

Эффект Шубникова—де Гааза и энергетический спектр соединений внедрения в графит с азотной кислотой

© В.А. Кульбачинский, Н.Е. Сорокина, С.В. Кувшинников, С.Г. Ионов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 22 мая 2003 г.)

Синтезированы монокристаллы соединений внедрения в графит с азотной кислотой первой, второй, третьей и четвертой ступеней. Исследованы эффекты Холла и Шубникова—де Гааза в магнитных полях до 6 Т при низких температурах 4.2 К, температурная зависимость сопротивления в базисной плоскости. Определены параметры кристаллической структуры и характеристики энергетического спектра носителей тока для всех полученных соединений.

В слоистых структурах: графите, сульфидах, селенидах, йодидах, а также их интеркалированных соединениях резкое отличие энергий взаимодействия между атомами, принадлежащими одному слою, и атомами, расположенными в соседних слоях, приводит к сильной анизотропии физических свойств. Структуре графита отвечают гексагональные идеально плоские слои. Атомы углерода в слое связаны сильными ковалентными связями, расстояние между атомами углерода в слое С—С равно $b_0 = 0.1415$ nm. Расстояние между слоями при комнатной температуре равно $d_0 = 0.33538$ nm [1], а взаимодействие между ними осуществляется слабыми силами ван-дер-Ваальса. Такое строение кристалла позволяет различным атомам и молекулам внедряться в межплоскостное пространство и образовывать новый класс соединений внедрения в графит (СВГ), в решетке которых плоские слои углерода чередуются со слоями внедренного вещества (интеркалята). Эти соединения обнаруживают типично металлические свойства, обладают высокой электропроводностью, а некоторые из них являются сверхпроводниками [2].

В настоящее время синтезировано большое число СВГ, которые интенсивно исследуются, во-первых, потому, что своеобразие физических и химических свойств этих веществ позволяет найти им широкое практическое применение (СВГ используются для производства инфракрасных поляризаторов, монохроматоров для низкоэнергетических нейтронов, оптических фильтров, настраиваемых на определенную длину волны, электрохимических устройств в оптических дисплеях, систем теплозащиты); во-вторых, СВГ представляют собой весьма интересный объект для исследования физических и химических процессов, происходящих в низкоразмерных системах.

СВГ делятся на два широких класса: донорные и акцепторные. Перераспределение электронной плотности между молекулами интеркалята и атомами углерода в СВГ акцепторного типа приводит к появлению дополнительного количества делокализованных дырок в графитовых слоях. В донорных соединениях внедренные вещества отдают свои валентные электроны, и проводимость осуществляется избыточными электронами в углеродных слоях. Акцепторные соединения образуются

при внедрении таких веществ, как галогены, галогениды металлов, кислоты. Донорные соединения образуются при внедрении щелочных или щелочноземельных металлов в графитовую матрицу. Примерами соединений донорного типа являются C_4K , C_8Li , C_8Ca , C_4Hg и другие. Акцепторные соединения имеют более сложный состав, например $C_{16}Br_2$, $C_{20}FeCl_3$, $C_{16}ICl$, $C_{24}HSO_4^-2H_2SO_4$, $C_{24}NO_3^-3HNO_3$ и другие [3–5].

Кроме того, известны СВГ, в которых межслоевые пространства попеременно заняты двумя интеркалирующими агентами. Это так называемые гетеросоединения, типичным примером которых является СВГ с $CuCl_2$ и ICl [5]. Они еще более расширяют возможности получения новых материалов с уникальным набором физико-химических характеристик.

При интеркаливании всегда происходит значительное (в 2–3 раза) увеличение расстояния между графитовыми слоями и может нарушиться порядок чередования слоев, характерный для монокристаллического графита. Отличительной особенностью СВГ является наличие целого спектра соединений одного и того же интеркалята, различающихся составом и строением. Они называются ступенями. Номер ступени N равен числу графитовых сеток между ближайшими слоями внедренного вещества. Для СВГ хорошо изучены рентгеновские (001)-рефлексы, по которым определены толщины заполненных слоев d_i и периоды идентичности I_c

$$I_c = d_i + (N - 1) \cdot d_0, \quad (1)$$

где N — номер ступени, d_i — толщина слоя интеркалята [3].

