

PACS numbers: 61.05.cp, 74.10.+v, 74.25.Ha, 74.62.Bf, 74.70.Wz

**Сверхпроводимость фуллеридов $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs$;
 $n = 1, 2$; $m = 0,25-2$), синтезированных из амальгам**

В. А. Кульбачинский, Б. М. Булычев, Р. А. Лунин, В. Г. Кытин,
Ю. А. Великодный

*Московский государственный университет им М. В. Ломоносова,
Ленинские Горы,
119991, ГСП-1, Москва, Россия*

Фуллериды $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs$; $n = 1, 2$; $m = 0,25-2$; $x < 1$) были синтезированы новым методом с использованием жидких сплавов металлов со ртутью (амальгамы). Переход в сверхпроводящее состояние наблюдался при температуре T_c в интервале $16,5 < T_c < 28,2$ К. В фуллеридах на основе калия $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ обнаружена оптимальная доля таллия $m = 0,5$, при которой T_c максимальна и составляет 22 К, что выше температуры сверхпроводящего перехода в K_3C_{60} (19 К) и K_2LuC_{60} (20 К). Фуллериды состава $Cs_nTl_mHg_xC_{60}$ ($n = 1-3$; $m = 1, 2$) не являются сверхпроводниками и при кристаллизации образуют ромбическую решетку.

Фуллериди $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs$; $n = 1, 2$; $m = 0,25-2$; $x < 1$) було синтезовано новою методою із використанням рідких стопів металів з живосріблом (живосрібини). Перехід у надпровідний стан спостерігався за температури T_c в інтервалі $16,5 < T_c < 28,2$ К. У фуллеридах на основі калію $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ виявлено оптимальну частку талію $m = 0,5$, за якої T_c максимальна й становить 22 К, що вище температури надпровідного переходу в K_3C_{60} (19 К) і K_2LuC_{60} (20 К). Фуллериди сполуки $Cs_nTl_mHg_xC_{60}$ ($n = 1-3$; $m = 1, 2$) не є надпровідниками і при кристалізації утворюють ромбічну ґратницю.

The $A_nTl_mHg_xC_{60}$ fullerides ($A = K, Rb, Cs$; $n = 1, 2$; $m = 0.25-2$; $x < 1$) have been synthesized by a new method, using liquid alloys of metals with mercury (amalgams). Transition into superconducting state is observed at temperature T_c within the range of $16.5 < T_c < 28.2$ K. In potassium-based $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ fullerides, the optimum fraction of thallium $m = 0.5$, at which T_c is maximal and makes 22 K that is higher than temperature of superconducting transition in K_3C_{60} (19 K) and K_2LuC_{60} (20 K). Fullerides of $Cs_nTl_mHg_xC_{60}$ compositions ($n = 1-3$; $m = 1, 2$) are not superconductors and form a rhombic lattice at crystallisation.

Ключевые слова: сверхпроводимость, фуллериды, амальгамы, магнитная восприимчивость, рентгеновская дифракция.

(Получено 15 апреля 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие в 1991 г. сверхпроводников на основе фуллеридов щелочных металлов [1] привело к интенсивному развитию химии и физики этого класса соединений. Прежде всего, развитию методов синтеза, исследованию электрофизических и структурных свойств, определению спектральных характеристик и многих других свойств, большая часть которых обобщена в различных обзорах и монографиях [2–6]. Однако остается невыясненным вопрос — в фуллеридах каких составов возможна сверхпроводимость, каковы пути повышения критической температуры T_c .

Основными методами синтеза фуллеридов на сегодняшний день являются газофазный метод [2–6] и метод растворения в органическом растворителе [7–9]. Последний метод позволяет получать фуллериды металлов и солей, растворимых в органических растворителях. Способность многих металлов образовывать жидкий (при комнатной температуре) сплав с ртутью (амальгамы) дает возможность синтезировать фуллериды из таких сплавов без ограничений, связанных с растворимостью солей металлов в среде органического растворителя. Однако в этом случае ртуть может частично оставаться в полученных фуллеридах. Перенос валентных электронов от ртути в молекулу фуллерена должен быть частичным. Для внедрения в образцы был выбран таллий, как элемент, обладающий переменной степенью окисления и являющийся перспективным для повышения величины T_c .

