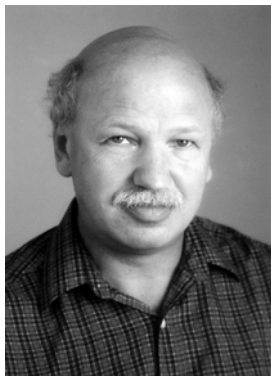


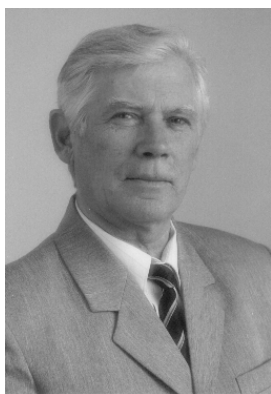
УДК 548.3:549.331

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ АНАЛОГИ ВТСП

©2004 В.А. Стародуб, М.А. Оболенский



Стародуб Владимир Александрович. Химик, доктор химических наук. Докторская диссертация: «Высокоанизотропные молекулярные твердые тела на основе комплексов с переносом заряда, ион-радикальных солей и координационных соединений» (1994 год). Родился в 1949 году в городе Жетыгара Кустанайской области (Казахстан). В 1971 г. окончил химический факультет Харьковского государственного университета по специальностям: неорганическая химия; теоретическая химия. С 1974 года работает в Харьковском национальном университете им. В.Н.Каразина. В настоящее время – профессор кафедры теоретической химии. Основные научные интересы: синтетические металлы, высокоанизотропные проводящие материалы, высокотемпературная сверхпроводимость, химия комплексных соединений.



Оболенский Михаил Александрович. Физик, доктор физико-математических наук. Докторская диссертация: «Сверхпроводимость в квазидвумерных системах» (1993 г.) Родился в 1940 г. в Москве. В 1962 г. окончил физический факультет Харьковского государственного университета по специальности «Физика».(специализация – физика низких температур). С 1962 г. работает в Харьковском национальном университете им. В.Н.Каразина. В настоящее время – зав. кафедрой физики низких температур, профессор. Основные научные интересы: электронные свойства металлов, физика низкоразмерных систем, сверхпроводимость, фазовые переходы в низкоразмерных системах.

1. ВВЕДЕНИЕ
2. ПРОБЛЕМА ВАЛЕНТНОСТИ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ МЕДИ
3. ХАЛЬКОГЕНИДЫ МЕДИ
4. СОЕДИНЕНИЯ ОПРЕДЕЛЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ
5. СОЕДИНЕНИЯ СОСТАВА $CuMX_2$ ($M = Ni, Fe$) и CuM_2X_4 ($M = V, Ir, Rh, Co, Cr$)
6. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА MCu_2X_2 и MCu_4X_3 .
7. СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $M^I_3Cu_8X_6$
8. ТРОЙНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ



Резюме. В обзоре рассматриваются структурные, электрофизические, магнитные и спектральные свойства халькогенидных аналогов ВТСП – двойных и тройных халькогенидов на основе меди. Подробно рассматривается проблема электронного строения таких халькогенидов, в частности, проблема валентности в ее связи с физическими свойствами. Показано существенное отличие халькогенидов на основе меди от их оксидных аналогов, в основе которого – существенно большая роль ковалентных взаимодействий. Отмечена перспективность исследования халькогенидных аналогов ВТСП в плане создания новых уникальных материалов для микроэлектроники.

1. Введение

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости поставило перед исследователями ряд проблем, одна из которых – проблема анионной подрешетки, то есть, возможность частичной или полной замены кислорода в ВТСП на другой халькоген, например, серу или селен. Решение этой проблемы может быть достаточно перспективным, так как известно, что способность серы и прочих халькогенов к образованию связей $X-X$ (X – халькоген) больше, чем у кислорода. (Образование связей $O-O$ является главным пунктом некоторых важнейших теорий высокотемпературной сверхпроводимости). Кроме того, поляризуемость серы и селена также выше, чем у кислорода. Важную роль играет возможность существования смешанной валентности и антиферромагнитного основного состояния в халькогенидах на основе меди. О сложности этих проблем свидетельствует хотя бы сохраняющаяся донныне неопределенность в определении валентности даже в простейших халькогенидах меди, таких, как CuS [1].

Существуют немногочисленные работы, посвященные исследованию частичной замены кислорода на серу в ВТСП [2-4], но большинство этих работ следует признать ошибочными с точки зрения способа такой замены – вместо сульфид-ионов S^{2-} авторы получали соединения, содержащие сульфат-ионы SO_4^{2-} . Уже давно известно, что тройные и четверные халькогениды на основе меди обладают интересными свойствами, такими, как сверхпроводимость, магнитное упорядочение, переходы диэлектрик-металл, вызванные частичной заменой одного металла на другой, валентность которого на единицу больше или меньше; переходы в состояния с волнами зарядовой плотности (ВЗП); смешанная валентность. Эти свойства подобны свойствам ВТСП [5,6]. Согласно предыдущим обзорным работам [5,6], поиски новых ВТСП наиболее перспективны в системах $M-Ln-X$, где M – металл IB или IIВ группы, Ln – редкоземельный элемент, а X – халькоген. Уже в 1991 г. при попытке синтеза халькогенидных аналогов ВТСП [7] нами были получены сульфиды $La_2CuS_{4+\delta}$ и $YBa_2Cu_3S_{6+\delta}$. В последнем при частичной замене бария на калий наблюдалось необычно большое магнетосопротивление (до 25 %) при температурах ниже 150 К, наряду с резким падением сопротивления, что можно объяснить наличием сверхпроводящей фазы. Позже, в 1995 г. [8] при исследовании селенида $YBa_2Cu_3Se_7$ сделан вывод о существовании перехода в сверхпроводящее состояние при $T_c = 371$ К. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, этот селенид имеет ромбическую структуру. В 1997 г. в системе $Y-Cu-Se$ обнаружено две фазы: одна тетрагональная (с соотношением $Cu:Y = 2.5:1$), а вторая – гексагональная (с соотношением $Cu:Y = 2:1$), обе металлические и диамагнитные [9]. При частичной замене иттрия на стронций или барий авторы обнаружили переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 55$ К и 50 К соответственно.

В течение последних 10 лет открыты новые явления как в простых халькогенидах на основе меди, таких, как $K-Cu-X$ либо $Ba-Cu-X$, так и в системе $M-Ln-Cu-X$ (где M – щелочной или щелочноземельный металл). После открытия класса манганитов с необычно большим магнетосопротивлением и колоссальным изотопным эффектом (замена $O^{16} \rightarrow O^{18}$), в которых, возможно, осуществляется поляронный механизм проводимости, стало очевидным подобие между ВТСП, манганитами и халькогенидами переходных металлов [10-19]. А именно, большинство свойств ВТСП можно объяснить на основе теории биполяронов [20]. Хотя существуют определенные сомнения в справедливости этой теории [21], имеются все же явные доводы в ее пользу, например, работы [22-23] и, в особенности, [24], где на основе теории биполяронов можно объяснить эксперименты по термическому расширению в ВТСП $Bi-2223$. Так как рост поляризуемости способствует образованию поляронов, неудивительно, что подобные состояния наблюдались и в органических металлах, таких, как $k-(BEDT-TTF)_2[Cu(NCS)_2]$ [25], а также в халькогенидах например, $ZrTe_5$ и $HfTe_5$ [18,19].

Известно, что смешанная валентность необходима для возможности образования металлического состояния на основе исходного антиферромагнитного диэлектрика [1]. Поэтому столь важна проблема валентности в тройных и четверных халькогенидах на основе меди.

В связи с указанными проблемами, целью данного обзора является анализ кристаллической структуры, электронного строения, электрофизических и магнитных свойств, фазовых переходов типа диэлектрик - металл и переходов в состояния с ВЗП в тройных и четверных халькогенидах на основе меди. Обсуждаются также возможности получения новых ВТСП на основе таких соединений.

Обзор состоит из восьми разделов: раздел II посвящен критическому анализу методов определения валентности в халькогенидах и формулировке общей концепции решения данной проблемы; раздел III – анализу свойств простых халькогенидов меди; раздел IV – анализу полупроводниковых халькогенидов с определенной валентностью элементов ($M^I Cu_3 X_2$, $M^I Cu_7 X_4$ и др.); раздел V – халькогенидам, обладающим металлическими свойствами - $M^{(1)} M^{(2)} X_2$ ($CuNiS_2$, $CuFeS_2$ и др.), а также $CuM_2 X_4$ ($M = V, Ir, Rh, Co, Cr$); раздел VI – металлическим и полупроводниковым халькогенидам типа $MCu_2 X_2$ и $MCu_4 X_3$; раздел VII – халькогенидам с ВЗП – класс $M_3^I Cu_8 X_6$; и, наконец, раздел VIII – тройным и четверным халькогенидам на основе меди и редкоземельных элементов.

2. Проблема валентности в халькогенидах меди

Хорошо известно, что простота таких соединений, как CuX или CuX_2 - только кажущаяся. Вопрос об электронном строении ковеллина CuS подробно проанализирован в обзоре [1]. Согласно предложенной нами концепции [1], окисление соединений с существенно ковалентными связями $Cu-S$ может означать появление смешанной валентности как в катионной, так и в анионной подсистемах, то есть, наличие ионов $Cu^{2+} - Cu^+$ наряду с ионами $S_2^{2-} - S^{2-}$.

Учитывая, что знание валентности меди и халькогена в тройных и четверных халькогенидах очень важно для понимания их физических свойств, а обычно такие сведения или отсутствуют, или сомнительны, требуется определенная концепция, позволяющая судить о таких свойствах. Условимся, что в первом приближении халькоген имеет степень окисления -2 . Тогда, если удвоенное количество атомов халькогена равно общей валентности катионов в предположении, что валентность меди равна единице, то мы имеем дело с соединением определенной валентности, который является поэтому полупроводником. Если же такое число больше общей валентности катионов, то такое соединение может обладать смешанной валентностью. Последнее (то есть, *может обладать*) важно потому, что без специальных исследований в этом случае судить о валентности *нельзя*.