СВГ обладают высокой анизотропией электропроводности $\eta = \sigma_a/\sigma_c$, которая в чистом графите имеет величину 10^3 – 10^4 , а в СВГ акцепторного типа увеличивается до 10^5 – 10^6 [4]. Высокая проводимость σ_a СВГ в базисной плоскости определяется составом внедренного вещества, маркой графита, номером ступени СВГ. С увеличением содержания интеркалята проводимость возрастает, достигая максимума для СВГ второй или третьей ступени в основном для соединений внедрения галогенидов металлов [5].

Типичным представителем СВГ акцепторного типа является соединение внедрения азотной кислоты в графитовую матрицу. Существуют две модификации СВГ с азотной кислотой: α -тип и β -тип, что определяется ориентацией и положением анионов NO_3^- в графитовой матрице [6–12]. В СВГ с азотной кислотой α -типа с химической формулой $\text{C}_{5.5\text{N}}\text{HNO}_3$ анионы азотной кислоты, пространственно представляющие собой треугольники, в центре которых находится атом азота, а в вершинах — атомы кислорода, расположены в межслоевом пространстве графита вертикально. В модификации СВГ с азотной кислотой β -типа плоскости треугольников параллельны слоям графита. Из-за этого количество внедренного вещества и период идентичности у этих СВГ меньше, и химическая формула записывается как $\text{C}_{8\text{N}}\text{HNO}_3$.

При понижении температуры от комнатной, при которой производится синтез СВГ с азотной кислотой, внедренная кислота из двумерной жидкой фазы переходит в твердую. При температуре $T = 250 \text{ K}$ происходит появление сверхрешетки, соизмеримой в одном направлении с решеткой графита и несоизмеримой в другом, а при снижении температуры до $T = 210 \text{ K}$ появляется сверхрешетка, соизмеримая со структурой графита в обоих направлениях. Такая сверхрешетка была обнаружена, например, в СВГ с серной кислотой [13]. Существуют данные по эффекту де Гааза–ван Альфена в СВГ третьей ступени с азотной кислотой [14]. Авторы наблюдали семь различных частот осцилляций, что, по видимому, связано с образованием сверхрешетки интеркалята.

В настоящей работе исследуются образцы α -типа, а β -тип получается из α -типа после нахождения СВГ на воздухе в течение нескольких дней. При этом сверхрешетка не наблюдалась, так как для ее появления необходимо медленное охлаждение (около 24 часов), а в наших экспериментах образцы охлаждались быстро (за несколько минут), чтобы избежать деградации контактов.

Физические свойства СВГ с азотной кислотой изучены достаточно полно (электропроводность, температурная зависимость сопротивления, фазовые переходы). Например, Убеллоде исследовал температурную зависимость сопротивления R_c вдоль оси c СВГ с азотной кислотой I и II ступени [15]. Аномалии в зависимости $R_c(T)$ при температуре 253 K связывают с фазовым переходом типа порядок–беспорядок (двумерное плавление) в слоях интеркалята. Кроме того, в области фазовых переходов наблюдается гистерезис $R_c(T)$, характерный для фазовых переходов первого типа. При этой температуре наблюдались также аномалии в значениях коэффициента термического расширения и термо-ЭДС.

В [16] исследовались оптические и электрические свойства СВГ с азотной кислотой первой-третьей ступеней. Было показано, что данные вещества обладают металлическими свойствами, но попытка авторов при-

менить теорию Друде показала, что эта простая модель практически не работает.

Большое число работ посвящено свойствам и методам получения СВГ с азотной и серной кислотами, которые являются исходным сырьем для получения пенографита. Азотная кислота является сильным окислителем, и синтез СВГ в системе графит- HNO_3 , в отличие от H_2SO_4 , может осуществляться без дополнительного химического или электрохимического окисления [17].

В настоящей работе были исследованы эффект Шубникова–де Гааза (ШдГ) и эффект Холла в соединениях внедрения в графит с азотной кислотой первой-четвертой ступеней и рассчитаны параметры энергетического спектра по модели Блиновского–Ригго.

