

Сверхпроводящие свойства новых гетерофуллеридов

В.А. Кульбачинский¹, Р.А. Лунин¹, И.П. Качан¹, Ю.А. Великодный¹,
В.П. Тарасов², Б.М. Булычев¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва 119991, Россия
E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский пр. 31, г. Москва, 119991, Россия

Статья поступила в редакцию 3 октября 2012 г.

При низких температурах исследованы сверхпроводящие свойства впервые полученных новых гетерофуллеридов $A_nM_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Be, Mg, B, Al, Ga, In$; $n = 1, 2$; $m = 1, 2$; $x \ll 1$). Для регистрации сверхпроводящего перехода применялся низкочастотный индуктивный метод. Все образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, твердотельного ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса и комбинационного рассеяния света. Найдено, что наибольшее количество сверхпроводящих гетерофуллеридов образуют калиевые фуллериды и среди них фуллерид состава $K_2GaHg_xC_{60}$ с критической температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 20$ К. Гетерофуллериды с индием и бором не образуют сверхпроводящих фаз. Получение фуллеридов через тройные амальгамы ($Hg-K-Mg$, $Hg-Rb-Al$) приводит в каждой системе к образованию двух сверхпроводящих фаз.

При низких температурах досліджено надпровідні властивості уперше отриманих нових гетерофулеридів $A_nM_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Be, Mg, B, Al, Ga, In$; $n = 1, 2$; $m = 1, 2$; $x \ll 1$). Для реєстрації надпровідного переходу застосовувався низькочастотний індуктивний метод. Усі зразки досліджено методами рентгенофазового аналізу, твердотільного ядерного магнітного резонансу, електронного парамагнітного резонансу та комбінаційного розсіяння світла. Знайдено, що найбільшу кількість надпровідних гетерофулеридів утворюють калієві фулериди і серед них фулерид складу $K_2GaHg_xC_{60}$ з критичною температурою надпровідного переходу $T_c = 20$ К. Гетерофулериди з індієм і бором не утворюють надпровідних фаз. Отримання фулеридів через потрійну амальгаму ($Hg-K-Mg$, $Hg-Rb-Al$) призводить в кожній системі до утворення двох надпровідних фаз.

PACS: 61.48.+c Структура фуллеренов и других полых и плоских молекулярных структур;
71.30.+h Переходы металл–изолятор и другие электронные переходы;
74.10.+v Возникновение, потенциальные кандидаты.

Ключевые слова: сверхпроводимость, фуллериды, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, комбинационное рассеяние света.

Введение

Ранее [1–5] нами сообщалось о синтезе и свойствах гомо- и гетерофуллеридов щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs), редкоземельных элементов (РЗЭ), элементов триады железа и $Tl^{(+1)}$, получаемых прямыми реакциями металлов и их амальгам с C_{60} в среде толуола или по обменным реакциям гомофуллеридов M_nC_{60} ($n = 3–5$) с галогенидами гетерометаллов в тетрагидрофуране. Основные выводы из результатов этих работ можно сформулировать следующим образом.

1. Сверхпроводящими свойствами среди синтезированных гетерофуллеридов обладают соединения с ГЦК

решеткой, содержащие два атома щелочного металла и один атом гетерометалла.

2. Замещение или введение в состав щелочного фуллерида гетероатома металла из триады железа или РЗЭ приводит к уменьшению температуры сверхпроводящего перехода T_c , за исключением дикалий-лютециевого гетерофуллерида, атом Lu в котором имеет уникальную электронную конфигурацию с заполненными $4d$ -, $4f$ - и $5p$ -оболочками.

3. При попытках увеличения количества вводимых в состав фуллерида ионов этих гетерометаллов изменяется тип решетки и сверхпроводящие свойства исчезают.

4. Применение амальгам существенно ускоряет получение фуллеридов, но одновременное внедрение в решетку фуллерита небольших количеств ртути приводит к изменению составов образующихся фуллеридов (вплоть до получения смеси двух сверхпроводящих фаз), типов решеток и их сверхпроводящих свойств.

В данной работе нами исследованы сверхпроводящие свойства новых гетерофуллеридов с *p*-элементами 2 и 13 групп.

Экспериментальная часть

Все полученные образцы фуллеридов, помещенные в стеклянные капилляры или ампулы, отпаянные в вакууме, исследовались методами ^{13}C , ^{27}Al ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофазового анализа (РФА), комбинационного рассеяния света (КР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Спектры ЯМР записывались на спектрометре Bruker MSL-300 (75,43 МГц) в статическом режиме и в магнитном поле $B_0 = 7,04$ Тл. Сдвиги линий были измерены по отношению к сигналам ^{13}C тетраметилсилана, ^{27}Al нитрата алюминия и ^{39}K бромида калия.

Рентгенофазовый анализ проводился на приборе Guinier G670 HUBER.

Спектры комбинационного рассеяния света получены на приборе Perkin Elmer Raman Spectrometer при комнатной температуре, с применением He-Ne лазера с длиной волны 632,7 нм.

Спектры ЭПР получены на ЭПР спектрометре Bruker (модель Elexsys 500) в рентгеновском диапазоне (частота около 9,5 ГГц) с использованием проточного криостата в интервале температур 105–300 К. Величина *g*-фактора рассчитана с использованием в качестве эталона линии ЭПР спектра ионов Mn^{2+} в MgO .

Для регистрации сверхпроводящего перехода применялся низкочастотный индуктивный метод [1].

Подготовка газов и растворителей, получение го-мофуллеридов щелочных металлов, безводных галогенидов, синтез амальгам, методики проведения обменных реакций в органических растворителях и реакций фуллеритов с амальгамами, подготовка полученных веществ к структурным и физико-химическим исследованиям и методики исследования опубликованы ранее в работах [1,4,6,7].

Получение гетерофуллеридов щелочных металлов и металлов 2 и 13 групп осуществлялось через обменные реакции 1–3 в среде тетрагидрофурана (ТГФ) при 60–80 °С по методике, описанной в [4,6,7], а также через их амальгамы (исключая бериллий и бор, не образующих амальгам) в среде толуола при 110–130 °С. В данной работе описан новый метод синтеза гетерофуллеридов с алюминием, основанный на процессе термиче-

ского разложения суспензии гидроксида алюминия в толуоле при 120–130 °С (уравнение (4)).



где A = K, Rb, Cs; M = Be, Mg, B, Al, Ga, In.

Каждый из проведенных синтезов имеет свои особенности, но общим при осуществлении обменных реакций 1–2 в ТГФ является образование растворов, окрашенных от глубоко малиновых до ярко карминовых тонов, и выделение в качестве побочных продуктов хлоридов щелочных металлов, указывающих на протекание обменных реакций. Окончание синтеза фуллеридов того же предполагаемого состава, но осуществляемого через амальгамы в среде толуола, диагностируется по обесцвечиванию раствора фуллерита. При этом ртуть во всех образцах кроме рубидиевых собиралась на дне реактора в виде капли и легко отделялась от продукта реакции. При синтезе рубидий-содержащих фуллеридов ртуть диспергировалась в объемном осадке и визуально не обнаруживалась. Из этих образцов она «выдавливалась» механическим способом с помощью пресс-формы ($\varnothing = 6$ мм) при нагрузке 100 атм.

