

# Интеркаляция кристаллов фуллерена $C_{60}$ щелочными и щелочно-земельными металлами путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

© Н.С. Сидоров, А.В. Пальниченко

Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: paln@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2009 г.)

Осуществлен способ быстропротекающей интеркаляции кристаллов фуллерена  $C_{60}$ , основанный на процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Указанным способом проведена интеркаляция кристаллов фуллерена  $C_{60}$  щелочными (K, Rb) и щелочно-земельными (Ca, Ba) металлами. Измерены температуры сверхпроводящих переходов полученных соединений. Проведены рентгеноструктурные исследования кристаллов фуллерена  $C_{60}$ , интеркалированного кальцием.

Работа выполнена на базе проектов РФФИ № 08-02-00870-а, а также Программ Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и „Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества“.

## 1. Введение

Интеркалированные соединения фуллеренов  $C_{60}$  представляют большой класс веществ, проявляющих очень широкий диапазон различных физико-химических свойств [1]. В частности, среди представителей этого класса соединений имеются сверхпроводники, переходящие в сверхпроводящее состояние при температуре, превышающей  $\sim 30$  К [2,3], что позволяет надеяться на реализацию высокотемпературной сверхпроводимости в этом классе соединений.

В большинстве случаев интеркаляция кристаллического фуллерена (фуллерита) осуществляется термическими реакциями, проводимыми газофазными и жидкофазными методами при температурах, не превышающих 500–800 К. В связи с диффузионным механизмом процесса интеркаляции характерные времена протекания реакции в этих методах составляют  $\sim 10$ –100 h [1]. Превышение указанного температурного интервала в процессе интеркаляции приводит к термодинамической неустойчивости и, как следствие, к разрушению фуллерита  $C_{60}$ , что связано с сублимацией или даже разрушением молекул  $C_{60}$  в этом временном интервале [1,4]. По этим причинам указанные методы не применимы для интеркаляции фуллерита тугоплавкими ( $T \sim 1300$  К и выше) интеркалянтами, что ограничивает разнообразие получаемых с их помощью соединений.

Один из возможных подходов к интеркаляции фуллерита  $C_{60}$  тугоплавкими веществами может заключаться в проведении быстропротекающих процессов интеркаляции, существенно опережающих процессы термического разрушения молекул фуллерена, с последующим высокоскоростным охлаждением продукта реакции до комнатной температуры (закалка). В этой связи принципиальная возможность высокоскоростной ( $3$ – $10 \mu s$ ) интеркаляции фуллерита  $C_{60}$  была продемонстрирована

нами на примере осуществления интеркаляции кристаллов  $C_{60}$  кальцием с помощью механохимической реакции, проведенной методом ударно-волнового сжатия смеси реагентов. В результате реакции было получено новое соединение фуллерита, интеркалированного кальцием, переходящего в сверхпроводящее состояние при температуре  $T_C = 30$  К [5].

Наряду с механохимической реакцией под действием ударно-волнового сжатия процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) также обладает волновой природой. СВС — это быстротечный процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, проводимый с целью синтеза новых материалов. СВС представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции (реакции горения), в котором тепловыделение локализовано в слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи [6].

Целью настоящей работы являлось выяснение возможности проведения процесса высокотемпературной (1300–200 К) интеркаляции фуллерита  $C_{60}$  щелочными (K, Rb) и щелочно-земельными (Ca, Ba) металлами путем СВС. Поставленная цель связана с выяснением способов получения фуллеритов, интеркалированных тугоплавкими веществами. Выбор типа интеркалянта обусловлен возможностью сравнения сверхпроводящих и структурных свойств соединений, исследованных в настоящей работе, с известными литературными данными для соответствующих соединений, полученных другими методами [1].