1. Синтез образцов и методика измерений

Исходными веществами для получения нитрата графита являлись графит, азотная кислота (марки ХЧ) концентрации 98 ($d = 1.51 \text{ g/cm}^3$), 85 и 83%. Использовались образцы высокоориентированного пиролитического графита УПВ-1-ТМО, полученного методом термомеханической обработки при температуре свыше 3000°C , с углом разориентации кристаллов относительно оси c , равным $71'$, и содержанием углерода 99.999%. Графит применяли в виде пластин размером $2 \times 5 \text{ mm}$ с толщиной 0.1–0.25 mm и массой 10–15 mg. Межплоскостное расстояние для образцов монокристаллов составляло 0.3354–0.3359 nm.

Синтез интеркалированного графита второй-четвертой ступеней осуществлялся жидкофазным методом: пластины графита погружались на определенное время в герметичный сосуд, содержащий 2–3 ml раствора HNO_3 . Синтез интеркалированного графита первой ступени осуществлялся анодным окислением графита в HNO_3 в трехэлектродной ячейке в гальваностатическом режиме ($I = 1.5 \text{ mA}$) согласно методике [18]. Времена синтеза и концентрации HNO_3 , необходимые для получения определенных ступеней, приведены в табл. 1.

Все исследованные в работе образцы СВГ с азотной кислотой подвергались рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-2, определены периоды идентичности I_c , которые хорошо согласуются с литературными

Таблица 1. Времена синтеза и соответствующие концентрации HNO_3 , периоды идентичности и привесы образцов СВГ с азотной кислотой различных ступеней

Номер ступени N	Концентрация $\text{HNO}_3, \%$	Время синтеза, h	Период идентичности $I_c, \text{ nm}$	Привес образца, %
1	98	1	0.798	100
2	98	0.5	1.121	53
3	85	1	1.456	38
4	83	1.5	1.807	31

Таблица 2. Экстремальные сечения поверхности Ферми, концентрации носителей тока P_{osc} , коэффициенты Холла R_H и холловские концентрации дырок P_{Hall} в образцах СВГ с азотной кислотой

Номер ступени N	S_{extr1} , 10^{13} cm^{-2}	S_{extr2} , 10^{13} cm^{-2}	S_{extr3} , 10^{13} cm^{-2}	P_{osc} , 10^{21} cm^{-3}	R_H , cm^3/C	P_{Hall} , 10^{21} cm^{-3}
1	2.99	—	—	0.04	0.06	0.10
2	3.40	14.30	—	0.16	0.05	0.13
3	2.40	4.30	23.80	0.21	0.01	0.60
4	0.57	14.30	—	0.08	0.15	0.04

данными для α -типа (табл. 1). Другой важной характеристикой СВГ является привес (Δm), т.е. увеличение веса образца при интеркалировании. На основании гравиметрических данных (табл. 1) брутто-формула СВГ с азотной кислотой соответствует $\text{C}_{5.5N}\text{HNO}_3$, что находится в пределах составов ступеней N для данного СВГ, являющегося, как и все СВГ, соединением с широкой областью гомогенности. Для физических измерений брались только совершенные однофазные образцы α -типа 1–4 ступеней.

Температурные зависимости электросопротивления, гальваномагнитные измерения (продольное и поперечное магнетосопротивление, эффект Холла) и эффект ШдГ измерялись стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе, контакты создавались серебряной пастой. Для получения стационарных магнитных полей до 6 Т использовался сверхпроводящий соленоид, помещенный в жидкий гелий. При исследовании квантовых осцилляционных эффектов монотонная часть магнетосопротивления компенсировалась. Для исключения термоэлектрических и термомагнитных эффектов все измерения проводились 4 раза при двух противоположных направлениях поля и тока через образец. В настоящей работе образцы до температуры жидкого гелия охлаждались в течение нескольких минут, что не приводило к образованию упорядоченной структуры в слое внедренной азотной кислоты.

2. Эффект Шубникова—де Гааза у СВГ с HNO_3

Для образцов СВГ с HNO_3 всех ступеней при температурах жидкого гелия наблюдался эффект ШдГ. На рис. 1 приведены осциллирующие части поперечного магнетосопротивления и их спектры Фурье у СВГ с азотной кислотой 1–4 ступеней соответственно. Величины F_i обозначают наблюдающиеся в осцилляциях частоты.