Результаты и их обсуждение

Из-за легкой окисляемости и чувствительности к влаге как исходных веществ, так и продуктов реакции, все операции по получению фуллеридов, их расфасовке при подготовке к исследованиям проводили в цельнопаяных стеклянных установках под вакуумом или в сухом боксе Braun M в атмосфере аргона.

Контроль за протеканием реакции проводили визуально по обесцвечиванию раствора фуллерита в толуоле и по исчезновению его резонансной полосы при

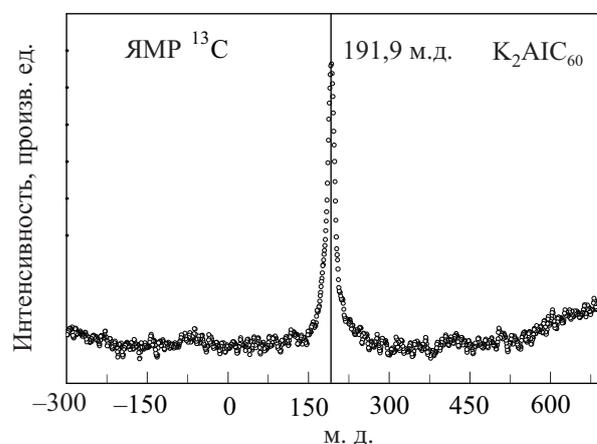


Рис. 1. ЯМР спектр гетерофуллеридов $\text{K}_2\text{AlC}_{60}$.

146 м.д. (миллионная доля) в спектрах ^{13}C ЯМР, в которых в случае полного прохождения реакции фиксировался единственный сигнал в области 180–190 м.д., соответствующий заряженному состоянию молекулы C_{60} . В качестве примера на рис. 1 приведен спектр ЯМР гетерофуллерида $\text{K}_2\text{AlC}_{60}$.

По данным РФА, практически все гетерофуллериды, полученные по обменным реакциям 1–3 из гомофуллеридов калия и рубидия, являются кристаллическими веществами. После вычитания рефлексов, относящихся к хлоридам калия или рубидия, дифрактограммы индицируются в ГЦК решетках, близких по параметру a к найденному для K_3C_{60} и Rb_3C_{60} (см. табл. 1). На рис. 2–4 в качестве примера показаны дифрактограммы некоторых гетерофуллеридов, исследованных в данной работе. Фуллериды $\text{Rb}_2\text{AlHg}_x\text{C}_{60}$ и $\text{Rb}_2\text{MgHg}_x\text{C}_{60}$, полученные через амальгамы, состоят из двух кристаллических фаз — ГЦК и моноклинной с объемом ячейки $1/5$ от ГЦК решетки.

Из спектров КР света следует, что число и положение почти всех линий в гетерофуллеридах совпадает с наблюдаемыми в хорошо известном гомофуллерида K_3C_{60} . В качестве примера на рис. 5 показаны спектры КР для фуллерида K_3C_{60} и фуллеридов $\text{K}_2\text{BeC}_{60}$ и $\text{K}_2\text{MgC}_{60}$. На рис. 6 изображена часть спектров КР

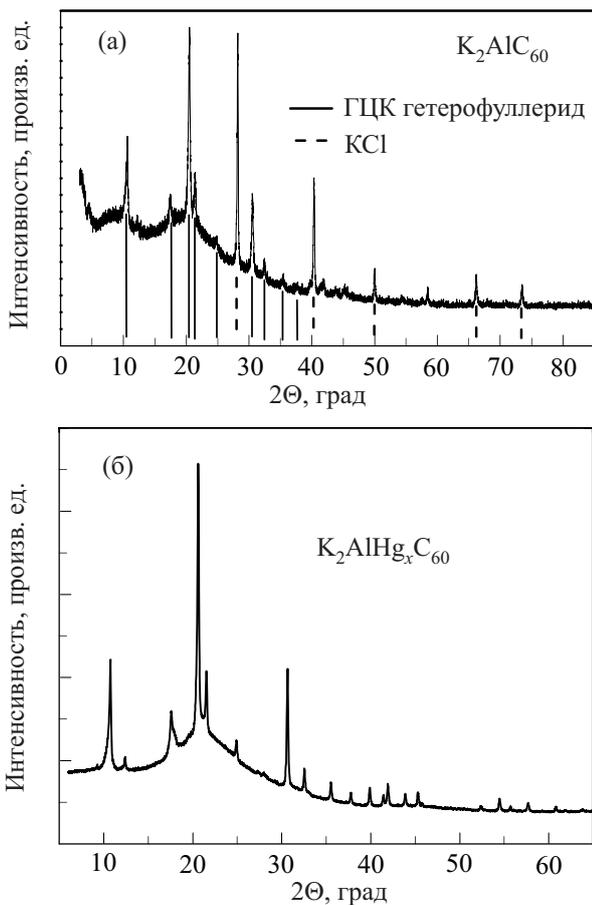


Рис. 2. Дифрактограммы $\text{K}_2\text{AlC}_{60}$ (а) и $\text{K}_2\text{AlHg}_x\text{C}_{60}$ (б).

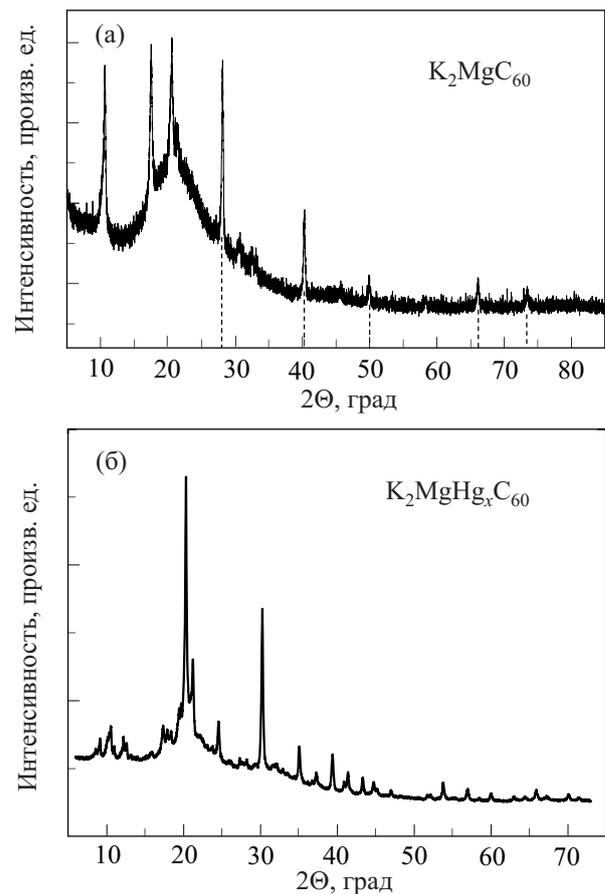


Рис. 3. Дифрактограммы $\text{K}_2\text{MgC}_{60}$ (а) и $\text{K}_2\text{MgHg}_x\text{C}_{60}$ (б).