## 2. Результаты и обсуждение

Для осуществления интеркаляции фуллерита  $C_{60}$  процесс СВС проводился в механической смеси порошкового поликристаллического фуллерита  $C_{60}$  (чистота 99%,

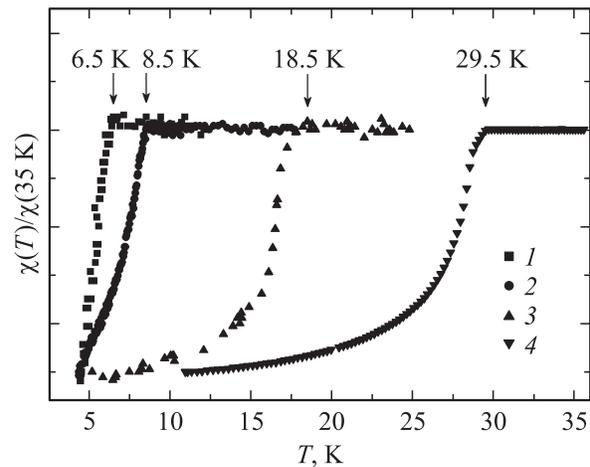
размер зерна 100 нм) и интеркалянта. В качестве интеркалянта использовались щелочно-земельные Ca, Ba и щелочные K, Rb металлы (чистота 99,9%). Составы смесей различных образцов варьировались в мольных соотношениях интеркалянт/фуллерит в интервале 1–10. Исходные смеси размещались в откачанных до давления  $\sim 10^{-4}$  Па герметичных кварцевых ампулах в окружении избыточного интеркалянта, предотвращающего механический контакт смеси со стенками ампул, а также сублимацию молекул  $C_{60}$  в процессе СВС. Объем исходной смеси в ампулах составлял  $\sim 100\text{--}150\text{ мм}^3$ . Размеры ампул определялись внешним диаметром 6–8 мм, длиной 50–60 мм и толщиной стенки 1 мм.

Процесс СВС инициировался быстрым нагреванием ( $\sim 300\text{--}400$ ) К/с смеси до температуры  $T \sim 1300$  К путем помещения ампулы с образцом в предварительно разогретую до  $\sim 1400$  К печь или разогревом ампулы пламенем газовой горелки  $T \sim 1300$  К. Длительность протекания реакции в смеси составляла  $\sim 3\text{--}6$  с. Реакция сопровождалась желто-красным свечением или искрением смеси. Затем ампула с образцом быстро извлекалась из печи или пламени горелки и охлаждалась до комнатной температуры со скоростью  $\sim 100\text{--}300$  К/с. Полученные таким образом продукты реакции анализировались путем измерения температурных зависимостей динамической магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ . Вследствие высокой химической активности образованных соединений в нормальной атмосферной среде образцы не извлекались из герметичных кварцевых ампул в процессе их изучения.

Магнитометрические исследования образцов проводились в температурном интервале 4.2–300 К с помощью изготовленного в лаборатории магнитометра путем измерения действительной части динамической магнитной восприимчивости образцов в переменном магнитном поле с амплитудой 0.1 Ое и частотой 313 Нз.

Рентгеновские исследования образцов проводились на порошковом дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием излучения  $CoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.79020 \text{ \AA}$ ) и монокристалльном дифрактометре Oxford diffraction Gemini R с  $MoK_{\alpha}$ -излучением ( $\lambda = 0.79026 \text{ \AA}$ ). Состав исследованных образцов контролировался путем энергодисперсионного элементного анализа на сканирующем электронном микроскопе Supra 50VP.

На рис. 1 показаны температурные зависимости действительной части динамической магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для образцов, полученных в процессе СВС из смесей  $C_{60}/K$ ,  $C_{60}/Rb$ ,  $C_{60}/Ca$ , и  $C_{60}/Ba$  с молярными составами 1:3, 1:3, 1:5 и 1:6. Наблюдаемые в зависимостях  $\chi(T)$  отклонения магнитной восприимчивости в диамагнитное состояние с уменьшением температуры сопоставимы с величиной сигналов перехода в сверхпроводящее состояние реперных образцов, выполненных из свинца и ниобия и обладающих сходными размерами с исследованными образцами, что позволяет судить о возникновении сверхпроводимости в исследованных образцах. Вследствие возможности образования перколяцион-



**Рис. 1.** Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости  $\chi(T)/\chi(35\text{ K})$  для образцов, полученных в процессе СВС из смесей  $C_{60}Ba$  (1),  $C_{60}Ca$  (2),  $C_{60}K$  (3),  $C_{60}Rb$  (4). Температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  образцов указаны стрелками.

