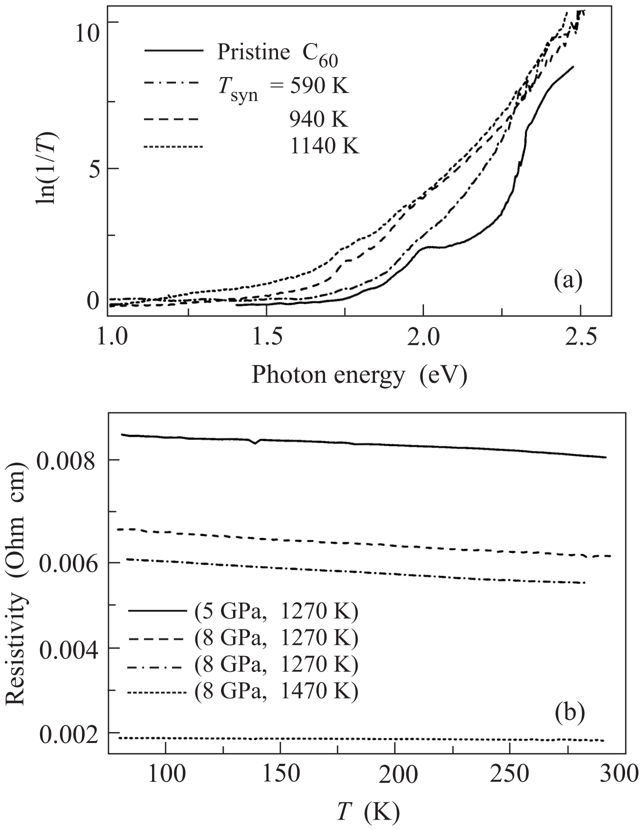

Рис.6. Электронные свойства фаз, синтезируемых из C_{60} при $P < 8$ ГПа. (a) Обратные спектры пропускания для 1D полимеризованной ($T_{\text{syn}} = 590\,\text{K}$) и 2D полимеризованных (940 K и 1140 K) фаз фуллерита C_{60}, синтезированных при давлении 8 ГПа, в сравнении со спектром исходного C_{60}. (b) Проводимость разупорядоченных графитоподобных фаз, полученных после разрушения молекулярной структуры (в скобках указаны условия синтеза)

чем вдоль полимеризованных плоскостей наблюдается квазиметаллическая зависимость проводимости при высоких температурах.

Разрушение 1D и 2D полимеров при высоких температурах приводит к резкому падению сопротивления (рис.6b) (см. также [27, 28, 46]), что, очевидно, связано с образованием атомарных графитоподобных фаз.

Прозрачные аморфные фазы [35, 36, 57, 58], образующиеся при высоких давлениях > 20 ГПа, являются широкозонными полупроводниками, ширина щели у которых несколько меньше, чем у кристаллического алмаза [70]. Более сложная картина наблюдается при промежуточных давлениях в области 3D полимеризации (рис.7). 3D полимеры (с высокой степенью полимеризации) имеют низкое удельное сопро-

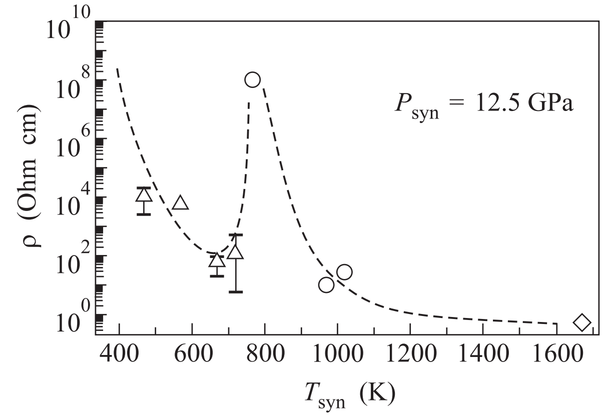

Рис.7. Удельное сопротивление, измеренное при нормальных условиях, для образцов 3D полимеров C_{60} (треугольники), аморфных sp^2-sp^3 фаз (кружки) и нанокристаллического композита графит-алмаз (ромб), синтезированных при 12.5 ГПа. Штриховые линии – руководство для глаз

тивление со слабым отрицательным температурным коэффициентом [46] и являются, по-видимому, узкощелевыми полупроводниками. Формирование аморфных алмазоподобных фаз (рис.1, кривая *7*) сопровождается резким увеличением сопротивления (рис.9) и величины полупроводниковой щели [70]. Однако образование низкоомных графитоподобных кластеров (рис.1, кривая *8*) и перколяция проводимости по ним приводят вновь к падению сопротивления. Очевидно, что с ростом давления доля sp^2-кластеров должна падать, а сопротивление фаз расти, приближаясь к характеристикам аморфного алмаза. Сообщалось о наблюдении для фаз высокого давления закона Мотта и зависимостей проводимости типа $\Delta\sigma \sim T^n$, где $n = 3/2$, 2 или 4 и $\Delta\sigma$ – изменение проводимости с температурой [71], однако детальные систематика и анализ механизмов проводимости для подобных фаз по прежнему отсутствуют.