Целью данной работы является изучение сверхпроводящих свойств новых гетерофуллеридов $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs$; $n = 1, 2$; $m = 0,25–2$; $x < 1$), синтезированных из амальгам. А так же выявление закономерностей, связывающих состав и структуру сверхпроводящих гетерофуллеридов с температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Были изучены образцы, синтезированные новым методом с использованием жидких амальгам (сплавов с ртутью). Для лучшего внедрения металлического реагента в структуру фуллерита и для последующего отделения ртути от целевого продукта взаимодействие между компонентами проводилось в среде органического раствори-

ТАБЛИЦА. Состав, температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c (указаны обе температуры), фазы образца, определенные при помощи рентгенограмм, параметр ГЦК-решетки. Параметры орторомбической фазы $Rb_{0,91}C_{60}$: $a = 0,9138$ нм, $b = 1,0107$ нм, $c = 1,4233$ нм.

Состав	T_c , К	Идентифицированные фазы	Параметр ГЦК-решетки, нм
$K_2Tl_{0,25}Hg_xC_{60}$	20,5; 11	$K_{2,41}C_{60}$	1,422
$K_2Tl_{0,5}Hg_xC_{60}$	22; 11	—	—
$K_2Tl_{0,75}Hg_xC_{60}$	19	—	—
$K_2TlHg_xC_{60}$	16,5; 5	—	1,426
$Rb_2Tl_{0,25}Hg_xC_{60}$	28; 10	—	—
$Rb_2TlHg_xC_{60}$	27; 12	$Rb_{2,92}C_{60}$ (50%) + $Rb_{0,91}C_{60}$ (50%)	1,4444
$Rb_2Tl_{1,25}Hg_xC_{60}$	28,2; 13	$Rb_{2,92}C_{60}$ (90%) + $Rb_{0,91}C_{60}$ (10%)	1,4436
$RbTl_2Hg_xC_{60}$	27,8; 11	$Rb_{2,92}C_{60}$ (50%) + $Rb_{0,91}C_{60}$ (50%)	1,4428

теля (толуола), в котором растворим сам фуллерен. Предполагается, что ртуть, не являющаяся самовнедряющимся металлом, может внедриться в структуру фуллерита вместе с самовнедряющимися щелочными металлами. Синтез щелочного фуллерида, последующее удаление толуола и ртути, сушка продуктов реакции и их упаковка в ампулы для определения сверхпроводящего перехода проводились в вакууме в стеклянных цельнопаяных установках. Более подробно данный метод описан в работах [7–9]. Первоначально в амальгамах содержание Hg было в 10–15 раз выше, чем щелочных металлов, с целью получения жидких амальгам, но в конечном продукте содержание ртути было меньше 1. Некоторые параметры исследованных образцов приведены в табл.

Снятие рентгенограмм проводилось на приборе Guinier G670 HUBER. Образец фуллерида находился в тонкостенном капилляре, отпаянном в вакууме. Температуры сверхпроводящих переходов фуллеридов определялись стандартным низкочастотным индуктивным методом путем измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в температурном интервале $4,2 < T < 297$ К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сверхпроводимость гетерофуллеридов состава $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ ($m=0,25-1$; $x < 1$) исследовалась с помощью измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости. Максимальное значение T_c было достиг-

нуто при оптимальной доле таллия $m=0,5$. В этом случае $T_c=22$ К. Увеличивая значение m до 1, температура перехода T_c уменьшается до 16,5 К (табл. 1). Образец со значением $m=1,25$ не является сверхпроводником. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $K_2Tl_{0,5}Hg_xC_{60}$ представлена на рис. 1.

Температура сверхпроводящего перехода этого образца ($T_c = 22$ К) превышает температуру перехода в K_3C_{60} ($T_c = 19$ К). До этого был известен только один фуллерид на основе калия (в состав которого не входят атомы других щелочных металлов Rb или Cs) — K_2LuC_{60} ($T_c = 20$ К) [8], у которого температура сверхпроводящего перехода превышает температуру перехода в K_3C_{60} . Таким образом, наличие ртути в исходных материалах существенно влияет на температуру сверхпроводящего перехода. Наблюдаемый излом зависимости $\chi(T)$ около $T = 11$ К для $K_2Hg_xC_{60}$ (рис. 1) связан с существованием двух разных сверхпроводящих фаз в образце. Согласно данным рентгеновского анализа, гетерофуллериды, синтезированные из амальгам, содержат одну или две кристаллические фазы. В таком случае, гетерофуллериды состава $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ при кристаллизации образуют ГЦК-решетку. И, скорее всего, именно эта фаза является сверхпроводящей с $T_c = 22$ К. Характер второй сверхпроводящей фазы остается неясным. На рентгенограмме присутствуют пики только кубической решетки, характерной для фуллеридов состава A_3C_{60} . При увеличении доли таллия от 0,25 до 1,25 параметр решетки увеличивается со значения 1,422 нм до 1,429 нм, что близко к величине, найденной для K_3C_{60} ($a = 1,424$ нм [12]). Гетерофуллерид $KTl_2Hg_xC_{60}$ не является сверхпроводником. Рентгенограмма образца указывает на наличие моноклинной сингонии ($a = 1,0539$ нм, $b = 0,7998$ нм, $c = 0,6883$ нм, $\beta = 108,17^\circ$) с объемом ячейки 1/5 от ГЦК-решетки фуллерида, сверхъячейка для которой гексагональная.

