

случаях иметь одинаковый характер. Аналогично можно описать и систему, состоящую из периодически повторяющихся в плоскости структур типа изображенной на рис. 1; она также дает двухэкспоненциальную кинетику флуоресценции [5].

Рассмотренные методы могут быть использованы для качественного описания флуоресценции и в более сложных случаях, как то: неоднородные начальные условия; мультицентральные системы с различными геометрическими характеристиками; учет не только взаимодействия молекул, находящихся по соседству, но и удаленных друг от друга. Они позволяют также исследовать зависимость кинетики процесса миграции от обратимости ловушек, различной эффективности передачи возбуждения с молекулы на молекулу, геометрии системы.

Отметим, что для количественного описания рассмотренных процессов в реальных фотосинтетических системах необходимы как более детальные экспериментальные данные, так и дальнейшие теоретические исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Nairn J. A., Haehnel W., Reisberg P., Sauer K. // Biochim. Biophys. Acta. 1982. 682. P. 420—429. [2] Godik V. I., Borisov A. Yu. // FEBS Lett. 1977. 82. P. 355—358. [3] Freiberg A., Godik V. I., Tipmann K. // Adv. in Photosynthesis Research / Ed. C. Sybesma. Dordrecht. The Netherlands. Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers. 1984. V. 1. P. 45—48. [4] Мелихова Е. М., Кукушкин А. К. // Биофизика. 1985. 30, № 5. С. 807—810. [5] Kudzmauskas S., Valkunas L., Borisov A. Yu. // J. Theor. Biol. 1983. 105. P. 13—23. [6] Den Hollander W. Th. F., Bakker J. G. C., Van Grondelle R. // Biochim. Biophys. Acta. 1983. 725. P. 492—507. [7] Van Grondelle R. // Ibid. 1985. 811. P. 147—195. [8] Robinson G. W. // Brookhaven Symp. in Biol. 1967. 19. P. 16—48. [9] Knox R. S. // J. Theor. Biol. 1968. 21. P. 244—259. [10] Seely G. R. // Ibid. 1973. 40. P. 189—199. [11] Фетисова З. Г., Фок М. В., Борисов А. Ю. // Молекулярная биология. 1983. 17, № 2. С. 437—445. [12] Miller K. R. // Nature. 1982. 300. P. 53—55.

Поступила в редакцию
11.05.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 5

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 536.48:538.935

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ МОНОХЛОРИДОМ ИОДА

В. В. Авдеев, В. Я. Аким, В. А. Кульбачинский, О. М. Никитина,
В. А. Рыбачук

(кафедра физики низких температур)

Измерены зависимости сопротивления углеродных полиакрилонитриловых волокон от температуры и магнитного поля ($1,7 \leq T \leq 300$ К, $B \leq 8,5$ Тл). Показано, что особенности магнетосопротивления волокон полностью объясняются теорией квантовых поправок к проводимости для двумерного случая. Рассчитаны константа межэлектронного взаимодействия и ее изменение при интеркаливании.

Исследования свойств соединений внедрения в графит (СВГ) показали, что при внедрении в графит некоторых кислот Льюиса происходит резкое увеличение его электропроводности в базисной плоскости до 70—90% электропроводности меди [1]. Это позволяет надеяться

на создание проводников на основе СВГ — «синтетических металлов». При этом необходимо учитывать, что если в базисной плоскости электропроводность очень высока, то вдоль оси «с» она в 10^4 — 10^5 раз меньше.

В настоящее время наметились два направления, цель которых — создание достаточно дешевых проводников на основе СВГ. В первом случае поликристаллические порошки СВГ заключают в металлические или пластмассовые трубки, ориентация частиц СВГ достигается последующим волочением или прокаткой [2]. Во втором случае для создания проводников используют соединения внедрения на основе углеродных волокон различных марок [3, 4]. Целью настоящей работы явилось изучение свойств соединений внедрения монохлорида иода (ICl) в углеродные волокна в широком интервале температур и магнитных полей и сравнение их со свойствами подробно изученных СВГ ICl на основе квазимонокристаллического графита [5, 6]. Эти соединения выбраны для исследования в связи с тем, что монохлорид иода легко внедряется в различные графитовые материалы с образованием СВГ разных ступеней (номер ступени равен числу углеродных слоев, расположенных между двумя слоями внедренного вещества — интеркалята).

