

Электропроводящие свойства эндометаллофуллеренов $M@C_{2n}$ ($M = La, Y$)

© В.П. Бубнов*, И.Е. Кареев**, Е.Э. Лаухина*, Л.И. Бураков*, В.К. Кольтовер*, Э.Б. Ягубский*

* Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

E-mail: bubnov@icp.ac.ru

Исследованы проводящие свойства порошкообразных образцов эндометаллофуллеренов $M@C_{2n}$ ($M = La, Y$), выделенных из сажи экстракцией N, N -диметилформамидом и сублимацией. Установлено, что проводимость сублимированных образцов на четыре порядка выше по сравнению с проводимостью экстрактов и составляет при комнатной температуре $0.2-0.5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32945), Российских программ "Фуллерены и атомные кластеры" (грант № 107-14(00)-П) и "Химия и перспективы практического использования фуллеренов" (грант № 402-22.2(00)-П).

Эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) $M@C_{2n}$ представляют собой совершенно новый тип углеродных кластеров, существенно отличающихся по своим свойствам от полых фуллеренов [1–3]. Они содержат один или несколько атомов металла, которые находятся внутри фуллереновой молекулы. Образование подобных соединений наиболее характерно для молекулы фуллерена C_{82} с металлами третьей группы (Sc, Y, La) и лантаноидами. Атом металла, внедренный внутрь фуллереновой молекулы, значительно изменяет ее электронные свойства. В случае ЭМФ $La@C_{82}$ и $Y@C_{82}$ три электрона от металла переходят на фуллерен, образуя комплекс $M^{3+}@C_{82}^{3-}$. В зависимости от природы и числа внедренных атомов металла ЭМФ могут быть парамагнитными или диамагнитными соединениями. Уникальная структура ЭМФ и разнообразие их свойств в зависимости от внедренного металла и фуллерена вызывают большой научный интерес. Можно ожидать, что ЭМФ послужат основой для создания новых материалов, таких как молекулярные проводники и ферромагнетики, лазерные и сегнетоэлектрические материалы, фармацевтические и радиофармацевтические препараты [3]. Однако химические и физические свойства ЭМФ до сих пор слабо изучены, в частности их электропроводные свойства не исследованы. Главной причиной такого положения является ограниченная доступность ЭМФ, что связано с проблемами их синтеза и выделения в значительных количествах [2,3]. Недавно нами разработан метод селективной экстракции ЭМФ в препаративных количествах [4,5], что в значительной степени снимает проблему доступности ЭМФ.

В настоящей работе впервые исследованы проводящие свойства порошков ЭМФ $M@C_{2n}$ ($M = La, Y$), выделенных из сажи методами экстракции и сублимации.

1. Эксперимент

Сажу, содержащую ЭМФ $La@C_{2n}$ или $Y@C_{2n}$, получали испарением композитных графитовых электродов с металлическим La или Y в электродуговом реакторе [4,5]. Условия испарения электродов в электрической дуге: давление гелия 120 Torr, ток дуги 90 А, напряжение 28–30 V, длина дуги 5 mm, расстояние между дугой и охлаждаемой стенкой реактора 50 mm, скорость испарения 1 mm/min.

ЭМФ выделяли из сажи двумя методами: а) экстракцией N, N -диметилформамида¹ (ДМФА) в атмосфере аргона при температуре кипения растворителя [4,5] и б) градиентной сублимацией в вакууме при температуре 800°C. В обоих случаях сажу предварительно экстрагировали *o*-ксилолом с целью максимального удаления из нее полых фуллеренов.

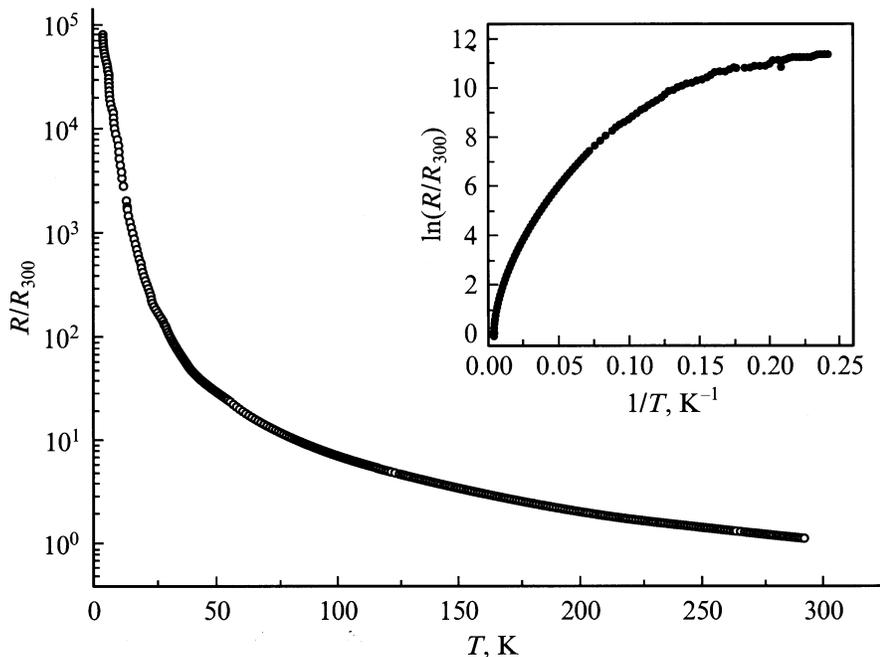
Полученные продукты были охарактеризованы методами масс-спектрометрии, элементарного анализа, оптической, ИК- и ЭПР-спектроскопии.