вблизи линии $\text{Ag}(2) \text{C}_{60}$ (по которой судят о зарядовом состоянии молекулы C_{60}) для фуллеридов $\text{K}_2\text{MgC}_{60}$, $\text{K}_2\text{BeC}_{60}$ и для сравнения K_3C_{60} . Поскольку положение и форма этой линии у $\text{K}_2\text{BeC}_{60}$ и $\text{K}_2\text{MgC}_{60}$ почти такая же, как и у K_3C_{60} , можно говорить о том, что в этих соединениях зарядовое состояние молекулы C_{60} не превышает -3 . Следует, однако, отметить, что, как

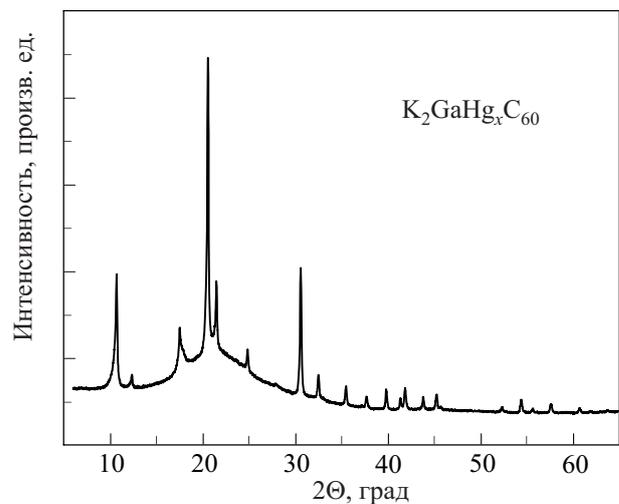


Рис. 4. Дифрактограмма $\text{K}_2\text{GaHg}_x\text{C}_{60}$.

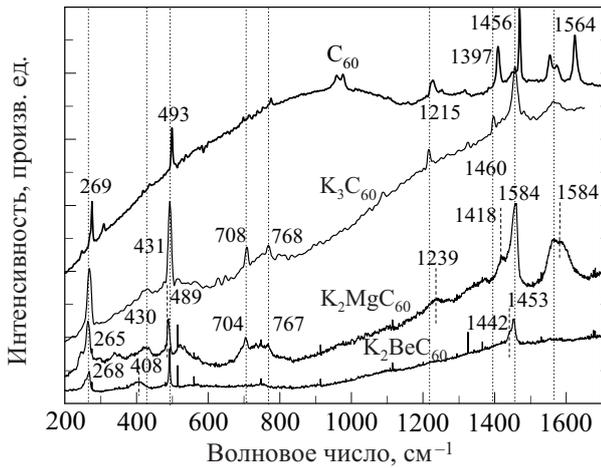


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния для фуллеридов состава K_2BeC_{60} , K_2MgC_{60} , K_3C_{60} и для сравнения C_{60} . Вертикальными линиями отмечены положения пиков основных фононных мод.

видно на рис. 5 и 6, спектральные линии в исследованных соединениях заметно уширены по сравнению с K_3C_{60} и менее симметричны. Это свидетельствует о частичной неупорядоченности расположения атомов металлов, замещающих атом щелочного металла, и дает основание для предположения, что в исследованных гетерофуллеридах степень переноса заряда с учетом всех атомов металлов и их валентностей на одну молекулу C_{60} все же меньше, чем в гомофуллеридах щелочных металлов с тем же числом атомов.

Исходя из данных спектроскопии КР, можно оценить константу электрон-фононного взаимодействия λ в гетерофуллеридах. Она связана с шириной колебательной моды молекулы C_{60} соотношением:

$$\lambda = \sum_i \lambda_i = \sum_i C_i \frac{\Delta\Gamma_i}{\omega_i^2} \left[\frac{1}{N(\epsilon_f)} \right], \quad (1)$$

где ω_i — частота i -й фононной моды, $C_i = d_i / \pi$, d_i — степень вырождения i -й фононной моды, $\Delta\Gamma_i$ — уширение i -й фононной моды относительно этой моды в фуллерите [8]. Рассчитанная по ширине спектральных линий постоянная электрон-фононного взаимодействия примерно равна 0,5–0,6. Используя ее значение и формулу МакМиллана [9]:

$$k_B T_c = \frac{\hbar\omega_{ln}}{1,2} \exp \left[-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu'(1+0,62\lambda)} \right], \quad (2)$$

а также учитывая, что основной вклад в электрон-фононное взаимодействие дают моды $Hg(1)$ – $Hg(4)$, которые и определяют величину ω_{ln} (как среднее этих фононных мод), рассчитанное значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние равно 12–18 К. Полученная величина оказывается очень близкой к экспериментально определенным температурам перехода этих веществ, приведенным в табл. 1; в формуле (2) μ' — кулоновский псевдопотенциал. По различным оценкам получается, что температурам перехода в сверхпроводящее состояние, характерным для фуллеридов, соответствует величина параметра $\mu' \approx 0,1$, которая и была взята при расчетах.

Спектры ЭПР всех гетерофуллеридов имеют сложную форму, как и спектры КР, они качественно подобны спектрам фуллеридов щелочных металлов. В качестве примера на рис. 7 приведены ЭПР спектры гетерофуллеридов K_2MgC_{60} , KMg_2C_{60} , K_2BeC_{60} , Rb_2BeC_{60} и Rb_3C_{60} , измеренные при $T \approx 297$ К. Как правило, они состоят из двух линий. На рис. 8 на примере гетерофуллерида KMg_2C_{60} показано разложение спектра

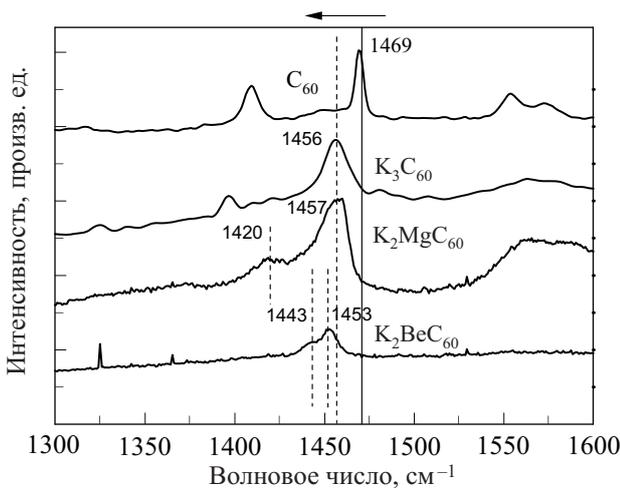


Рис. 6. Положение максимумов линий $A_g(2)$ в спектрах комбинационного рассеяния для C_{60} , фуллеридов K_2MgC_{60} , K_2BeC_{60} и для сравнения K_3C_{60} .