5.2. Оптические свойства и прыжковая проводимость карбиноидных материалов. Спектры поглощения карбина с различной степенью окисления от 8 до 22% представлены на рис.8. Спектры указывают на полупроводниковую природу исходного карбина. Формально подобный вид спектров можно приписать веществу с непрямозонной щелью (с величиной 1–1.5 эВ), причем протяженный хвост вплоть до 0.8–1.0 эВ хорошо согласуется с аморфной природой рассматриваемого вещества.

Если исходный карбин имеет высокое удельное сопротивление ($> 10^8$ Ом · см), то в результате термобарической обработки можно наблюдать переход диэлектрик – металл в проводящих свойствах синте-

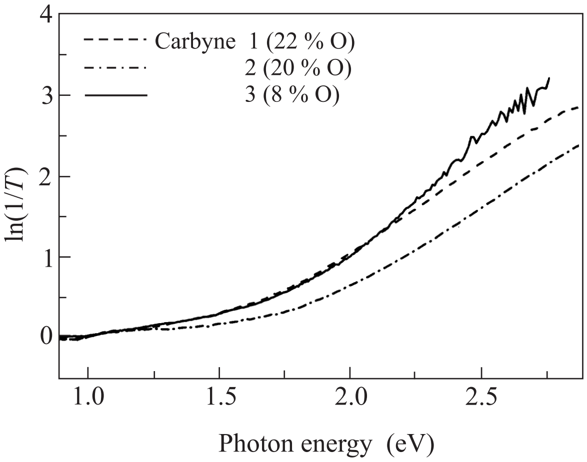

Рис.8. Обратные спектры пропускания для карбинов с различным содержанием примеси кислорода (указано в скобках)

зируемых образцов (рис.9), связанный с графитизыцией карбина. Особый интерес представляет анализ

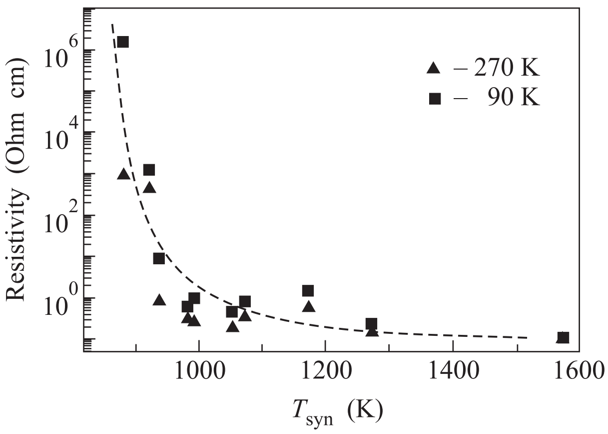

Рис.9. Удельное сопротивление, измеренное при двух температурах 90 и 270 К, для образцов карбина после термобарической обработки при 7.7 ГПа. Пунктирные линии – руководство для глаз

температурных зависимостей проводимости в этой области, низкотемпературные части которых могут быть описаны законом Мотта [46, 72, 73]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left[(T_0/T)^{\alpha}\right]. \qquad (1)$$

Температурные зависимости $\rho(T)$ для образцов с различными T_{syn} показаны на рис.10 [72, 73]. Видно, что для $T < T^* \sim 40$ K в координатах $\lg(\rho) = f(T^{-\alpha})$ наблюдаются отчетливые линейные участки, которые могут быть прослежены вплоть до $T \sim 1.8$ K. Индекс α возрастает при уменьшении температуры синтеза (рис.10) [72, 73]. Для $T_{syn} = 1160$ K этот параметр равен $1/4$, что соответствует закону Мотта

