

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И СПЕКТРОСКОПИЯ ГЕТЕРОФУЛЛЕРИДОВ Rb_2MC_{60} , K_2MC_{60} И KM_2C_{60} ($M = Mg, Be$)

*В. Г. Кытин, Б. М. Булычев, А. В. Кречетов,
Е. А. Константинова, В. А. Кульбачинский*, Р. А. Лунин*

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

Синтезирован ряд новых гетерофуллеридов состава Rb_2MC_{60} , K_2MC_{60} и KM_2C_{60} ($M = Mg, Be$). В результате измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости в интервале температур от 4.2 К до 300 К в гетерофуллеридов состава K_2MgC_{60} , KMg_2C_{60} , K_2BeC_{60} , Rb_2BeC_{60} обнаружен переход в сверхпроводящее состояние при температурах $T_c = 13\text{--}22$ К. Методом электронного парамагнитного резонанса проведены исследования электронных состояний с нескомпенсированным спином. Выделен вклад электронов проводимости и локализованных электронов в парамагнитную восприимчивость.

PACS: 74.70.Wz, 76.30.-v

1. ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия в 1991 году сверхпроводимости в фуллеридах, интеркалированных щелочными металлами [1], данные материалы являлись объектом интенсивного исследования. Проводилось изучение как температурных зависимостей сопротивления и магнитной восприимчивости, так и различных спектральных характеристик (см., например, [2]). В частности, для получения информации об электронных состояниях в щелочных фуллеридах A_3C_{60} (где $A = K, Rb$) и $A_2A'C_{60}$ (где $A, A' = K, Rb, Na, Cs$) использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [3, 4]. В настоящее время считается установленным, что проводимость и сверхпроводимость в фуллеридах осуществляются путем переноса электронов по молекулам C_{60} , образующим кристаллическую решетку. Атомы металла располагаются в пустотах этой решетки и поставляют электроны на C_{60} , приобретая положительный заряд. Притяжение отрицательно заряженных молекул C_{60} к ионам металла дополнительно скрепляет решетку фуллерида и может изменять ее тип. Степень переноса заряда от атома металла к молекуле C_{60} различна для разных металлов, поэтому замена одного

или нескольких атомов щелочного металла на атомы нещелочных металлов может привести к образованию фуллеридов с новыми электронными свойствами.

В данной работе представлены результаты исследования гетерофуллеридов Rb_2MC_{60} , K_2MC_{60} и KM_2C_{60} ($M = Mg, Be$).

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Гетерофуллериды состава Rb_2MC_{60} , K_2MC_{60} и KM_2C_{60} (где $M = Mg, Be$) синтезированы методом химических реакций в органических растворителях (толуол, тетрагидрофуран (ТГФ)) [5, 6]. Синтез осуществлялся в две стадии. На первой стадии получены фуллериды щелочных металлов путем прямых реакций щелочного металла с раствором фуллерита в толуоле. Фуллериды и гетерофуллериды других металлов получались путем реакций обмена с растворимыми в ТГФ солями этих металлов (например, хлоридами). Такой метод дает возможность получать фуллериды и гетерофуллериды большого числа металлов с заданными химическим составом и валентностью (зарядовым состоянием). Полностью процесс синтеза и характеристики образцов методом рентгеновской дифракции, ядерного магнитного ре-

*E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

зонанса и ионной масс-спектрометрии описан в работе [5].

Полученные гетерофуллериды были исследованы спектроскопическими методами комбинационного рассеяния света (КР) и электронного парамагнитного резонанса. Кроме этого для обнаружения эффекта Мейсснера была измерена магнитная восприимчивость χ в интервале температур от 4.2 К до 300 К. Методика измерения магнитной восприимчивости описана в работе [5]. Измерения ЭПР-спектров проводились на X-Band ЭПР-спектрометре фирмы Bruker (модель Elexsys 580) с продувным криостатом в диапазоне температур 105–300 К. Величины g -факторов рассчитывались по реперной линии ЭПР-сигнала от ионов Mn^{2+} в MgO , для которых $g = 1.9812$. Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены на установке Perkin Elmer Raman Spectrometer при комнатной температуре с применением He–Ne-лазера с длиной волны 632.7 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости была обнаружена сверхпроводимость в гетерофуллеридах состава K_2MgC_{60} , KMg_2C_{60} , K_2BeC_{60} , Rb_2BeC_{60} . В таблице представлены основные параметры этих фуллеридов.