В работе использовали квазимонокристаллы высокоориентированного пиролитического графита и полиакрилонитриловые (ПАН) волокна с температурой термообработки 3000°C . Снимки, сделанные на электронном микроскопе, показали, что углеродные волокна имеют правильную цилиндрическую форму в сечении с диаметром 8 мкм. Отчетливо выделяются две области: внутренняя малоупорядоченная и внешняя с кольцевым расположением графитовых слоев: графитовые сетки кристаллитов параллельны оси волокна, а ось «с» каждого кристаллита перпендикулярна ей. Рентгенофазовый анализ показал, что межплоскостное расстояние в волокне $d_0 = 3,36 \text{ \AA}$; это больше, чем в графите ($d_0 = 3,35 \text{ \AA}$), но меньше, чем обычно наблюдается в волокнах такого типа [7, 8]. Интеркалирование волокон монохлоридом иода проводилось тремя способами: из газовой фазы; из расплава и из раствора монохлорида иода в четыреххлористом углероде. Перед началом внедрения образцы прокаливались в вакууме при 400°C в течение 15 мин. Удельное сопротивление ρ отдельного волокна измерялось четырехконтактным способом на постоянном токе и составляло для исследованных в работе ПАН-волокон при комнатной температуре 180—300 мкОм·см, что несколько меньше удельного сопротивления волокон того же типа при данной температуре термообработки, исследованных ранее [9].

Зависимости сопротивления волокон от температуры и магнитного поля определялись с использованием либо прижимных контактов из платины, либо контактов из проводящей серебряной пасты. Результаты измерений не зависят от способа изготовления контактов. На рис. 1, а приведены зависимости относительного изменения поперечного сопротивления волокон до интеркалирования от величины магнитного поля в случае использования прижимных (кривая 4) или контактов из серебряной пасты (кривая 5).

В исследованных ПАН-волокнах наблюдается отрицательное магнетосопротивление (ОМС), величина которого зависит от удельного сопротивления волокна при 300 К (уменьшается по абсолютной величине с уменьшением ρ_{300} , рис. 1, б). Меньшая величина ρ_{300} соответствует более совершенной структуре волокна и, следовательно, меньшему значению абсолютной величины ОМС.

Интеркалирование понижает величину ОМС. На рис. 1 приведены зависимости $\{\rho(B) - \rho(0)\}/\rho_{4,2} = \Delta\rho/\rho_{4,2}$ для одного и того же моноволокна до (кривая 5) и после (кривая 3) интеркалирования. С увеличением количества внедренного вещества, которое определяется по привесу образцов после синтеза, при переходе от синтеза из газовой

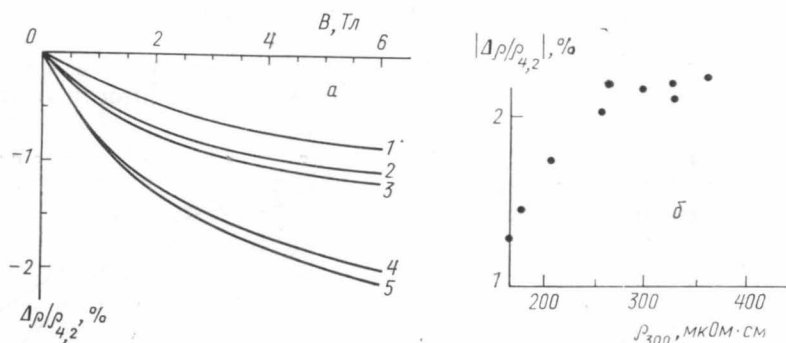


Рис. 1. *a* — Зависимости относительного изменения поперечного сопротивления исходных (4, 5) и интеркалированных (1—3) волокон от величины магнитного поля. Синтез интеркалированных волокон проведен из: раствора (1), расплава (2), газовой фазы ICl (3). Кривая 4 получена при использовании прижимных контактов, кривые 1—3, 5 — контактов из серебряной пасты. *б* — Абсолютные значения относительного изменения сопротивления волокон в магнитном поле $B=6$ Тл при $T=4,2$ К в зависимости от их сопротивления при комнатной температуре

фазы монохлорида иода к синтезу из расплава и из раствора абсолютная величина отрицательного магнетосопротивления уменьшается — рис. 1, *a*, кривые 3, 2, 1 соответственно.

