

Новые композиционные материалы на основе фуллеренов

В. И. Березкин

Научно-исследовательский Центр экологической безопасности РАН, 197110 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 9 марта 2006 г.

Представлены новые композиционные материалы на основе фуллеренов. Для их синтеза смеси поликристаллических порошков C_{60} с различными углеводородными связующими веществами и легирующими добавками подвергнуты воздействию высоких давлений и температур. В результате получены прочные нерастворимые образцы. В качестве акцепторных и донорных примесей использованы галогены и натрий. В последнем случае получен сверхпроводник, сохраняющий свои свойства при длительном хранении на воздухе.

PACS:

1. *Введение.* В фуллеренах C_{60} сверхпроводимость обнаружена в начале 1990-х гг. в кристаллах и пленках, интеркалированных щелочными металлами K и Rb [1, 2]. В дальнейшем номенклатура интеркалянтов была существенно расширена, и наряду с Cs сюда вошли также смеси щелочных металлов, металлы II группы, редкие земли [3, 4]. В то же время, в C_{60} с примесями Li и Na сверхпроводящее состояние получить так и не удалось.

Оптимум легирования как соотношение числа атомов щелочных металлов и молекул C_{60} равен 3:1. При этом наблюдаются критические температуры перехода T_c от 2.5 К (Na_2KC_{60}) до 33.0 К ($RbCs_2C_{60}$). Поскольку сверхпроводящие соединения C_{60} крайне нестабильны, то их синтез является сложной процедурой, а соответствующие измерения проводят методом *in situ*. На воздухе или в присутствии паров воды они быстро (единицы секунд) и полностью теряют сверхпроводимость за счет окисления металлических примесей. Поэтому исследователи ищут иные способы получения фуллереновых сверхпроводников.

Авторы работы [5] искали сверхпроводимость в полимерных фазах C_{60} , полученных методом высоких давлений и температур. Однако вместо этого они неожиданно обнаружили ферромагнитное упорядочение.

Другие исследователи пытались вводить в C_{60} акцепторные примеси, рассчитывая получить стабильные сверхпроводники с более высокими T_c , поскольку плотность электронных состояний в валентной зоне мономерного C_{60} выше, чем в зоне проводимости. Однако обработка кристаллических образцов C_{60} , например, парами йода [6] успеха не имела. В работе [7] парами ICl насыщалась общая поликристаллическая смесь неразделенных фуллеренов. Здесь наблюдалось снижение намагниченности образцов в диапазоне температур от 60–70 К до 20–30 К. Эффект исчез

зал через 1.5 месяца. Авторы связывают такое снижение со сверхпроводимостью, однако не приводят сведений об электропроводности и других свойствах, которые могли бы подтвердить это.

В работе [8], напротив, наблюдалось падение до нуля электросопротивления, а эффект Мейсснера не исследован. Здесь нелегированные кристаллы C_{60} изготовлены в геометрии полевого транзистора. В зависимости от полярности приложенного к затвору напряжения в объем C_{60} инжектируются электроны или дырки. Максимальные T_c (11 К для электронов и 52 К для дырок) получены при инжектировании свободных носителей заряда в количестве, равном трем на одну молекулу C_{60} . В [9] с целью увеличения постоянной решетки в образцы внедрены нейтральные примеси. В итоге при введении $CHBr_3$ начало перехода по электронам наблюдалось при 22 К, по дыркам – при 117 К.

В ряде работ сверхпроводимость в C_{60} и родственных структурах хотя и не наблюдалась, но некоторые косвенные признаки дают основания предполагать о достижимости еще более высоких T_c . Например, температурные зависимости диамагнитной восприимчивости и микроволнового поглощения в системе $C_{60}-Cu$ (смесь порошков) позволили авторам [10] предположить о существовании сверхпроводящего состояния при $T_c = 120$ К. В [11, 12] в образцах фрагментов катодных депозитов с высоким содержанием многослойных нанотрубок обнаружен захват магнитного потока как в многосвязной сверхпроводящей среде. Большие (десятки часов) времена релаксации индуцированных токов как бы делают заявку на сверхпроводимость при температурах, близких к комнатной.