Так, используя эту концепцию, можно утверждать, что сульфиды Cu_2S , $KCuSe$, $BaCu_2S_2$, $NaCu_5S_3$, $Na_2Cu_4S_3$, KCu_7S_4 - соединения определенной валентности и полупроводники. Напротив, в таких соединениях, как CuS , CuS_2 , $Rb_3Cu_8S_6$, $CsCu_4Se_3$, $CsCuS_4$, $CsCuS_6$ валентность может быть смешанной. Согласно экспериментальным данным, первые четыре соединения действительно являются таковыми [26, 27], однако, сульфиды $CsCuS_4$ и $CsCuS_6$ - соединения определенной валентности [28, 29], так как содержат тетрасульфид- и гексасульфид-ионы - S_4^{2-} и S_6^{2-} , соответственно: $Cs^+ Cu^+ (S_4)^{2-}$, $Cs^+ Cu^+ (S_6)^{2-}$.

Подобный подход известен в литературе как концепция Цинтля (согласно с [30]). Плодотворность такой концепции очевидна – практически все халькогениды определенной валентности (содержащие только ионы Cu^+) являются полупроводниками. Наоборот, халькогениды смешанной валентности обладают проводимостью металлического типа.

3. Халькогениды меди

О структуре CuS сказано было достаточно в предыдущем разделе. Добавим только, что структура эта гексагональная, $a = 0.3796$ нм, $c = 1.6382$ нм, $V = 0.2044$ нм³. Были проведены

исследования структуры этого сульфида под давлением до 33 кбар [31]. Кристаллическая решетка сжимается так, что отношение c/a практически не изменяется от 1 бар до 33 кбар и равно 4.316 при 1 бар. Это означает, что сжимаемость кристаллов CuS почти изотропна, хотя довольно велика – объем уменьшается на 5% в интервале 1 бар – 33 кбар. Расстояния $Cu-S$ в треугольниках уменьшаются очень мало – на 1.8%; в то же время в тетраэдрах уменьшение очень велико – 12.4%. Расстояния $S-S$ в группах S_2 возрастают с ростом давления до 17%. Это означает, что упрочнение связей $Cu-S$ в тетраэдрах приводит к уменьшению кратности связей $S-S$. Подобное изменение межъядерных расстояний $S-S$ в зависимости от уменьшения расстояний $M-S$ наблюдалось ранее в структурах типа пирита MS_2 ($M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn$ в состояниях с валентностью 2). А именно, согласно данным Элиота [32], в таких соединениях изменение межъядерных расстояний $S-S$ и $M-S$ происходит так, что их сумма остается постоянной.

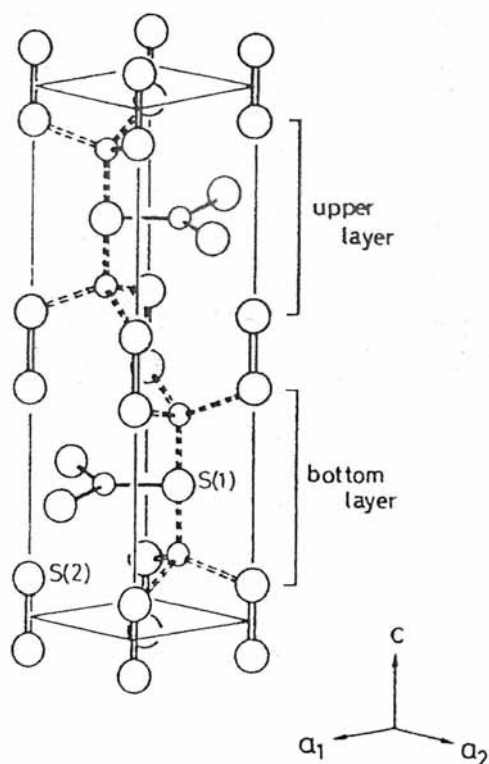
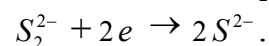


Рис. 1. Кристаллическая структура ковеллита, на которой изображены также связи $Cu-S$ и $S-S$. Большие и малые кружки представляют, соответственно, атомы серы и меди. Непрерывные и пунктирные линии показывают, соответственно, $Cu(1)-S$ и $Cu(2)-S$ связи. Двойные линии показывают связи $S-S$, связывающие верхние и нижние слои. (Из [31]).

Авторы работы [34] исследовали структуру ковеллина в зависимости от давления до 450 кбар. Зависимость объема элементарной ячейки от давления нелинейна с отрицательной кривизной, что свидетельствует о термодинамической неустойчивости при больших давлениях. Действительно, при $P \approx 180$ кбар наблюдается переход в некое аморфное состояние. При больших давлениях, начиная от 220 кбар, появляются дифракционные пики, соответствующие новой фазе – объемно-центрированной кубической, с постоянной ячейки 0.666 нм, или же гранецентрированной с постоянной ячейки 0.940 нм. Следует подчеркнуть, что переход этот обратим.

Слоистость структуры CuS отражается в измерениях температурной зависимости удельной теплоемкости [35, 36]. Так, при температурах ниже 20 К эта зависимость не подчиняется пра-

Учитывая необычно большое увеличение длины связи $S-S$, можно сделать вывод, что при определенном давлении возможен фазовый переход к состоянию $Cu^{2+}S^{2-}$ без смешанной валентности в результате разложения ионов S_2^{2-} :



за счет ионов Cu^+ .

К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о зависимости сопротивления CuS от давления. Имеются только данные о зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от давления [33]. При этих исследованиях в интервале 1 бар – 9 кбар обнаружена необычная зависимость $T_c(P) - T_c$ уменьшается от 1.65 К при $P = 1$ бар, причем зависимость эта нелинейна и имеет отрицательную кривизну. При давлении 3.5 кбар наблюдается изменение этой зависимости, так, что при

$P > 3.5$ кбар производная $\frac{\partial T_c}{\partial P}$ умень-

шается. Можно предположить, что при этом давлении и температуре около 1 К существует структурный фазовый переход, однако, отсутствие более детальных исследований не дает возможности это утверждать.

вилу T^3 , а изменяется квадратично, что характерно для квази-двумерных соединений. Поэтому можно говорить об анизотропной сверхпроводимости CuS , как это делают авторы работы [35]. Измерения анизотропии сопротивления [37] CuS дают возможность частично оценить эту анизотропию. Из этих измерений следует, что анизотропия заметна и слабо возрастает при понижении температуры - $\frac{\rho_c}{\rho_{ab}} = 5.99$ при комнатной температуре и 6.15 при 77 К, то есть, сопротивление меньше в слоях, перпендикулярных оси c .

О металлическом основном состоянии CuS свидетельствует температурно-независимая магнитная восприимчивость в интервале температур от комнатной до 1.7 К [38], а также короткое время релаксации сигналов эхо на ядрах ^{63}Cu в измерениях авторов работы [37]. В этой работе подтверждено также, что металлический характер более выражен в слоях, построенных из треугольников CuS_3 , чем из тетраэдров CuS_4 (рис. 1). Слабому искажению тетраэдров соответствует градиент электрического поля на ядрах ^{63}Cu , поэтому в спектрах ЯМР для тетраэдров наблюдается дублет, который при температурах ниже 50 К заменяется квадруплетом. Как следует из работы [39], это связано со структурным фазовым переходом от гексагональной модификации к орторомбической.

Фазовый переход к ромбической структуре не отражается на температурной зависимости электросопротивления и магнитной восприимчивости [39]. Это неожиданно, так как образование связей $Cu - Cu$ могло бы привести к изменению концентрации носителей и/или их подвижностей. Из измерений магнитной восприимчивости авторы работы [39] вычислили эффективный магнитный момент порядка $0.24 - 0.30 \mu_B$, который они связывают с наличием некоторого количества ионов Cu^{2+} с конфигурацией d^9 .

Селенид меди известен в минералогии как клокманнит и очень подобен ковеллину. Согласно исследованиям Earley и Берри [40, 41], клокманнит и ковеллин изоструктурны. А именно, клокманнит построен из слоев $CuSe_4 - CuSe_3 - CuSe_4$, объединенных связями $Se - Se$. Однако, в отличие от ковеллина, клокманнит имеет гексагональную сверхструктуру, содержащую 13 субъединиц типа CuS . Сверхструктура обусловлена неупорядоченным расположением некоторых атомов меди в треугольных слоях.

С ростом температуры в кристаллах $CuSe$ наблюдается два фазовых перехода [42]. Первый, при температуре 323 К, соответствует переходу от гексагональной к орторомбической структуре. Второй переход наблюдается при температуре 393 К. Он соответствует переходу к другой гексагональной структуре, не содержащей сверхструктуры. [42, 43].

При исследованиях структуры $CuSe$ в зависимости от давления [43] обнаружено существенное отличие от CuS . Во-первых, $CuSe$ обладает меньшей сжимаемостью, чем CuS - учитывая большую поляризуемость и большие размеры ионов Se^{2-} , можно было ожидать обратного. Это может указывать на большую ковалентность связей $Cu - X$ в $CuSe$ по сравнению с CuS . Зависимость объема элементарной ячейки от давления, $V(P)$, нелинейна, как и для CuS , однако, для $CuSe$ эта зависимость имеет положительную кривизну. Это означает, что, в отличие от CuS , селенид меди стабилен под давлением. До 520 кбар не обнаружено изменения структуры $CuSe$ [43].

Система $Cu - Te$ очень сложна, и соединения стехиометрического состава в ней редки. Так, например, в области концентраций от 33 до 45 атомных процентов теллура наблюдается два соединения нестехиометрического состава, известных в минералогии как вейссит и рикардит [44]. Третий теллурид состава $CuTe$ удалось синтезировать сравнительно недавно [45, 46]. Первое указание на возможность его существования находится в работе Пушкина 1908 г. [47]. Соединение состава $CuTe$ было получено в работах Шуберта и др. [48, 49]. Минерал вулканит имеет, согласно [44, 50], состав $CuTe$. Авторы работы [51] подчеркивают, что в системе $Cu - Te$ единственный стехиометрический теллурид - это ромбический $CuTe$. Согласно исследованиям Барановой и Пинскера [45, 46], $CuTe$ имеет ромбическую структуру. Атомы меди и теллура образуют псевдогексагональный узор, при этом половина мест в элементарных ячей-

ках остается не занятой атомами меди. С одной стороны, это является причиной структурного разупорядочения, а с другой облегчает образование теллуридов типа $NaCuTe$ [50].