ных сверхпроводящих замкнутых контуров в образце, экранирующих проникновение внешнего переменного магнитного потока внутрь образца при его переходе в сверхпроводящее состояние, количественный анализ сверхпроводящей фазы в образцах не представляется возможным при этом способе измерений. Однако исходя из сравнительного анализа величины диамагнитного отклика исследуемых и реперных сверхпроводящих образцов можно заключить, что доля объема образца, экранирующего внешнее переменное магнитное поле в исследованных образцах при температуре  $T = 4.2$  К, составляет не менее 80%.

Значения критических температур  $T_c$ , определенные из зависимостей  $\chi(T)$  по началу отклонения магнитной восприимчивости в диамагнитное состояние, образцов  $C_{60}/K$ ,  $C_{60}/Rb$ ,  $C_{60}/Ca$ , и  $C_{60}/Ba$  составляют 18.5, 29.5, 8.5 и 6.5 К и находятся в хорошем согласии со значениями  $T_c$  для известных соединений  $K_3C_{60}$  ( $T_c = 18$  К [7]),  $Rb_3C_{60}$  ( $T_c = 29,4$  К [8]),  $Ca_5C_{60}$  ( $T_c = 8.4$  К [9]) и  $Ba_6C_{60}$  ( $T_c = 7$  К [10]). Такое согласие результатов позволяет сделать заключение о существовании указанных сверхпроводящих фаз интеркалированных фуллеритов  $C_{60}$  в исследуемых образцах и таким образом установить применимость процессов СВС для интеркаляции фуллеритов.

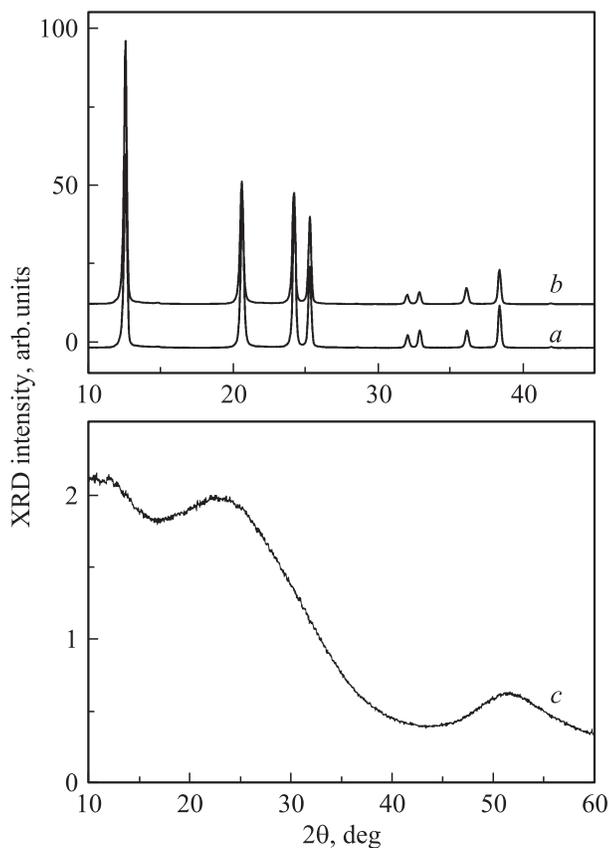
Путем рентгеноструктурных и калориметрических исследований в работе [4] установлено, что твердофазная аморфизация кристаллической структуры поли- и монокристаллических образцов  $C_{60}$ , связанная с термическим разрушением молекул  $C_{60}$ , происходит в температурном интервале  $T \sim 1250\text{--}1262$  К в течение  $\sim 600$  с. Вследствие того что температурный интервал стабильности молекул  $C_{60}$  оказывается существенно ниже характерных температур  $T \sim 1300\text{--}2000$  К проведенных нами

процессов СВС, можно предположить, что применимость этих процессов для получения интеркалированных фуллеритов не представляется возможной. Однако полученные в настоящей работе экспериментальные результаты меняют это представление.