В C_{60} сверхпроводимость проявляется необычно, существенно отличаясь от того, что наблюдается в других сверхпроводниках, и считается, что

она имеет интрамолекулярную природу. Электроны большую часть времени удерживаются вблизи поверхности C_{60} перед перескоком на соседнюю молекулу и коррелируют в пределах пространственных областей, включающих небольшое количество молекул (от нескольких до нескольких десятков). Параметры таких областей в большей мере определяются свойствами самих молекул C_{60} , чем координационными числами в кристаллах или ближним порядком в некристаллических C_{60} . Сверхпроводимость может существовать в решетках разного типа и неупорядоченных структурах. Для интеркалирования можно использовать металлы различных групп. Оценки средней длины свободного пробега носителей заряда в нормальном состоянии дают значения меньше среднего расстояния между ними, расстояния между атомами углерода соседних молекул и даже расстояния между атомами в самой молекуле C_{60} [3]. Длины когерентности электронов также небольшие и могут быть равны двум межмолекулярным расстояниям [9]. Эффект Мейсснера из-за сильного пиннинга может быть почти нулевым. Переходы широкие, что характерно для гранулированных сверхпроводников. Имеет место сильное электрон-фононное взаимодействие. Электропроводность невелика, в лучшем случае на уровне “плохих” металлов, но обычно на порядки ниже, что объясняют слабым перекрытием электронных волновых функций соседних молекул.

Поскольку поиск новых сверхпроводников на основе C_{60} вполне оправдан, то в настоящей работе предпринята попытка получить такие материалы методом, который еще не применялся.

2. Метод синтеза. Можно предположить, что если связь между молекулами или группами молекул усилить каким-либо образом до ковалентной, то некоторые параметры сверхпроводящего состояния могут быть улучшены. Один из возможных путей решения проблемы – это упомянутая выше полимеризация под давлением. В то же время, известно [13], что под действием внешнего давления сверхпроводники теряют свои свойства.

В работах [14, 15] высказано и обосновано предположение, что природный некристаллический углерод шунгитов Карелии представляет собой окаменевший массив химически связанных сажевых частиц. Фоссилизация массива и химическое объединение частиц произошли за счет постепенной карбонизации (дегидрогенизации) углеводородов, адсорбированных поверхностью сажевых частиц. В [16] сделан вывод, что центральный момент сажеобразования – это формирование фуллеренов. Замкнутая сажевая частица

вырастает на фуллерене с дефектами структуры, как на ядре-зародыше и представляет собой систему несовершенных концентрических слоев углерода. В [17] обнаружено, что в твердой фазе в решетку C_{60} можно внедрять довольно большие органические гетеролекулы под действием даже относительно невысоких давлений (~ 0.5 ГПа).

В связи с отмеченными обстоятельствами естественным образом возникает идея, что по аналогии с природным шунгитовым веществом можно создавать искусственные материалы на основе не только сажевых, но и любых других углеродных наночастиц.

Метод, предлагаемый в настоящей работе, заключается в том, что молекулы C_{60} связываются между собой не непосредственно, как при обычной полимеризации, а через промежуточные углеродные мостики. Для этого твердофазному синтезу в условиях высоких давлений и температур подвергается смесь фуллерен C_{60} плюс углеродная связка. Иными словами, ставится задача химически связать фуллерены так же, как сажевые частицы в шунгитах связаны в объемный монолит через промежуточные углеводороды. В связи с этим такие композиты можно условно назвать “шунгитовыми фуллеритами”.