Считается, что переход в сверхпроводящее состояние в фуллеридах происходит посредством электрон-фононного механизма при участии высокоэнергетических внутримолекулярных фононных мод, которые наблюдаются в КР-спектрах фуллеридов, хотя в фуллерите имеется целый ряд других мод [2]. В КР-спектрах фуллеридов особое значение имеет линия $A_g(2)$. Было показано, что положение $A_g(2)$ линии в спектре зависит от количества электронов, приходящихся на молекулу C_{60} [1]. Положение максимума линии $A_g(2)$ во всех исследованных в данной работе фуллеридах совпадает с положением этой линии в щелочных фуллеридах. На молекулу C_{60} приходится примерно три заряда электрона (см. рис. 1). Спектральные линии КР в исследованных соединениях заметно уширены по сравнению с линиями в спектре K_3C_{60} и менее симметричны. Заметим, что атомы щелочноземельных металлов в химических соединениях отдают электроны только парами. Поэтому в исследованных гетерофуллеридах атомы щелочноземельного металла должны присутствовать в двух зарядовых состояниях 0 и +2,

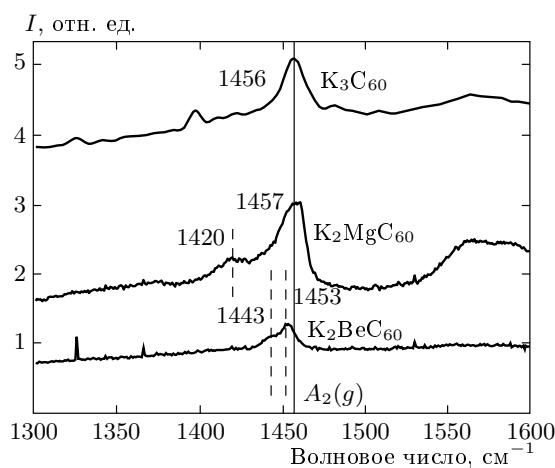


Рис. 1. Спектры КР гетерофуллеридов K_2BeC_{60} и K_2MgC_{60} . Вертикальная сплошная линия показывает расположение характеристической линии $A_g(2)$, которая отображает зарядовое состояние молекулы C_{60}

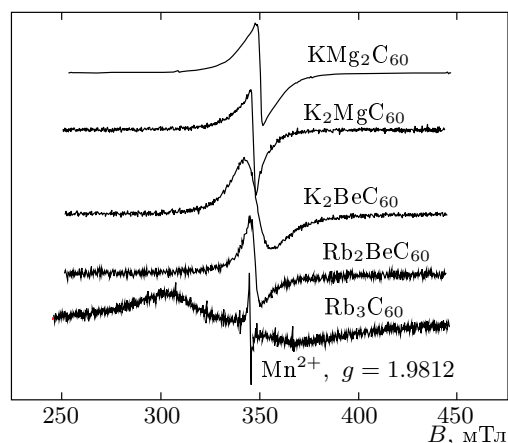


Рис. 2. ЭПР-спектры гетерофуллеридов K_2BeC_{60} , Rb_2BeC_{60} , K_2MgC_{60} , KMg_2C_{60} , Rb_3C_{60} , измеренные при комнатной температуре, $T \approx 298$ К

как это было ранее показано для атомов железа [5]. Неупорядоченность расположения атомов щелочноземельных металлов с разным зарядовым состоянием должна приводить к флуктуациям электрического потенциала, что и может быть причиной уширения линий КР.

В ЭПР-спектрах синтезированных гетерофуллеридов наблюдался сигнал сложной формы. На рис. 2 представлены ЭПР-спектры некоторых синтезированных гетерофуллеридов при комнатной температуре. Все спектры гетерофуллеридов качественно

Основные характеристики гетерофуллеридов, в которых обнаружен переход в сверхпроводящее состояние

Состав исходной смеси	Предполагаемый состав фуллерида	T_c , К	Цвет вещества	Электронная конфигурация иона металла	^{13}C , ppm
$\text{K}_4\text{C}_{60} + \text{BeCl}_2$	$\text{K}_2\text{BeC}_{60}$	13	шаровый	$1s^22s^2$	—
$\text{Rb}_4\text{C}_{60} + \text{BeCl}_2$	$\text{Rb}_2\text{BeC}_{60}$	22	черный	$1s^22s^2$	183
$\text{K}_4\text{C}_{60} + \text{MgCl}_2$	$\text{K}_2\text{MgC}_{60}$	15.5	черный	$2s^22p^63s^2$	191
$\text{K}_5\text{C}_{60} + 2\text{MgCl}_2$	$\text{KMg}_2\text{C}_{60}$	16	черно-коричневый	$2s^22p^63s^2$	191

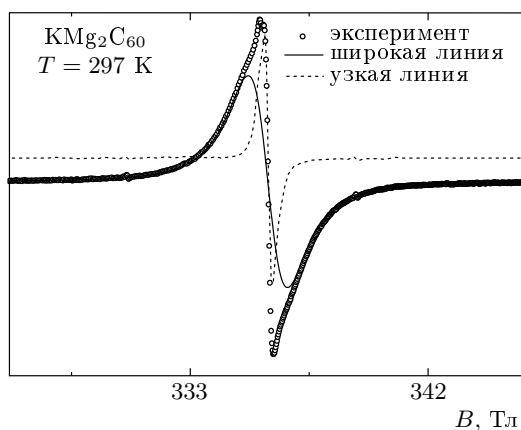


Рис. 3. Пример разложения ЭПР-спектра $\text{KMg}_2\text{C}_{60}$ на две линии лоренцевой формы при комнатной температуре

