

SUPERCONDUCTIVITY OF FULLERIDES $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A=K, Rb, Cs$; $n=1,2$; $m=0.25-2$), SYNTHESIZED FROM AMALGAMS

Kulbachinskii V.A.*, Bulychev B.M., Lunin R.A., Kytin V.G.

Moscow State University (M.V. Lomonosov), 119991, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow, Russia

*Fax: +7 (495) 932-8876

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

Introduction

The discovery of superconducting fullerides with alkaline metals in 1991 [1] led to the intensive development of chemistry and physics of these compounds. Primarily, to the development of methods of synthesis, and to the study of the electrophysical and structural properties, to the definition of the spectral characteristics, and many other features, most of which are summarized in various reviews and monographs [e.g. 2-6]. However, outstanding issue remains: what composition of fullerides superconductivity is possible, how to rise the critical temperature T_c .

In this paper we study the samples, synthesized by a new method using liquid amalgams (alloys of metals with mercury). To better delivery metal reagent to the fullerene molecule and to facilitate operations of subsequent separation of mercury from the target product interaction between components was carried out in the organic solvent (toluene), in which fullerene is soluble [7-9]. It is assumed that mercury, which is not self-intercalated metal, can intercalate together with self-intercalated alkaline metals into the structure of fullerene. Also thallium was in the composition of samples, as element with variable degree of oxidation and promising element to increase the value of T_c [10-11].

The aim of this work is to study the superconducting properties of a new heterofullerides $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A=K,Rb,Cs$; $n=1,2$; $m=0.25-2$; $x<1$), synthesized from amalgams. We also tried to find the regularities of linking the composition and structure of superconducting heterofullerides with the superconducting transition temperature T_c .

Results and discussion

Superconductivity of heterofullerides with assumed composition $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ ($m = 0.25-1$; $x<1$; in used amalgams the content of Hg was in 10-15 times higher than metal) was observed by measuring the temperature dependence of magnetic susceptibility. The maximal value of T_c was observed for optimal thallium content $m = 0.5$. In this case $T_c = 22K$. By the increasing the value of m up to 1 transition temperature T_c is reduced to 16.5K, and the sample with $m=1.25$ is not a superconductor. Temperature dependence of

magnetic susceptibility of $K_2Tl_{0.5}Hg_xC_{60}$ is plotted in fig.1. Superconducting transition temperature in this sample ($T_c=22$ K) exceeds transition temperature in K_3C_{60} ($T_c=19$ K). Only one fulleride on the base of potassium (which does not include atoms of other alkaline metals Rb and Cs) was known before – K_2LuC_{60} ($T_c = 20$ K) [8]. Superconducting transition temperature of K_2LuC_{60} is higher than the transition temperature in K_3C_{60} at atmospheric pressure.

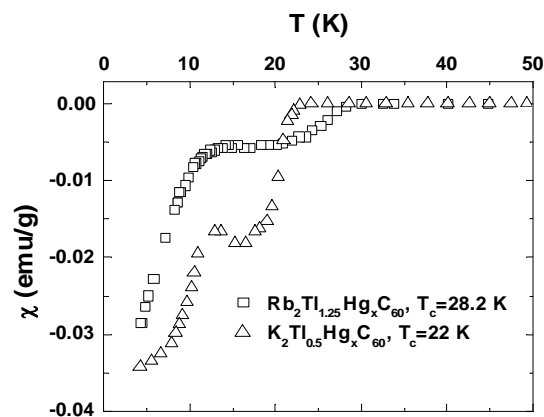


Fig. 1. Temperature dependence of magnetic susceptibility of $K_2Tl_{0.5}Hg_xC_{60}$ and $Rb_2Tl_{1.25}Hg_xC_{60}$.

The observed kink in $\chi(T)$ near $T=11$ K in $K_2Tl_{0.5}Hg_xC_{60}$ is due to existence of two different phases in sample. According to the RFA data, all heterofullerides synthesized from amalgams are crystalline substances. Heterofullerides of $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ were crystallized in the *fcc* lattice. By the increasing proportion of thallium from 0.25 up to 1.25 the lattice parameter increases from $a= 1.422$ nm up to $a=1.429$ nm, which is close to the value obtained for K_3C_{60} (1.424 nm [12]).

Heterofulleride KTl_2HgC_{60} is not a superconductor. X-ray diffractogram of the sample indicates monoclinic symmetry ($a=1.0539$ nm, $b=0.7998$ nm $c=0.6883$ nm, $beta=108.17^\circ$) with the cell size 1/5 of fullerides *fcc*, for which supercell is hexagonal.