По частотам квантовых осцилляций поперечного магнетосопротивления определяли экстремальные сечения S_{extr} поверхности Ферми и концентрации P_{osc} носителей тока, которые представлены в табл. 2. Там же приведены холловские концентрации P_{Hall} дырок в исследованных СВГ. Концентрации P_{osc} определялись по

формуле

$$P_{osc} = \frac{4 \sum_i S_{extr_i}}{(2\pi\hbar)^2 [d_i + (N-1)d_0]} \quad (2)$$

в предположении, что поверхность Ферми состоит из гладких цилиндров. В выражении (2) множитель 4 учитывает принцип Паули и тот факт, что в СВГ на каждую зону с номером i (суммирование производится по различным заполненным зонам) приходится два цилиндра поверхности Ферми с сечениями S_{extr_i} .

Для определения концентрации свободных носителей тока в СВГ проведены также измерения эффекта Холла. Для однофазных образцов одной и той же ступени частоты осцилляции ШдГ, а, следовательно, и концентрации делокализованных носителей тока, могут различаться в пределах 10%.

3. Эффект Холла и температурная зависимость сопротивления

У некоторых образцов снималась температурная зависимость сопротивления. Сделать это при температурах выше фазового перехода T_c ($T_c = 210 \text{ K}$ — температура затвердевания азотной кислоты в СВГ) затруднительно, так как азотная кислота в слое становится жидкой и разъедает контакты. Зависимость сопротивления в базисной плоскости R_a от температуры для образца второй ступени представлена рис. 2. На данном графике виден металлический ход сопротивления, что согласуется с другими исследованиями, говорящими о металлических свойствах СВГ с азотной кислотой [16].

Эффект Холла образцов СВГ с азотной кислотой измерялся при температуре 4.2 К. Графики зависимости коэффициента Холла R_H от магнитного поля для образцов первой–четвертой ступеней приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3, для образцов первой–третьей ступеней коэффициент Холла практически не зависит от магнитного поля, в то время как для образца четвертой ступени коэффициент Холла уменьшается с ростом магнитного поля. Это объясняется тем, что образец четвертой ступени представляет собой сэндвич, в котором между двумя слоями интеркалята заключено четыре слоя графита. Причем два внутренних слоя графита не имеют контакта с интеркалятом и представляют