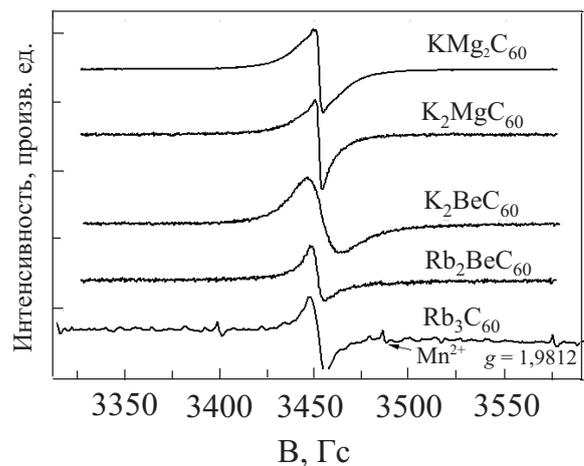


Рис. 7. ЭПР спектры гетерофуллеридов K_2BeC_{60} , Rb_2BeC_{60} , K_2MgC_{60} , KMg_2C_{60} и Rb_3C_{60} , измеренные при комнатной температуре. На нижней кривой присутствует сигнал от эталона Mn^{2+} .

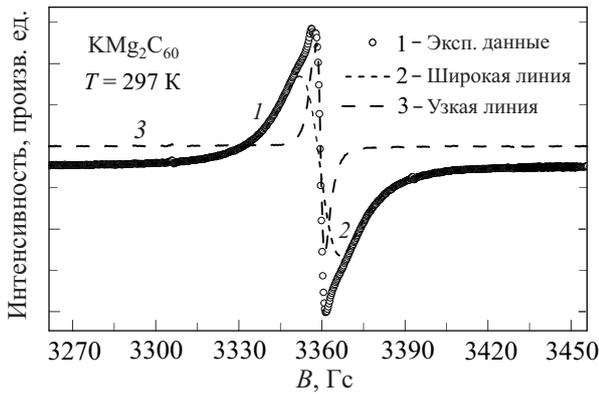


Рис. 8. Пример разложения ЭПР спектра $\text{KMg}_2\text{C}_{60}$ на две линии лоренцевой формы при комнатной температуре. Кружками обозначены экспериментальные точки (1), штриховой и пунктирной линиями — широкая (2) и узкая (3) линии лоренцевой формы соответственно.

ЭПР на две линии лоренцевой формы. Далее будем называть «широкой» — широкую линию, а «узкой» — линию, получаемую вычитанием широкой линии из полного спектра. Для того чтобы установить природу парамагнитных центров широкой и узкой линий, нами произведено двойное интегрирование ЭПР спектров гетерофуллеридов отдельно для каждой из этих линий. Это дало возможность установить, что температурная зависимость парамагнитной восприимчивости центров, ответственных за узкую линию, в исследованном интервале температур хорошо аппроксимируется законом Кюри–Вейсса $\chi \sim C/(T - \Theta)$, где C — константа, Θ — температура Кюри. На рис. 9 показаны температурные зависимости величины, обратно пропорциональной

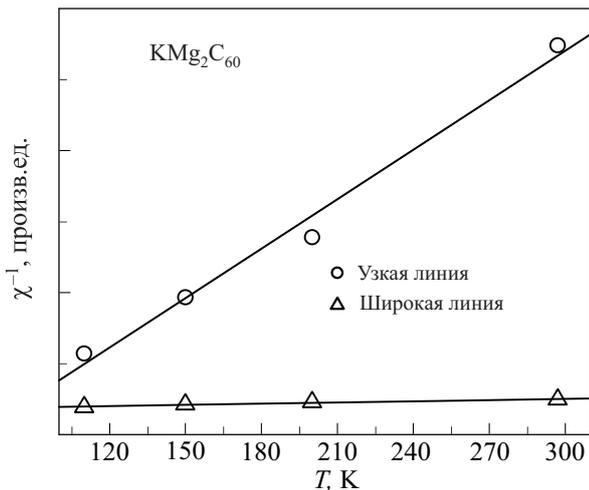


Рис. 9. Температурная зависимость величины обратно пропорциональной магнитной восприимчивости фуллерида $\text{KMg}_2\text{C}_{60}$. Отдельно приведены экспериментальные данные для широкой (Δ) и узкой линий (\circ) в ЭПР спектре. Линии обозначают линейную аппроксимацию.

магнитной восприимчивости, отдельно для узкой и широкой линий ЭПР спектра гетерофуллерида $\text{KMg}_2\text{C}_{60}$. Такое поведение типично для локализованных парамагнитных центров. Значение температуры Кюри составляет примерно 55 К для $\text{KMg}_2\text{C}_{60}$, 62 К для $\text{K}_2\text{BeC}_{60}$ и 75 К для $\text{K}_2\text{MgC}_{60}$.

Значение g -фактора узкой линии во всех исследованных гетерофуллеридах на основе калия и рубидия близко к $2,0009 \pm 0,0003$. Ширина линии (между двумя экстремумами) плавно уменьшается при понижении температуры и составляет несколько гауссов. Различия в ширинах линий в ряду рассматриваемых гетерофуллеридов могут быть обусловлены различным окружением парамагнитных центров и, следовательно, разным временем релаксации спинов. При этом значение g -фактора узкой линии не изменяется во всем исследуемом интервале температур от 298 до 105 К. Таким образом, можно предположить, что изменений в структуре этих парамагнитных центров при понижении температуры не происходит. В исследованных гетерофуллеридах парамагнитными центрами, ответственными за узкую линию, скорее всего, являются отрицательно заряженные кислородные комплексы (например, C_{120}O или C_{60}O) или димеры (C_{120}) [10,11].

Парамагнитная восприимчивость, рассчитанная для широкой линии, зависит от температуры намного слабее либо не зависит вообще (см. рис. 9). Можно предположить, что соответствующие центры подчиняются статистике Ферми–Дирака, а не статистике Больцмана. Это характерно для делокализованных электронов, т.е. широкая линия индуцируется электронами проводимости [12].