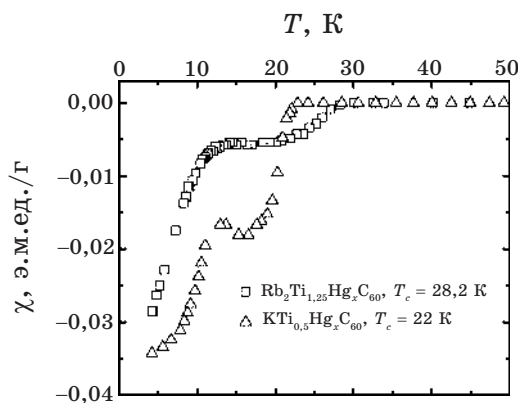


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $K_2Tl_{0,5}Hg_xC_{60}$ и $Rb_2Tl_{1,25}Hg_xC_{60}$.

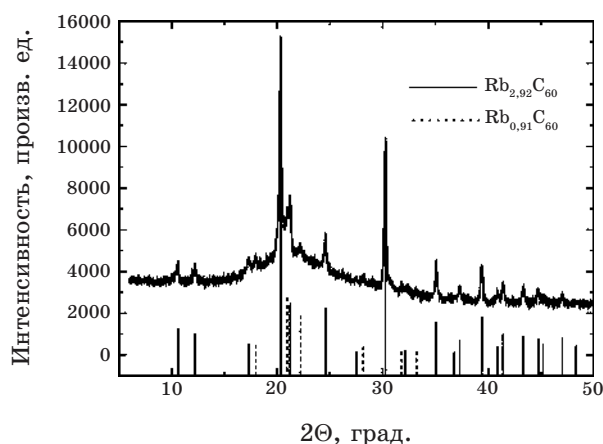


Рис. 2. Дифрактограмма образца $Rb_2Tl_{1,25}Hg_xC_{60}$. Идентифицированные фазы: ГЦК- $Rb_{2,92}C_{60}$ (90%) + орторомбическая $Rb_{0,91}C_{60}$ (10%). Вертикальными линиями обозначены пики, указаны индексы hkl .

Была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости χ для второй группы фуллеридов, описываемых формулой $Rb_nTl_mHg_xC_{60}$ ($n=1, 2$; $m=0,25-2$; $x<1$). Температуры перехода для разных образцов данной группы варьировались от 27 К до 28,2 К (табл. 1). В качестве примера, зависимость χ от T образца $Rb_2Tl_{1,25}Hg_xC_{60}$ представлена на рис. 1. В соответствии с данными рентгенограмм во всех образцах с рубидием присутствуют две фазы: $Rb_{2,92}C_{60}$ (ГЦК) и $Rb_{0,91}C_{60}$ (орторомбическая). Дифрактограмма образца $Rb_2Tl_{1,25}Hg_xC_{60}$ представлена на рис. 2. Пики, связанные с ГЦК-фазой отмечены сплошными линиями, с орторомбической — пунктирными. Параметры ГЦК-решетки слабо зависят от состава образца и варьируются в диапазоне от 1,4428 нм до 1,4444 нм (табл. 1). Параметры орторомбической фазы сохраняются ($a=0,9138$ нм, $b=1,0107$ нм, $c=1,4233$ нм), так как линии на дифрактограммах не сдвигаются. Сверхпроводящей, скорее всего, является ГЦК-фаза, так как полученные значения T_c и a близки к значениям для Rb_3C_{60} ($a=1,4384$ нм и $T_c=28$ К [12]). Таким образом, в условиях выбранного нами метода синтеза, образцы « $Rb_nTl_mHg_xC_{60}$ » ($n=1, 2$) не образуются, а точнее даже если образуются, то они распадаются на две известные фазы — моно- и трирубидиевый фуллерид.