3. Синтезированные образцы. В качестве основного связующего вещества был выбран нафталин $C_{10}H_8$ в количестве 6 молекул на 1 молекулу C_{60} , что с учетом повторов соответствует координационному числу 12 в решетке типа гранцентрированный куб (ГЦК). В качестве источника донорной примеси использовался азид натрия NaN_3 . Для легирования галогенами в исходный состав вносились твердые пара-дихлорбензол $C_6H_4Cl_2$ и пара-дибромбензол $C_6H_4Br_2$, а также твердый I_2 . Другие металлы, а также фтор не использованы, поскольку автор не располагал удобными для этого соединениями. Все компоненты перемалывались вручную в агатовой ступке и перемешивались.

Что касается режимов синтеза, то по сведениям разных авторов известно [13], что при внешних давлениях до ~ 10 ГПа молекулы C_{60} начинают разрушаться при температурах 700–900 °С. Нафталин при таких давлениях и температурах от 600 °С и выше быстро (за время от 1 мин и меньше) разлагается и графитируется [18]. Поэтому были выбраны режимы $T = 670$ °С, $P = 4$ ГПа и 8 ГПа. Использован аппарат высокого давления типа поршень-цилиндр. После поднятия давления следовал подъем температуры (~ 1 мин) и выдержка (~ 1 мин). Затем нагреватель выключался, пресс разгружался.

Вначале были синтезированы образцы нелегированные и с примесями Na, Cl и Br при соотношении

Удельное сопротивление образцов, синтезированных при температурах 670 °С и 1000 °С и давлениях 4 ГПа и 8 ГПа. Температура измерения комнатная

1	№ состава	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)
2	Легирующий элемент	-	Na	Cl	Br	-	Na	Cl	Br
3	Исходное количество его атомов по отношению к одной молекуле C ₆₀	-	3.5	3.5	3.5	-	3.5	3.5	3.5
4	Условия синтеза	670 °С 8 ГПа	670 °С 8 ГПа	670 °С 8 ГПа	670 °С 8 ГПа	1000 °С 8 ГПа	1000 °С 8 ГПа	1000 °С 8 ГПа	1000 °С 8 ГПа
5	ρ_r , Ом·см	$3.78 \cdot 10^3$	$0.68 \cdot 10^3$	$2.53 \cdot 10^3$	$190 \cdot 10^{-3}$	$29 \cdot 10^{-3}$	$24 \cdot 10^{-3}$	$24 \cdot 10^{-3}$	$40 \cdot 10^{-3}$

1	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
2	Br	Br	Cl	Na	I	ICl	IBr	BrCl	ICl ₃
3	27	12	12	12	16	12:12	12:12	11:11	4:12
4	670 °С 4 ГПа	670 °С 4 ГПа	670 °С 4 ГПа	670 °С 4 ГПа	670 °С 4 ГПа	670 °С 4 ГПа	670 °С 4 ГПа	670 °С 4 ГПа	670 °С 4 ГПа
5	$50 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-3}$	$143 \cdot 10^{-3}$	$190 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$	$155 \cdot 10^{-3}$	$69 \cdot 10^{-3}$	$31 \cdot 10^{-3}$	$121 \cdot 10^{-3}$

числа атомов легирующих элементов и молекул C₆₀, равном 3.5:1, то есть с некоторым запасом по отношению к известному оптимуму. В случаях Cl и Br количество C₁₀H₈ соответственно уменьшалось. Синтез проведен при $T = 670 \pm 20$ °С, $P = 8$ ГПа. Для сравнения такие же образцы получены при 1000 ± 50 °С и 8 ГПа, то есть в режиме разрушения молекул C₆₀.

В результате синтеза при 670 °С потери массы у нелегированных образцов оказались равными содержанию водорода в нафталине, что может свидетельствовать о полной дегидрогенизации последнего. Как известно, энергия разрыва связи C–H выше энергий разрыва связей C–Cl и C–Br, а NaN₃ разлагается очень легко (при 275 °С). Иными словами, с достаточной уверенностью можно утверждать, что имеет место также разложение легирующих веществ. Некоторая часть образующихся при синтезе летучих веществ покидает образцы, а некоторая часть остается и химически связывается. Если считать, что возможными потерями углерода можно пренебречь, а водород уходит полностью, то легированные образцы потеряли 69% Cl, 88% Br и 43% (Na+N).

