

**LOKÁLIS C<sub>60</sub> KÖRNYEZET HATÁSA  
AZ A<sub>3</sub>C<sub>60</sub> SZUPRAVEZETŐK ELEKTRONIKUS  
TULAJDONSÁGAIRA**

PhD téziszfüzet

**MATUS PÉTER**

Témavezetők

**HENRI ALLOUL**

directeur de recherche

Laboratoire de Physique des  
Solides, Université Paris-Sud  
Orsay, Franciaország

**KRIZA GYÖRGY**

tudományos tanácsadó

MTA Szilárdtestfizikai és  
Optikai Kutatóintézet  
Budapest, Magyarország

**MTA SZILÁRDTESTFIZIKAI ÉS OPTIKAI KUTATÓINTÉZET**

**BUDAPEST**

**2006**

## A kutatások előzménye

A fullerének, azaz a futball-labda alakú szénmolekulák, 1985-ös Kroto és munkatársai által való felfedezése [Kroto *et al.*, 1985] nagy tudományos szenzációt keltett. Ám a fullerénkutatások jelentős előretöréséhez 1990-ig kellett várni, ekkor Krätschmer és munkatársai kifejlesztették a fullerének nagymennyiségű előállításához szükséges ívkisüléssel eljárást [Krätschmer *et al.*, 1990]. A terület tudományos kutatásához újabb ösztönzést jelentett a szupravezetés felfedezése egyes alkáli fullerid komponensekben [Hebard *et al.*, 1991]. Ezen anyagokban a szupravezetés kritikus hőmérséklete a konvencionális szupravezetőkhez képest igen magas.

Az alkáli atomok  $C_{60}$  rácsba való helyezésére irányuló kísérleteket a fulleritkristály rácsközi helyeinek mérete, illetve a fullerénmolekula nagy elektron–affinitása motiválta. Ily módon előállítható az  $A_nC_{60}$  alkáli fullerén–vegyületek egész családja, ahol A egy alkáli fémet jelöl,  $n$  pedig 1, 2, 3, 4, vagy 6 értéket vehet fel. Ezen anyagokban a vezetési elektronok főleg a  $C_{60}$  molekulákra lokalizálódnak, ami gyenge árnyékolást és erős Coulomb–taszítást eredményez. A molekuláris tulajdonságok és a vezetési sávtól származó effektusok versengése nyomán az alkáli  $C_{60}$  vegyületek igen változatos tulajdonságokkal rendelkezhetnek a Mott–Jahn–Teller szigetelőktől [Fabrizio *et al.*, 1997] egészen a szupravezető fémekig [Gunnarsson *et al.*, 1997].

A fullerén–fullerén illetve a fullerén–alkáli fém kölcsönhatások energiája minimális egy olyan struktúrában, ahol a  $C_{60}$  molekulák orientációja rendezett. Ellenben kellően magas hőmérsékleten, ahol a molekulák forgási szabadsági fokához rendelt entrópia dominál, a  $C_{60}$  molekulák majdnem teljesen szabadon forognak, ami egy plasztikus kristályt eredményez. Azonban az alacsony hőmérsékletű, rendezett  $C_{60}$  orientációjú fázisban is gyakran előfordulnak orientációs hibák valamint gyakori az orientációk megváltozása is.

Az  $A_3C_{60}$  szupravezetőkben a fullerénmolekulák egy lapcentrált köbös rács rácspontjain helyezkednek el. Az alkáli atomok méretétől függően alacsony hőmérsékleten kétfajta orientációs rend alakulhat ki. Az  $A_3C_{60}$  vegyületek egyik osztályában a Bravais–rács

lapcentrált köbös [Stephens *et al.*, 1991], míg a másik osztályában a tiszta fullerithez hasonlóan egyszerű köbös [Prassides *et al.*, 1994]. Annak ellenére, hogy a kétfajta anyagcsalád csak az orientációs rendben különbözik, a szupravezetési tulajdonságaik jelentősen eltérnek. Míg az irodalomban leggyakrabban a lapcentrált köbös szerkezetű  $A_3C_{60}$  vegyületeket vizsgálták, addig mi kísérleteinket egyszerű köbös szerkezetű  $A_3$  fullerideken folytattuk.

Jelen doktori értekezés egy hosszú múltra visszatekintő francia–magyar együttműködés gyümölcse, amit az EU 5. keretprogramja egy Marie Curie ösztöndíjon keresztül támogatott. A kísérleteket Orsay-ban, a Laboratoire de Physique des Solides intézetben végeztem. A kiváló minőségű pormintákat Slaven Garaj készítette Forró László lausanne-i csoportjában.