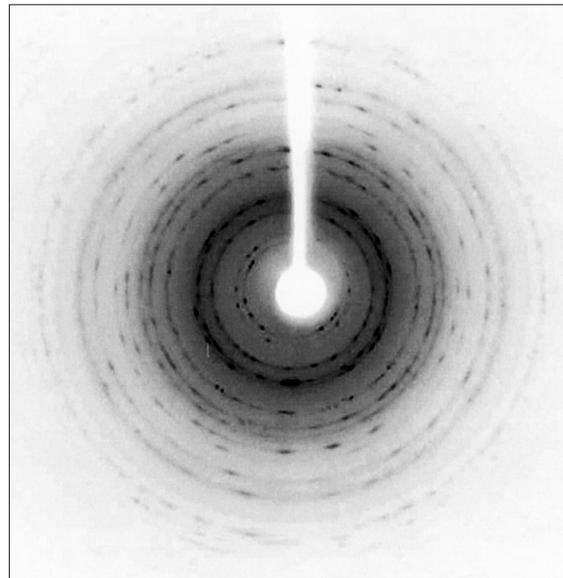
Для выяснения стабильности кристаллического фуллерита  $C_{60}$  в процессах СВС были проведены рентгенодифракционные исследования образцов исходного фуллерита  $C_{60}$  после различных термообработок.

На рис. 2 показаны дифрактограммы исходного и термообработанных при  $T = 1300$  К в течение 6 и 7200 с соответственно образцов фуллерита  $C_{60}$ , находившихся в откачанных герметичных кварцевых ампулах в процессе термообработки. Кинетический режим образца  $C_{60}$ , термически обработанного в течение 6 с, был максимально приближен к изложенным выше условиям проведения процесса СВС в смесях  $C_{60}$ /интеркалянт.

Как видно из рис. 2 (дифракционная кривая *b*), термообработка фуллерита  $C_{60}$  в течение 6 с не приводит к аморфизации структуры образца, который сохраняет исходную ГЦК-решетку с параметром  $a = 14.177$  Å. В то же время длительная термообработка в течение 2 h вызывает термическое разрушение кристаллической структуры  $C_{60}$  (кривая *c*). Таким образом, учитывая



**Рис. 2.** Дифрактограммы фуллерита  $C_{60}$ : *a* — исходный образец, *b, c* — образцы после термической обработки при  $T = 1300$  К в течение 6 и 7200 с соответственно.  $CoK\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1.79020$  Å).



**Рис. 3.** Дифракционная картина образца  $C_{60}Ca$ .  $MoK\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0.79026$  Å).

полученные результаты по кинетике термического разрушения фуллерита  $C_{60}$ , можно утверждать возможность сохранения молекул  $C_{60}$  при проведении быстротечной ( $\sim 6$  s) интеркаляции фуллерита  $C_{60}$  при температурах, превышающих пороговое значение его термической стабильности ( $T \sim 1250$ – $1262$  К [4]).

Вследствие высокой химической активности в нормальной атмосфере фуллеритов  $C_{60}$ , интеркалированных щелочными или щелочно-земельными металлами, для определения структуры получаемых соединений необходимы рентгеновские эксперименты в химически инертной среде либо в вакууме.

Для одного из исследованных образцов,  $C_{60}/Ca$ , были проведены рентгеновские дифракционные исследования на дифрактометре Gemini-R, снабженном низкотемпературной приставкой. Небольшой образец ( $\sim 0.2$  mm)

Межплоскостные расстояния  $d_{exp}$  для кристаллической структуры образца  $C_{60}/Ca$ , полученные из дифракционной картины (рис. 3), и значения  $d_{calc}$  для различных кристаллографических плоскостей  $hkl$ , рассчитанные на базе ГЦК-решетки с параметром  $a = 14.04$  Å