В связи с этим была синтезирована вторая партия образцов с соответственно повышенным исходным содержанием легирующих добавок Cl и Br и аналогичные образцы с йодом.

Галогены легко взаимодействуют друг с другом с образованием бинарных соединений, которые, как известно, могут быть более сильными окислителями, чем сами галогены. Если не рассматривать F, то это ICl, IBr, BrCl и ICl₃. Образцы со смесями галогенов,

которые отвечают этим химическим формулам, также были синтезированы.

Что касается примеси NaN₃, то мы не знаем, в каком соотношении Na и N покидают образец, поэтому трудно оценить, сколько Na остается. Если предположить, что атомов азота уходит больше, чем атомов натрия, то содержание последнего в образце может быть близким к оптимальному. В то же время, для нового композита оптимум не известен. Поэтому был сделан образец, аналогичный образцам с галогенами.

Все сильнолегированные образцы синтезированы при 670 °С и 4 ГПа, и уже без нафталина (за исключением образцов с I₂ и NaN₃).

Отметим, что наши оценки ухода элементов следует рассматривать как довольно грубые, поскольку при синтезе может образовываться много промежуточных соединений типа CH_x, NH_x, NaH, NaCN, NH₃, C₆₀H_x, C_xX_y, C_zH_xX_y и других (здесь X – галоген). Иначе говоря, и потери углерода вполне реальны.

4. Свойства образцов. Синтезированы монолиты в виде цилиндров диаметром 5–7 мм и высотой 2–6 мм, которые оказались довольно прочными. Никаких признаков растворения в органических растворителях не обнаружено.

Исследовались структурные особенности (рентгеновская дифракция), температурные зависимости магнитной восприимчивости χ (магнитное поле 0.5 Э, 10 Гц) и удельного сопротивления ρ (стандартная четырехзондовая методика, постоянный ток с ежесекундным переключением полярности для отстройки от паразитных термоэдс). Скорости изменения температуры 2–10 град/мин.

Удельные сопротивления при комнатной температуре, ρ_r , показаны на предыдущей странице.

Видно, что все представленные образцы можно поделить на две неравные части. Первая – относительно высокоомные. Это образцы из первой партии, синтезированные при 670 °С, 8 ГПа, нелегированные и с примесями Na и Cl, то есть составы (1), (2) и (3). Вторая часть, низкоомные, это все остальные, в том числе образцы с Br (670 °С) из первой партии, то есть состав (4). Из первой партии наиболее низкоомные – это образцы, синтезированные при 1000 °С, из второй (670 °С, 4 ГПа) – образцы с Br, I, BrCl.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что синтез при 670 °С приводит к сильной аморфизации решетки C_{60} . При этом образцы сочетают в себе: (i) рентгеноаморфный углерод; (ii) кристаллическую фазу, которую идентифицировать не удалось; (iii) кристалл C_{60} в модификации ГЦК. Доминирует компонент (i). Основная часть упорядоченной фазы в нелегированном составе (1) – это компонент (iii). В составе (2) с Na она представлена, главным образом, фазой (ii), а компонент (iii) присутствует здесь в следовых количествах. Синтез при 1000 °С во всех случаях дает графитовую фазу в чистом виде, причем пики на рентгенодифрактограммах довольно широкие, а уровень фонового сигнала повышен. Можно сделать вывод, что синтез при 670 °С не приводит к разрушению молекул C_{60} (по крайней мере, к полному). В пользу этого можно трактовать также тот факт, что в образцах составов (1)–(4) проводимость явно зависит от типа примеси, в отличие от образцов, синтезированных при 1000 °С. Последние представляют собой графит невысокого качества, в котором молекул C_{60} , скорее всего, не существует.