Сравнительные характеристики интеркалированных углеродных волокон и квазиоднокристаллов графита

| Разница температур образца и ICl, К | Углеродный материал | Продолжительность синтеза в часах | Привес, % | Номер ступени | Толщина слоя интеркалята, Å |
|-------------------------------------|---|-----------------------------------|-----------|---------------|-----------------------------|
| 5 | Волокно ПАН | 220 | 44±5 | 3;4 | 7,18 |
| 25 | » | 72 | 33±5 | 4;5 | 7,18 |
| 35 | » | 72 | 16±3 | 5 | 7,17 |
| 5 | Высокоориентированный пиролитический графит | 24 | 80,5 | 2 | 7,12 |
| 35 | | 24 | 56,0 | 3 | 7,12 |

В таблице представлены данные по соединениям внедрения ICl в углеродные волокна из газовой фазы и данные для СВГ на основе высокоориентированного пиролитического графита. Как видно из таблицы, полученные при одних и тех же разностях температур графита и ICl соединения внедрения ICl в углеродные волокна содержат меньше внедренного вещества по сравнению с СВГ на основе графита. По-видимому, кольцевое расположение кристаллитов затрудняет доступ внедряющегося вещества и замедляет процесс внедрения. После внедрения диаметр волокна увеличивается с 8 до 10 мкм.

Скорее всего, определяющий вклад в электропроводность ПАИ-волокон вносит наружная часть с кольцевым расположением слоев. Из измерений следует, что основное отличие синтеза СВГ ICl на основе графита и ПАИ-волокон заключается в том, что наибольшая проводи-

мость в графите достигается для состава, отвечающего 3-й ступени с привесом 56%, в ПАН-волокнах же небольшой привес вызывает резкое увеличение проводимости.

Ввиду быстрой деградации интеркалированных волокон на воздухе образцы после интеркалирования сразу же погружались в жидкий азот, а затем без отогрева переносились в гелиевый криостат для измерений. Всего было исследовано 10 моноволокон с различными начальными значениями удельного сопротивления ρ_{300} , и качественно зависимости удельного сопротивления от температуры T и магнитного поля B для них совпали. На рис. 2 приведены зависимости отношения изменения удельного сопротивления $\Delta\rho = \rho(T) - \rho_{4,2}$ к сопротивлению при температуре 4,2 К для одного из исходных волокон с $\rho_{300} = 250$ мкОм·см (кривая 1) и того же самого волокна после интеркалирования (кривая 2). Зависимость $\Delta\rho/\rho_{4,2}(T)$ для неинтеркалированного волокна имеет

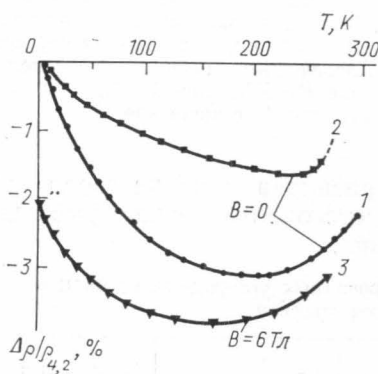


Рис. 2. Зависимости относительного изменения сопротивления от температуры одного и того же волокна: до (1) и после интеркалирования (2) и неинтеркалированного волокна в магнитном поле $B = 6$ Тл (3)

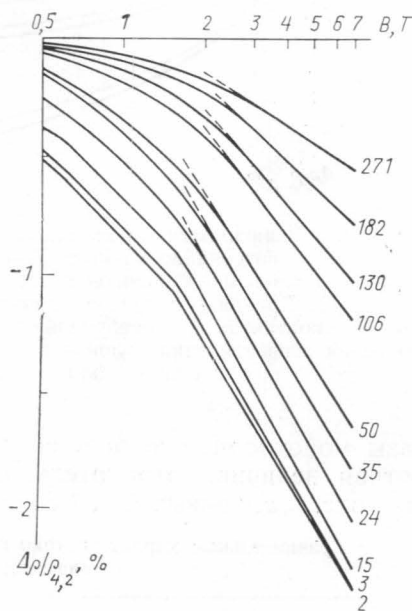


Рис. 3. Зависимости относительного изменения поперечного сопротивления неинтеркалированного волокна от логарифма B при разных температурах (указаны около кривых, К)