Электронная структура $CuTe$ была исследована в работе Канатзидиса с соавторами [50]. В частности, авторы пытались ответить на вопрос, каково основное состояние этого теллурида – металлическое или полупроводниковое. Если предположить, что теллур, обладая меньшей электроотрицательностью в сравнении с другими халькогенами легче восстанавливает ионы Cu^{2+} до Cu^+ , то теллурид меди может иметь структуру, соответствующую формуле $(Cu^+)_2(Te_2)^{2-}$ (то есть, представлять собой дителлурид) и поэтому должен быть полупроводником. Авторы, используя расширенный метод Хюккеля, пришли к выводу, что стабильное состояние теллурида меди возникает при образовании связей $Te-Te$, то есть, действительно соответствует формуле $(Cu^+)_2(Te_2)^{2-}$. Однако, измерения температурной зависимости $\rho(T)$, выполненные авторами работы [50], противоречат этим выводам – $CuTe$ - металл во всем исследованном температурном интервале – от комнатной температуры до 8 К. Поэтому авторы этой работы вынуждены были сделать вывод, что теллурид $CuTe$ является соединением смешанной валентности, так как перекрывание $5p$ орбиталей теллура с $3d$ орбиталями меди стабилизирует систему больше, чем образование связей $Te-Te$.

Дисульфид меди CuS_2 можно получить под давлением $P > 30$ кбар, используя CuS и серу [52]. Подобно всем дисульфидам металлов первого переходного ряда, начиная с MnS_2 , CuS_2 обладает структурой пирита [52, 53]. Все эти структуры содержат дисульфид-ионы S_2^{2-} и двухвалентный ион металла, о чем свидетельствует, например, зависимость постоянной элементарной ячейки соединений MS_2 от порядкового номера металла [54]. Эта структура очень подобна структуре $NaCl$, с дисульфид-ионами, ориентированными вдоль главной диагонали куба, так, что катион меди обладает приблизительно октаэдрическим окружением.

Такое окружение способствует образованию ковалентных связей между орбиталями E_g меди, ориентированными в направлении дисульфид-ионов, и p -орбиталями серы. А именно, если ограничиться только σ -связями, то 6 p -орбиталей серы, ориентированных в направлении иона меди и способных к образованию ковалентных σ -связей, образуют базис шестимерного приводимого представления группы O_h :

$$\Gamma_6 = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$$

Орбиталь атомов серы симметрии A_{1g} , $\Psi(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 p_i$, может перекрываться с $4s$ -орбиталью меди, две орбитали серы симметрии E_g - с E_g -орбиталями меди ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$), три орбитали серы симметрии T_{1u} - с $4p$ -орбиталями меди. Поэтому 15 электронов кластера $[Cu(S_2)_6]^{10-}$ располагаются на молекулярных орбиталях согласно электронной конфигурации: $(e_g)^4(a_{1g})^2(t_{1u})^6(t_{1u}^*)^3$. Вследствие большей электроотрицательности серы связывающие орбитали содержат больший вклад орбиталей серы, напротив, разрыхляющие – больший вклад орбиталей меди. В твердом теле эти уровни расщепляются в зоны, и зона проводимости образована разрыхляющими орбиталями симметрии T_{1u} . Эта зона заполнена наполовину, поэтому дисульфид серы должен быть металлом. Заметим, что без учета ковалентных связей трудно объяснить металлический характер этого соединения (в чисто ионной модели CuS_2 должен быть полупроводником). Кроме того, дисульфид FeS_2 , имеющий на три электрона меньше и конфигурацию $(e_g)^4(a_{1g})^2(t_{1u})^6$, содержит только закрытые оболочки и должен быть поэтому полупроводником, что согласуется с экспериментом [55]. Подчеркнем, что наше рассмотрение близко к предложенному Гуденафом [56] для FeS_2 , CoS_2 и NiS_2 .

Измерения электросопротивления, выполненные авторами работы [54], показали, что CuS_2 - металл с линейной зависимостью $\rho(T)$. При температуре $T_c = 1.56$ К наблюдается переход в сверхпроводящее состояние. CuS_2 обладает слабой парамагнитной восприимчивостью – она возрастает в 4 раза при понижении температуры от комнатной до 4.2 К [54]. Между 100 К и 4.2 К восприимчивость изменяется согласно уравнению Кюри-Вайсса с постоянной Вайсса $\Theta = -25$ К (слабый ферромагнетизм). Магнитный момент очень мал: $0.34 \mu_B$. Это означает, что доля локализованных электронов очень мала (5.6%) и соответствует основному металлическому состоянию. В случае большей доли локализованных электронов не было бы возможно октаэдрическое окружение ионов Cu^{2+} , так как в этом случае было бы неизбежно искажение октаэдрической структуры в результате эффекта Яна-Теллера, как это свойственно ионам с конфигурацией d^9 .

Позднее, в исследованиях авторов работы [57] были обнаружены фазовые переходы на температурной зависимости магнитной восприимчивости, спектров ЯМР на ядрах ^{63}Cu , а также на температурной зависимости параметров элементарной ячейки при температурах $T_Q = 160$ К и $T_R = 47$ К. При $T_Q = 160$ К начинается быстрое уменьшение магнитной восприимчивости и увеличение ширины линии в спектрах ЯМР на ядрах ^{63}Cu (рис. 2). На зависимости $\frac{\partial a}{\partial T}(T)$ (a - параметр элементарной ячейки) при температуре $T_Q = 160$ К наблюдается излом. Согласно результатам Битнера с соавт. [55], и автора работы [57], такая же особенность наблюдается и на зависимости производной $\frac{\partial \rho}{\partial T}(T)$ при $T \approx T_Q$. Авторы работы [57] склонны рассматривать этот переход как переход в состояние с ВЗП. Все же убедительных аргументов в пользу этого допущения, по нашему мнению, нет.

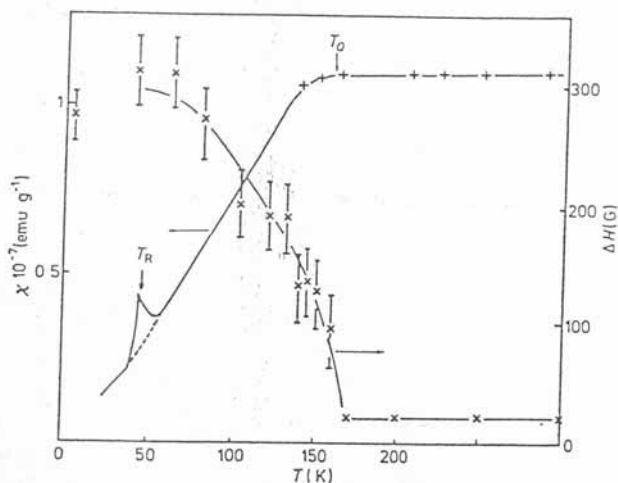


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости (+) и ширины линии в ЯМР ^{63}Cu (x) в CuS_2 (Из [57]).

Вблизи $T_R = 47$ К наблюдается фазовый переход первого рода, при котором скачком изменяется параметр ячейки ($\Delta a = 0.00012$ нм), и пик магнитной восприимчивости. Однако, на зависимости $\rho(T)$ особенности при T_R не обнаружено.

Авторы работы [58], основываясь на измерениях температурной зависимости теплоемкости, ЯМР на ядрах ^{63}Cu и ^{65}Cu , а также намагничивания, подтвердили существование сверхпроводящего перехода при $T_c = 1.50$ К. Кроме этого, на температурной зависимости теплоемкости заметна слабая аномалия при $T_Q = 150$ К. Из анализа температурной зависимости изотерм намагничивания авторы работы [58] сделали вывод о существовании перехода в ферромагнитное состояние при $T_c = 23$ К, при чем величина спонтанного намагничивания магнитного момента порядка $1.35 \cdot 10^{-3} \mu_B / Cu$. Из измерений магнитной восприимчивости при температурах выше T_c авторы получили эффективный магнитный момент, равный $0.093 \mu_B / Cu$. Это соответствует концентрации локализованных спинов порядка 0.43% и поэтому, учитывая результаты работы [54], можно сделать вывод, что ферромагнетизм, о котором

пишут авторы работы [58], не является свойственным CuS_2 , а наверняка обусловлен примесями, возможно, ферромагнитными. Из измерений постоянной Холла можно получить концентрацию носителей в CuS_2 – 0.16 носителя на молекулу.

В 1966 г. в работе Битнера с соавт. [59] с использованием метода синтеза под высоким давлением (65 кбар) были синтезированы дихалькогениды меди состава $CuXY$, где $X, Y = S, Se, Te$, а именно, $CuSe_2$, $CuSSe$, $CuSeTe$ и $CuTe_2$. Все они имеют структуру пириита. Постоянная решетки закономерно возрастает с увеличением размеров халькогена – 0.57898 нм (CuS_2), 0.5923 нм ($CuSSe$), 0.61166 нм ($CuSe_2$), 0.6302 нм ($CuSeTe$) и 0.66052 нм ($CuTe_2$) [55]. Все они – металлы, носители в них – дырки (положительный знак коэффициента Зеебекка). При температурах ниже 3 К наблюдаются переходы в сверхпроводящее состояние: $T_c = 1.5-2.0$ К ($CuSSe$), 2.30-2.43 К ($CuSe_2$), 1.6-2.0 К ($CuSeTe$), 1.25-1.30 К ($CuTe_2$) [55].

T_c $CuSe_2$ уменьшается с ростом давления - $\frac{\partial T_c}{\partial P} = -\frac{0.2K}{ГПа}$ [60].

4. Соединения определенной валентности

Большинство таких соединений описывается формулой $Kt_m Cu_{2n-m} X_n$, где Kt – одновалентный катион. К ним относятся халькогениды состава Cu_2X и $KtCuX$, где в данном случае Kt – щелочной металл или таллий [53, 61-63], серия с $n = 2$ - $KtCu_3X_2$ [64-74]. Синтезированный нами селенид KCu_3Se_2 [73, 74], согласно принятой нами концепцией, должен быть полупроводником, однако, при температуре ниже 165 К наблюдается необычный переход в металлическое состояние, природа которого еще не ясна. Возможно, этот селенид обладает слабой нестехиометричностью, подобно халькогенидам состава $KtCu_{7-n}X_4$ (см. далее).

Теллурид KCu_3Te_2 , был синтезирован в 1981 г. в работе Савельсберга и Шефера [75]. Очень короткие длины связей $Cu - Te$ (0.249 – 0.256 нм), близкие к сумме ковалентных радиусов ($r_{Cu} + r_{Te} = 0.260$ нм), свидетельствуют о существенно ковалентном характере связей в анионной части этого соединения. Кроме того, длины связей $Cu - Cu$ тоже очень малы (0.249 нм), то есть, меньше, чем в меди, (0.255 нм), или меньше суммы ковалентных радиусов (0.256 нм). Из этого следует, что ширина зон должна быть велика, и возможно перекрывание этих зон, что приводит к проводимости металлического типа, как это наблюдается в случае KCu_3Se_2 .