Измерения магнитной восприимчивости показали, что у многих образцов при их охлаждении наблюдается спад χ , причем везде довольно небольшой, сильно затянутый и продолжающийся практически до 4.2 К. Для иллюстрации на рис.1 показана $\chi(T)$ для образца с Na (состав (2), синтез при 670 °С). Здесь спад начинается от 135 К. В аналогичном нелегированном образце (состав (1), 670 °С) заметный спад χ начинается при 45–50 К, в образце состава (5) – при ~ 60 К, состава (7) – при ~ 150 К, состава (9) – при ~ 100 К. В образце (8) гораздо более слабое выталкивание магнитного поля, чем в упомянутых выше, наблюдается при температуре ~ 75 К.

Что касается температурного хода удельного сопротивления, то в подавляющем большинстве образцов характер зависимостей $\rho(T)$ один и тот же. А именно, при снижении температуры наблюдается монотонный рост ρ , как показано на рис.2. Лишь в трех

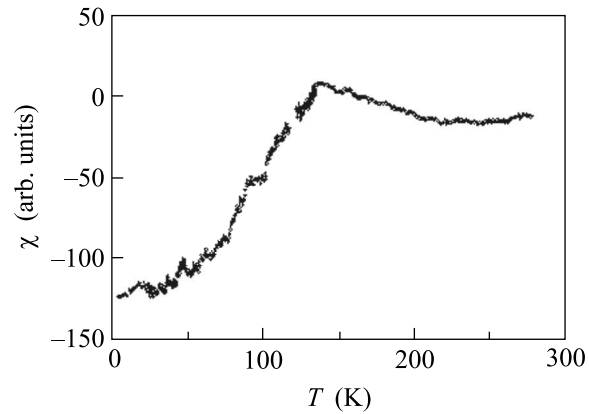


Рис.1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ образца с примесью Na, состав (2), синтез при 670 °С, 8 ГПа

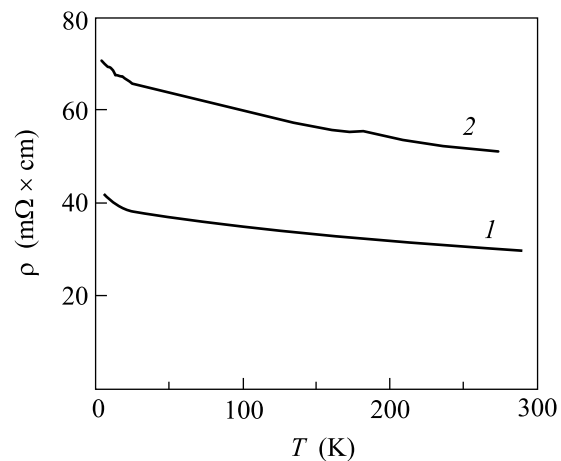


Рис.2. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ . Кривая 1 – нелегированный образец, состав (1), синтез при 1000 °С, 8 ГПа; кривая 2 – образец с примесью Br, состав (5), синтез при 670 °С, 4 ГПа

образцах кривые выглядят иначе. В образце с примесью IBr, состав (11), от 25 К и ниже наблюдается некоторый спад ρ , рис.3. В образце с Cl, состав (7), ρ с понижением температуры от комнатной до 170 К увеличивается, после чего имеет место спад, который от 52 К и ниже сменяется на рост, рис.4.

Наиболее интересным оказался образец с Na (состав (2), синтез при 670 °С), хотя он и был одним из самых высокоомных. Здесь наблюдалось две ветви, верхняя и нижняя, рис.5. При охлаждении образца значения ρ следуют по верхней кривой, затем перескакивают на нижнюю и идут по ней. При нагревании, наоборот, экспериментальные точки сначала ложатся на нижнюю ветвь, затем перескакивают на верхнюю, по которой следуют далее. На верхней кривой удельное сопротивление сначала увеличивается