Продукты реакции гомофуллеридов калия и рубидия с хлоридами легких металлов второй группы, так же как и полученные через амальгамы, являются сверхпроводниками. На рис. 10–12 представлены тем-

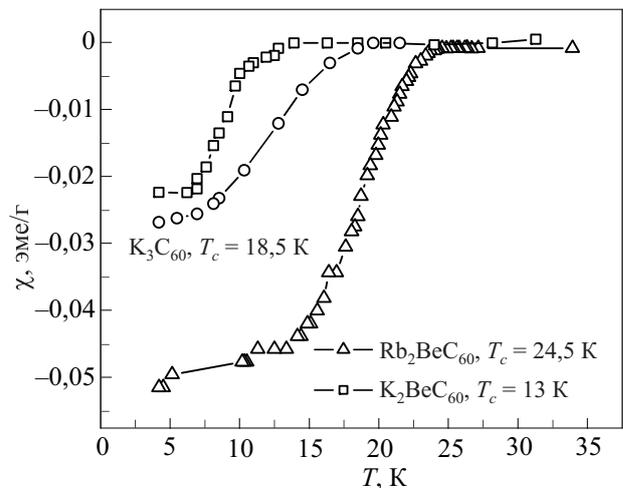


Рис. 10. Температурная зависимость магнитной восприимчивости фуллеридов K_3C_{60} , $\text{K}_2\text{BeC}_{60}$ и $\text{Rb}_2\text{BeC}_{60}$.

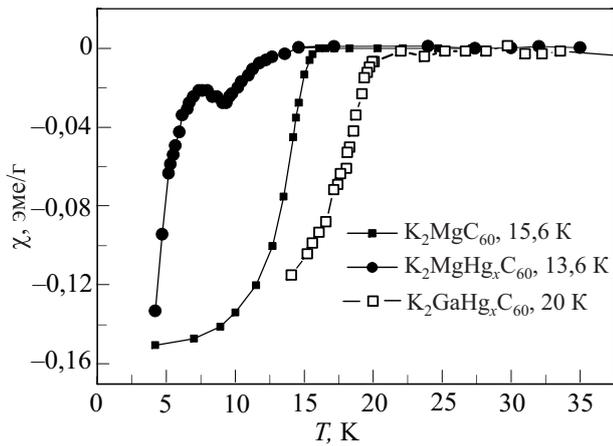


Рис. 11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости фуллеридов K_2MgC_{60} , $K_2MgHg_xC_{60}$ и $K_2GaHg_xC_{60}$.

Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости некоторых из исследованных гетерофуллеридов. Температуры сверхпроводящих переходов для гетерофуллеридов, условно одинаковых по составу, но получаемых через амальгамы и по обменным реакциям, различаются незначительно (см. рис. 12 и табл. 1). На температурной зависимости восприимчивости у некоторых гетерофуллеридов при $T < T_c$ наблюдается небольшой подъем, скорее всего, связанный с наличием в фуллериде парамагнитных центров, описанных выше, а также пик (например, у гетерофуллерида $K_2MgHg_xC_{60}$, см. рис. 11), появление которого можно объяснить наличием в получаемых через амальгамы гетерофуллеридов двух сверхпроводящих фаз. Все отмеченные особенности у гетерофуллеридов, получаемых через амальгамы, указывают на вхождение ртути в фуллерид и некоторый перенос заряда от ртути к молекуле фуллерена.

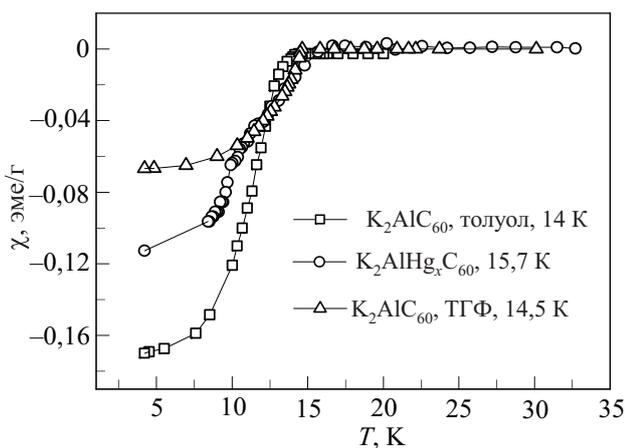


Рис. 12. Температурная зависимость магнитной восприимчивости фуллеридов K_2AlC_{60} (полученных в растворителях толуоле и тетрагидрофуране (ТГФ)) и $K_2AlHg_xC_{60}$ (полученного через амальгаму).

Действительно, как отмечалось в [3], ртуть в очень небольших количествах входит в состав гомофуллеридов щелочных металлов, например калия, и при этом настолько радикально изменяет их геометрическую и электронную структуры, что сверхпроводники становятся диэлектриками (например, $K_3Hg_xC_{60}$), а диэлектрики — сверхпроводниками (например, $K_2Hg_xC_{60}$). Аналогичный эффект наблюдается и для гетерофуллеридов: увеличение электронной плотности на молекуле C_{60} понижает температуру сверхпроводящего перехода (например, для K_2MgC_{60} и KMg_2C_{60}) вплоть до полного исчезновения сверхпроводящих свойств. В гетерофуллериде, синтезированном через амальгамы, это снижение еще более существенно. Например, в $K_2MgHg_xC_{60}$ температура сверхпроводящего перехода почти на 2,5 К меньше, чем у K_2MgC_{60} (см. табл. 1 и рис. 11). При этом в обоих случаях методом РФА определяются ГЦК фазы, которые, вероятнее всего, ответственны за первую «высокотемпературную» точку перехода в сверхпроводящее состояние. Вторая «низкотемпературная» фаза в рамках метода РФА не идентифицируется, поэтому ее состав и структура остаются неясными, как и в ранее описанных случаях для гетерофуллеридов щелочных металлов и таллия и фуллерида $K_2Hg_xC_{60}$, полученных через амальгамы [1,5]. Однако не вызывает сомнений, что образование этой фазы обусловлено только присутствием в системе ртути. На это указывают следующие факты:

— появление двух особенностей в температурной зависимости восприимчивости в образце состава $K_2Hg_xC_{60}$ с температурами 11 и 22 К [5] (K_2C_{60} , полученный из металла и фуллерита любым способом, является диэлектриком);

— образование низкотемпературной сверхпроводящей фазы при получении гетерофуллеридов магния, таллия [1] и алюминия (см. ниже) через амальгамы с температурами перехода в сверхпроводящее

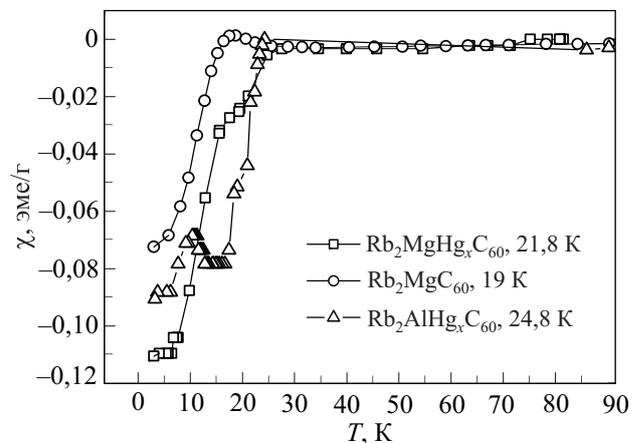


Рис. 13. Температурная зависимость магнитной восприимчивости фуллеридов $Rb_2AlHg_xC_{60}$, Rb_2MgC_{60} и $Rb_2MgHg_xC_{60}$.