Третья серия, соответствующая $n = 3$, представлена соединениями $Kt_4Cu_2X_3$, $Kt_2Cu_4X_3$ и $KtCu_5X_3$. Первый халькогенид этого типа – $Na_2Cu_4S_3$ – был синтезирован в 1981 г. в работе [75], а в 1985 г. – $NaCu_5S_3$ (в работе [76]).

Расстояния $Cu - Cu$ (0.27 нм) в кристаллах $NaCu_5S_3$ удовлетворяют критерию Гуденафа [77], согласно которому сульфиды на основе меди могут иметь металлические свойства, если расстояния $Cu - Cu < 0.31$ нм. Однако, отсутствие смешанной валентности позволяет сделать вывод, что это соединение - полупроводник.

Известен только один таллиевый аналог соединений серии с $n = 3$ - $TlCu_5Se_3$, синтезированный в работах Бергера с соавт. [67, 69]. Согласно Бергеру [69], этот селенид – полупроводник, однако, его трудно получить стехиометрическим – часто кристаллы имеют дефицит ионов Cu^+ , то есть, имеют состав $TlCu_{5-x}Se_3$, и поэтому из измерений термо-ЭДС следует, что при температурах выше 80 К этот селенид имеет металлический характер (коэффициент Зеебекка положительный, и при $T > 80$ К линейно возрастает с ростом температуры).

Серия с $n = 4$ представлена только соединениями - $TlCu_7Se_4$ [67, 78] и KCu_7S_4 [79], если не учитывать еще аммониевый аналог $NH_4Cu_7S_4$ [80]. Подобно $TlCu_5Se_3$, стехиометрическое

соединение получить трудно, кристаллы обычно имеют дефицит ионов Cu^+ . Например, существует минерал крукезит состава $TlCu_{6.8}Se_4$, содержащий 20% пустот. Вследствие этого валентная зона занята лишь частично, и крукезит имеет металлические свойства [81].

В последние года (начиная с 1997 г.) были обнаружены необычные свойства нестехиометрических соединений состава $KtCu_{7-x}X_4$ [79, 82-84], где $Kt - K, Rb, Tl$. Согласно данным Отани и др. [85, 86], соединения состава $KtCu_7S_4$ ($Kt - K, Rb, Tl$) имеют максимум на температурной зависимости электросопротивления. Это можно объяснить только тем, что эти соединения не являются стехиометрическими. Структура солей $KtCu_7S_4$ построена из двойных тетраэдрических цепочек (рис. 3). Места для меди в двойных тетраэдрических цепочках заняты только на $3/4$. Поэтому существует возможность дефицита и истинная формула имеет вид - $KtCu_{7-x}X_4$. По неподтвержденным данным Ли и др. [82], можно получить и стехиометрический сульфид KCu_7S_4 , который, в отличие от нестехиометрических соединений $KCu_{6.82}S_4$ и $KCu_{6.66}S_4$ - полупроводник.

Авторы работы [82] использовали для исследования электронной структуры сульфидов $KCu_{7-x}X_4$ квантовомеханические расчеты и пришли к выводу, что они могут быть металлическими только в случае $x > 0$. Максимум на температурной зависимости сопротивления (рис. 4) можно объяснить упорядочением пустот в цепочках [82]. В работе [79] были получены электрохимическим методом монокристаллы $KCu_{7-x}S_4$ с $x = 0.00, 0.12, 0.34$. Для этих кристаллов были исследованы температурные зависимости электросопротивления, теплопроводности, термо-ЭДС, теплоемкости.

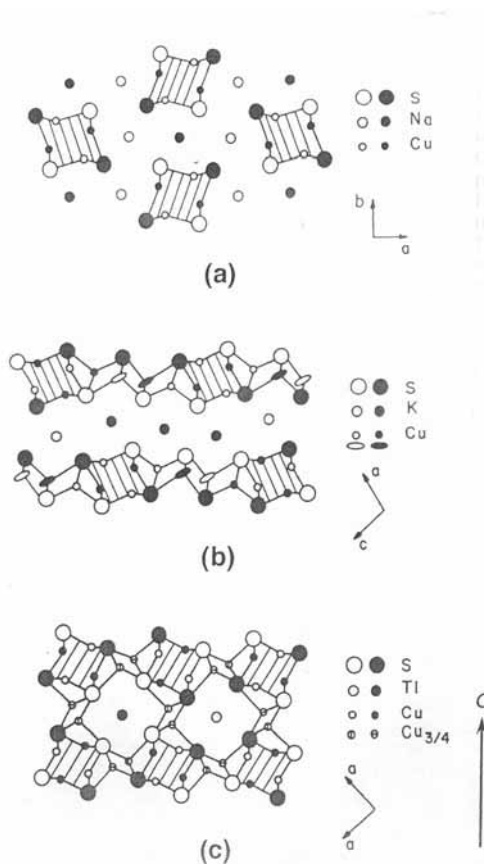


Рис. 3. Проекция вдоль колонок Cu_4S_4 (обозначены штриховкой) а) $Na_3Cu_4S_4$; б) $K_3Cu_8S_6$; в) $TlCu_7S_4$ (Из [82]).

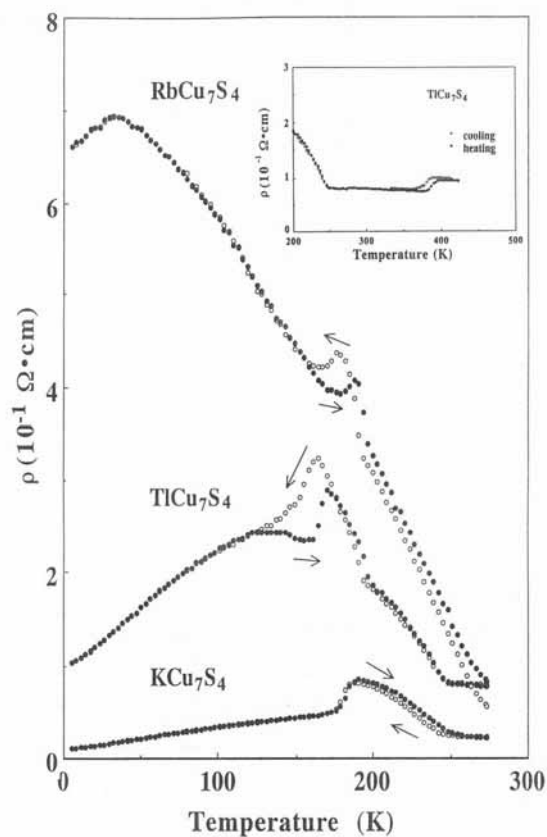


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления сульфидов $KtCu_{7-n}S_4$ ($Kt - K, Rb, Tl$) и KCu_3Se_2 (Из [73, 74, 86]).

При комнатной температуре сульфид KCu_7S_4 имеет удельное сопротивление $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, а соединения с $x = 0.12, 0.34$ – в 100 раз меньше. Общая особенность температурной зависимости электросопротивления – существование области температур с практически постоянным сопротивлением. Так, для соединения KCu_7S_4 в области температур $280 \text{ K} < T < 370 \text{ K}$ производная dR/dT только слабо отрицательна (≤ 0). При $T_{c1} = 280 \text{ K}$ наблюдается резкое увеличение сопротивления, а при $T_{c2} = 180 \text{ K}$ производная dR/dT уменьшается. В области $T_{c2} < T < T_{c1}$ имеется гистерезис, так что при отогреве сопротивление меньше, чем при охлаждении. При температурах ниже T_{c2} сопротивление растет слабее, чем по экспоненте. Это означает, что это соединение не является обычным полупроводником, так как не имеет ни определенной щели, ни соответствует модели прыжков переменной длины.

Сопротивление сульфида $KCu_{6.88}S_4$ практически постоянно в интервале $320 \text{ K} > T > 200 \text{ K}$. При дальнейшем охлаждении сопротивление внезапно уменьшается при $T_{c1} \approx 200 \text{ K}$, достигая минимума при $\approx 190 \text{ K}$ и пика при $T'' \approx 187 \text{ K}$. При дальнейшем охлаждении ниже T'' на 5 К, сопротивление резко возрастает (в 10 раз), достигая максимума при $T_{c2} \approx 182 \text{ K}$. В отличие от стехиометрического соединения, нет гистерезиса в области $T_{c2} < T < T_{c1}$, но существует гистерезис в области между T'' и 150 К. Ниже 150 К температурная зависимость электросопротивления $KCu_{6.88}S_4$ металлическая.

Для соединения $KCu_{6.66}S_4$ производная dR/dT слабо положительна в области $210 \text{ K} < T < 320 \text{ K}$. При дальнейшем охлаждении сопротивление внезапно уменьшается почти в 4 раза при $T_{c1} \approx 208 \text{ K}$. Ниже 200 К соединение металлически и как dR/dT , так и d^2R/dT^2 положительны.

Подобные же аномалии наблюдаются и на температурной зависимости теплопроводности (аномалии при T_{c1} и T_{c2}), термо-ЭДС в области T_{c1} . Однако, при температурах ниже 240 К термо-ЭДС монотонно уменьшается при понижении температуры. При T_{c1} и T_{c2} наблюдаются также аномалии (положительные) на зависимости теплоемкости. Эти аномалии для соединений $KCu_{7-x}X_4$ характеризуются также большим изменением энтропии, гистерезисом, и зависимостью C_p от частоты температурных осцилляций.

Все эти особенности можно объяснить на основе представлений о существовании фазовых переходов типа порядок – беспорядок, связанных с одномерной диффузией ионов меди вдоль цепочек $Cu(2) - Cu(2)$. Это существенно отличает переходы в этих системах от других соединений с переходами типа порядок – беспорядок, в которых они связаны с дву- или трехмерной диффузией, и к тому же не такие резкие. Например, дву- и трехмерная диффузия являются причиной упорядочения пустот в $Ni_{2-n}Te_2$ и TiO . В соединениях на основе C_{60} причина перехода – ориентационное упорядочение, то есть, вообще не связанное с диффузией. Подобные переходы в квазиодномерных соединениях, таких, как $NbSe_3$ или соли $(TMTSF)_2X$ (соли Бечгарда) не связаны с диффузией и не имеют гистерезиса.