$N_0$ п/п	$d_{exp}, \text{Å}$	$d_{calc}, \text{Å}$ ( $a = 14.01, \text{Å}$ )	$hkl$
1	8.06	8.106	111
2	7.04	7.020	200
3	4.98	4.964	220
4	4.23	4.233	311
5	4.06	4.053	222
6	3.23	3.221	331
7	2.88	2.866	422
8	2.69	2.702	333; 511

непосредственно после вскрытия ампулы помещался на гониометрическую головку и находился в токе паров азота в процессе всей съемки при температуре 200 К. На рис. 3 представлена дебаевская дифракционная картина образца, полученная при последовательном вращении образца вокруг двух различных осей на угол 50°. В таблице приведены межплоскостные расстояния  $d_{\text{exp}}$ , определенные из этой дифракционной картины. Соответствующие им значения  $d_{\text{calc}}$  для различных кристаллографических плоскостей  $hkl$  рассчитаны на базе ГЦК-решетки с параметром  $a = 14.04 \text{ \AA}$ . Полученные результаты находятся в хорошем соответствии со структурными данными, изложенными в работе [7] для соединения Ca<sub>5</sub>C<sub>60</sub>,  $a = 14.01 \text{ \AA}$ . Таким образом, рентгеновские дифракционные данные подтверждают возможность получения интеркалированных фуллеритов C<sub>60</sub> посредством СВС-процесса.

Определенный с помощью энергодисперсионного элементного анализа состав этого образца соответствует соединению Ca<sub>3</sub>C<sub>60</sub>. Однако, поскольку анализ проводился с поверхностной части образца, малые содержания примесей на поверхности образца могут приводить к искажению полученных данных по отношению к истинному составу исследованных соединений.

### 3. Заключение

В работе проведены быстропротекающие ( $\sim 1-6 \text{ s}$ ) высокотемпературные ( $T > 1300 \text{ K}$ ) реакции фуллерита C<sub>60</sub> с щелочными (K, Rb) и щелочно-земельными (Ca, Ba) металлами путем процесса СВС. Измеренные температуры сверхпроводящих переходов, а также данные рентгеновской дифракции образцов C<sub>60</sub>/Ca свидетельствуют об образовании интеркалированных щелочно-земельными металлами фуллеритов C<sub>60</sub>. Изложенные в работе результаты открывают перспективы применения процессов СВС для получения фуллеритов C<sub>60</sub>, интеркалированных тугоплавкими веществами.

Авторы глубоко благодарны О.Г. Рыбченко и С.С. Хасанову за оказанную помощь в проведении рентгеноструктурных исследований.

### Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. The science of fullerenes and carbon nanotubes. Academic Press, San Diego (1996). P. 965.
- [2] K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima. Nature **352**, 222 (1991).
- [3] Z. Iqbal, R.H. Baughman, B.L. Ramakrishna, S. Khare, N.S. Murthy, H.J. Bornemann, D.E. Morris. Science **254**, 826 (1991).
- [4] M.R. Stetzer, P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie. Phys. Rev. B **55**, 127 (1997).
- [5] Yu.A. Ossipyan, N.S. Sidorov, A.V. Palnichenko, O.M. Vyaseliv, M.V. Kartsovnik, M. Opel, V.V. Avdonin, D.V. Shakhrai, N.V. Biktimirova, A.A. Golyshev. Chem. Phys. Lett. **457**, 74 (2008).
- [6] A.G. Merzhanov. In: Combustion and plasma synthesis of high temperature materials/Eds VCH Publ., N.Y. (1990). P. 53.
- [7] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan. Nature **350**, 600 (1991).
- [8] R.M. Fleming, A.P. Ramirez, M.K. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.C. Haddon, S.M. Zahurak, A.V. Makhija. Nature **352**, 787 (1991).
- [9] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E.M. Gyorgy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, F.A. Thiel, R.C. Haddon. Nature **355**, 529 (1992).
- [10] A.R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E.M. Gyorgy, A.P. Ramirez, R.M. Fleming, O. Zhou, F.A. Thiel, P.L. Trevor, R.C. Haddon. Nature **360**, 566 (1992).