состояние от 5 до 11 К (в зависимости от природы щелочного металла);

— отсутствие низкотемпературного перехода в образцах гетерофуллеридов, получаемых через обменные реакции.

Возможно, что низкотемпературная сверхпроводящая фаза является примесной и образована амальгамами или какими-либо интерметаллическими соединениями с участием ртути, щелочных металлов и/или гетерометаллов.

Таблица 1. Состав фуллеридов, температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c , параметры решеток и фазовый состав продуктов реакции

№	Состав исходной смеси	Растворитель	Предполагаемый состав образующегося фуллерида	T_c , К	Параметры решетки и фазовый состав продуктов реакции
1	$K_4C_{60} + BeCl_2 + C_{60}$	ТГФ	K_2BeC_{60}	13	$a = 14,268 \text{ \AA} + KCl$
2	$K_5C_{60} + 2BeCl_2 + C_{60}$	ТГФ	KBe_2C_{60}	—	$x? + KCl$
3	$Rb_4C_{60} + BeCl_2 + C_{60}$	ТГФ	Rb_2BeC_{60}	22	$a = 14,447 \text{ \AA} + RbCl$
4	$Rb_5C_{60} + 2BeCl_2 + C_{60}$	ТГФ	$RbBe_2C_{60}$	13	$a = 14,430 \text{ \AA} + RbCl$
5	$Cs_4C_{60} + BeCl_2 + C_{60}$	ТГФ	Cs_2BeC_{60}	—	р/аморф. + CsCl
6	$K_4C_{60} + MgCl_2 + C_{60}$	ТГФ	K_2MgC_{60}	16	$a = 14,290 \text{ \AA} + KCl$
7	$Rb_4C_{60} + MgCl_2 + C_{60}$	ТГФ	Rb_2MgC_{60}	19	$a = 14,425 \text{ \AA} + RbCl$
8	$\{2K + Mg + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$K_2MgHg_xC_{60}$	13,6 (7,4)	$a = 14,280 \text{ \AA}$
9	$\{2Rb + Mg + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$Rb_2MgHg_xC_{60}$	21,8	$a = 14,447 \text{ \AA} + \sim 5\%M_2$
10	$K_5C_{60} + 2MgCl_2 + C_{60}$	ТГФ	KMg_2C_{60}	15,5	$a = 14,256 \text{ \AA} + KCl$
11	$\{K + 2Mg + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$KMg_2Hg_xC_{60}$	7,5	$a = 14,313 \text{ \AA} + x?$
12	$Rb_5C_{60} + 2MgCl_2 + C_{60}$	ТГФ	$RbMg_2C_{60}$	—	$a = 14,425 \text{ \AA}$ (следы) + RbCl
13	$\{Rb + 2Mg + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$RbMg_2Hg_xC_{60}$	—	—
14	$Cs_4C_{60} + MgCl_2 + C_{60}$	ТГФ	Cs_2MgC_{60}	—	р/аморф. + CsCl
15	$\{2Cs + Mg + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$Cs_2MgHg_xC_{60}$	—	р/аморф.
16	$K_5C_{60} + BCl_3 + C_{60}$	ТГФ/ толуол	K_2BC_{60}	—	—
17	$K_5C_{60} + BCl_3 + C_{60}$	толуол	K_2BC_{60}	—	—
18	$Rb_5C_{60} + BCl_3 + C_{60}$	ТГФ	Rb_2BC_{60}	—	$RbCl + a = 14,430 \text{ \AA} (< 2\%) + x?$
19	$K_5C_{60} + AlCl_3 + C_{60}$	ТГФ	K_2AlC_{60}	14,5	$a = 14,249 \text{ \AA} + KCl$
20	$K_2C_{60} + AlCl_3$	толуол	K_2AlC_{60}	14	$a = 14,282 + < 3\%Al$
21	$K_2C_{60} + AlCl_3$	ТГФ	K_2AlC_{60}	—	р/аморф.
22	$K_3C_{60} + AlCl_3$	толуол	$[K_3AlC_{60}]$	18	$a = 14,242 + > 60\%Al$
22	$Rb_5C_{60} + AlCl_3 + C_{60}$	ТГФ	Rb_2AlC_{60}	—	р/аморф. + RbCl
23	$Cs_5C_{60} + AlCl_3 + C_{60}$	ТГФ	Cs_2AlC_{60}	—	р/аморф. + CsCl
24	$\{2K + Al + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$K_2AlHg_xC_{60}$	15,7	$a = 14,281 \text{ \AA} + \sim 3\% \text{ примесь}$ 2 фазы
25	$\{2Rb + Al + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$Rb_2AlHg_xC_{60}$	24,8(11)	$a = 14,458 \text{ \AA} + M_2$
26	$\{2Cs + Al + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$Cs_2AlHg_xC_{60}$	—	р/аморф.
27	$K_5C_{60} + GaCl_3 + C_{60}$	ТГФ	K_2GaC_{60}	—	—
28	$Rb_5C_{60} + GaCl_3 + C_{60}$	ТГФ	Rb_2GaC_{60}	—	—
29	$\{2K + Ga + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$K_2GaHg_xC_{60}$	20	$a = 14,297 \text{ \AA} + \text{примесь}$ 2 фазы Смесь ($\sim 90\%$) $a = 14,439(3)$ $+ (\sim 10\%) a = 9,055; b = 10,057;$ $c = 14,190 \text{ \AA}$
30	$\{2Rb + Ga + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$Rb_2GaHg_xC_{60}$	25	$a = 14,281 \text{ \AA} + \text{примесь}$ 2 фазы
31	$\{2K + In + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$K_2InHg_xC_{60}$	—	Смесь ($\sim 65\%$) $a = 14,439(3)$ $+ (\sim 35\%) a = 9,055; b = 10,057;$ $c = 14,190 \text{ \AA}$
32	$\{2Rb + In + (Hg)_n\} + C_{60}$	толуол	$Rb_2InHg_xC_{60}$	—	

Примечание: фаза M_2 : $a = 10,539 \text{ \AA}; b = 7,998 \text{ \AA}; c = 6,883 \text{ \AA}; \beta = 103,21^\circ; V = 564,8 \text{ \AA}^3$; в скобках указана температура второго перехода в СП состояние