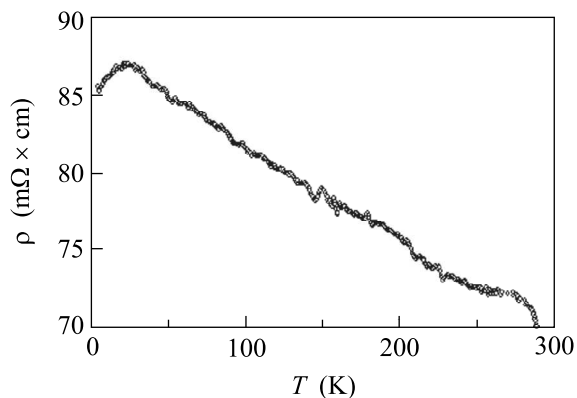


Рис.3. Зависимость удельного сопротивления от температуры образца с примесью IBr, состав (11), синтез при 670 °С, 4 ГПа

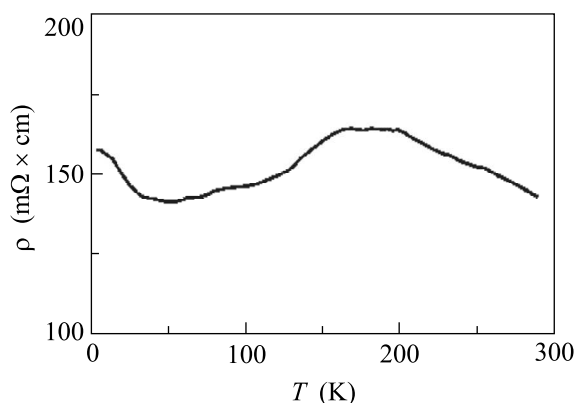


Рис.4. Зависимость $\rho(T)$ образца с примесью Cl, состав (7), синтез при 670 °С, 4 ГПа

с 680 Ом·см (293 К) до 1210 Ом·см (150.5 К), затем спадает до 679 Ом·см (82 К). Дальше в сторону низких температур кривая не идет. Нижняя ветвь характеризуется монотонным изменением ρ на всем своем протяжении. Она обрывается в точке $T = 133.5$ К, $\rho = 155$ Ом·см. При использованных скоростях изменения температуры перескоки в обе стороны (с гистерезисом и без) имеют вид почти вертикальных прямых линий и происходят в интервале температур 75.5–133.5 К нижней ветви и 82–137 К – верхней, как показано на рис.5. Что касается нижней кривой, то в области температур от $T = 15$ К и меньше $\rho = 0$.

Отметим, что все описанные здесь измерения были проделаны через один год после синтеза образцов, которые хранились на воздухе в обычных условиях.

5. Обсуждение. Вещества, полученные в настоящей работе, существенно отличаются по структуре и свойствам от известных фуллеритов. Если в обычных кристаллических и неупорядоченных C_{60} с ван-дер-ваальсовскими межмолекулярными связя-

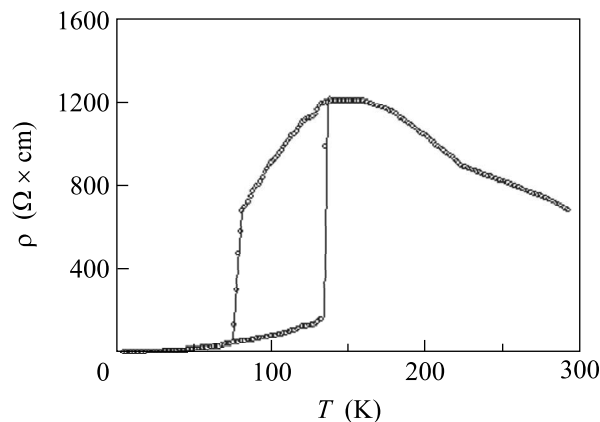


Рис.5. Температурная зависимость удельного сопротивления образца с примесью Na, состав (2), синтез при 670 °С, 8 ГПа

ми удельное сопротивление $\rho_r = 10^6 - 10^{14}$ Ом·см (по данным разных авторов [19]), то в нашем случае оно на много порядков ниже. Если обычные фуллереновые сверхпроводники крайне нестабильны, а легирование натрием эффекта не дает, то в новых материалах все наоборот.