Таким образом, система $KCu_{7-x}X_4$ уникальна. Эти результаты были подтверждены в работе [83], авторы которой наблюдали возникновение сверхструктуры при понижении температуры, связанной с диффузией ионов меди и вызывающей физические аномалии, о которых было сказано выше. На температурной зависимости магнитной восприимчивости при T_{c1} и T_{c2} особенности не наблюдаются. Все (включая и $x = 0$) соединения имеют температурно-независимый парамагнетизм (парамагнетизм Паули). Это может означать, что сульфид KCu_7S_4 не является строго стехиометрическим.

К халькогенидам определенной валентности можно отнести также синтезированные в 2001 г. в работе [87] сульфиды общей формулы $BaKCu_3MS_4$, где $M = Mn, Co, Ni$. Структура этих сульфидов относится к структурному типу $ThCr_2Si_2$. Все они – полупроводники, что согласуется с предсказаниями, основанными на нашем подходе (отсутствие смешанной валентности - $Ba^{2+}K^+(Cu^+)_3M^{2+}(S^{2-})_4$). Температурная зависимость магнитной восприимчивости зависит от металла M . Так, магнитная восприимчивость сульфида $BaKCu_3MnS_4$ подчиняется закону Кюри-Вайсса ($\mu_{эфф.} = 2.50 \mu_B$); сульфид $BaKCu_3CoS_4$ - антиферромагнетик ($T_N = 12$ К), а $BaKCu_3NiS_4$ обладает температурно-независимым парамагнетизмом.

5. Соединения состава $CuMX_2$ ($M = Ni, Fe$) и CuM_2X_4 ($M = V, Ir, Rh, Co, Cr$)

Соединения этого типа очень многочисленны, поэтому в этой части мы ограничимся анализом только тех их свойств, которые непосредственно связаны с темой нашего обзора. А именно, рассмотрим их электронную структуру и ее влияние на электрофизические свойства этих халькогенидов.

Дихалькогениды состава $CuMX_2$ можно рассматривать как промежуточные между халькогенидами меди CuX и прочих металлов - MX ($Cu_{0.5}M_{0.5}X$). Халькогениды меди – это соединения смешанной валентности, а халькогениды MX - соединения определенной валентности, в соответствии с формулой $M^{2+}X^{2-}$. Поэтому в случае соединений $CuMX_2$ возникает проблема определения валентности.

Авторы работы [88] исследовали систему $BaCu_xNi_{1-x}S_{2-\delta}$. Исходный сульфид $BaNiS_2$ содержит квадратные пирамиды NiS_5 , связанные по ребру, попеременно обращенные вершинами вверх и вниз, образуя слоистую структуру. Этот сульфид – металл ($\rho(RT) \approx 10^{-3} \Omega \cdot cm$, измеренное на поликристаллических образцах, температурно-независимый парамагнетизм типа Паули). При точечной группе симметрии C_{4v} , 5 орбиталей серы, ориентированные на никель, образуют базис следующих неприводимых представлений группы C_{4v} :

$$\Gamma_5 = 2 A_1 \oplus B_1 \oplus E$$

d -Орбитали никеля d_{xz} и d_{yz} , перекрываясь с орбиталями серы симметрии E , образуют связывающие и антисвязывающие молекулярные орбитали, которые в слоях образуют зоны. d_{xy} -Орбиталь является несвязывающей, а d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, перекрываясь с орбиталями серы симметрии A_1 и B_1 , также образуют зоны, так, что зона, образованная из антисвязывающих орбиталей на основе $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, остается свободной (в отличие от этого, авторы работы [88] утверждают, что она частично занята). Поэтому металлический характер сульфида $BaNiS_2$ можно объяснить существованием некоторой нестехиометрии.

Напротив, в случае частичной замены никеля на медь (которая имеет на один электрон больше), зона проводимости содержит электроны, и поэтому можно ожидать появления металлических свойств. Авторы работы [88] вынуждены были признать, что если медь заменяет никель в виде ионов Cu^+ , то не удастся объяснить, как возможен высокий уровень такой замены – вплоть до $x = 0.4$, а также отсутствие ионов S_2^{2-} , которые должны были бы наблюдаться для сохранения электронейтральности решетки. Однако эти проблемы исчезают, если медь содержится в этих сульфидах в виде Cu^{2+} .

В халькогенидах $CuFeSe_2$ и $CuFeTe_2$ отсутствие магнитного момента на атомах железа, вытекающее из измерений спектров Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe , свидетельствует в пользу фор-

мулы $Cu^{2+}Fe^{2+}(X^{2-})_2$. Заметим, что эти соединения представляют интерес также в связи с тем, что в них наблюдаются волны спиновой плотности.

Соединения состава CuM_2X_4 (шпинели), где $X = S, Se$; $M = Ti, V, Co, Rh$, обладают проводимостью металлического типа и практически температурно-независимым парамагнетизмом (парамагнетизм Паули) [89, 90]. Халькогениды $CuCr_2X_4$ ($X = S, Se, Te$) являются ферромагнитными металлами с температурами Кюри, соответственно, 420, 460 и 365 К [91]. Авторы этой последней работы предполагая, что медь содержится только в виде Cu^+ , вынуждены были допустить, что хром содержится в виде Cr^{3+} и Cr^{4+} . Отметим, что такой подход просто неверен с точки зрения химии, так как хром обладает валентностью, большей трех только в соединениях с сильно электроотрицательными элементами, например, в оксидах или фторидах и их комплексах. Ионы X^{2-} - это восстановители. Так, например, ион S^{2-} восстанавливает ион Fe^{3+} до Fe^{2+} , а при реакции ионов Cu^{2+} с сульфид-ионами S^{2-} образуется сульфид смешанной валентности.

В то же время, согласно Гуденафу [92], который считает, что проблема электронной структуры шпинелей является принципиальной, правильная формула - $Cu^{2+}(Cr^{3+})_2(X^{2-})_4$. В его модели магнитное упорядочение связано с d -электронами хрома, а d -дырки на меди коллективизированы и с ними связано металлическое поведение. Кроме того, Гуденаф подчеркивает существенно ковалентный характер связей в $CuCr_2X_4$. А именно, ковалентные связи за счет s - и p -орбиталей анионов и s -, p - и d -орбиталей катионов сильно влияют не только на одно-электронный периодический потенциал, в котором движутся электроны, но и на катионный потенциал, вызывающий локализацию d -электронов.

Шпинели CuV_2S_4 , $CuRh_2S_4$ и $CuRh_2Se_4$ - не только металлы, но и сверхпроводники с T_c , соответственно, 4.45, 4.8 и 3.5 К [92]. Напротив, в шпинелях $CuTi_2S_4$ и $CuCo_2S_4$ сверхпроводимость не наблюдается вплоть до 0.05 К [93].

Однако, согласно данным авторов работ [94-96], сверхпроводимость в высококачественных образцах CuV_2S_4 не существует. В работе [96] этот сульфид был исследован методами рентгеноэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Кроме того, были проведены квантовомеханические расчеты зонной структуры методом *ab initio*. Как следует из этих исследований, валентная зона построена из $3d$ -орбиталей меди, $3d$ - и $4p$ -орбиталей ванадия и $3p$ -орбиталей серы. Степень окисления меди близка к +1, а ванадия - к +3. Основанием для такого вывода послужило отношение интегральных интенсивностей $\frac{I(CuL\beta)}{I(CuL\alpha)}$, которое для

Cu_2O равно 0.18, а для CuO - 0.26. В CuV_2S_4 это отношение равно 0.21, что, по мнению авторов, свидетельствует в пользу степени окисления +1 для меди. Для ванадия чувствительным к степени его окисления может служить отношение низко- и высокоэнергетической части подзон $VL\alpha$ -полосы рентгеновской эмиссии. Это отношение равно 0.75 для V_2O_3 и 1.0 для VO_2 . Для CuV_2S_4 это отношение равно 0.8, и авторы сделали вывод, что степень окисления ванадия равна +3.

Поскольку нет оснований считать, что степень окисления серы превышает -2 (не обнаружено ионов S^{2-} ни одним из использованных методов), авторы не смогли разрешить проблему валентности в CuV_2S_4 , о которой они говорили как о "наиболее интригующей в анализе электронной структуры CuV_2S_4 " [96]. На наш взгляд, интерпретация авторов этой работы неверна, так как CuV_2S_4 , в отличие от Cu_2O и CuO , является соединением с существенно ковалентными связями, о чем писали и сами авторы работы [96].

В работе [97], опубликованной в 1997 г., то есть, на год позже работы [96], авторы отметили, что уже хорошо известно, что степень окисления меди в шпинелях CuM_2X_4 равна +2, о чем

писали также и авторы работ [98 -100]. Поэтому электронную структуру CuV_2S_4 лучше отражает формула $Cu^{+2}(V^{+3})_2(S^{2-})_4$ [97].

Некоторые авторы [101 - 103] объясняют существование аномалии на температурной зависимости электросопротивления CuM_2X_4 в области 50 К переходом в состояние с ВЗП. Однако, состояния с ВЗП нетипичны для трехмерных кубических структур. Измерениями рентгеновской дифракции на строго стехиометрических образцах CuM_2X_4 [97] не выявлено дифракционных линий от сверхструктуры. Вместо этого, при 90 К был обнаружен фазовый переход когерентного типа от высокотемпературной кубической к низкотемпературной тетрагональной структуре.

В шпинели $CuIr_2S_4$ при охлаждении наблюдается переход типа металл-диэлектрик при $T \approx 230$ К, связанный с изменением структуры – переходом от кубической структуры к тетрагональной [104]. В то же время изоструктурный селенид $CuIr_2Se_4$ остается металлом вплоть до 0.5 К [105]. В работах [105, 106] электросопротивление и термо-ЭДС для соединений $CuIr_2S_4$ и $CuIr_2Se_4$ были измерены в интервале от 2 К до 900 К. Наиболее интересные результаты этих исследований состоят в том, что эти шпинели не являются строго металлическими даже в высокотемпературной фазе. Так, электросопротивление селенида $CuIr_2Se_4$ зависит от температуры согласно выражению: $\rho = \rho_0 + \exp[-(T^*/T)]$ при температурах выше 190 К, и $\rho = \rho_0 + \exp[-(T^*/T)^{1/2}]$ при более низких температурах.