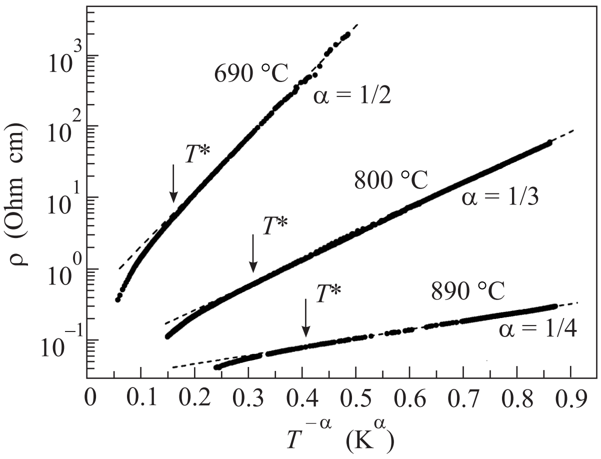

Рис.10. Температурные зависимости проводимости для образцов карбинов, полученных при различных температурах синтеза

в 3D случае, а снижение T_{syn} до 1070 K приводит к увеличению α до значения 1/3, характерного для 2D прыжковой проводимости (формула (2)). В окрестности $T_{\mathrm{syn}} \sim 970$ K происходит новое изменение показателя степени прыжковой проводимости до величины 1/2 (рис.10, $T_{\mathrm{syn}} = 960$ K).

Детальное исследование статической и динамической проводимостей, термоэдс, магнитосопротивления и эффекта Холла [72–74] позволило экспериментально показать, что изменение температуры синтеза под давлением действительно индуцирует кроссовер от 1D к 3D прыжковой проводимости, причем в переходной области температур синтеза $970 < T_{\mathrm{syn}} < 1170$ K прыжковая проводимость полученных фаз соответствует 2D прыжковой проводимости. Качественно такая интерпретация согласуется с данными структурных и рамановских измерений об $sp \to sp^2$-переходе и графитизации карбина, поскольку "степень сшивки" углеродных цепочек растет с T_{syn} и размерность системы должна увеличиваться. В результате карбины, синтезированные под давлением, оказываются уникальным модельным объектом, позволяющим варьировать эффективную размерность прыжковой проводимости.

6. Упругие и механические свойства. Рассматривая механические и упругие свойства фаз, синтезируемых из C_{60} при нагревании, можно условно выделить фазы относительно низкого ($P < 8$ ГПа) и относительно высокого ($P > 8$ ГПа) давления. Фактически такое деление соответствует углеродным фазам с плотностями $\sim 1.8{-}2.4$ г/см^3 и $\sim 2.5{-}3.5$ г/см^3, соответственно. Вторая группа фаз представляет прикладной интерес, так как большинство из них сверхтвердые материалы.

6.1. Фазы низкого давления на основе C_{60}. Плотность и основные механические характеристики фаз, синтезированных в интервале давлений 3.5–8 ГПа, представлены на рис.11, причем упругие модули рассчитывались в приближении однородной среды [28].

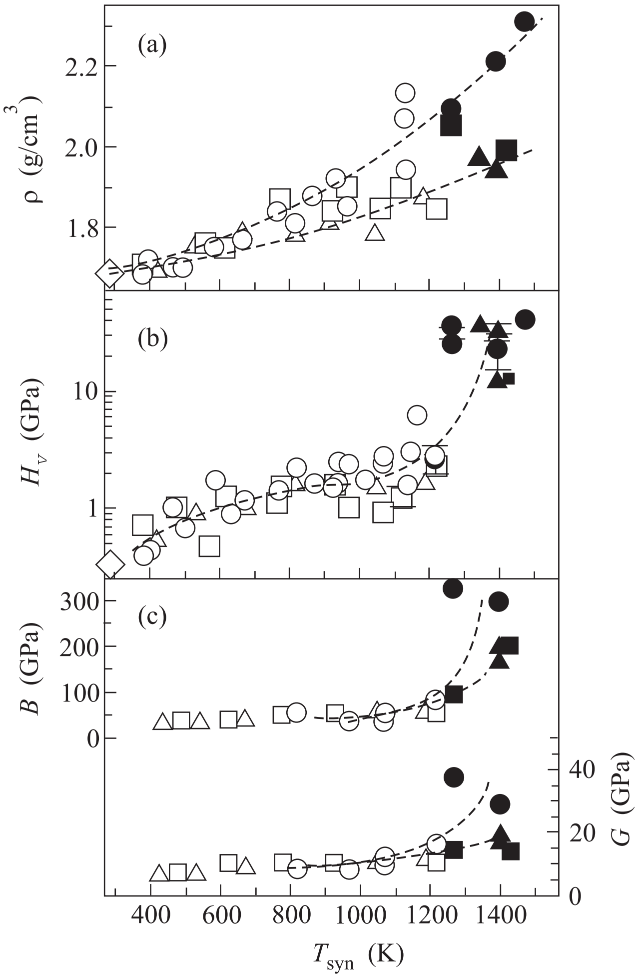

Рис.11. Зависимости плотности (a), твердости по Виккерсу (b) и ультразвуковых упругих модулей (c) для образцов, синтезированных из C_{60} при давлениях 3.5 ГПа (треугольники), 5 ГПа (квадраты) и 8 ГПа (кружки). Светлые символы соответствуют 1D и 2D полимеризованным фазам C_{60}, черные – разупорядоченным графитоподобным фазам. Пунктиры – руководство для глаз