В то же время, существуют, на наш взгляд, общие особенности структуры, которые оказывают влияние на свойства всех этих веществ.

Характерной чертой фуллеритов является конкуренция внутри- и межблочных механизмов проводимости. Одним из следствий можно считать тот факт, что транспортные явления здесь удобно описывать с привлечением понятий, привычных для аморфных полупроводников. В фуллереновых сверхпроводниках центральной проблемой считается вопрос о роли гранулярности пленок, ограниченности размеров частиц в порошковых образцах, возможной блочности монокристаллических образцов [3]. Поэтому экспериментаторы скорее наблюдают сверхпроводимость ограниченных по размерам областей, чем имеют дело с объемными свойствами C_{60} .

В рамках настоящей работы фуллериты синтезированы из механической смеси макрочастиц, поэтому неоднородность образцов, включая пористость, вполне реальна. Через углеродные мостики связываются между собой не столько молекулы C_{60} , сколько молекулярные блоки, которые могут иметь размеры от небольших кластеров до макрочастиц. Неравномерность распределения связующего вещества и легирующей добавки может приводить к тому, что блоки представляют собой набор областей от зонных диэлектриков до сверхпроводников. В областях, свободных от примесей, возможна прямая полимеризация C_{60} . Весь набор случайно перемешан, так что блоки

либо сообщаются между собой через металлические, полупроводниковые и другие области, либо разделяются барьерами различной толщины, что может приводить к слабым связям между сверхпроводящими областями. Контактные области могут быть от квазиодномерных (нитевидных) до трехмерных. В зависимости от температуры и других факторов свойства областей могут изменяться, что может приводить к смене доминирующего механизма проводимости.

По нашему мнению, такая модель структуры позволяет объяснить некоторые наблюдаемые эффекты. Например, поведение $\rho(T)$ в образце (7), рис.4, может быть обусловлено последовательным изменением характера проводимости на фоне некоторого влияния возможно присутствующей сверхпроводящей фазы, поскольку, напомним, эффект Мейсснера здесь вполне заметен.

Если образец с примесью Na, рис.5, является сверхпроводником, то здесь фазовый переход не просто очень широкий, а его нет вовсе, по крайней мере, относительно ρ . Наблюдается медленный монотонный спад ρ вплоть до нуля. Образец как целое переходит в сверхпроводящее состояние постепенно, поскольку имеется набор локальных областей с разными T_c , распределенными в диапазоне температур от высоких до $T_c = 15$ К.

И последнее. Скачки между ветвями кривой $\rho(T)$ на рис.5, по нашему мнению, связаны не со сверхпроводимостью, а с контактными явлениями или конкуренцией “металлических” и “полупроводниковых” областей (названия сугубо условные, поскольку, как известно, в истинных, например, металлах величины ρ на порядки ниже, а температурный коэффициент сопротивления может иметь любой знак [20]). Поскольку области перемешаны, то их сопротивления включены последовательно. Так что более высокоомные полупроводниковые области как барьеры разделяют металлические. При определенных температурах и токах барьеры пробиваются и появляются сквозные металлические пути. В наших экспериментах после нескольких измерений $\rho(T)$ и снятия вольт-амперных характеристик перескоки прекратились, поскольку вид кривой на рис.5 резко и необратимо изменился: в диапазоне от 4.2 до 336 К осталась только нижняя ветвь кривой $\rho(T)$. При этом значения ρ стали почти на порядок меньше, хотя $\rho = 0$ по-прежнему от $T = 15$ К и меньше.

Более подробно образцы с Na и некоторые другие будут рассмотрены в следующей статье.

6. Заключение. Синтезировано новое семейство фуллеритов в виде тройного композиционного материала на основе C_{60} . Оно представляет собой хи-

мическое соединение C_{60} с углеродной матрицей, где атомы легирующих элементов или генерируемые дефектные состояния связаны с окружением довольно прочными связями, стабильными в воздушной атмосфере.