Для $CuIr_2S_4$ температурная зависимость сопротивления при температурах выше 230 К (в металлической фазе) и ниже 50 К описывается формулой: $\rho = a \exp[-(T^*/T)^{1/2}]$, где знак “-” относится к области $T > 230$ К, а “+” – к области температур $T < 50$ К. В области низких температур зависимость соответствует прыжковому механизму Эфроса-Шкловского с длиннодействующими кулоновскими корреляциями. Это означает, что такие корреляции существенно влияют на образование диэлектрической фазы $CuIr_2S_4$. В высокотемпературной области сопротивление $CuIr_2S_4$ изменяется так же, как в низкотемпературной фазе селенида $CuIr_2Se_4$.

Магнетосопротивление обоих соединений положительно и пропорционально H^2 [105]. Для понимания причины перехода металл-диэлектрик в $CuIr_2S_4$ важна работа [107]. Авторы исследовали зависимость физических свойств системы $CuIr_2(S_{1-x}Se_x)_4$ от x . Как и ожидалось, температура фазового перехода металл-диэлектрик уменьшается с ростом x . Авторы обнаружили, что сдвиг Найта ^{63}Cu отрицателен в металлической фазе, и становится положительным при $T < T_{MI}$. В $CuIr_2Se_4$ сдвиг Найта также отрицателен, слабо зависит от температуры, оставаясь отрицательным до самых низких исследованных температур. Результаты ЯМР, а также исследование методом мюонной (μSR) спектроскопии не выявили магнитного упорядочения.

Основываясь на этих результатах, авторы работы [107] сделали вывод, что причиной фазового перехода металл-диэлектрик является изменение электронной структуры, связанное с восстановлением ионов Cu^{2+} до Cu^+ (от конфигурации d^9 до конфигурации d^{10}). Как показано в работе [107], температура T_{MI} понижается с ростом объема элементарной ячейки. Понижение температуры способствует перекрыванию орбиталей и можно было бы ожидать, что металлическое состояние стабилизируется. Поэтому полученный результат очень важен. Во-первых, стабилизация полупроводникового состояния под давлением необычна и важна для понимания природы перехода металл-диэлектрик. Во-вторых, из него, в частности, следует, что под давлением можно ожидать переход металл-диэлектрик в обоих соединениях.

Нестабильность металлического состояния $CuIr_2Se_4$ под давлением была показана в работе [108]. А именно, при $P > 1.5$ ГПа наблюдается скачок сопротивления при $T = 100$ К. Авторы работы [108] сделали вывод, что давление способствует открытию щели в результате корреляций $5d$ -электронов иридия. Исследование температурной зависимости спектров отражения,

выполненные в работе [109] для $CuIr_2S_4$, показали, что при $T < T_{MI}$ вместо зоны шириной 0.7 эВ в металлической фазе образуется новая зона шириной 0.4 эВ ниже уровня Ферми (E_F).

Частичная замена меди цинком подавляет переход металл-диэлектрик в $CuIr_2S_4$, и соединения состава $Cu_{1-x}Zn_xIr_2S_4$ становятся сверхпроводниками, температура перехода которых в сверхпроводящее состояние (T_C) зависит от X [110, 111]. При содержании цинка, лежащем в интервале $0 < x < 0.225$, наблюдается полупроводниковая зависимость сопротивления вплоть до 2 К. Однако, соединения с $x > 0.225$ обладают слабой зависимостью сопротивления при температурах ниже 100 К и при температурах 2.2 – 3.3 К становятся сверхпроводящими. Термический гистерезис для соединений с содержанием цинка $X \leq 0.3$ свидетельствует о частичном существовании перехода металл-диэлектрик. В случае $X \geq 0.4$ этот переход полностью подавляется, и переход в сверхпроводящее состояние становится очень резким. Однако, следует заметить, что в области, например, 150 – 20 К для соединения $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Ir_2S_4$ наблюдается зависимость $\rho(T)$, характерная для полупроводников – отрицательный знак производной $\frac{\partial \rho}{\partial T}$,

так что сверхпроводники в этой системе довольно необычные. Температура T_C уменьшается с ростом x . Также уменьшается магнитная восприимчивость с увеличением содержания цинка, что свидетельствует об уменьшении плотности состояний на уровне Ферми, $N(E_F)$ [110]. Так как в $CuIr_2Se_4$ не наблюдается ни перехода металл-диэлектрик, ни сверхпроводящего, можно предположить, что сверхпроводимость в системе $Cu_{1-x}Zn_xIr_2S_4$ имеет связь с диэлектрической фазой. Согласно данным авторов работы [111], которые изучали эту систему методом ЯМР (ядра ^{63}Cu), пик когерентности мал в сравнении с $CuRh_2S_4$, что подтверждает существование определенных механизмов, ослабляющих эффект когерентности в этих соединениях. Из измерений авторов работы [111] следует, что параметр порядка имеет s -симметрию.

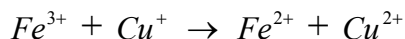
Стабилизация металлического состояния в системе $Cu_{1-x}Zn_xIr_2S_4$ очень необычна. На наш взгляд, это свидетельствует в пользу нашего подхода к электронной структуре халькогенидов на основе меди. Если учесть ионные радиусы ионов - Cu^{2+} - 0.073 нм, Zn^{2+} - 0.074 нм и Cu^+ - 0.096 нм, то легко понять, что изоморфное замещение меди цинком возможно только в случае структуры $Cu^{+2}(Ir^{+3})_2(S^{2-})_4$. Согласно правилу Гримма [112], изоморфное замещение возможно в том случае, когда различие ионных радиусов не превышает 16 %. Ясно, что различие ионных радиусов ионов Cu^+ и Zn^{2+} ($\approx 30\%$) слишком велико, чтобы было возможно изоморфное замещение в таких масштабах.

Это объясняет также, почему частичная замена меди цинком подавляет переход металл-диэлектрик. Как показано в работе [107], этот переход вызван восстановлением ионов Cu^{2+} до Cu^+ . В системе $Cu_{1-x}Zn_xIr_2S_4$ по мере возрастания содержания ионов Zn^{2+} , не способных к Red-Ox процессам с окружением, понижается энергетический выигрыш в результате такого процесса, и переход металл-диэлектрик становится невыгодным.

Родиевый аналог $CuRh_2S_4$ - сверхпроводник с $T_C = 4.7$ К [113]. Авторы исследовали соединение $Cu(Ir_{0.95}Rh_{0.05})_2S_4$ методом ЯМР (ядра ^{63}Cu) и обнаружили, что температура T_{MI} уменьшается до 200 К. Согласно данным авторов работы [114], которые исследовали сульфиды $CuRh_2S_4$ и $Cu_{1-x}Ni_xRh_2S_4$ методами рентгеноэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии, d -орбитали никеля в $NiRh_2S_4$ дают существенный вклад в плотность состояний на уровне Ферми. Однако, в обоих соединениях на основе меди - $CuRh_2S_4$ и $CuRh_2Se_4$ - $3d$ -зона меди шириной 1 эВ центрирована на 2.5 эВ ниже E_F , и вклад $3d$ -орбиталей меди на уровне Ферми очень мал.

Шпинель на основе кобальта $CuCo_2S_4$ - S -волновой сверхпроводник со слабым антиферромагнетизмом [115]. Температура Нееля $T_N = 23$ К, и антиферромагнитное состояние связано с $3d$ -зоной меди – сдвиг Найта ^{63}Cu обладает кюри-подобной зависимостью от температуры, а сдвиг Найта ^{59}Co температурно-независим. Напротив, сверхпроводимость обусловлена сильно скоррелированными s -волнами.

В шпинелях $FeCr_2S_4$ и $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$ наблюдается колоссальное магнетосопротивление [116 -117], подобно манганитам. При комнатной температуре, согласно данным по рентгеновской дифракции [118], ионы Fe^{3+} и Cu^+ упорядочены, а взаимодействие между ионами Fe^{3+} и Cr^{3+} являются антиферромагнитными. Магнитный момент ионов Fe^{3+} равен только $3.1 \mu_B$ вместо $5.0 \mu_B$. Кроме того, при $T = 10$ К магнитный момент d^5 -ионов Fe^{3+} в $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$ значительно меньше, чем для d^6 -ионов Fe^{2+} в $FeCr_2S_4$ ($3.89 \mu_B$) [117]. Длины связей $Fe-S1$ и $Cu-S2$ необычно изменяются при понижении температуры: длины связей $Fe-S1$ растут при охлаждении (вопреки ожиданиям), а длины связей $Cu-S2$ уменьшаются быстрее, чем можно было ожидать. Авторы работы [117] объясняют это тем, что при понижении температуры происходит перераспределение зарядов, обусловленное восстановлением ионов Fe^{3+} и окислением ионов Cu^+ :



Такой вывод согласуется с квантовомеханическими расчетами авторов работы [118], которые показали, что формула $(Fe^{3+})_{0.5}(Cu^+)_{0.5}(Cr^{3+})_2(S^{2-})_4$ противоречит экспериментальным данным, так как в этом случае основное состояние этого соединения было бы диэлектрическим. Формула $(Fe^{2+})_{0.5}(Cu^{2+})_{0.5}(Cr^{3+})_2(S^{2-})_4$, содержащая два ян-теллеровских иона - Fe^{2+} и Cu^{2+} , подразумевает возможность ян-теллеровского искажения. Однако, учитывая существенную делокализацию электронов проводимости, можно полагать, что этот эффект возможен только при очень низких температурах.

Отметим, что, согласно данным авторов работы 2000 г. [119], сульфид $FeCr_2S_4$ обладает не только колоссальным магнетосопротивлением, но и необычным механизмом проводимости при температурах выше 173 К – носителями являются магнитные поляроны. В определенном интервале температур при $T < 173$ К магнитные поляроны сосуществуют с обычными делокализованными носителями. Согласно этим данным, проводимость в этом интервале температур можно описать, используя модель, включающую сосуществование магнитных поляронов и “голых” носителей.

6. Полупроводниковые и металлические соединения типа MCu_2X_2 и MCu_4X_3 .

Все халькогениды, удовлетворяющие формуле $MCu_{2n}X_{n+1}$, M – щелочной металл, $n = 1-3$, имеют слоистую структуру [1]. Соли, соответствующие $n = 1$, на основе щелочных металлов неизвестны, однако, существуют соответствующие соли на основе таллия – $TlCu_2S_2$, $TlCu_2SSe$, $TlCu_2Se_2$ и $TlCu_2Te_2$ [67, 120, 121]. Согласно нашему подходу, общий заряд катионов (предполагая, что все они одновалентны) на единицу меньше удвоенного числа атомов халькогена. Поэтому они могут быть соединениями смешанной валентности и, имея дырки в валентной зоне, могут быть металлами.