## Célkitűzések

A fullerénkutatás egyik nagy meglepetését, amely mindmáig a kutatási terület egyik legrégebbi megoldatlan problémája, az  $A_3C_{60}$  vegyületek alkáli NMR vizsgálatával fedezték fel. Walstedt munkatársaival [Walstedt *et al.*, 1993] az  $Rb_3C_{60}$  anyagot vizsgálta  $^{87}Rb$  NMR segítségével. A kísérletben a rubídium atomok oktaéderes (O) és tetraéderes (T) szimmetriájának megfelelően két  $^{87}Rb$  vonalat kellene látnunk, a vonalak intenzitás–arányának pedig tükröznie kellene a rácsközi rubídiumhelyek  $O : T = 1 : 2$  sztöchiometriai arányát. A várt viselkedés azonban csak 370 K felett figyelhető meg. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten a tetraéderes rácsközi helyhez tartozó NMR vonal felhasad T és  $T'$  vonalra, arányukra pedig  $T : T' = 5,5 : 1$  adódik. Azonkívül spin–echo kettős rezonancia kísérlettel megmutatható, hogy a  $T'$  vonal egy módosult T helytől származik. Mivel a kapott eredmény alapvetően ellentmond az  $A_3C_{60}$  vegyületek szerkezetéről alkotott fizikai képünknek, ezért komoly tudományos érdeklődést váltott ki [Alloul *et al.*, 1994; Yoshinari *et al.*, 1994; Zimmer *et al.*, 1996; Pennington *et al.*, 1996; Gorny *et al.*, 1997; Kraus *et al.*, 1999]. Később az összes lapcentrált köbös szerkezetű  $A_3C_{60}$  fulleridben megfigyelték a tetraéderes

szimmetriájú alkáli helyhez társított NMR vonal felhasadását, sőt a mágikus szög körüli gyors mintaforgatású (MAS) kísérletben az oktaédes hely O–O' felhasadását is észlelték [Zimmer *et al.*, 1996].

A T–T' vonal felhasadás eredetére számos megoldási javaslat született, beleértve a elvárt C<sub>60</sub> orientációtól való eltérést, az alkáli ionok elmozdulását és a C<sub>60</sub><sup>3-</sup> ion Jahn–Teller-torzulását. Ennek ellenére a T' vonal eredetét mindmáig nem sikerült egyértelműen megmagyarázni.

A doktori munka céljaként azt tűztük ki, hogy hozzájáruljunk a régóta ismert és megoldatlan T' probléma megoldásához az egyszerű köbös szerkezetű A<sub>2</sub>A'C<sub>60</sub> vegyületek NMR vizsgálatával, ahol A és A' különböző alkáli fémeket jelöl.

## Vizsgálati módszerek

Diffrakciós módszerekkel szinte lehetetlen az orientációs hibák és a rövidtávú orientációs korrelációk vizsgálata. Ezzel ellentétben a lokális módszerek, mint például az NMR, ideálisak az ilyen jellegű problémák megoldására. Munkánk során az egyszerű köbös szerkezetű A<sub>3</sub>C<sub>60</sub> szupravezető anyagokban NMR kísérletek széles tárházával vizsgáltuk a molekuláris mozgásokat, az orientációs rendet és az orientációs korrelációkat. Kísérleteinkben egy 7,5 T terű, saját építésű, homodin elven működő NMR spektrométert használtunk. Ezen kívül egy kétdimenziós NMR módszert, a spin–echo kettős rezonanciát alkalmaztunk azért, hogy a mintán belüli fázisszeparáció lehetőségét kizárjuk. A SEDOR spektrométert magam terveztem és építettem, a mérés vezérlését biztosító számítógépes programot szintén magam írtam.

A minták az alkáli fullerén–vegyületek előállításához szükséges protokollok [Prassides *et al.*, 1994] alapján készültek. Minőségük ellenőrzését röntgendiffrakcióval, SQUID mágnesezettség méréssel, valamint ESR és NMR spektroszkópiával végeztük. Az NMR mérések számára általában 50 és 100 mg közötti pormintát forrasztottunk He nyomáson egy kvarccsőbe.