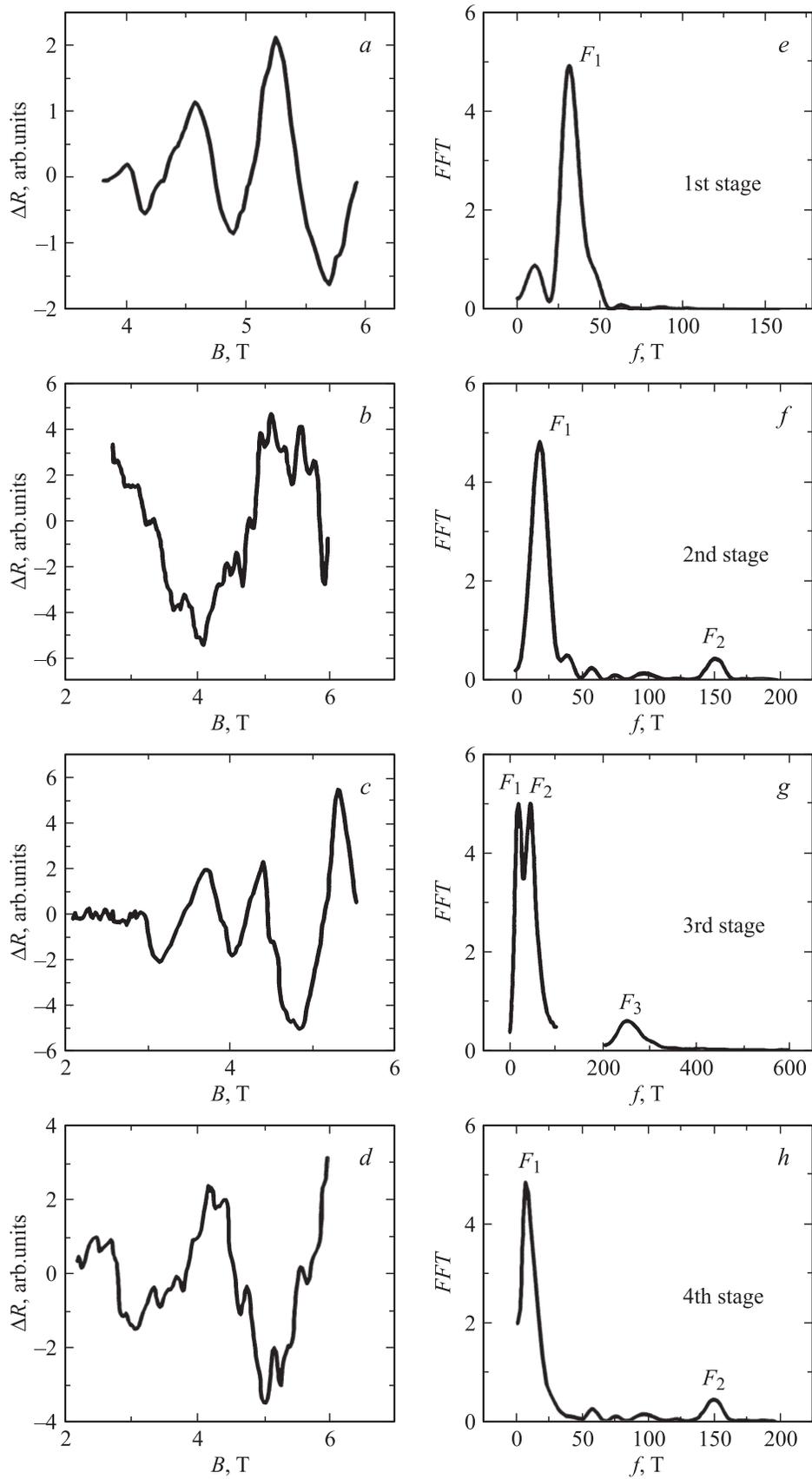


Рис. 1. Осцилляции Шубникова–де Гааза СВГ с азотной кислотой первой-четвертой ступеней (a–d) и их Фурье-спектры (e–h) соответственно.

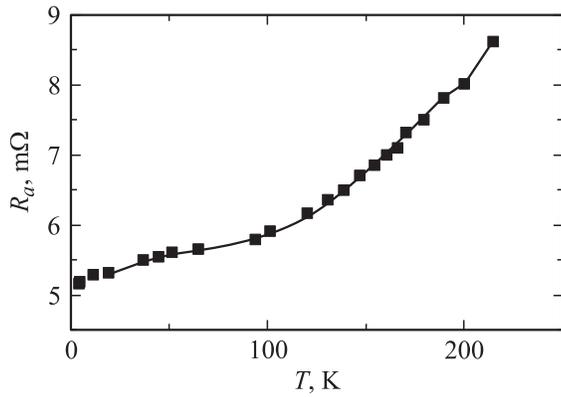


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления R_a образца СВГ с азотной кислотой второй ступени.

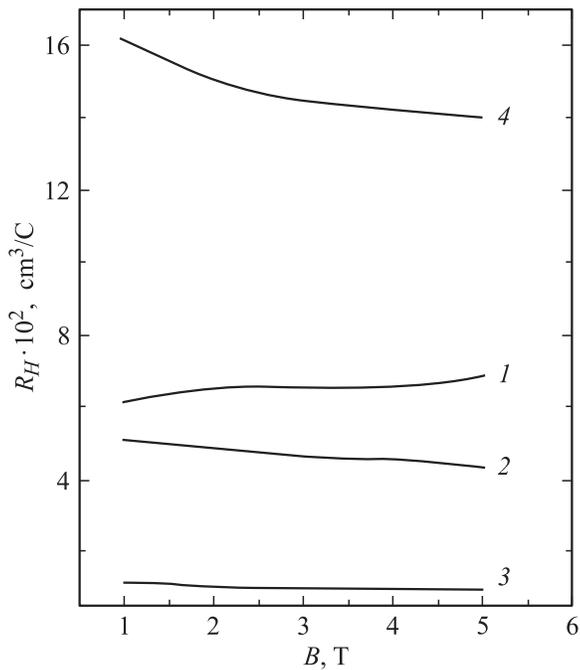


Рис. 3. Зависимость коэффициента Холла R_H от магнитного поля для СВГ с азотной кислотой первой-четвертой ступеней (номер кривой соответствует номеру ступени).