схожи со спектрами фуллеридов щелочных металлов. Они состоят, по крайней мере, из двух линий. Наиболее четко это видно на примере спектра Rb_3C_{60} , в котором ширины обеих линий сильно отличаются одна от другой. На примере гетерофуллерида $\text{KMg}_2\text{C}_{60}$ показано разложение ЭПР-спектра на две линии лоренцевой формы при комнатной температуре (рис. 3). На самом деле узкая линия имеет более сложную форму, чем простая лоренцева линия. Это может быть следствием анизотропии соответствующего парамагнитного центра, близкой к аксиальной, или присутствием нескольких типов парамагнитных центров формирующих узкую линию. Далее мы будем называть «широкой» — широкую линию лоренцевой формы, а «узкой» — линию, получаемую вычитанием широкой из всего спектра.

Значение g -фактора узкой линии во всех исследованных гетерофуллеридах близко к 2.0009 ± 0.0003 . Ширина линии плавно уменьшается при снижении температуры и составляет несколько Гауссов. При

комнатной температуре в ЭПР-спектрах $\text{K}_2\text{MgC}_{60}$, $\text{KMg}_2\text{C}_{60}$ ширина узкой линии составляет примерно 3 Гс, а при температуре 105 К — 2 Гс. В ЭПР-спектре $\text{K}_2\text{BeC}_{60}$ при охлаждении от комнатной температуры до 150 К ширина линии уменьшается от 14.5 Гс до 13.5 Гс. Для $\text{Rb}_2\text{BeC}_{60}$ эти значения составляют соответственно 6 Гс и 4.5 Гс. Это свидетельствует о сходной природе узкой линии во всех исследованных гетерофуллеридах. При этом значение g -фактора узкой линии не изменяется во всем исследуемом диапазоне температур от 298 К до 105 К. Таким образом, можно предположить, что изменений в структуре этих парамагнитных центров при понижении температуры не происходит. Температурная зависимость параметров широкой линии фуллеридов более слабая. Ширина и g -фактор широкой линии при понижении температуры практически не изменяются. Значения g -факторов широкой линии для гетерофуллеридов $\text{Rb}_2\text{BeC}_{60}$, $\text{K}_2\text{MgC}_{60}$, $\text{KMg}_2\text{C}_{60}$ такие же, как и для узкой линии, для $\text{K}_2\text{BeC}_{60}$ g -фактор широкой линии равен 1.997. Ширина широкой линии для этих соединений соответственно равна 12, 13, 15, 24 Гс.

Для того чтобы установить природу парамагнитных центров широкой и узкой линий, было проведено двойное интегрирование ЭПР-спектров гетерофуллеридов отдельно для широкой и узкой линий. Оказалось, что температурная зависимость парамагнитной восприимчивости центров, ответственных за узкую линию, хорошо аппроксимируется законом Кюри–Вейса в исследованном диапазоне температур. Значение температуры Кюри близко к 70 К. Такое поведение типично для локализованных парамагнитных центров. Принимая во внимание близкую к аксиальной анизотропию этих центров, величину g -факторов и ширину линии, можно предположить, что этими центрами являются отрицательно заряженные кислородные комплексы или димеры [7, 8]. Концентрация парамагнитных центров,

рассчитанная относительно эталона $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, оказалась на 3–4 порядка меньше концентрации молекул фуллерена C_{60} в чистом фуллерите.

Парамагнитная восприимчивость, рассчитанная для широкой линии, зависит от температуры намного слабее. Можно предположить в этом случае, что соответствующие центры подчиняются статистике Ферми–Дирака, а не статистике Больцмана. Это характерно для делокализованных электронов [4], т. е. широкая линия определяется электронами проводимости.

Измерения ЭПР-спектров проводились в Центре Коллективного пользования МГУ им. М. В. Ломоносова. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 05-02-17368а, 05-03-32218а).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
2. O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575 (1997).
3. J. Robert, P. Petit, T. Yildirim, and J. E. Fischer, *Phys. Rev. B* **57**, 1226 (1998).
4. A. Janossy, O. Chauvet, S. Pekker, J. R. Copper, and L. Forro, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1091 (1993).
5. B. M. Bulychev, R. A. Lunin, A. V. Kretchetov, V. A. Kulbachinskii, V. G. Kytin, K. V. Pohlak, K. Lips, and J. Rappich, *J. Phys. Chem. Sol.* **65**, 337 (2004).
6. Б. М. Булычев, В. А. Кульбачинский, А. В. Кречетов, В. Г. Кытин, Р. А. Лунин, *IX Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов»*, Севастополь, Украина (2005), с. 604.
7. C. A. Reed and R. D. Bolskar, *Chem. Rev.* **100**, 1075 (2000).
8. P. Parimal, Kee-Chan Kim, Dayong Sun, P. D. W. Boyd, and C. A. Reed, *J. Amer. Chem. Soc.* **124**, 4394 (2002).