В результате 1D–2D полимеризации твердость C_{60} возрастает примерно в 3 раза, а упругие модули увеличиваются на 20–50%. Представленные данные находятся в качественном согласии с другими измерениями полимеризованных фаз [75–77]. Разрушение молекулярной структуры при нагревании в рассматриваемом интервале давлений приводит к радикальному увеличению твердости более чем на порядок (рис. 11), что было обнаружено в [27]. При этом перестройка молекулярной структуры в атомарную нанокристаллическую графитоподобную фазу (см. разд.3) отнюдь не сопровождается заметным увеличением плотности (рис.11а). Заметим, что упругие модули с разрушением молекулярной структуры также существенно увеличиваются (рис.11). Столь высокие значения твердости по Виккерсу при низких плотностях у sp^2 разупорядоченных фаз следует связывать [18, 28] с их нанокристаллической структурой и высокой степенью упругого восстановления системы графитоподобных кластеров, которая наблюдалась также в осажденных углеродных пленках [78] или после сжатия C_{60} до давлений ~ 20 ГПа [79].

Важной особенностью фаз, получаемых из C_{60} под давлением, является появление ориентационной анизотропии структуры, то есть текстуры (см., например, рис.3 в п.3.2), при синтезе в негидростатических условиях. Вещество с анизотропией по одному выделенному направлению, в данном случае оси z, будет иметь тензор упругих констант, эквивалентный тензору кристалла с гексагональной симметрией, причем этот тензор характеризуется пятью независимыми постоянными – c_{11}, c_{12}, c_{33}, c_{13} и c_{44}. Детально методика измерения и расчета упругих констант по ультразвуковым данным описана в [56], где приведены примеры таких измерений и расчетов для разупорядоченных графитоподобных фаз. Наличие дополнительной компоненты давления вдоль z приводит к более высокой степени полимеризации вдоль этой оси (и соответственно более высокой на 20 % продольной скорости вдоль z) в случае 2D полимеров. Однако разрушение молекулярной структуры приводит к тому, что образующиеся графитоподобные кластеры преимущественно перпендикулярны оси z своими графеновыми плоскостями [56] (см. рис.4), и продольные скорости вдоль z становятся на 20–40 % меньше значений, измеренных перпендикулярно z. Подчеркнем, что подобное детальное исследование возможной анизотропии упругих свойств позволяет исключить ошибки при определении реального объемного модуля вещества B, тогда как применение одноосного приближения может приводить к физически некорректным значениям B и коэффициента Пуассона [77, 80, 81].

6.2. Фазы высокого давления на основе C_{60}. Твердость углеродных фаз, синтезированных при высоких давлениях > 8 ГПа возрастает с температурой синтеза [34, 37]. В соответствие с нашими измерениями большинство 3D полимеров C_{60}, а также аморфные и нанокристаллические фазы, синтезируемые в интервале давлений 9–13.5 ГПа, могут быть отнесены к разряду сверхтвердых ($H_V > 20$ ГПа). Важной механической характеристикой сверхтвердых материалов является их трещиностойкость, которая может быть определена по длине трещин, образующихся вокруг отпечатка при индентировании по Виккерсу [14]. Значения коэффициента трещиностойкости для большинства рассматриваемых фаз достаточно высоки (6–15 МН/м$^{3/2}$). Для сравнения: коэффициент трещиностойкости алмаза составляет 7–10 МН/м$^{3/2}$. Наибольший интерес представляет интервал температур синтеза от 600 до 700 К. Синтезируемые при этих условиях фазы [34] представляют сверхтвердые 3D полимеры которые фактически являются пластичными материалами (при их индентировании трещины не образовывались).