Образец с предполагаемым составом Rb_2TlC_{60} был синтезирован другим методом — не из амальгам, а методом растворения в органическом растворителе [7–9]. Полученное значение T_c для этого образца составляет 27,2 К. Фуллериды с рубидием и таллием были исследованы в работе [13] и образцы с заявленным составом $(RbTl_{1,5})_3C_{60}$ показали $T_c=27,5$ К. Таким образом, образцы с таллием и рубидием, синтезированные из амальгам, дают значения T_c

немного выше, чем образцы, синтезированные другими методами.

Гетерофуллериды состава $\text{Cs}_n\text{Tl}_m\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ ($n = 1-3$; $m = 1, 2$) не являются сверхпроводниками. Согласно данным рентгенограмм образцов, они образуют орторомбическую решетку ($a = 0,9114$ нм, $b = 1,0255$ нм, $c = 1,4216$ нм). Они не являются сверхпроводниками, так как не обладают ГЦК-решеткой. Отсутствие сверхпроводимости в фуллеридах цезия, синтезированных в среде органических растворителей, наблюдалось ранее [7, 8]. Но в работах [7, 8] все полученные фуллериды представляли собой аморфные полимеры согласно данным рентгеновского анализа. В нашем случае наличие ртути приводит к синтезу кристаллических веществ, реальный состав которых, к сожалению, остается неизвестным.

4. ВЫВОДЫ

Была синтезирована серия новых гетерофуллеридов состава $\text{A}_n\text{Tl}_m\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $n = 1, 2$; $m = 0,25-2$; $x < 1$). Температурная зависимость магнитной восприимчивости была измерена в диапазоне температур от 4,2 К до 297 К. Переходы в сверхпроводящее состояние были обнаружены при температурах от 16,5 К до 22 К для фуллеридов калия и от 27 К до 28,2 К для фуллеридов рубидия. В фуллеридах $\text{K}_2\text{Tl}_m\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ найдена оптимальная доля таллия $m = 0,5$, при которой T_c максимальна и составляет 22 К, что выше температуры сверхпроводящего перехода для K_3C_{60} (19 К) и $\text{K}_2\text{LuC}_{60}$ (20 К). Обнаружено, что параметры и тип кристаллической решетки коррелируют с температурной зависимостью магнитной восприимчивости фуллеридов.

5. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00237а).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra et al., *Nature*, **350**: 600 (1991).
2. O. Gunnarson, *Reviews of Modern Physics*, **69**: 575 (1997).
3. V. Buntar and H. W. Weber, *Supercond. Sci. Technol.*, **9**: 599 (1996).
4. L. Forro and L. Mihaly, *Rep. Prog. Phys.*, **64**: 649 (2001).
5. Y. Iwasa and T. Takenobu, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**: 495 (2003).
6. C. H. Pennington and V. A. Stenger, *Reviews of Modern Physics*, **68**: 855 (1996).
7. B. M. Bulychiev, R. A. Lunin, A. V. Krechetov, V. A. Kulbachinskii, V. G. Kyutin, K. V. Poholok, K. Lips, and J. Rappich, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**: 337

- (2004).
8. Б. М. Булычев, Р. А. Лунин, В. А. Кульбачинский, Р. В. Шпанченко, В. И. Привалов, *Изв. Академии наук. Сер. химическая*, **53**, № 8: 1623 (2004); idem, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **53**, No. 8: 1686 (2004).
 9. В. Г. Кытин, Б. М. Булычев, А. В. Кречетов, В. А. Кульбачинский, Р. А. Лунин, Е. А. Константинова, Ю. А. Великодный, *Журнал неорганической химии*, **53**, No. 1: 36 (2008); idem, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **53**, No. 1: 30 (2008).
 10. В. Г. Кытин, Б. М. Булычев, А. В. Кречетов, Е. А. Константинова, В. А. Кульбачинский, Р. А. Лунин, *ЖЭТФ*, **132**: 283 (2007).
 11. K. Tanigaki and K. Prassides, *J. Mater. Chem.*, **5**: 1515 (1995).
 12. M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murhy, R. C. Haddon, A. F. Hebard et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**: 2830 (1991).
 13. M. Kraus, M. Baenitz, M. Kanowski, E. Straube, E.-W. Scheidt, S. Gartner et al., *Applied Superconductivity*, **1**: 901 (1993).