ет минимум при $T = 215$ К, в окрестности которого сопротивление изменяется примерно как $T^{3/2}$. При дальнейшем понижении температуры сопротивление возрастает, причем при $T < 10$ К относительный рост сопротивления пропорционален логарифму температуры. Подобная зависимость отличается от наблюдаемой ранее на волокнах этого типа в работе [9], где сопротивление просто медленно росло с уменьшением температуры. После интеркалирования зависимость относительного изменения сопротивления от температуры качественно остается прежней (см. рис. 2), но абсолютная величина $\Delta\rho/\rho_{4,2}$ в точке минимума падает в два раза. При повышении температуры до 240—260 К начинается необратимый рост сопротивления интеркалированного волокна из-за его деградации (отмечен пунктиром на рис. 2).

Логарифмический рост сопротивления, наблюдавшийся ранее на тонких металлических пленках, объясняется квантовыми поправками к проводимости двумерной пленки, связанными с локализацией и взаимодействием носителей [10, 11]. Двумерный характер проводимости ПАН-волокон подтверждается результатами изучения продольного и поперечного магнетосопротивления. Магнитное поле подавляет локализацию носителей, что изменяет вид зависимости $\Delta\rho/\rho_{4,2}(T)$ (рис. 2, кривая 3, поперечное поле $B=6$ Тл): минимум сопротивления смещается в область более низких температур.

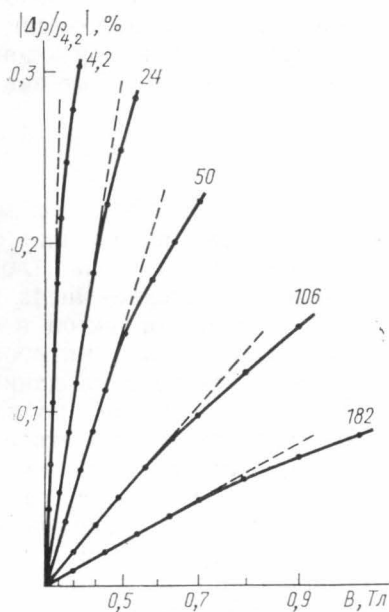


Рис. 4. Зависимости относительного изменения поперечного сопротивления волокна от квадрата величины магнитного поля B при разных температурах (указаны около кривых, К)

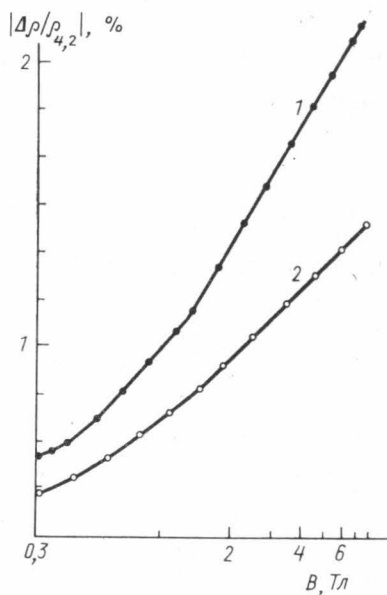


Рис. 5. Зависимости относительного изменения сопротивления одного и того же волокна от $\ln B$ при $T=4,2$ К до (1) и после (2) интеркалирования

Отрицательное магнетосопротивление ПАН-волокон наблюдается во всем исследованном диапазоне температур. На рис. 3 приведены зависимости относительного изменения поперечного сопротивления при разных температурах (указаны около кривых в К) для одного из волокон с начальным сопротивлением $\rho_{300}=280$ мкОм·см. С увеличением температуры уменьшается абсолютная величина поперечного магнетосопротивления и изменяется качественно вид зависимостей $\Delta\rho/\rho_{4,2}$ от величины магнитного поля B . Интервал полей, в которых эта зависимость квадратична, расширяется от $B \approx 0,01$ Тл при температуре 4,2 К до $B \approx 0,5$ Тл при температуре 50 К (рис. 4), а в полях $B \geq 1,5$ Тл наблюдается логарифмический характер изменения сопротивления, причем имеется два логарифмических участка с разными наклонами (рис. 3, кривые, соответствующие $T \leq 15$ К).

