

HETEROMETALLIC FULLERIDES OF TRANSITION METALS WITH THE COMPOSITION K_2MC_{60}

Kulbachinskii V.A.*, **Bulychev B.M.^a**, **Lunin R.A.**, **Krechetov A.V.**, **Kytin V.G.**, **Poholok K.V.^a**

Moscow State University, Department of Physics; ^aDepartment of Chemistry; 119992, GSP-2, Moscow, Russia

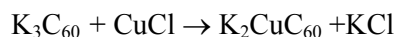
Introduction

The superconducting properties of fullerides, originally detected for homo- and heteronuclear compounds of heavy alkali metals [1,2], were subsequently discovered for alkali-earth and some rear-earth metals fullerides [3-7]. During the intercalation of multivalent metal atoms into the fullerite lattice, the sequential filling of t_{1u} sublevel and higher lying t_{1g} sublevel of a fullerene molecule by electrons occur. However, the temperature of transition to the superconducting state for fullerides of alkali-earth metals does not exceed $T_c=8.4$ K for fcc Ca_5C_{60} [3], and for fullerides of rare-earth metals $T_c<12.5$ K ($La^{+3}_3C_{60}$ [6]).

Here we present the new method of fulleride synthesis, based on homogeneous-heterogeneous oxidation-reduction reactions of potassium with different cations in organic solvents at temperature $T<340$ K. The temperature dependence of susceptibility, NMR and Mössbauer spectra have been investigated.

Experimental and discussion

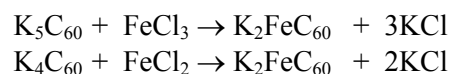
Trending efforts on synthesis of heterometallic fullerides with composition K_2MC_{60} in organic solvent we chose transition metal chlorides from I-VIII B groups as an objects of further investigations. These chlorides enable to cover the whole range of electronic configuration of metal from d^0 to d^{10} . X-ray powder data showed that exchange reaction of K_3C_{60} with $Cu^{+1}Cl$ or $Ag^{+1}Cl$ (d^{10})



did not produce heterometallic superconducting fullerides. This reaction reduces metal down to zero-valence state (see table) and produces its own phase. For example, in the reaction of K_4C_{60} with $Cu^{+2}Cl_2$ (d^9) the fulleride $K_2Cu^{+2}C_{60}$ was synthesized.

Despite the small size d of the copper ion Cu^{+2} ($d=0.69$ Å), $K_2Cu^{+2}C_{60}$ is the superconductor

with the critical temperature $T_c=14.5$ K. Thus, not filled d -orbitales in intercalated metal leads to superconductivity of fullerides in contrast to f-elements, in which superconductivity was observed only in elements with f^{14} -shell [8]. Indeed in the reactions of potassium fullerides with iron⁺³ chloride ($d=0.64$ Å), iron⁺² chloride ($d=0.76$ Å)



and nickel⁺² chloride ($d=0.72$ Å) superconducting materials with composition K_2MC_{60} were synthesized with $T_c=15-16$ K.

Mössbauer spectra indicate the same oxidation of every Fe atom in the fulleride K_2FeC_{60} . Data shows that superconducting properties depend on the size of intercalated ion as well as its electron configuration. However we did not know what factor is more important. May be there is some additional important but not defined yet factor. For example ions V^{+2} и Cr^{+3} (see table) with different sizes and different valence but with the same electron configuration are superconductors while V^{+3} is not a superconductor and Fe^{+3} is a superconductor. Crystal lattice parameter $a=14.31$ Å [9] in fcc lattice of superconducting K_3C_{60} , synthesized in toluene is higher than obtained by other methods. In heterometallic fullerides parameter a , as we expected, is less than in the host material and almost the same as in "standard" K_3C_{60} synthesized from gaseous phase ($a=14.24$ Å). As it is seen in table transfer more than 5 electrons to the molecule of fullerene (for example Zr^{+4} , Fe_3^{+2}), as it was found in [8], kills superconductivity. In contrast filling of the next t_{2g} -level ($3Fe^{+3}$), restore superconductivity as it was observed in intercalated by alkali-earth and rear-earth fullerides $M_n^{+2}C_{60}$ ($n=3-6$) [10]. The nature of superconductivity in this case may be more complicated.