## Új tudományos eredmények

1. Az egyszerű köbös szerkezetű  $A_3C_{60}$  szupravezetőkben elsőként észleltem a tetraéderez  $C_{60}$  koordinációjú alkáli ionhoz tartozó NMR spektrumvonal felhasadását.<sup>1,2</sup> Ezt a viselkedést  $Na_2CsC_{60}$ -ban,  $Na_2RbC_{60}$ -ban és  $Na_2KC_{60}$ -ban is kimutattam.<sup>3</sup> Spin-echo kettős rezonancia (SEDOR) kísérlettel igazoltam, hogy mindkét NMR vonal a minta azonos fázisából származik, azaz nem a mintában esetlegesen fellelhető szennyezőktől ered.<sup>4</sup>
2. A  $^{23}Na$  spektrum, spin-spin és spin-rács relaxációs idők hőmérséklet-függésének mérésével megmutattam, hogy a vonalfelhasadás a két tetraéderez szimmetriájú alkáli hely közötti dinamikus kicserélődés eredménye.<sup>4</sup> A folyamat sebességét jellemző kicserélődési ráta a hőmérséklettel aktivált viselkedésű, valamint 125 K és 299 K között egyetlen  $E_a = 3300 \pm 240$  K aktivációs energiával jellemezhető, ami kizárja bármiféle fázisátalakulás lehetőségét ebben a hőmérséklet-tartományban. Arra a következtetésre jutottam, hogy a kétféle tetraéderez koordinációjú alkáli hely az elsőszomszéd fullerénkörnyezetben különbözik egymástól a neutronszerelési kísérletekből ismert orientációs hibák [Prassides *et al.*, 1994] magas koncentrációjának megfelelően.<sup>1,2</sup> A dinamikus kicserélődés mechanizmusa a fullerénmolekulák reorientációja. Az NMR kísérleteinkből származtatott orientációs hibakoncentráció azonos a neutronszerelési kísérletekből kapott értékekkel.<sup>3</sup>
3. Megmutattam, hogy mind a  $^{23}Na$  Knight-eltolódás, mind pedig a spin-rács relaxációs ráta hőmérsékletfüggése eltér a fémekben várt viselkedéstől: alacsony hőmérsékleten a Knight-eltolódás hőmérsékletfüggő és ezért nem teljesül a Korringa-törvény. A megfigyelt viselkedést a  $C_{60}$  molekulák librációs módusainak tulajdonítom.<sup>3</sup>

4. A lapcentrált köbös szerkezetű  $A_3C_{60}$  szupravezetőket illetően megvizsgáltam az irodalomban közölt SEDOR eredményeket. Megmutattam, hogy a T-T' vonal felhasadása, hasonlóan az egyszerű köbös szerkezettel rendelkező alkáli fullerén-vegyületekhez, a különböző fullerénkörnyezetek által okozott kicserélődés eredménye. Így az egész  $A_3C_{60}$  szupravezető fullerén családban a megfigyelt T-T' felhasadás egységesen írható le.

## Irodalmi hivatkozások listája

ALLOUL H, HOLCZER K, YOSHINARI Y, AND KLEIN O  
*<sup>39</sup>K NMR study of phase transitions and electronic properties in K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>*  
Physica C **235–240**:2509–2510 (1994)

FABRIZIO M AND TOSATTI E  
*Nonmagnetic molecular Jahn-Teller Mott insulators*  
Physical Review B **55**:13465–13472 (1997)

GORNY K, HAHM C, MARTINDALE JA, YU S, PENNINGTON CH, BUFFINGER DR, AND ZIEBARTH RP  
*Is “Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub>” really Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub>? The NMR T, T' problem*  
Physical Review Letters **79**:5118–5121 (1997)

GUNNARSSON O  
*Superconductivity in fullerenes*  
Reviews of Modern Physics **69**:575–606 (1997)

HEBARD AF, ROSSEINSKY MJ, HADDON RC, MURPHY DW, GLARUM SH, PALSTRA TTM, RAMIREZ AP, AND KORTAN AR  
*Superconductivity at 18 K in potassium doped C<sub>60</sub>*  
Nature **350**:600–601 (1991)

KRÄTSCHMER W, LAMB LD, FORISTOPOULOS K, AND HUFFMAN DR  
*Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon*  
Nature **347**:354–358 (1990)

KRAUS M, KLEIN O, BUNTKOWSKY G, AND LÜDERS K  
*New aspects in the interpretation of the T' and T <sup>87</sup>Rb NMR lines in Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub>*  
Physica B **271**:7–14 (1999)