Продольное магнетосопротивление по абсолютной величине в несколько раз меньше поперечного, но также имеет область квадратичной зависимости от магнитного поля в слабых полях, которая расширяется в сторону больших полей с ростом температуры, причем эта

область для продольного ОМС приблизительно в 3 раза шире, чем для поперечного. При $B \geq 3$ Тл наблюдается логарифмическая зависимость продольного сопротивления от магнитного поля. Эти особенности продольного магнетосопротивления хорошо согласуются с теорией квантовых поправок к проводимости в двумерном случае [12].

Для количественных оценок электронных параметров волокон оценим «степень» локализации электронов, которая характеризуется отношением проводимости двумерного объекта к величине $e^2/(2\pi^2\hbar)$. Если считать, что все двумерные объекты, дающие вклад в проводимость, дают вклад и в магнетосопротивление, то для ПАН-волокон $\sigma [e^2/(2\pi^2\hbar)]^{-1} \approx 150$, что соответствует случаю слабой локализации носителей тока [13]. При этом в двумерном случае для невзаимодействующих электронов квантовые поправки к проводимости имеют вид

$$\sigma(B) - \sigma(0) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} N_0 \Psi_L \left(\frac{4DeB\tau_\Phi}{\hbar c} \right), \quad (1)$$

где $\sigma(B) = 1/R_{\square}(B)$ — проводимость пленки квадратной формы в магнитном поле, D — коэффициент диффузии, τ_Φ — время релаксации фазы волновой функции носителей, Ψ_L — функция, описывающая локализацию носителей. Коэффициент N_0 учитывает отношение числа последовательно и параллельно соединенных двумерных объектов в волокне, так как само оно, очевидно, является трехмерным макрообъектом. Из рентгенографических данных известно, что волокна данного типа состоят из кристаллитов с характерными размерами порядка 100 Å [7, 8], что по проведенным оценкам заведомо удовлетворяет критерию двумерности [11]. Квантовые поправки к проводимости, связанные только с локализацией носителей, не описывают наблюдающиеся в эксперименте изменение наклона логарифмических зависимостей сопротивления от величины магнитного поля с изменением температуры (тангенс угла наклона с понижением температуры растет до $T \approx 15$ К, а далее быстро уменьшается). Учет взаимодействия носителей приводит к магнетосопротивлению, знак которого определяется знаком константы взаимодействия при малом суммарном импульсе $g(T)$ (при притяжении магнетосопротивление отрицательно) [11]. Кроме того, вклад в магнетосопротивление дают поправки Маки—Томпсона, обусловленные сверхпроводящими флуктуациями и определяемые коэффициентом $\beta(T)$ [14]. Последние две поправки в двумерном случае имеют вид

$$\sigma(B) - \sigma(0) = -N_0 \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left\{ g(T) \Psi_{\text{int}} \left(\frac{2DeB}{\pi c T} \right) + \beta(T) \Psi_L \left(\frac{4DeB\tau_\Phi}{\hbar c} \right) \right\}. \quad (2)$$

Функции Ψ_L и Ψ_{int} (последняя описывает взаимодействие электронов) квадратично зависят от аргумента в случае его малости (что соответствует слабым магнитным полям) и логарифмически в случае больших аргументов. Функции $\beta(T)$ и $g(T)$ однозначно связаны и за-tabулированы в работе [14].

Учет всех трех поправок позволяет описать особенности магнетосопротивления: с понижением температуры до ~ 15 К увеличивается взаимодействие носителей, что приводит к росту тангенса угла наклона зависимости $\Delta\rho/\rho_{4,2}(B)$, при дальнейшем уменьшении температуры все более существенную роль начинают играть сверхпроводящие флуктуации и тангенс угла наклона уменьшается.