собой чистый графит, если радиус экранирования не превышает межслоевое расстояние. В данном случае это условие выполняется, так как в эффекте ШдГ у образцов четвертой ступени наблюдаются осцилляции с графитовой частотой (рис. 1, *d*). Графит же является полуметаллом, в котором имеются как электроны, так и дырки, а при наличии нескольких групп носителей тока с разными подвижностями коэффициент Холла всегда уменьшается в магнитном поле, что и наблюдается у СВГ четвертой ступени. Казалось бы, что такое же поведение коэффициента Холла должно быть и для СВГ третьей ступени. Однако СВГ третьей ступени имеет очень высокую концентрацию дырок и, следовательно,

небольшой коэффициент Холла, точность определения которого существенно хуже по сравнению с СВГ четвертой ступени. К тому же в СВГ третьей ступени всего один внутренний слой графита, не имеющий контакта с интеркалятом. В случае отсутствия переноса заряда в этот слой при интеркалировании при очень высокой концентрации дырок добавочный вклад от электронов этого слоя будет небольшой.

По величинам коэффициента Холла были рассчитаны концентрации носителей тока $P_{\text{Hall}} = 1/eR_H$, которые приведены в табл. 2. Концентрации носителей тока, определенные из эффекта Холла, находятся в удовлетворительном согласии с концентрациями носителей тока, полученными на основании данных измерений квантовых осцилляций. Отличия связаны прежде всего с тем, что холловская концентрация оценивалась по формуле, справедливой для одной группы носителей тока; в образцах третьей и четвертой ступеней таких групп несколько. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что максимальные концентрации носителей тока наблюдаются у образцов третьей ступени.

4. Энергетический спектр СВГ с HNO_3

В 1980 г. Блиновский и Риго предложили модель энергетического спектра соединений внедрения в графит акцепторного типа низких ступеней [19–21]. В рамках этой модели СВГ первой ступени рассматриваются как система эквивалентных не взаимодействующих графитовых слоев. Закон дисперсии для соединений внедрения в графит акцепторного типа первой ступени имеет вид

$$E_{c,v} = \pm \frac{3}{2} \gamma_0 b_0 k, \quad (3)$$

где γ_0 — параметр, описывающий взаимодействие ближайших атомов углерода в слое.

Для интеркалированных соединений графита второй ступени в подсистеме двух графитовых слоев рассматривается только взаимодействие между соседними атомами углерода в базисной плоскости (параметр γ_0) и ближайшими атомами в соседних плоскостях (описывается параметром γ_1). Закон дисперсии для валентной зоны и зоны проводимости имеет следующий вид:

$$E_1 \equiv -E_{v_1} = E_{c_1} = \frac{1}{2} \left\{ -\gamma_1 + [\gamma_1^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 k^2]^{1/2} \right\}, \quad (4)$$

$$E_2 \equiv -E_{v_2} = E_{c_2} = \frac{1}{2} \left\{ \gamma_1 + [\gamma_1^2 + 9\gamma_0^2 b_0^2 k^2]^{1/2} \right\}. \quad (5)$$

Для соединений внедрения в графит третьей ступени слои графита не являются больше эквивалентными по отношению к интеркаляту, и в расчетах появляется параметр δ , характеризующий различие в потенциальной энергии атомов углерода внешних и внутренних слоев.