Первыми были получены селенид $TlCu_2Se_2$ и теллурид $TlCu_2Te_2$ [122]. В этой работе были обнаружены металлические свойства обоих халькогенидов. Согласно данным авторов этой работы, их сопротивление линейно уменьшается в интервале 300 К – 77 К, причем, отношение $\frac{\rho_{300K}}{\rho_{77K}}$ равно 6.9 для $TlCu_2Se_2$ и 3.5 для $TlCu_2Te_2$. Постоянная Холла положительна, что сви-

детельствует о дырочной проводимости. Концентрация носителей в 6 раз больше в теллуриде, и резко уменьшается с понижением температуры (в $TlCu_2Te_2$ от $0.8 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$ при 300 К до $0.038 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$ при 77 К, то есть, в 21 раз). Наоборот, подвижность растет от $34 \text{ cm}^2/\text{V}$ до 2600 при 77 К – в 76.5 раза. Поэтому сопротивление уменьшается при понижении температуры. В этой связи правильнее характеризовать теллурид как полуметалл.

Согласно более поздним (1984 г.) данным Бергера и ван Бруггена [123], $TlCu_2Se_2$ - *p*-металл, о чем свидетельствует: линейная температурная зависимость сопротивления и термо-ЭДС, а также температурно-независимый парамагнетизм (парамагнетизм Паули). Из температурной зависимости термо-ЭДС вычислена энергия Ферми, равная 1.3 эВ, характерная для широконзонного металла.

Соответствующий сульфид $TlCu_2S_2$ долго не удавалось синтезировать. При попытке синтеза из элементов или из бинарных сульфидов вместо ожидаемого сульфида образуется трехфазная смесь, содержащая $TlCuS$, $TlCuS_2$ и $TlCu_4S_3$ [67, 77, 124]. Для синтеза $TlCu_2S_2$ Бергер использовал метод, который он назвал экстракцией меди из соединения с большим содержанием меди, а именно, из $TlCu_3S_2$. Ранее этот метод был успешно использован для альтернативного синтеза $TlCu_2Se_2$ путем обработки $TlCu_3Se_2$ аммиаком [69].

Как следует из измерений температурной зависимости электросопротивления, термо-ЭДС и эффекта Холла [67], $TlCu_2S_2$ - металл *p*-типа (одна дырка на формульную единицу).

Замена одновалентного металла на двухвалентный в соединениях MCu_2X_2 приводит к аннигиляции дырок в зоне проводимости, так как в этом случае полученные соединения удовлетворяют концепции Цинтля. Поэтому можно ожидать, что они будут полупроводниками. Действительно, известные соединения такого типа – полупроводники.

Таблица 1. Плотность электронных состояний при уровне Ферми в $TlCu_2X_2$ ($X = Se, Te$)

Вещество	DOS ($eV^{-1}/spin\ formula$)			
	Общая	$Tl6s$	$Cu3d$	Xnp
$TlCu_2S_2$	1.389	0.083	0.347	0.610
$TlCu_2Se_2$	1.293	0.056	0.290	0.578

Так, $BaCu_2S_2$ и $BaCu_2Se_2$, полученные в работах [125-128], - диэлектрики. Монокристаллы $BaCu_2X_2$ имеют оранжевый цвет, что характерно для диэлектриков. В работе [126] эти халькогениды были синтезированы нагреванием смеси соответствующих халькогенидов бария и меди с медью:



при этом образуются ромбические кристаллы, имеющий цепочечную структуру (α -фаза). Авторами работы [127] выделена также и тетрагональная фаза слоистой структуры, подобная структуре $TlCu_2X_2$ (структурный тип - $ThCr_2Si_2$) - β -фаза.

Электросопротивление тетрагональной фазы $BaCu_2S_2$ растет, согласно данным авторов работы [125], только в 2.7 раза при охлаждении от 300 К до 77 К. Из этих данных мы оценили энергию активации $E_a \approx 0.01$ эВ (авторы работы [125] такой оценки не делали).

Согласно измерениям магнитной восприимчивости [125], выполненными в области 300 К – 2К, сульфид в тетрагональной фазе – диамагнетик (что согласуется с нашей формулой $Ba^{2+}(Cu^+)_2(S^{2-})_2$) и не имеет перехода в сверхпроводящее состояние. Слабый парамагнетизм, наблюдаемый при температурах ниже 70 К, связан с примесями.

Частичная замена бария на щелочной металл (то есть, с валентностью на единицу меньшей) порождает дырки в валентной зоне и может вызвать переход в металлическое состояние. Такая возможность была исследована авторами работ [129, 130].

Авторы работы [129] получили сульфиды тетрагональной структуры состава $Ba_{0.8}K_{0.2}Cu_2S_2$ и $Ba_{0.85}Rb_{0.15}Cu_2S_2$ (структурный тип $ThCr_2Si_2$). По мнению авторов, электронной структуре отвечает формула $(Ba^{2+})_{0.8}(K^+)_{0.2}(Cu^+)_{1.8}(Cu^{2+})_{0.2}(S^{2-})_2$, содержащая 0.2 иона Cu^{2+} на формульную единицу. В пользу такой формулы свидетельствует уменьшение длины связей $Cu-S$ и $Cu-Cu$ в этом соединении по сравнению с $\beta-BaCu_2S_2$ – ионный радиус Cu^{2+} равен 0.072 нм, а Cu^+ – 0.096 нм. Оба сульфида имеют металлический тип проводимости: в области от комнатной температуры до 80 К зависимость $\rho(T)$ линейна, а при температурах ниже 80 К постепенно выходит на плато (для $Ba_{0.8}K_{0.2}Cu_2S_2$, для $Ba_{0.85}Rb_{0.15}Cu_2S_2$ измерения были сделаны только до 80 К).

Используя близость ионных радиусов ионов бария и калия, допускающей возможность изоморфного замещения, авторы работы [130] синтезировали соединения с большим содержанием калия в системе $Ba_{1-x}K_xCu_2S_2$ – $0.1 < x < 0.4$. Подробно были исследованы кристаллы $Ba_{0.64}K_{0.36}Cu_2S_2$, относящиеся к структурному типу $ThCr_2Si_2$. Как и ожидалось, ионы K^+ и Ba^{2+} размещены в структуре статистически. Электросопротивление этого соединения \approx в 25 раз меньше, чем соединения $Ba_{0.8}K_{0.2}Cu_2S_2$ [130] и слабо уменьшается при понижении температуры до гелиевых температур. Температурная зависимость коэффициента Зеебекка (положительный знак) типична для металлов p -типа. Температурно-независимый парамагнетизм (парамагнетизм Паули) также подтверждает металлический характер этого соединения.

Скудость данных о свойствах $\alpha-BaCu_2S_2$ связано с трудностями выделения этой фазы в чистом виде. Лишь в 1999 г. Гастеру и Бронгеру [131] удалось получить золотисто-желтые кристаллы $\alpha-BaCu_2S_2$ без примеси β -фазы. α -Фаза при температурах выше 540 °С необратимо превращается в β -фазу. В отличие от β -фазы, α -фаза диамагнитна.

Подобно сульфиду, селенид $BaCu_2Se_2$ тоже существует в двух модификациях – тетрагональной и ромбической, и имеет подобные свойства [126, 131].

В 2001 г. в работе Ванга и Ди Сальво [87] был описан синтезированный впервые теллурид $BaCu_2Te_2$. Структура его подобна структуре $\alpha-BaCu_2S_2$. Теллурид – вырожденный полупроводник, его сопротивление уменьшается от 7.9 $m\Omega cm$ при 295 К до 3.8 $m\Omega cm$ при 30 К. Положительный знак термо-ЭДС подтверждает, что носители – дырки. Такое поведение теллурида авторы связывают с наличием примесей или определенной концентрацией дефектов. Около 65 К на зависимости $\rho(T)$ наблюдается обратимая аномалия, возможно, обусловленная фазовым переходом.

Следующая серия, отвечающая $n = 2$, имеет состав MCu_4X_3 . Первыми из них были синтезированные Рудорфом [132] сульфиды KCu_4S_3 и $RbCu_4S_3$. Известны также $CsCu_4S_3$ [65, 133], $TlCu_4S_3$ [77], и соответствующие селениды – MCu_4Se_3 ($M = K, Rb, Cs, Tl$) [77]. Все эти халькогениды имеют слоистую структуру (рис. 5) – двойные слои, образованные атомами халькогена, образующие связанные по ребру тетраэдры, внутри которых находятся атомы меди, а между слоями – атомы щелочного металла или таллия.

Слои $[Cu_4X_3]_n^{n-}$ заряжены, поэтому размер катиона M^+ должен быть таким, чтобы расстояния $M-X$ были больше суммы их ионных радиусов. Например, ионный радиус иона Na^+ слишком мал, чтобы удовлетворить этому условию, и поэтому соответствующих халькогенидов $NaCu_4X_3$ не существует [1].

В структуре KCu_4S_3 (рис. 5) наблюдается 4 расстояния $Cu-Cu$ в 0.276 нм, и одно – 0.297 нм; все они меньше 0.31 нм, то есть, удовлетворяют критерию Гуденафа [77]. Учитывая также, что это соединение смешанной валентности, можно ожидать, что этот сульфид имеет металлические свойства. Действительно, еще Рудорф [132] показал, что KCu_4S_3 и $RbCu_4S_3$ – металлы.

Используя двухконтактный метод, Рудорф получил для KCu_4S_3 при комнатной температуре $\rho = 2.5 \cdot 10^{-2} \Omega \text{cm}$. Однако, теперь хорошо известно, что двухконтактный метод не дает возможности получить правильное значение сопротивления, так как не учитывает термо-ЭДС. Поэтому авторы работы [80], используя четырехконтактный метод, показали, что KCu_4S_3 имеет при комнатной температуре сопротивление на два порядка ниже: $\rho = 2.5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$, а при 20 К- $1.67 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}$, причем, сопротивление уменьшается линейно во всем интервале температур. Кроме того, это соединение обладает температурно-независимым парамагнетизмом и металлическим отражением в видимой и ближней ультрафиолетовой области.