Особый интерес вызывают аморфные sp^2–sp^3-фазы или нанокристаллические композиты графит-алмаз, синтезируемые из C_{60} [34, 37]. Твердость таких материалов близка или даже превышает в конкретных случаях твердость обычных кристаллов алмазов, трещиностойкость примерно в 1.5 раза выше, а плотность (3.1–3.3 г/см^3) ниже, чем у алмаза [37]. Можно выделить несколько причин столь рекордных характеристик: 1) оптимальный размер нанокристаллитов ($\sim$ 5–10 нм) [82], соответствующий максимальным значениям твердости; 2) однородный характер формирования композитов из достаточно мягких молекулярных фаз без нанопор, примесей и выделенных границ нанокристаллитов; 3) формирование жесткого “скелета” из алмазоподобных кластеров; 4) “связывающий” эффект графитоподобных кластеров, которые имеют аномально высокое упругое восстановление перпендикулярно графеновым плоскостям, тогда как прочность самих плоскостей при усилиях вдоль очень высока.

6.3. Корреляция механических свойств и плотности. Исследование корреляций между физическими свойствами различных веществ, в частности, между плотностью и механическими характеристиками, представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. На рис.12 представлена зависимость твердости по Виккерсу H_V от плотности ρ для широкого спектра углеродных фаз, полученных из C_{60}, в сравнении с данными для аморфных углеродных sp^2–sp^3-пленок [5]. Несмотря на большой разброс полученных значений твердости, несомненно, видна корреляция между величинами плотности и твердости, которая имеет, по-видимому, универсальный характер для различных углеродных фаз. Общая тенденция состоит в возрастании твердости с увеличением плотности, причем результаты для фаз, полученных из C_{60}, находятся

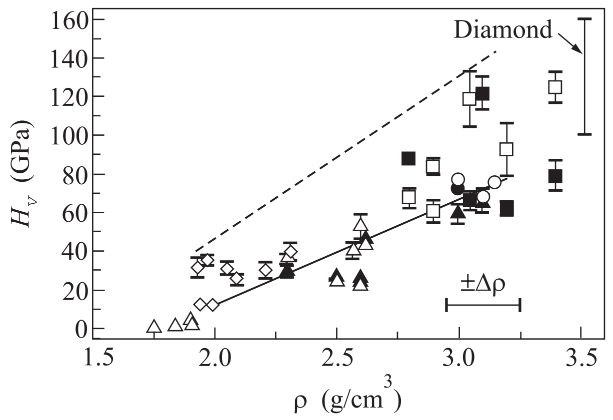

Рис.12. Зависимость твердости от плотности для углеродных фаз, полученных из C_{60}: треугольники – 3D полимеры, ромбы – графитоподобные аморфные фазы, круги – алмазоподобные аморфные фазы, квадраты – sp^2–sp^3 нанокомпозиты. Светлые символы соответствуют нагрузке на индентер ≈ 2 Н с точкой в центре – ≈ 3.5 Н, и черные – ≈ 5 Н. Данные для алмаза взяты для нагрузок 2–5 Н (см. ссылки в [37]). Сплошная линия соответствует зависимости для аморфных пленок [5]. Пунктир является, по-видимому, границей максимально достижимых значений твердости для углеродных фаз, полученных из C_{60}

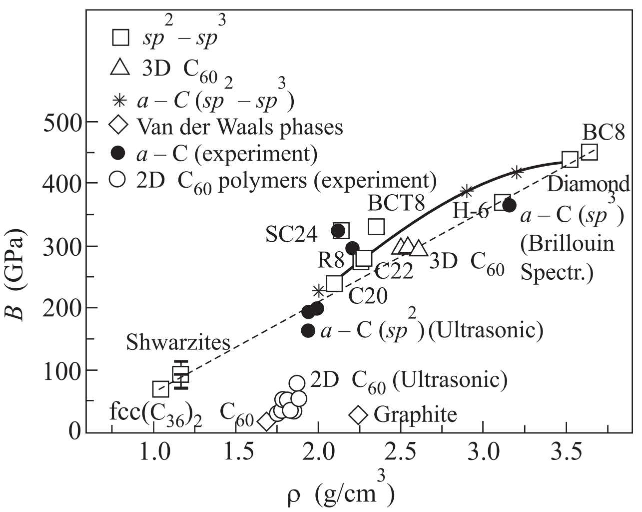

Рис.13. Зависимость модуля всестороннего сжатия от плотности для аллотропных форм углерода и разупорядоченных фаз (a–C), полученных из C_{60} [28, 56, 83] (экспериментальные методики указаны на рисунке), а также теоретические данные для различных гипотетических фаз (по результатам [84 – 90])

в хорошем согласии с данными $H_V(\rho)$ для аморфных углеродных пленок.