* FAX:+7(095)932-8876;E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

The work was supported by RFBR (grants N 02-03-06093 and 02-03-32575).

References

1. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., et al, Nature, 1991, **350**, 600-601.
2. Holczer K., Klein O., et al, Science, 1991, **252**, 1154-1156.
3. Kortan A.R., Kopylov N., et al, Nature, 1992, **355**, 529-532.
4. Baenitz M., et al, Solid State Commun., 1995, **96**, 539-543.
5. Iwasa Y., Hayashi H., et al, Phys. Rev. B, 1996, **54**, 14960-14962.

6. Kortan A.R., Kopylov N., Özdas E., Rec. Adv. Chem. Phys. of Fuller. and Rel. Mater., 1997, **3**, 423-428.
7. Chen X.H., Roth G., Phys. Rev. B, 1995, **52**, 15534-15537.
8. Bulychev B.M., Lunin R.A., Kulbachinskii V.A., Kityn V.G., Privalov V.I., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2002, in press.
9. Bulychev B.M., Lunin R.A., Kulbachinskii V.A., Shpanchenko R.V., Izvestiya AN, ser, chimiya, in press.
10. "Fullerenes, Chemistry, Physics, and Technology" Edited by K.M.Kadish and R.S. Ruoff, WILEY-INTERSCIENCE, 2000

Table Parameters of synthesized samples

Composition of the initial components	Assumed composition of the fulleride	T _c (K)	Electron configuration of metal ions	Color	Lattice parameter <i>a</i> (Å)	d M ⁺ⁿ (Å)
5K+Ti ⁺³	K ₂ TiC ₆₀	-	3d ¹	Black		0.72
6K+Zr ⁺⁴	K ₂ ZrC ₆₀	-	4d ⁰	Black		0.80
5K+V ⁺³	K ₂ VC ₆₀	-	3d ²	Black		0.74
4K+V ⁺²	K ₂ VC ₆₀	21	3d ³	Black		0.82
5K+Cr ⁺³	K ₂ CrC ₆₀	14	3d ³	Black		0.69
5K+Fe ⁺³	K ₂ Fe ⁺³ C ₆₀	16.5	3d ⁵	Black	14.24(6)	0.64
9K+3Fe ⁺³	Fe ₃ ⁺³ C ₆₀	15	3d ⁵	Black		0.64
4K+Fe ⁺²	K ₂ Fe ⁺² C ₆₀	15	3d ⁶	Black	14.23(2)	0.76
5K+2Fe ⁺²	KFe ₂ ⁺² C ₆₀	-	3d ⁶	Black	14.28(2)	0.76
6K+3Fe ⁺²	Fe ₃ ⁺² C ₆₀	-	3d ⁶	Black		0.76
4K+Co ⁺²	K ₂ CoC ₆₀	-	3d ⁷	Black	14.264(4)	0.74
5K+2Co	KCo ₂ C ₆₀	-	3d ⁷	Black	-	0.74
4K+Ni ⁺²	K ₂ NiC ₆₀	13.9	3d ⁸	Black	14.244(3)	0.72
5K+2Ni	KNi ₂ C ₆₀	-	3d ⁸	Black	-	0.72
4K+Cu ⁺²	K ₂ Cu ⁺² C ₆₀	14.5	3d ⁹	Black	-	0.69
3K+Cu ⁺¹	K ₂ Cu ⁺¹ C ₆₀	-	3d ¹⁰	Red	-	0.96
3K+Ag ⁺¹	K ₂ Ag ⁺¹ C ₆₀	-	4d ¹⁰	Brown	-	1.26

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФУЛЛЕРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СОСТАВА K_2MC_{60}

Кульбачинский В.А.[†], Булычев Б.М.^а, Лунин Р.А., Кречетов А.В., Кыгин В.Г.,
Похолок К.В.^а

Московский Государственный Университет, физический факультет; ^ахимический факультет;
119992, ГСП-2, Москва, Россия