Оказывается возможным полностью подогнать экспериментальные зависимости магнетосопротивления к расчетным с помощью подбора

входящих в теорию параметров с учетом того, что вначале выходит на логарифмическую зависимость Ψ_L , а затем Ψ_{int} . Сплошные линии на рис. 5 строились по формулам (1), (2), учитывая, что $\sigma(B) - \sigma(0) = -\Delta\rho(B)/\rho^2(0)$. При этом оказывается, что $N_0=1,6$, $D=5,6$ см²/с, $\tau_\varphi=5 \cdot 10^{-12}$ с, $g(T)=-0,22$ $\beta(T)=0,07$ при $T=4,2$ К. С понижением температуры как $g(T)$, так и $\beta(T)$ растут и при $T=1,75$ К их величины равны $-0,34$ и $0,16$ соответственно. Отметим, что отрицательный знак $g(T)$ свидетельствует о притяжении носителей. Зависимость τ_φ от температуры соответствует теоретической ($\tau_\varphi \sim 1/T$). Зная коэффициент диффузии и τ_φ , можно оценить толщину двумерного объекта по формулам работы [12], она оказывается равной 70 \AA , т. е. практически совпадает с размером кристаллита. Интеркалирование волокон моноклоридом иода увеличивает концентрацию дырок и уменьшает ОМС. Однако магнитные поля, соответствующие выходу на логарифмическую зависимость $\Delta\rho(B)/\rho_{4,2}$, остаются прежними, т. е. D и τ_φ практически не изменяются. На рис. 5 приведено магнетосопротивление одного и того же волокна до и после интеркалирования. Взаимодействие носителей после интеркалирования ослабляется и константа межэлектронного взаимодействия $g(T)$ в этом случае оказывается равной $-0,19$ при $T=4,2$ К и $-0,22$ при $T=1,8$ К. Коэффициент $\beta(T)=0,05$ при $T=4,2$ К и $\beta(T)=0,07$ при $T=1,8$ К.

В заключение авторы выражают благодарность Н. Б. Брандту и К. Н. Семененко за полезные обсуждения результатов эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Vogel F. L. et al. // *Mat. Sci. and Eng.* 1977. **31**, spec. issue. P. 261—265.
 [2] Billaud D. et al. // *Mat. Sci. and Eng.* 1981. **47**, N 2. P. 137—143. [3] Endo M., Koyama T., Inagaki M. // *Synth. Met.* 1981. **3**, N 3—4. P. 177—186. [4] Oshima H., Woolam J., Yavrouian A., Dowell M. B. // *Synth. Met.* 1983. **5**, N 2. P. 113—123. [5] Семененко К. Н., Авдеев В. В., Муханов В. А., Горбунов Д. К. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия.* 1983. **24**, № 5. С. 498—502.
 [6] Брандт Н. Б. и др. // *Письма в ЖТФ.* 1982. **8**, № 24. С. 1491—1497. [7] Wicks B. I., Goulet R. A. // *J. Materials Sci.* 1976. **11**, N 2. P. 376—383. [8] Robson D., Assabghy F. Y. T., Copper E. G., Ingram D. J. E. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1973. **6**, N 15. P. 1822—1834. [9] Spain I. L., Volin K. J., Goldberg H. A., Kalnin I. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1983. **44**, N 8. P. 819—849 [10] Альтшулер Б. Л., Варламов А. А., Рейзер А. Ю. // *ЖЭТФ.* 1983. **84**, № 6. С. 2280—2289. [11] Альтшулер Б. Л., Аронов А. Г., Ларкин А. И., Хмельницкий Д. Е. // *ЖЭТФ.* 1981. **81**, № 2. С. 768—783. [12] Альтшулер Б. Л., Аронов А. Г. // *Письма в ЖЭТФ.* 1981. **33**, № 10. С. 515—518. [13] Abrahams E., Anderson P. W., Licciardello D. C., Ramakrishnan T. V. // *Phys. Rev. Lett.* 1979. **42**, N 10. P. 673—676. [14] Ларкин А. И. // *Письма в ЖЭТФ.* 1980. **31**, № 4. С. 239—243.

Поступила в редакцию
30.04.86