Исключение составляют фазы с плотностями, типичными для графита (~ 1.8–2.2 г/см^3), для которых значения твердости могут отличаться более чем на порядок, несмотря на наличие корреляции $H_V(\rho)$(см.[31] и рис.12). Графит, исходный фуллерит C_{60}, а также 1D и 2D полимеризованные фазы C_{60} являются мягкими материалами [31], тогда как разупорядоченные sp^2-фазы с близкими плотностями могут иметь твердость до 40 ГПа (рис.15). Очевидно, что мягкими являются фазы, которые имеют макроскопическое 2D упорядочение (или связанность) ковалентной структуры.

Еще более лучшая корреляция наблюдается между модулем объемной упругости B и плотностью углеродных фаз, которые имеют 3D упорядочение ковалентной структуры. На рис.13 экспериментальные данные для разупорядоченных sp^2–sp^3-фаз, синтезированных из C_{60} [28, 56, 83], и реальных аллотропных форм углерода сравниваются с многочисленными расчетами для гипотетических фаз, включая аморфные структуры [84], 3D полимеры C_{60} [51], sp^2-кристаллические фазы [85 – 89] и фазу высокого давления BC8 [90]. Отметим хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими данными. В то же время обращает внимание, что фазы с 1D или 2D связанностью ковалентной структуры (графит и 1D или 2D полимеры C_{60}), а также исходный фуллерит (молекулярный ван-дер-ваальсов кристалл, который нульмерно ковалентно связан) значительно более сжимаемы, чем фазы с трехмерно организованной ковалентной структурой (рис.16).

7. Заключение. В структурных превращениях C_{60} при высоком давлении можно выделить следующие основные тенденции: 1) фуллерит C_{60} трансформируется при высоких давлениях и температурах в более стабильный графит или алмаз через промежуточные полимолекулярные и разупорядоченные фазы; 2) увеличение температуры воздействия на C_{60} приводит в конечном итоге к необратимому разрушению молекулярной структуры; 3) увеличение давления при нагревании C_{60} приводит к увеличению плотности и средней координации атомов углерода (в интервале от 3 до 4) синтезируемых фаз. В случае карбина происходит аналогичный процесс превращения метастабильной фазы в более стабильную фазу с графитоподобной структурой. Общим свойством этих процессов является существенное изменение не только характера геометрического расположения атомов, но и типа межатомной связи.

Анализ оптических и электротранспортных свойств показывает, что углеродные фазы низкой плотности с высоким структурообразующим вкладом ван-дер-ваальсовых сил, включая исходный C_{60}

и его 1D и 2D полимеры, а также квазиодномерный атомарный карбин, являются полупроводниками с щелью ~ 1 эВ. Увеличение степени полимеризации (или сближение молекул C_{60} при сжатии) приводит к уменьшению полупроводниковой щели и увеличению проводимости. Образуемые в результате нагрева нанокристаллические или аморфные графитоподобные фазы или гетерогенные фазы с большой долей таковых демонстрируют квазиметаллические проводящие свойства, тогда как алмазоподобные (sp^3) модификации, получаемые при более высоких давлениях, являются уже широкозонными полупроводниками, приближающимися по свойствам к алмазу.

Показано также, что для углеродных фаз наблюдается прямая корреляция между твердостью или объемным модулем и плотностью. Однако фазы с низкомерным (от нульмерного до 2D) макроскопическим упорядочением ковалентной структуры имеют более низкие значения механических и упругих характеристик.

Авторы выражают благодарность Е. В. Татьянину, А. В. Сапелкину и В. А. Давыдову за плодотворные дискуссии и А. Г. Глазову за помощь при проведении экспериментов. В основу обзора положены исследования в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 99-02-17408, а также работы, поддержанные грантами # 00-02-16403, # 01-02-17543 и # 01-02-16557. Работа выполнена также при поддержке ИНТАС (проект # 00-807), программы Министерства промышленности, науки и технологии "Фуллерены и атомные кластеры", научной программы НАТО, программы Министерства образования по поддержке молодых ученых (проект # PD02-1.2-336) и программы РАН "Квантовые наноструктуры".