Temperature dependence of magnetic susceptibility χ of the second group fullerides with formulae $Rb_nTl_mHg_xC_{60}$ ($n = 1, 2$; $m = 0.25-2$; $x<1$) have been investigated. Transition temperatures in

these fullerides for different samples varied from 20 K up to 28.2 K. As an example dependence of χ on T is plotted in fig.1 for $\text{Rb}_2\text{Tl}_{1.25}\text{Hg}_x\text{C}_{60}$. According to the X-ray data, all samples with rubidium consist of two phases: $\text{Rb}_{2.92}\text{C}_{60}$ (*fcc* lattice) and $\text{Rb}_{0.91}\text{C}_{60}$ (orthorhombic lattice). X-ray diffractogram of $\text{Rb}_2\text{Tl}_{1.25}\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ is plotted in fig.2. Peak related to the *fcc* phase is indicated by solid lines, and to the orthorhombic phase – by dashed lines. The parameters of the *fcc* lattice slightly depend on the composition of the sample and vary in the range 1.443 nm – 1.445 nm. The parameters of the orthorhombic phase are saved ($a = 0.9138$ nm, $b = 1.0107$ nm, $c = 1.4233$ nm), as the lines on X-ray diffractogram remain unchanged. Fullerides with *fcc* crystal lattice is probably superconducting, because measured T_c is close to the value of superconducting transition temperature in Rb_3C_{60} (28 K).

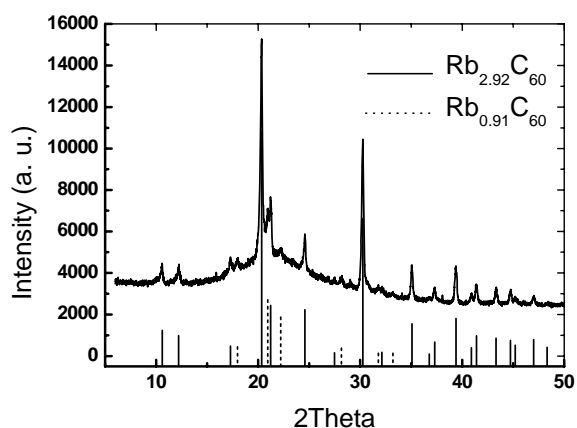


Fig. 2. X-ray diffractogram of the sample $\text{Rb}_2\text{Tl}_{1.25}\text{Hg}_x\text{C}_{60}$. Indicated phases: $\text{Rb}_{2.92}\text{C}_{60}$ (90%) + $\text{Rb}_{0.91}\text{C}_{60}$ (10%).

Heterofullerides with composition $\text{Cs}_n\text{Tl}_m\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ ($n = 1-3$; $m = 1, 2$) are not superconductors. According to the X-ray data, these samples crystallize in orthorhombic lattice ($a=0.9114$ nm, $b=1.0255$ nm, $c=1.4216$ nm).

Conclusions

Series of new heterofullerides with composition $\text{A}_n\text{Tl}_m\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $n = 1, 2$; $m = 0.25-2$; $x \gg 10$) were synthesized. Temperature dependence of magnetic susceptibility was measured in the temperature range from 4.2 K to 297 K and transitions in the superconducting state were detected at temperatures T_c ranged from 16.5K to 28.2 K. The optimal proportion of thallium was found to be in fullerides $\text{K}_2\text{Tl}_m\text{Hg}_x\text{C}_{60}$ on the base of potassium, where the T_c is maximum and equals to 22 K, which is higher than the temperature of the superconducting transition in K_3C_{60} (19 K).

Regularities of linking the type and lattice parameter of samples with temperature dependence of magnetic susceptibility were determined.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant № 08-03-00237a).

References

1. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., et.al. Nature. 1991; 350: 600–601.
2. Gunnarsson O. Reviews of Modern Physics. 1997; 69: 575-606.
3. Buntar V. & Weber H.W. Supercond. Sci. Technol. 1996; 9: 599–615.
4. Forro L. & Mihaly L. Rep. Prog. Phys. 2001; 64: 649–699.
5. Iwasa Y. & Takenobu T. J. Phys.: Condens. Matter. 2003; 15: 495–R519.
6. Pennington C.H. & Stenger V.A. Rev. Mod. Phys. 1996; 68: 855-910.
7. Bulychev B.M., Lunin R.A., Krechetov A.V. et.al. J. of Phys. and Chem. of Solids. 2004; 65: 337-342.
8. Bulychev B.M., Lunin R.A., Kul'bachinskii V.A., Shpanchenko R.V., and Privalov V.I. Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim. 2004; (8): 1623. (Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2004; 53(8)).
9. Kytin V.G., Bulychev B.M., Krechetov A.V., Kulbachinskii V.A., Lunin R.A., et.al. Neorg. Mat. 2008; 53(1): 36-41.
10. Iqbal Z., Baughman R.H., Ramakrishna B.L., et.al. Science. 1991; 254: 826-829.
11. Iqbal Z., Baughman R.H., Khare S., et.al. Science. 1992; 256: 950-951.
12. Tanigaki K. & Prassides K. J. Mater. Chem. 1995; 5: 1515-1527.