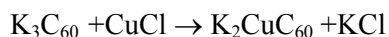
Введение

Сверхпроводящие свойства фуллеридов, первоначально обнаруженные в гомо- и гетеро- соединениях тяжелых щелочных металлов [1,2], в дальнейшем были последовательно открыты в щелочно-земельных и некоторых редкоземельных фуллеридах [3-7]. При интеркалировании атомов многовалентных металлов в решетку фуллерита происходит последовательное заполнение электронами уровня t_{1u} и лежащего выше уровня t_{1g} . Однако температуры сверхпроводящих переходов для фуллеридов щелочно-земельных металлов не превышают $T_c=8.4$ К для ГЦК Ca_5C_{60} [3] и $T_c<12.5$ К для фуллеридов редко-земельных металлов ($La^{+3}C_{60}$ [6]).

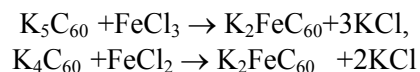
Здесь мы представляем новый метод синтеза фуллеридов, основанный на гомогенно-гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях калия с различными катионами в органических растворителях при температуре $T<340$ К. Изменялись температурные зависимости восприимчивости, ЯМР и Мессбауэровские спектры.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Продолжая работы по синтезу гетерометаллических фуллеридов состава K_2MC_{60} в присутствии органического растворителя мы выбрали хлориды переходных металлов I-VIII В групп Периодической системы в качестве объектов дальнейшего исследования. Эти хлориды позволяют изучить влияние электронных конфигураций металла от d^0 до d^{10} на сверхпроводящие свойства получаемых материалов. Рентгенофазовый анализ продуктов реакции K_3C_{60} с $Cu^{+1}Cl$ или $Ag^{+1}Cl$ (d^{10})



показал, что взаимодействие между компонентами не приводит к получению сверхпроводящих фуллеридов, а заканчивается на стадии восстановления Cu^{+1} и Ag^{+1} до металлического состояния (см. таблицу) и, видимо, полимерного фуллерита. В то же время в реакции K_4C_{60} с $Cu^{+2}Cl_2$ (d^9) был синтезирован фуллерид $K_2Cu^{+2}C_{60}$. Вопреки малому размеру d иона меди Cu^{+2} ($d=0.69$ Å), $K_2Cu^{+2}C_{60}$ является сверхпроводником с критической температурой $T_c=14.5$ К. Таким образом, применение в обменной реакции хлорида переходного металла с незаполненными d -орбиталями приводит к получению сверхпроводящего гетерофуллерида в противоположность f -элементам, сверхпроводимость в гетерофуллеридах которых наблюдалась только у элементов с f^{14} -оболочкой [8]. Действительно, в реакциях калиевых фуллеридов с хлоридами железа с ионами Fe^{+3} ($d=0.64$ Å), Fe^{+2} ($d=0.76$ Å)



и хлоридами с ионами Ni^{+2} ($d=0.72$ Å) были синтезированы сверхпроводники состава K_2MC_{60} с $T_c=15-16$ К. Мессбауэровские спектры показывают практически одинаковые степени окисления атомов железа в фуллериде K_2FeC_{60} независимо от ст. окисления металла в исходном хлориде. Из полученных данных следует, что на сверхпроводящие свойства гетерофуллеридов влияет как размер иона гетерометалла, так и его электронная конфигурация. Однако остается неясным, какой из этих факторов более значим или имеется другой, более важный, но пока неопределенный (см. табл. - разновалентные ионы V^{+2} и Cr^{+3} разного размера, но одинаковой электронной конфигурации являются сверхпроводниками, а из одинаковых по размеру и валентности ионов

[†] Факс: +7 (095)932-8876; e-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

V^{+3} и Fe^{+3} , но разной конфигурации первый не является сверхпроводником). Учитывая увеличение параметра a ГЦК решетки сверхпроводящего K_3C_{60} , получаемого из растворов в ароматических углеводородах (14.31 Å [9]), видно, что в гетерометаллических сверхпроводниках этот параметр, как и следовало ожидать, существенно меньше исходного и приближается к «стандартному» значению для трикалиевого гомофуллерида газофазного синтеза (14.24 Å). Из данных таблицы также следует, что перенос на молекулу фуллерена более 5 электронов (Zr^{+4} , Fe_3^{+2}), как и в случае [8], приводит к потере сверхпроводимости. Напротив, заполнение следующего t_{2g} -подуровня ($3Fe^{+3}$), кажется восстанавливает ее, как это наблюдается для фуллеридов щелочноземельных и некоторых редкоземельных металлов $M_n^{+2}C_{60}$ ($n=3-6$) [10], но, возможно, природа сверхпроводящих свойств в этом случае может быть сложнее ожидаемой.