Качество кристаллической структуры исходного C_{60} значительно падает, одновременно с этим в материале происходит дополнительное упорядочение, так что в образцах сосуществует не менее двух кристаллических решеток. Однако основным мотивом структуры является неупорядоченный углерод.

Если в полученных веществах имеет место сверхпроводимость, то она наблюдается в высокоомном материале, а фазовый переход в привычном виде отсутствует. Все это подтверждает необычность ее проявления в фуллеритах. Синтезированные образцы, по нашему мнению, сильно неоднородны и состоят из областей от молекулярно-диспергированных до кластеров и микрокристаллитов, причем находящихся в разных фазовых состояниях (металлических и т.п.). Отсюда вытекает технологическая задача, к решению которой следует стремиться. А именно, организовать действительно межмолекулярную связь, опосредованную через углеродные мостики. Разумеется, необходимо также оптимизировать режимы синтеза, типы составляющих веществ, их концентрации, что принципиально не трудно, поскольку предложенный метод синтеза прост, универсален и гибок, а все процедуры проводятся на воздухе.

Если в настоящей работе действительно наблюдается сверхпроводимость, то она получена при легировании донорной примесью. С другой стороны, результаты свидетельствуют в пользу того, что акцепторы также следует считать перспективными для этой цели. Не стоит пока сбрасывать со счетов и графитовые фазы, которые можно получать предлагаемым способом, поскольку сверхпроводимость в графитах – вещь вполне реальная и известная давно [21]. Кроме того, эффект Мейсснера наблюдается и в нелегированных образцах.

Автор искренне благодарит А.М.Германского (Государственный технологический университет, Санкт-Петербург), В.А.Давыдова, А.В.Рахманину (Институт физики высоких давлений РАН, Москва) за предоставленную возможность использовать их оборудование для синтеза образцов, Е.И.Головенчица, В.А.Санину, И.В.Плешакова, В.В.Попова – за предоставленную возможность проведения температурных измерений, М.А.Яговкину – за рентгеновские данные (все из Физико-технического института РАН, Санкт-Петербург).

1. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon et al., *Nature* **350**, 600 (1991).
2. M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3830 (1991).
3. V. Buntar and H. W. Weber, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 599 (1996).
4. O. Gunnarson, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575 (1997).
5. T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne et al., *Nature* **413**, 716 (2001).
6. Q. Zhu, J. E. Fisher, K. Kniaz et al., *Nature* **355**, 712 (1992).
7. L. W. Song, R. T. Fredette, D. D. L. Chung, Y. H. Kao, *Sol. St. Commun.* **87**, 387 (1993).
8. J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Nature* **408**, 549 (2000).
9. J. H. Schön, C. Kloc, and B. Batlogg, *Science* **293**, 2432 (2001).
10. В. Ф. Мастеров, Б. П. Попов, А. В. Приходько, *ФТТ* **37**, 2503 (1995).
11. В. И. Цебро, О. Е. Омеляновский, А. П. Моравский, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 457 (1999).
12. В. И. Цебро, О. Е. Омеляновский, *УФН* **170**, 906 (2000).
13. B. Sundqvist, *Adv. Phys.* **48**, 1 (1999).
14. В. И. Березкин, *Геохимия* **39**, 253 (2001).
15. В. И. Березкин, *Геология и геофизика* **46**, 1093 (2005).
16. V. I. Berezkin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **226**, 271 (2001).
17. V. I. Berezkin, V. V. Samonin, V. Yu. Nikonova et al., *The 7th Biennial Intern. Workshop "Fullerenes and atomic clusters"*, June 27-July 1 2005, Saint Petersburg, Russia, Book of abstracts. 2005, Saint Petersburg, p. 257.
18. О. А. Воронов, А. В. Рахманина, *Неорг. матер.* **28**, 1408 (1992).
19. Т. Л. Макарова, *ФТП* **35**, 257 (2001).
20. В. Ф. Гантмахер, *Электронны в неупорядоченных средах*, М.: Наука, 2003.
21. N. V. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias et al., *Phys. Rev. Lett.* **14**, 225 (1965).