Образование гетерофуллеридов с участием металлов 13 группы состава $A_2M^{+3}C_{60}$ ($M = V, Al, Ga$) предполагает формальный перенос пяти электронов, что, согласно [1], и приведет к образованию сверхпроводящего гетерофуллерида, то с более низкой T_c . Действительно, из всех продуктов обменных реакций гомофуллеридов трикалия и трирубидия с галогенидами металлов 13 группы сверхпроводящими свойствами обладают только вещества, получаемые при взаимодействии K_5C_{60} с $AlCl_3$ в ТГФ. Близкий по свойствам продукт получен и по реакции K_2C_{60} с полимерным AlH_3 в толуоле при температурах 120–130 °С, достаточных для полного разложения алана в течение трехнедельного синтеза. Образующиеся в этих реакциях вещества имеют $T_c \sim 15$ К. В то же время реакция алана с дикалиевым фуллеридом в ТГФ приводит к рентгеноаморфному диэлектрику, что можно объяснить сольватацией молекулы AlH_3 , приводящей к образованию тетрагидрофурана, который при температуре синтеза гетерофуллерида (80–90 °С) разлагается с расщеплением фуранового кольца и образованием полимерных бутуксоалюминатов, непредсказуемо взаимодействующих с дикалиевым фуллеридом. Введение алана в суспензию K_3C_{60} в толуоле слабо влияет на структурные и электрофизические характеристики трикалиевого фуллерида. Оба продукта (см. табл. 1, образцы №20 и №22), по данным РФА, остаются в ГЦК решетках, хотя, как видно из табл. 1, параметр a в образце №20 заметно больше. Заметны и различия в их спектрах ^{27}Al ЯМР при практически одинаковых спектрах ^{13}C и ^{39}K ЯМР (185 м.д. и 53 и 108 м.д. при соотношении интенсивностей 65:35 соответственно). В то же время в спектре ^{27}Al образца №20 происходит сдвиг резонансной полосы от нулевого значения, наблюдаемого в чистом гидриде алюминия, до 56 м.д. и появляется малоинтенсивная полоса (1623 м.д.), отвечающая металлическому алюминию в количествах не более 3 мас.% от взятого в реакцию. Для образца №22 интенсивность полосы возрастает многократно и количество несвязанного алюминия оценивается уже более 60 мас.%.

Все другие вещества с предположительно большим числом перенесенных электронов (например, составов Al_2C_{60} , MAl_2C_{60} , Al_3C_{60} и т.п., образование которых предполагается при взаимодействии соответствующих гомофуллеридов щелочных металлов с хлоридом алюминия (например, K_6C_{60} с $2AlCl_3$)), не образуют ГЦК фаз и не являются сверхпроводниками.

Учитывая данные [1], отсутствие сверхпроводящих свойств у рентгеноаморфных гетерофуллеридов на основе цезия не вызывает удивления, но образование по обменной реакции Rb_5C_{60} с $AlCl_3$ также рентгеноаморфного продукта и несверхпроводника стало неожиданным, что еще раз подтверждает факт отсут-

ствия каких-либо разумных гипотез, прогнозирующих появление этих свойств у фуллеридов металлов.

В отличие от обменных реакций, взаимодействие фуллерита с тройными амальгамами в толуоле приводит к получению сверхпроводящих гетерофуллеридов калия–галлия, а также рубидия–алюминия и рубидия–галлия, кристаллизующихся в ГЦК решетках. Продукты, образующиеся в реакциях фуллерита с тройными амальгамами щелочного металла и индия, хотя и кристаллизуются в ГЦК решетках, но не являются сверхпроводниками.

Как видно из табл. 1, температуры сверхпроводящих переходов фуллеридов предполагаемого состава K_2AlC_{60} , получаемых всеми тремя способами, близки друг другу. Этот экспериментальный факт можно принять в качестве доказательства существования гетерофуллеридов. Ртуть в этом фуллериде, возможно, не входит в состав вещества, поскольку мы не фиксируем образование низкотемпературной сверхпроводящей

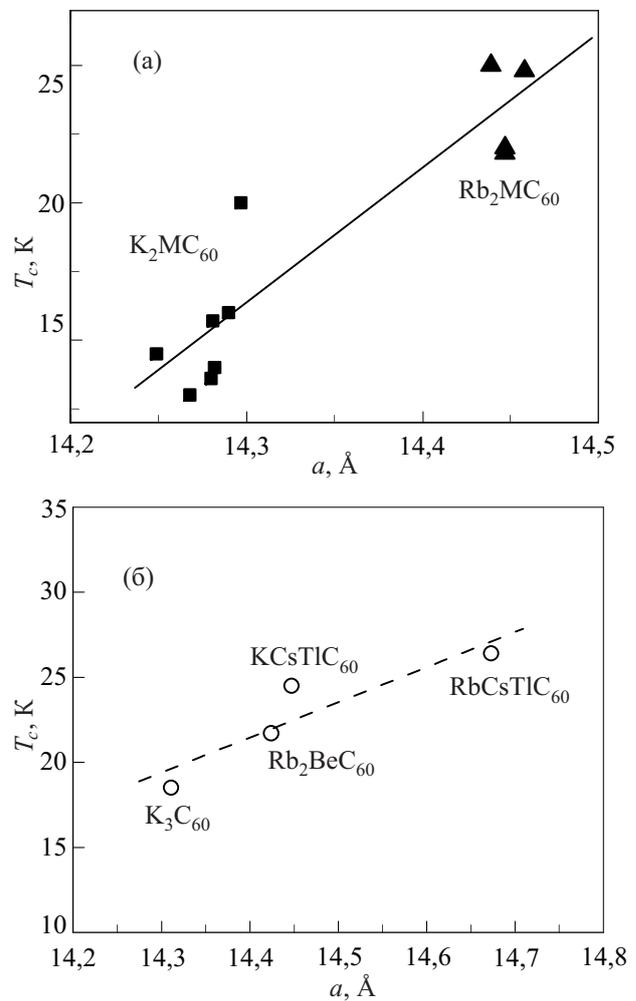


Рис. 14. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от параметра решетки a для исследованных гетерофуллеридов K_2MC_{60} , Rb_2MC_{60} , где $M = Be, Mg, Al, Ga$ (a) и для гетерофуллеридов с Cs (б).

фазы и уменьшения T_c , как это имеет место в реакциях с магнийсодержащими амальгамами. В то же время появление сверхпроводящих свойств у Rb–Al и K–Ga фуллеридов, полученных через амальгамы, в том числе и образование низкотемпературной сверхпроводящей фазы у первого их них, видимо, обусловлены ее присутствием.

По данным РФА, в фуллериде $Rb_2AlHg_xC_{60}$ кроме ГЦК фазы, которую мы относим к фазе, ответственной за сверхпроводящий переход при 24.8 К, фиксируется также моноклинная фаза. Но мы не склонны относить ее к низкотемпературному сверхпроводнику, поскольку в других полученных нами методом РФА фуллеридов с двумя сверхпроводящими фазами никаких других фаз кроме ГЦК не обнаруживается.

Среди полученных соединений следует особо отметить $K_2GaHg_xC_{60}$, который имеет более высокую T_c , чем исходный K_3C_{60} (19 К). Это второй сверхпроводник из полученных нами гетерофуллеридов (первый K_2LuC_{60} с $T_c = 22$ К [4]), обладающий таким свойством. Практически у всех полученных нами сверхпроводящих веществ T_c ниже, чем у исходных использованных для их синтеза гомофуллеридов. Однако и в случае гетерофуллеридов, как видно на рис. 14, с увеличением параметра ГЦК решетки a температура сверхпроводящего перехода растет.