KROTO HW, HEATH JR, O'BRIEN SC, CURL RF, AND SMALLEY RE  
*C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene*  
Nature **318**:162–163 (1985)

PENNINGTON CH, HAHM C, STENGER VA, GORNY K, RECCHIA CH, AND MARTINDALE JA  
*Double-resonance NMR probes of structural distortions in alkali-metal-fulleride superconductors*  
Physical Review B **54**:R6853–6856 (1996)

PRASSIDES K, CHRISTIDES C, THOMAS IM, MIZUKI J, TANIGAKI K, HIROSAWA I, AND  
EBBESEN TW

*Crystal structure, bonding, and phase transition of the superconducting Na<sub>2</sub>CsC<sub>60</sub> fulleride*  
Science **263**:950–954 (1994)

STEPHENS PW, MIHÁLY L, LEE PL, WHETTEN RL, HUANG SM, KANER R, DIEDERICH F,  
AND HOLCZER K

*Structure of single-phase superconducting K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>*  
Nature **351**:632–634 (1991)

WALSTEDT RE, MURPHY DW, AND ROSSEINSKY M

*Structural distortion in Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> revealed by <sup>87</sup>Rb NMR*  
Nature **362**:611–613 (1993)

YOSHINARI Y, ALLOUL H, HOLCZER K, AND FORRÓ L

*NMR study on Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub>*  
Physica C **235–240**:2479–2480 (1994)

ZIMMER G, THIER KF, MEHRING M, RACHDI F, AND FISCHER JE

*<sup>87</sup>Rb NMR and the T' problem in Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub>*  
Physical Review B **53**:5620–5625 (1996)

## A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

1. MATUS P, ALLOUL H, SINGER PM, BROUET V, KRIZA G, GARAJ S, AND FORRÓ L  
*Fullerene local order in Na<sub>2</sub>CsC<sub>60</sub> by <sup>23</sup>Na NMR*  
Applied Magnetic Resonance **27**(1–2):133–138 (2004)
2. MATUS P, ALLOUL H, AND KRIZA G  
*Fullerénmolekulák lokális orientációjának vizsgálata mágneses magrezonancia (NMR)  
spektroszkópiával Na<sub>2</sub>CsC<sub>60</sub>-on*  
Magyar Kémiai Folyóirat **109–110**(4):112–115 (2004)
3. MATUS P, ALLOUL H, KRIZA G, BROUET V, SINGER PM, GARAJ S, AND FORRÓ L  
*Influence of local fullerene orientation on the electronic properties of A<sub>3</sub>C<sub>60</sub>*  
cond-mat/0608715, beküldve a Physical Review B-hez



4. MATUS P, ALLOUL H, KRIZA G, BROUET V, SINGER PM, GARAJ S, AND FORRÓ L  
*Configurational fluctuations around tetrahedrally coordinated sodium sites in Na<sub>2</sub>CsC<sub>60</sub> by NMR*  
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, közlésre elfogadva vol. **19**(3) (2006)

## További tudományos közlemények

5. KLUPP G, MATUS P, QUINTAVALLE D, KISS LF, KOVÁTS É, NEMES NM, KAMARÁS K, PEKKER S, AND JÁNOSSY A  
*Phase segregation on the nanoscale in Na<sub>2</sub>C<sub>60</sub>*  
cond-mat/0607245, submitted to Physical Review B
6. KLUPP G, KAMARÁS K, NEMES NM, MATUS P, QUINTAVALLE D, KISS LF, KOVÁTS É, PEKKER S, AND JÁNOSSY A  
*Nanosegregation in Na<sub>2</sub>C<sub>60</sub>*  
AIP Conference Proceedings **786**:17–20 (2005)
7. NÉMETH L, KRIZA G, MATUS P, AND ALAVI B  
*NMR evidence of hidden order in the high-temperature phase of (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I*  
Journal de Physique IV **131**:357–358 (2005)
8. BORONDICS F, BOKOR M, MATUS P, TOMPA K, PEKKER S, AND JAKAB E  
*Reductive functionalization of carbon nanotubes*  
Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures **13**:375–382 (2005)
9. NÉMETH L, MATUS P, KRIZA G, AND ALAVI B  
*NMR in the pseudogap- and charge-density-wave states of (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I*  
Synthetic Metals **120**:1007–1008 (2001)
10. MATUS P, BÁNKI P, AND KRIZA G  
*<sup>87</sup>Rb NMR spin-lattice relaxation in the charge-density wave phase of Rb<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>*  
Journal de Physique IV **9**:267–268 (1999)