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ФУЛЛЕРИДОВ $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A=K,Rb,Cs$; $n=1,2$; $m=0.25-2$), СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ АМАЛЬГАМ

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

МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 ГСП-1, Ленинские Горы, Москва, Россия

*Факс: +7 (495) 932-8876

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

Введение

Открытие в 1991 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 [например, 2-6]. Однако, до настоящего времени остается невыясненным вопрос – в фуллеридах каких составов возможна сверхпроводимость, каковы пути повышения критической температуры T_c .

В данной работе исследуются образцы, синтезированные новым методом, использующим в синтезе фуллеридов жидкие амальгамы (сплавы со ртутью). Для лучшей «доставки» металлического реагента к молекулам фуллерена и для облегчения операции последующего отделения ртути от целевого продукта взаимодействие между компонентами проводилось в среде органического растворителя (толуола), в котором растворим сам фуллерен [7-9]. Предполагается, что ртуть, не являющаяся самовнедряющимся металлом, может внедриться в структуру фуллерена вместе с самовнедряющимися щелочными металлами. В состав образцов входил также таллий, – металл с переменной степенью окисления и перспективный для повышения T_c [10-11].

Целью данной работы является исследование сверхпроводящих переходов в новых гетерофуллеридах $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A=K,Rb,Cs$; $n=1,2$; $m=0.25-2$; $x<1$), синтезированных из амальгам; выявление закономерностей, связывающих состав и структуру сверхпроводящих гетерофуллеридов с температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

Результаты и обсуждение

В результате измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости была обнаружена сверхпроводимость в гетерофуллеридах предполагаемого состава

$K_2Tl_mHg_xC_{60}$ ($m=0.25-1$, $x<1$; в использованных амальгамах содержание ртути в 10-15 раз превышало содержание гетерометаллов). Оптимальной с точки зрения повышения T_c оказалась доля таллия $m=0.5$. Для соединения этого состава $T_c=22$ К. При увеличении доли m до 1 температура T_c уменьшается до 16.5 К, а образец с $m=1.25$ не является сверхпроводником. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения $K_2Tl_{0.5}Hg_xC_{60}$ приведена на рис. 1. Температура сверхпроводящего перехода в этом образце ($T_c=22$ 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} при атмосферном давлении.

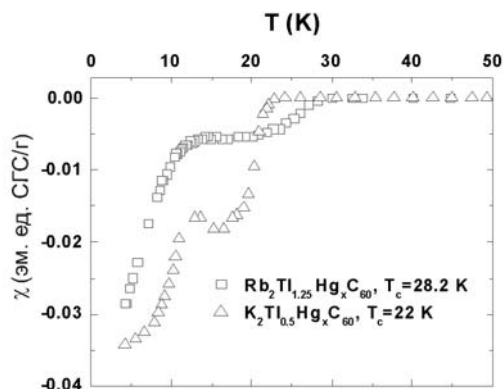


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов $K_2Tl_{0.5}Hg_xC_{60}$ и $Rb_2Tl_{1.25}Hg_xC_{60}$.

Особенность в температурной зависимости восприимчивости в $K_2Tl_{0.5}Hg_xC_{60}$ при $T=11$ К объясняется наличием двух фаз в образце с разными температурами сверхпроводящих переходов. По данным РФА все гетерофуллериды, полученные из амальгам, являются кристаллическими веществами. Гетерофуллериды состава $K_2Tl_mHg_xC_{60}$ кристаллизуются в ГЦК решетках. При увеличении доли таллия от 0.25 до 1.25 параметр решетки увеличивается

с 1.422 нм до 1.429 нм, что близко к величине, найденной для K_3C_{60} (1.424 нм [12]).