Работа поддержана грантами РФФИ № 02-03-06093 и 02-03-32575.

Литература

1. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., et al, Nature, 1991, **350**, 600-601.
2. Holczer K., Klein O., et al, Science, 1991, **252**, 1154-1156.
3. Kortan A.R., Kopylov N., et al, Nature, 1992, **355**, 529-532.
4. Baenitz M., et al, Solid State Commun., 1995, **96**, 539-543.
5. Iwasa Y., Hayashi H., et al, Phys. Rev. B, 1996, **54**, 14960-14962.
6. Kortan A.R., Kopylov N., Özdaz E., Rec. Adv. Chem. Phys. of Fuller. and Rel. Mater., 1997, **3**, 423-428.
7. Chen X.H., Roth G., Phys. Rev. B, 1995, **52**, 15534-15537.
8. Bulychev B.M., Lunin R.A., Kulbachinskii V.A., Kityn V.G., Privalov V.I., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2002, in press.
9. Bulychev B.M., Lunin R.A., Kulbachinskii V.A., Shpanchenko R.V., Izvestiya AN, ser. chimiya, in press.
10. "Fullerenes, Chemistry, Physics, and Technology" Edited by K.M.Kadish and R.S. Ruoff, WILEY-INTERSCIENCE, 2000

Таблица Параметры синтезированных образцов

Состав исходных компонент	Предполагаемый состав	T_c (K)	Электронная конфигурация металла	Цвет	Параметр решетки a (Å)	$d M^{+n}$ (Å)
5K+Ti ⁺³	K ₂ TiC ₆₀	-	3d ¹	черный		0.72
6K+Zr ⁺⁴	K ₂ ZrC ₆₀	-	4d ⁰	черный		0.80
5K+V ⁺³	K ₂ VC ₆₀	-	3d ²	черный		0.74
4K+V ⁺²	K ₂ VC ₆₀	21	3d ³	черный		0.82
5K+Cr ⁺³	K ₂ CrC ₆₀	14	3d ³	черный		0.69
5K+Fe ⁺³	K ₂ Fe ⁺³ C ₆₀	16.5	3d ⁵	черный	14.24(6)	0.64
9K+3Fe ⁺³	Fe ₃ ⁺³ C ₆₀	15	3d ⁵	черный		0.64
4K+Fe ⁺²	K ₂ Fe ⁺² C ₆₀	15	3d ⁶	черный	14.23(2)	0.76
5K+2Fe ⁺²	KFe ₂ ⁺² C ₆₀	-	3d ⁶	черный	14.28(2)	0.76
6K+3Fe ⁺²	Fe ₃ ⁺² C ₆₀	-	3d ⁶	черный		0.76
4K+Co ⁺²	K ₂ CoC ₆₀	-	3d ⁷	черный	14.264(4)	0.74
5K+2Co	KCo ₂ C ₆₀	-	3d ⁷	черный	-	0.74
4K+Ni ⁺²	K ₂ NiC ₆₀	13.9	3d ⁸	черный	14.244(3)	0.72
5K+2Ni	KNi ₂ C ₆₀	-	3d ⁸	черный	-	0.72
4K+Cu ⁺²	K ₂ Cu ⁺² C ₆₀	14.5	3d ⁹	черный	-	0.69
3K+Cu ⁺¹	K ₂ Cu ⁺¹ C ₆₀	-	3d ¹⁰	красный	-	0.96
3K+Ag ⁺¹	K ₂ Ag ⁺¹ C ₆₀	-	4d ¹⁰	коричн.	-	1.26