Для соединений внедрения в графит третьей ступени энергетический спектр состоит из шести ветвей

$$E_1^{c,v} = \delta \pm |x|, \quad (6)$$

$$E_2^{c,v} = \pm \left\{ \delta^2 + \gamma_1^2 + |x|^2 - [\gamma_1^4 + (4\delta^2 + 2\gamma_1^2)|x|^2]^{1/2} \right\}^{1/2}, \quad (7)$$

$$E_3^{c,v} = \pm \left\{ \delta^2 + \gamma_1^2 + |x|^2 + [\gamma_1^4 + (4\delta^2 + 2\gamma_1^2)|x|^2]^{1/2} \right\}^{1/2}, \quad (8)$$

где $|x| = 3\gamma_0 b_0 k$, δ — параметр, зависящий от распределения избыточного заряда между внутренними и внешними слоями графита. Получается по три ветви энергетического спектра в зоне проводимости и в валентной зоне. Из сравнения экспериментальных данных по оптическому отражению в СВГ с теоретическими было установлено, что величина $\delta \approx 0.2$ eV. При таком значении параметра δ во внутренней графитовый слой перераспределяется приблизительно $z = 0.15$ избыточного заряда. Для однородного распределения заряда между тремя слоями графита $z = 1/3$. Отметим, что при полном экранировании внутреннего слоя графита в осцилляциях ШдГ у СВГ третьей ступени должна наблюдаться частота, соответствующая чистому графиту.

Модель Блиновского—Риго, конечно, является некоторым упрощением, однако она достаточно хорошо описывает данные по оптическому отражению ряда СВГ акцепторного типа низких ступеней. В рамках этой модели поверхность Ферми у соединений внедрения в графит акцепторного типа первой ступени ($N = 1$) состоит из двух цилиндров, расположенных вдоль ребер гексагональной зоны Бриллюэна (обычно ее изображают как шесть цилиндров вдоль всех ребер, так что полный объем поверхности Ферми, приходящийся на одну зону, составляет $6/3 = 2$). Поверхность Ферми соединений второй ступени в случае сильных акцепторов представляет собой коаксиальные цилиндры (по два на каждую зону), а у СВГ третьей ступени число коаксиальных цилиндров может быть равно трем при большой энергии Ферми, т. е. если заполнено три зоны (всего будет шесть цилиндров).

Для описания энергетического спектра разбавленных соединений внедрения в графит (большие номера ступени, по крайней мере начиная с четвертой) в работе [22] была предложена модель, согласно которой внедрение интеркалята не приводит к существенному изменению зонной структуры графита, а вызывает лишь понижение (в случае внедрения акцепторов) или повышение (в случае доноров) уровня Ферми (так называемая модель жестких зон). Если бы в СВГ с азотной кислотой это было справедливо, в эффекте ШдГ у образца четвертой ступени наблюдалась бы немного увеличенная частота графита. Однако в эксперименте мы видим осцилляции высокой частоты и частоты, соответствующей графиту. Это означает, что два внутренних слоя графита из четырех, находящихся между двумя ближними слоями

интеркалята, полностью заэкранированы. От двух слоев, прилегающих к интеркаляту, наблюдается высокая частота. Иными словами, система предельно неоднородна и представляет собой одномерную сверхрешетку из последовательно чередующихся слоев: два слоя (графита), три слоя (графит—интеркалят—графит) с высокой металлической проводимостью. О подобной гетерогенной двухфазной системе в СВГ высокой ступени с Vr_2 сообщалось ранее [23].

Для СВГ первой-третьей ступеней воспользуемся энергетическим спектром 3–8. Экспериментальные данные хорошо ему соответствуют: в СВГ первой ступени существует одна зона дырок (наблюдается одна частота осцилляций F_1 — рис. 1, e), в СВГ второй ступени заполнено две зоны дырок (наблюдаются две частоты осцилляций F_1 и F_2 — рис. 1, f) и в СВГ третьей ступени — три зоны дырок (наблюдаются три частоты осцилляций F_1 , F_2 и F_3 — рис. 1, g). Используя формулу (3) и экспериментальное значение сечения поверхности Ферми для СВГ первой ступени (табл. 2), можно рассчитать значение энергии Ферми E_F . Для этого еще требуется знать параметр γ_0 , определяющий взаимодействие соседних атомов углерода в слое. Этот параметр в интеркалированных соединениях практически не изменяется и поэтому для расчета было взято значение $\gamma_0 = 3.2$ eV, характерное для графита. Для определения энергии Ферми у СВГ ступеней требуется также знать значение параметра γ_1 . В СВГ обычно γ_1 либо такое же как в графите, либо немного меньше [24–26]. Поэтому в настоящей работе было взято оценочное значение $\gamma_1 = 0.3$ eV. Тогда для первой ступени получилась энергия Ферми $E_F = 0.21$ eV. Из формул (4) и (5) для второй ступени получаем $E_F = 0.42$ eV. Аналогично для СВГ третьей ступени из формул (6)–(8) энергия Ферми составляет $E_F = 0.75$ eV.