Известно, что гомофуллерид Cs_3C_{60} газофазного синтеза, в отличие от фуллеридов калия и рубидия, не является сверхпроводником [13]. В то же время его синтез при низких температурах в жидких аммиаке или метиламине в качестве растворителей также приводит к получению кристаллического вещества с ОЦК решеткой, но этот продукт становится сверхпроводником при давлении большем 0,3 ГПа [14]. Однако все наши попытки, предпринятые в настоящей работе и ранее в работе [1], получить кристаллические и сверхпроводящие гомо- и гетерофуллериды с участием цезия оказались безуспешными. В спектрах ^{13}C ЯМР практически для всех образцов, полученных в органическом растворителе (толуол, ТГФ) по обменным реакциям или через амальгамы, отсутствует характерный для фуллеридов металлов состава A_3C_{60} или A_2MC_{60} , имеющих ионную структуру, сигнал ЯМР в области 180–190 м.д., а их дифрактограммы указывают на рентгеноаморфное состояние. Отсюда можно предположить, что гомо- и гетерофуллериды с участием цезия (кроме гетерофуллеридов с другими щелочными металлами и гетерофуллеридов составов $Cs_2TlHg_xC_{60}$ и $CsTl_2Hg_xC_{60}$ [1,5]), синтезированные в органических растворителях при температурах выше 20 °С, являются полимерными веществами и диэлектриками.

Таким образом, впервые получены и исследованы новые сверхпроводящие гетерофуллериды. Такие косвенные данные, как получение нами сверхпроводящего фуллеридов с ядром KMg_2 , синтез сверхпроводника по

реакции диэлектрика K_2C_{60} с AlH_3 , близкие температуры сверхпроводящих переходов для K–Al фуллеридов, получаемого тремя разными методами, существование ряда сверхпроводящих фуллеридов с более высокими T_c , чем исходный калиевый гомофуллерид, и ряд других фактов указывают на их образование. В рамках этого предположения все описанные выше гетерофуллериды, как и сверхпроводящие гомофуллериды щелочных металлов, содержат три атома металла и кристаллизуются в ГЦК решетках, хотя, как это следует из примера K–In фуллеридов, этого явно недостаточно для наличия сверхпроводящих свойств. Однако, если для гомофуллеридов щелочных металлов перенос еще одного электрона возможен только при изменении состава, например до M_4C_{60} , и типа решетки, что приводит к потере сверхпроводящих свойств, то у гетерофуллеридов сверхпроводимость не исчезает, видимо, по двум причинам. Первая — количество атомов металлов остается равным трем. Вторая — перенос четырех электронов в случае металлов второй группы или пяти электронов в случае металлов 13 группы и фазы состава KMg_2C_{60} , скорее, постулируется, чем происходит в действительности. Тем не менее, поскольку некоторый перенос все же существует, T_c у подавляющего большинства рассматриваемых гетерофуллеридов уменьшается по сравнению с оптимальным значением, наблюдаемым у гомофуллеридов щелочных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №09-03-00237 а).

1. В.А. Кульбачинский, Б.М. Булычев, В.Г. Кытин, Р.А. Лунин, *ФНТ* **37**, 313 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 245 (2011)].
2. V.A. Kulbachinskii, B.M. Bulychev, V.G. Kytin, A.V. Krechetov, V.P. Tarasov, E.A. Konstantinova, Yu.A., Velikodnyi, and Yu.B. Muravlev, *Central Eur. J. Phys.* **8**, 101 (2010).
3. B.M. Bulychev, V.A. Kulbachinskii, R.A. Lunin, V.G. Kytin, and Yu.A. Velikodny, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **18**, 381 (2010).
4. В.М. Булычев, Р.А. Лунин, В.А. Кульбачинский, Р.В. Шпанченко, В.И. Привалов, *Изв. акад. наук, сер. Химическая*, № 8, 1623 (2004).
5. V.A. Kulbachinskii, B.M. Bulychev, V.G. Kytin, A.V. Krechetov, E.A. Konstantinova, and R.A. Lunin, *Hindawi Publishing Corporation, Adv. in Cond. Matter Phys.* Vol. 2008, Article ID 941372, doi:10.1155/2008/941372 (2008).
6. B.M. Bulychev, R.A. Lunin, A.V. Krechetov, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, K.V. Pohlak, K. Lips, and J. Rappich, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 337 (2004).
7. О.А. Дитятев, В.И. Привалов, В.М. Булычев, А.А. Дитят'ев, and V.N. Bezmelnitsyn, *Mol. Mater.* **13**, 281 (2000).

8. P. Zhou, K.A. Wang, P.C. Eklund, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **48**, 8412 (1993).
9. W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
10. C.A. Reed and R.D. Bolskar, *Chem. Rev.* **100**, 1075 (2000).
11. P. Parimal, K.-Ch. Kim, D. Sun, P.D.W. Boyd, and C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4394 (2002).
12. J. Robert, P. Petit, T. Yildirim, and J.E. Fischer, *Phys. Rev. B* **57**, 1226 (1998).
13. O. Zhou and D.E. Cox, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1373 (1992).
14. A.Y. Ganin, Y. Takjabayashi, P. Jeglič, D. Arčon, A. Potočnik, P.J. Baker, Y. Ohishi, M.T. McDonald, M.D. Tzirakis, A. McLennan, G.R. Darling, M. Takata, M.J. Rosseinsky, and K. Prassides, *Nature* **466**, 221 (2010).

Superconducting properties of new heterofullerides

V.A. Kulbachinskii, R.A. Lunin, I.P. Kachan,
Yu.A. Velikodnyi, V.P. Tarasov, and B.M. Bulychev

The superconducting properties of first synthesized new heterofullerides $A_nM_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Be, Mg, B, Al, Ga, In$; $n = 1, 2$; $m = 1, 2$; $x \ll 1$) were investigated at low temperatures. The low frequency inductive method was used to detect a super-

conducting transition. All the samples were studied by using x-ray, solid state nuclear magnetic resonance, electron spin resonance, and Raman scattering. It is found that the maximum number of the superconducting heterofullerides are heterofullerides of potassium. The fulleride K_2GaC_{60} has a critical temperature of the superconducting transition $T_c = 20$ K. Heterofullerides of indium and boron are not superconductors. The synthesis of heterofullerides via amalgams (Hg–K–Mg, Hg–Rb–Al) gives rise to two different superconducting phases.

PACS: **61.48.+c** Structure of fullerenes and related hollow and planar molecular structures;
71.30.+h Metal-insulator transitions and other electronic transitions;
74.10.+v Occurrence, potential candidates.

Keywords: superconductivity, fullerides, nuclear magnetic resonance, paramagnetic resonance, Raman scattering.