1. Е. Ю. Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*, Справочник, т. 1, М.: Металлургия, 1988, стр. 142.
2. D. A. Young, *Phase diagrams of elements*, University of California Press, Berkley, 1991.
3. J. Robertson, Adv. Phys. **35**, 317 (1986).
4. D. R. McKenzie, D. Muller, and B. A. Pailthorpe, Phys. Rev. Lett. **67**, 773 (1991).
5. M. Weiler, S. Sattel, T. Giessen et al., Phys. Rev. **B53**, 1594 (1996).
6. W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, San Francisco: Freeman, 1980 [У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел*, М.: Мир, 1983].
7. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropolous, and D. Huffman, Nature **347**, 354 (1990).
8. S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
9. Ю. П. Кудрявцев, С. Е. Евсюков, М. В. Гусева и др., Изв. Академии наук: Сер. Хим. **42**, 450 (1993).
10. Yu. P. Kudryavtsev, R. B. Heimann, and S. E. Evsyukov, J. Mater. Sci. **31**, 557 (1996).
11. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al., Nature **318**, 162 (1985).
12. А. П. Дементьев, частное сообщение.
13. Б. М. Булычев, И. А. Удод, Рос. Хим. Ж. **39**, 9 (1995).
14. A. R. Evans and T. R. Wilshaw, Acta Metall. **24**, 939 (1976).
15. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, УФН **166**, 893, (1996).
16. B. Sundqvist, Adv. Phys. **48**, 1 (1999).
17. B. Sundqvist, Phys. Stat. Sol. **(b) 223**, 469 (2001) .
18. A. G. Lyapin, in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, Ed. E. Osawa, Kluwer, Dordrecht, 2002, p. 199.
19. V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina et al., J. Phys. Chem. **B103**, 1800 (1999).
20. М. Н. Кондрин, А. Г. Ляпин, В. В. Бражкин, С. В. Попова, ФТТ **44**, 431 (2002).
21. Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming et al., Science **264**, 1570 (1994).
22. M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J-L. Hodeau et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 278 (1995).
23. L. Marques, J.-L. Hodeau, M. Núñez-Regueiro, and M. Perroux, Phys. Rev. **B54**, R12633 (1996).
24. В. А. Давыдов, Л. С. Кашеварова, А. В. Рахманина и др., Письма в ЖЭТФ **66**, 110 (1997).
25. V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina et al., Phys. Rev. **B58**, 14786 (1998).
26. V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina et al., Phys. Rev. **61**, 11937 (2000).
27. M. E. Kozlov, M. Hirabayashi, K. Nozaki et al., Appl. Phys. Lett. **66**, 1199 (1995).
28. A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, E. L. Gromnitskaya et al., Appl. Phys. Lett. **76**, 712 (2000).
29. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, Ю. В. Антонов и др., Письма в ЖЭТФ **62**, 328 (1995).
30. V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya et al., Phys. Lett. **A205**, 208 (1995).
31. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, С. В. Попова, Письма в ЖЭТФ **64**, 755 (1996).
32. V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya et al., Phys. Lett. **A220**, 149 (1996).
33. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, S. V. Popova et al., Phys. Rev. **B56**, 11465 1997.
34. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, S. V. Popova et al., J. Appl. Phys. **84**, 219 (1998).
35. H. Hirai, K. Kondo, N. Yoshizava, and M. Shiraishi, Appl. Phys. Lett. **64**, 1797 (1994).