Таким образом, в работе синтезированы совершенные монокристаллы СВГ с азотной кислотой с первой по четвертую ступень, исследованы эффект Холла и эффект Шубникова—де Гааза. Полученные результаты согласуются с двумерной моделью Блиновского—Риго для СВГ, с помощью которой рассчитаны энергии Ферми в синтезированных соединениях.

Список литературы

- [1] R.E. Franclin. Acta Cryst. **3**, 253 (1951).
- [2] С.В. Шулупов. Физика углеграфитовых материалов. Металлургия, М. (1972). 254 с.
- [3] A. Herold. NATO ASY Ser. **B172**, 3 (1987).
- [4] M.S. Dresselhaus. Proc. NATO Theoretical aspects and new developments in magneto-optics. **B16**, 102 (1980).
- [5] В.В. Авдеев, В.Я. Аким, Н.Б. Брандт, В.Н. Давыдов, В.А. Кульбачинский, С.Г. Ионов. ЖЭТФ **94**, 188 (1988).
- [6] R. Moreh, O. Shahal, G. Kimmel. Phys. Rev. **B 33**, 5717 (1986).

- [7] P. Touzain. *Synth. Met.* **1**, 3 (1979/80).
- [8] E.J. Samuelsen, R. Moret, R. Comes. *Synthetic Metals*. *10*, 13 (1984/85).
- [9] F. Batallan, I. Rosenman, A. Magerl, H. Fuzellier. *Physica* **B136**, 12 (1986).
- [10] I. Rosenman, Ch. Simon, F. Batallan, H. Fuzellier, H.J. Lauter. *Synthetic Metals* **23**, 339 (1988).
- [11] R. Moret, R. Comes, G. Furdin, H. Fuzellier, F. Rosseaux. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **20**, 27 (1983).
- [12] H. Shaked, H. Pinto, M. Melamud. *Phys. Rev.* **B 35**, 838 (1987).
- [13] Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, С.А. Лапин, В.В. Авдеев, И.В. Никольская, Н.Е. Фадеева. *ФТТ* **32**, 94 (1990).
- [14] O. Takahashi, Y. Iye, S. Tanuma. *Sol. State Commun.* **37**, 863 (1981).
- [15] A.R. Ubbelohde. *Proc. Roy. Soc.* **A304**, 72 (1968).
- [16] J.E. Fisher, T.E. Thompson, G.M.T. Foley, D. Guerard, M. Hoke, F.L. Ledermant. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 769 (1976).
- [17] W.S. Forsman, T. Dziemianowicz, K. Leong, D. Carl. *Synth. Met.* **5**, 77 (1983).
- [18] В.В. Авдеев, О.А. Тверезовская, Н.Е. Сорокина, И.В. Никольская, А.И. Финаснов. *Неорган. материалы* **36**, 276 (2000).
- [19] J. Blinowski, Nguyen Hu Hay, C. Rigaux, J.P. Vieren. *J. Physique* **4**, 47 (1980).
- [20] J. Blinowski, C. Rigaux. *J. Physique* **41**, 667 (1980).
- [21] Nguyen Hu Hay, J. Blinowski, C. Rigaux, R. Letoullec. *Synth. Met.* **3**, 99 (1981).
- [22] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, G.E. Fisher. *Phys. Rev.* **B 15**, 3180 (1977).
- [23] A.S. Bender, D.A. Young. *J. Phys. Chem.* **5**, 2163 (1972).
- [24] V.A. Kulbachinskii, S.G. Ionov, S.A. Lapin, A. de Visser. *Phys. Rev. B* **51**, 10 313 (1995).
- [25] V.A. Kulbachinskii, S.G. Ionov, S.A. Lapin, V.V. Avdeev. *J. Phys. I (France)* **2**, 1941 (1992).
- [26] V.A. Kulbachinskii, S.G. Ionov, S.A. Lapin, V.V. Avdeev, E.A. Kamenskaya, A. de Visser. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **245**, 31 (1994).