Проводимость ЭМФ измерялась на спрессованных таблетках в диапазоне температур 4.2–300 К четырехконтактным методом на постоянном токе в атмосфере гелия. Таблетки размером $7.5 \times 1.5 \times 1$ mm из ДМФА-экстрактов и продуктов сублимации прессовались под давлением 3800 kg/cm^2 . Сопротивление образцов измерялось для двух направлений тока, чтобы исключить ошибки, связанные с термоэдс.

2. Результаты и их обсуждение

Согласно данным масс-спектрометрии, электронной и ЭПР-спектроскопии основными компонентами ДМФА-экстрактов являются $La@C_{82}$ и $Y@C_{82}$ [4,5]. В спек-

¹ Полярный растворитель для селективного выделения эндометаллофуллеренов из сажи



Температурная зависимость сопротивления образца $Y@C_{2n}$, выделенного методом сублимации.

трах ЭПР в о-дихлорбензоле наблюдались сигналы со сверхтонкой структурой, соответствующей двум изомерам $La@C_{82}$ и $Y@C_{82}$ [3]. Другие ЭМФ $M@C_{2n}$ ($n = 40, 42-46$) содержались в экстрактах в незначительных количествах, а полые фуллерены практически отсутствовали. Элементный анализ и ИК-спектроскопия показали, что в состав экстрактов входит также растворитель (ДМФА, $\sim 20\%$ wt).

В отличие от экстракта полученный методом сублимации $Y@C_{2n}$ по данным электронной спектроскопии содержал полые фуллерены (C_{60}) наряду с $Y@C_{82}$. В ЭПР-спектре сублимата в о-дихлорбензоле присутствовали два дублетных сигнала, относящихся к двум изомерам $Y@C_{82}$.

Измерения проводимости показали, что экстракты ЭМФ имеют низкую проводимость ($\sigma_{300} \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Термообработка экстрактов в вакууме приводила к возрастанию проводимости, что связано с частичной потерей растворителя. По сравнению с экстрагированным $Y@C_{2n}$ проводимость несодержащего растворитель образца $Y@C_{2n}$, полученного сублимацией, на четыре порядка выше ($\sim 0.2-0.5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Сопротивление слабо возрастает при понижении температуры до ~ 80 К, после чего оно начинает быстро расти (см. рисунок). В интервале температур 300–160 К наблюдается активационное поведение сопротивления с энергией активации 0.029 eV (см. вставку на рисунке). В области низких температур доминирует неактивационное поведение. Обращает на себя внимание низкая величина энергии активации, которая, возможно, не отражает внутренние свойства $Y@C_{82}$, а связана с поликристаллической природой

образца. Относительно высокое значение проводимости на таблетках и низкое значение энергии активации дают основание предположить, что $Y@C_{82}$ является молекулярным металлом до ~ 80 К. При более низких температурах, вероятно, происходит переход в диэлектрическое состояние. В пользу этого предположения свидетельствует поведение спиновой парамагнитной восприимчивости несодержащего растворитель образца $La@C_{82}$, полученного сублимацией [3,6]. Восприимчивость почти не зависела от температуры в интервале 300–80 К (парамагнетизм Паули), что характерно для металлов.

Список литературы

- [1] D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. de Vries, C.S. Yannoni. *Nature* **336**, 123 (1993).
- [2] K. Sueki, K. Kikuchi, K. Akiyama, T. Sawa, M. Katada, S. Ambe, F. Ambe, H. Nakahara. *Chem. Phys. Lett.* **300**, 140 (1999).
- [3] H. Shinohara. *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843 (2000).
- [4] E.E. Laukhina, V.P. Bubnov, Ya.I. Estrin, Yu.A. Golub, M.A. Khodorkovskii, V.K. Koltover, E.B. Yagubskii. *J. Mat. Chem.* **8**, 893 (1998).
- [5] V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, I.E. Kareev, V.K. Koltover, T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii, Y.P. Kozmin. *Chem. Mat.*, in press.
- [6] T. Watanuki, H. Suematsu, Y. Nakao, K. Kikuchi, Y. Schiba, Y. Maniwa. *The 13th Fullerene Symp. Abstract. Nagano* (1997). P. 83.