Гетерофуллерид состава KTi_2HgC_{60} не является сверхпроводником. Рентгенограмма этого образца хорошо индицируется в моноклинной сингонии ($a=1.0539$ нм, $b=0.7998$ нм $c=0.6883$ нм, $\beta=108.17^\circ$) с объёмом ячейки 1/5 от фуллеритовой ГЦК, сверхячейка для неё гексагональная.

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры образца из второй группы соединений состава $Rb_nTi_mHg_xC_{60}$ ($n = 1, 2; m = 0.25-2; x < 1$) представлена на рис. 1. Температуры перехода у этих фуллеридов для разных образцов варьировались от 20 К до 28.2 К. По данным РФА во всех образцах с рубидием присутствуют две фазы: $Rb_{2.92}C_{60}$ (ГЦК) и $Rb_{0.91}C_{60}$ (орторомбическая). На рис. 2 изображена дифрактограмма образца $Rb_2Ti_{1.25}Hg_xC_{60}$; пики, относящиеся к ГЦК - фазе обозначены сплошными линиями, а к орторомбической фазе – пунктирными. При этом фаза ГЦК слегка меняет параметр решетки в зависимости от состава образца (1.443 нм – 1.445 нм), а в орторомбической фазе параметры 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 T_c близки к T_c для Rb_3C_{60} (28 К).

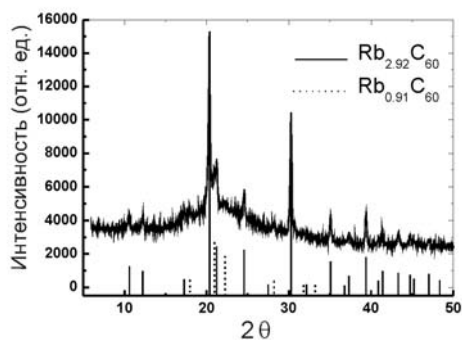


Рис. 2. Дифрактограмма образца $Rb_2Ti_{1.25}Hg_xC_{60}$. Индицируемые фазы: $Rb_{2.92}C_{60}$ (90%) + $Rb_{0.91}C_{60}$ (10%).

Ни один из гетерофуллеридов состава $Cs_nTi_mHg_xC_{60}$ ($n = 1 - 3; m = 1, 2$) не является сверхпроводником. По данным РФА эти образцы кристаллизуются в орторомбических решетках ($a=9.114\text{Å}$, $b=10.255\text{Å}$ $c=14.216\text{Å}$).

Выводы

Синтезирован ряд новых гетерофуллеридов состава $A_nTi_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs; n = 1, 2; m = 0.25-2; x < 1$), для которых измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости в интервале температур от 4.2 К до 297 К и обнаружены переходы в сверхпроводящее состояние при температурах T_c от 16.5К до 28.2 К. В фуллеридах на основе калия $K_2Ti_mHg_xC_{60}$ найдена оптимальная доля таллия $m = 0.5$, при которой T_c максимальна и равна 22 К, что выше температуры сверхпроводящего перехода в K_3C_{60} (19 К). Установлены закономерности, связывающие тип и параметр кристаллической решетки образцов и зависимость магнитной восприимчивости от температуры.

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

Литература

1. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., et.al., Nature. 1991; 350: 600–601.
2. Gunnarsson O. Reviews of Modern Physics. 1997; 69: 575-606.
3. Buntar V. & Weber H.W. Supercond. Sci. Technol. 1996; 9: 599–615.
4. Forro L. & Mihaly L. Rep. Prog. Phys. 2001; 64: 649–699.
5. Iwasa Y. & Takenobu T. J. Phys.: Condens. Matter. 2003; 15: 495–R519.
6. Pennington C.H. & Stenger V.A. Rev. Mod. Phys. 1996; 68: 855-910.
7. Bulychev B.M., Lunin R.A., Krechetov A.V., et.al. J. of Phys. and Chem. of Solids. 2004; 65: 337-342.
8. Булычев Б.М., Лунин Р.А., Кульбачинский В.А., Шпанченко Р.В., Привалов В.И. Известия АН, Сер. химич. 2004; (8): 1623.
9. Кыгин В.Г., Булычев Б.М., Кречетов А.В., Кульбачинский В.А., Лунин Р.А. и др. Журнал Неорган. Химии. 2008; 53(1):36-41.
10. Iqbal Z., Baughman R.H., Ramakrishna B.L., et.al. Science. 1991; 254: 826-829.
11. Iqbal Z., Baughman R.H., Khare S., et.al. Science. 1992; 256: 950-951.
12. Tanigaki K. & Prassides K. J. Mater. Chem. 1995; 5:1515-1527.