36. H. Hirai, Y. Tabira, K. Kondo et al., Phys. Rev. **B52**, 6162 (1995).
37. В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Р.Н. Волошин и др., Письма в ЖЭТФ **69**, 822 (1999).
38. A. Dworkin, H. Szwarc, V.A. Davydov et al., Carbon **35**, 745 (1997).
39. P.A. Heiney, J.E. Fisher, A.R. McChie et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 2911 (1991).
40. V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina et al., Chem. Phys. Lett. **333**, 224 (2001).
41. A.M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang et al., Science **259**, 955 (1993).
42. C. Goze, F. Rachdi, L. Hajji et al., Phys. Rev. **B54**, R3676 (1996).
43. F. Rachdi, C. Goze, L. Hajji et al., J. Phys. Chem. Solids **58**, 1645 (1997).
44. A. Rezzouk, F. Rachdi, Y. Errammach et al., Sol. St. Comm. **115**, 661 (2000).
45. T. Horikawa, K. Suito, M. Kobayashi, and A. Onodera, Phys. Lett. **A287**, 143 (2001).
46. A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin, S.G. Lyapin et al., Phys. Stat. Sol. **(b) 211**, 401 (1999).
47. V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy, and Ye.V. Tatyanin, Phys. Lett. **A204**, 151 (1995).
48. L. Marques, M. Mezouar, J.L. Hodeau et al., Science **283**, 1720 (1999).
49. В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина и др., Письма в ЖЭТФ **63**, 778 (1996).
50. S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **83**, 1986 (1999).
51. E. Burgos, E. Halac, R. Weht et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 2328 (2000).
52. N.R. Serebryanaya and L.A. Chernozatonskii, Sol. St. Comm. **114**, 537 (2000).
53. V.V. Brazhkin and A.G. Lyapin, Phys. Rev. Lett. **85**, 5671 (2000).
54. Е.В. Татьянин, частное сообщение.
55. V.D. Blank, Ye.V. Tatyanin, and B.A. Kulnitskiy, Phys. Lett. **A225**, 121 (1997).
56. А.Г. Глазов, В.В. Мухамадьяров, В.В. Бражкин и др., Письма в ЖЭТФ **73**, 621 (2001).
57. F. Moshary, N.H. Chen, I.F. Silvera et al., Phys. Rev. Lett. **B69**, 466 (1992).
58. J.L. Hodeau, J.M. Tonnerre, B. Bouchet-Fabre et al., Phys. Rev. **B50**, 10311 (1994).
59. M. Núnez-Regueiro, P. Monceau, A. Rassat et al., Nature **354**, 289 (1991).
60. B. Sundqvist, Phys. Rev. **B57**, 3164 (1998).
61. V.D. Blank, S.G. Buga, G.A. Dubitsky et al., Carbon **36**, 319 (1998).
62. Т.Л. Макарова, ФТП **35**, 257 (2001).
63. Ю.А. Осипьян, В.Е. Фортов, К.Л. Каган и др., Письма в ЖЭТФ **75**, 680 (2002).
64. К.П. Мелетов, G. Kourouklis, D. Christofilos, and S. Ves, ЖЭТФ **108**, 1456 (1995).
65. Т.Л. Макарова, Н.И. Немчук, А.Я. Вуль и др., Письма в ЖТФ **22**, 75 (1996).
66. T.L. Makarova, T. Wagberg, B. Sundqvist et al., Mol. Mat. **13**, 151 (2000).
67. P. Scharff, B. Sundqvist, M.E. Gaevski et al., Carbon **39**, 2203 (2001).
68. T.L. Makarova, B. Sundqvist, P. Scharff et al., Synth. Met. **121**, 1099 (2001).
69. A.V. Okotrub, V.V. Belavin, L.G. Bulusheva et al., J. Chem. Phys. **115**, 5637 (2001).
70. H. Hirai, M. Terauchi, M. Tanaka, and K. Kondo, Phys. Rev. **B60**, 6357 (1999).
71. S.G. Buga, V.D. Blank, G.A. Dubitsky et al., J. Phys. Chem. Solids **61**, 1009 (2000).
72. С.В. Демишев, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 547 (2000).
73. S.V. Demishev, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko et al., ФТТ **44**, 585 (2002).
74. С.В. Демишев, А.А. Пронин, В.В. Глушков и др., ЖЭТФ **122**, 140 (2002).
75. A. Matsumuro, Y. Takada, Y. Takahashi et al., Rev. High Pressure Sci. Technol. **7**, 823 (1998).
76. S. Berezina, V. Blank, V. Levin, and V. Prokhorov, Ultrasonics **38**, 327 (2000).
77. V.M. Levin, V.D. Blank, V.M. Prokhorov et al., J. Phys. Chem. Solids **61**, 1017 (2000).
78. I. Alexandrou, H.-J. Scheibe, C.J. Kiely et al., Phys. Rev. **B60**, 10903 (1999).
79. A.V. Talyzin, L.S. Dubrovinsky, M. Oden, and U. Janson, Diamond and Related Mat. 10, 2044 (2001).
80. В.Д. Бланк, В.М. Левин, В.М. Прохоров и др., ЖЭТФ **114**, 1365 (1998). [V.D. Blank, V.M. Levin, V.M. Prokhorov et al., J. Exp. Theor. Phys. **87**, 741 (1998)].
81. V.M. Prokhorov, V.D. Blank, S.G. Buga, and V.M. Levin, Synthetyc Metals **103**, 2439 (1999).
82. S. Yip, Nature **391**, 532 (1998).
83. M.H. Manghnani, S. Tkachev, P.V. Zinin et al., Phys. Rev. **B64**, 121403(R) (2001).
84. P.C. Kelires, Phys. Rev. Lett. **73**, 2460 (1994).
85. A.Y. Liu, M.L. Cohen, K.C. Hass, and M.A. Tamor, Phys. Rev. **B43**, 6742 (1991).
86. G. Jungnickel, P.K. Sitch, Th. Frauenheim et al., Phys. Rev. **B57**, 661 (1998).
87. M. Côté, J.C. Grossman, M.L. Cohen, and S.G. Louie, Phys. Rev. **B58**, 664 (1998).
88. S.J. Townsend, T.J. Lenosky, D.A. Muller et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 921 (1992).
89. V. Rosato, M. Celino, G. Benedek, and S. Gaito, Phys. Rev. **B60**, 16928 (1999).
90. C. Mailhiot and A.K. McMahan, Phys. Rev. **B44**, 11578 (1991).