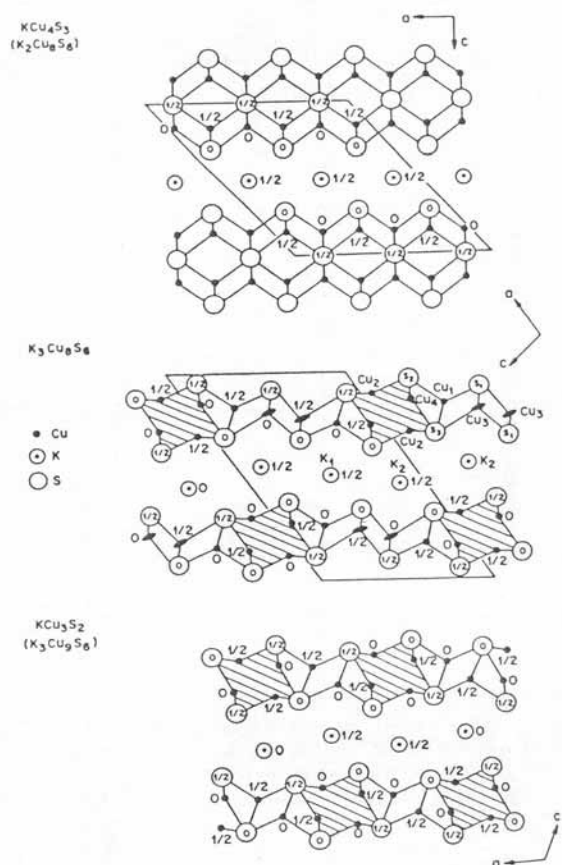


Рис. 5. Изображение структур KCu_4S_3 , $K_3Cu_8S_6$ и KCu_5S_2 . В $K_3Cu_8S_6$ показано, как $Cu(1)$, $Cu(3)$, $S(1)$ и $S(3)$ образуют малый сегмент половины двойного слоя, обнаруженного в KCu_4S_3 , тогда как $Cu(2)$, $Cu(4)$, $S(2)$ и $S(3)$ образуют компоненты ${}^1[Cu_4S_4]^{n-}$ слоистой структуры. Во всех случаях ионы калия разделяют слои. (Из [157]).

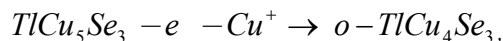
Для получения сульфида KCu_5S_3 . Как следует из рентгенографических исследований [136], в результате этой реакции сохраняется тетрагональная симметрия кристаллов, а объем элементарной ячейки уменьшается от 0.1404 nm^3 для KCu_4S_3 до 0.1296 nm^3 для KCu_5S_3 . Уменьшение это вызвано увеличением притяжения между слоями в результате заполнения октаэдрических пустот. Удельное сопротивление растет до $1.90 \cdot 10^{-3} \Omega \text{cm}$ и производная $\partial\rho/\partial T$ становится отрицательной, а это означает, что KCu_5S_3 – полупроводник.

В 1983 г. в работе [133] было показано, что $RbCu_4S_3$ и $CsCu_4S_3$ – также металлы. Авторы измерили сопротивление в области 300 – 150 К на таблетированных образцах и показали, что электропроводность при комнатной температуре для KCu_4S_3 – $1600 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $RbCu_4S_3$ – $1400 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $CsCu_4S_3$ – $1250 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Из этих измерений следует, что сопротивление таблетированных образцов KCu_4S_3 только в 2.5 раза больше, чем на монокристаллических образцах. Это означает, что анизотропия сопротивления мала в этих образцах. Все три соли имеют температурно-независимый парамагнетизм.

Селенид $CsCu_4Se_3$ был получен в 1994 г. в работе [134] в виде пластинчатых кристаллов. Расстояния $Cu-Cu$ в селениде (0.2895 и 0.3071 нм) удовлетворяют критерию Гуденафа, и можно ожидать, что он является металлом.

Особенность кристаллической структуры солей MCu_4X_3 – существование октаэдрических полостей (по одной на формульную единицу) между слоями $[Cu_4X_3]^{n-}$ [135]. Размеры полостей достаточны для размещения дополнительного атома меди. Присоединение атомов меди приводит к аннигиляции дырок в валентной зоне и поэтому при полном заполнении полостей возможен переход металл-диэлектрик. Поэтому авторы работ [136, 137] использовали электрохимический метод:

В 1999 г. Норен и Бергер [138] использовали подобный метод (экстракцию меди) для получения селенида $o-TlCu_4Se_3$ по обратимой реакции:



o – орторомбическая форма. Этот селенид метастабилен.

Аннигиляцию дырок в зоне проводимости можно также вызвать заменой щелочного металла на двухвалентный металл, например, щелочноземельный. Сульфид $BaCu_4S_3$ был получен в 1972 г. в работе [139]. Согласно рентгенографическим данным, существует две фазы - α и β -фаза. При комнатной температуре стабильна α -фаза, которая при температурах выше $640^\circ C$ переходит в β -фазу. Обе фазы ромбические, имеют подобные структуры и состоят из цепочек, образованных тригональными призмами BaS_6 , связанных между собой треугольными гранями. Атомы меди образуют бесконечные цепочки, которые в α -фазе зигзагообразные с расстояниями $Cu-Cu$ 0.275 нм, и линейны в β -фазе, причем расстояния $Cu-Cu$ возрастают до 0.290 нм. Хотя валентная зона заполнена (как можно судить на основании формулы $Ba^{2+}(Cu^+)_4(S^{2-})_3$), короткие расстояния $Cu-Cu$ являются причиной заметной электропроводности кристаллов $BaCu_4S_3$ - $\rho_{RT} = 0.2 \Omega cm$ и практически не зависит от температуры.

Однако, спустя 23 года - в 1995 г. – появились еще две работы [30, 140,], результаты которых противоречат выводам работы [139], а также находятся в противоречии между собой. А именно, авторы работы [30] исследовали свойства α - $BaCu_4S_3$ (измерения электросопротивления на таблетированных образцах) и пришли к выводу, что это соединение – полупроводник, обладает диамагнетизмом в интервале 300 К – 70 К, а при более низких температурах обладает слабым парамагнетизмом типа Кюри (возможно, связан с примесями).

Напротив, авторы работы [140], синтезировавшие $BaCu_4S_3$ методом Иглесиаса [139], не наблюдали перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при температуре 913 К, о котором сообщили авторы работы [139]. Вместо этого, при температурах 834, 861 и 911 К они наблюдали три эндотермических пика при нагревании, и два экзотермических пика при 816 и 838 К при охлаждении. В отличие от выводов Иглесиаса, не обнаружен необратимый переход в β -фазу, а напротив, в высшей степени обратимая перитектическая реакция. Из измерений электросопротивления и сканирующей дифференциальной калориметрии следует, что в интервале 205 – 188 К существует фазовый переход, связанный с резким увеличением сопротивления (рис. 6). При температурах выше 200 К сопротивление порядка $10^{-2} - 10^{-3} \Omega cm$. Около 190 К наблюдается резкое увеличение сопротивления вплоть до 130 К, а при дальнейшем охлаждении оно монотонно уменьшается вплоть до 2 К. Температурная зависимость электросопротивления, как видно из рис. 6, необратима – выше 100 К при нагревании сопротивление растет, демонстрируя широкий изгиб в области 150 – 210 К. Ясно видно, что изгиб этот наблюдается в той же области, в которой растет сопротивление при охлаждении. При повторном охлаждении сопротивление не возвращается на предыдущую кривую. Эти результаты совершенно отличаются от предыдущих измерений Иглесиаса [139], Оуамму и др. [30] и Элиезера –Штайнфинка [141].

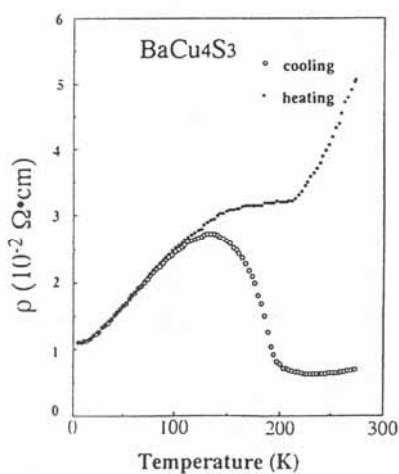


Рис. 6. Температурная зависимость электросопротивления α - $BaCu_4S_3$. (Из [140]).

Для объяснения столь явного противоречия с результатами предыдущих исследований, авторы работы [140] синтезировали соединения с избытком меди – $BaCu_{4+x}S_3$ (где области гомогенности соответствует $-0.05 \leq x \leq 0.10$) и с дефицитом бария – $Ba_{1-x}Cu_4S_3$ (область гомогенности - $0 \leq x \leq 0.10$). Электросопротивление $BaCu_{4+x}S_3$ уменьшается с уменьшением содержания меди, а это означает, что дырки в валентной

зоне образуются вакансии меди. Напротив, температура перехода растет по мере увеличения содержания меди, причем, переход постепенно исчезает. Поэтому можно сделать вывод, что предыдущие авторы имели дело с сульфидом $BaCu_{4.10}S_3$.

Температурная зависимость сопротивления сульфидов $Ba_{1-x}Cu_4S_3$ подобная – сопротивление уменьшается по мере уменьшения содержания бария (это приводит к увеличению концентрации дырок). Подобно ведет себя и система $Ba_{1-x}K_xCu_4S_3$ ($0 \leq x \leq 0.07$). Из этого следует, что даже стехиометрическое соединение $BaCu_4S_3$ не является строго стехиометрическим, а наверняка имеет определенное количество вакансий бария либо меди.

Измерения дифракции электронов указывают на то, что переход в области 188–205 К сопровождается образованием сверхструктуры с волновым вектором $q = (1/5)b^*$. Поэтому возможной причиной этого перехода может быть либо упорядочение вакансий (переход типа порядок-беспорядок), либо переход типа ВЗП, как, например, в $K_3Cu_8S_6$ (см. далее, раздел 7).

Следующая серия соединений $MCu_{2n}X_{n+1}$, соответствующая $n = 3$, представлена только одним соединением – $TlCu_6S_4$, полученным в 1990 г. в работе Бергера и Эрикссона [142]. Структура этого соединения подобна структуре соединений предыдущей серии: она содержит слои, построенные из тетраэдров CuS_4 , которые разделены слоями атомов таллия. Связи $Cu-Cu$ имеют длину 0.2783 и 0.2917 нм, и поэтому можно ожидать металлических свойств этого сульфида. Согласно измерениям авторов работы [142], сопротивление уменьшается с уменьшением температуры, а знак константы Холла положительный. Концентрация дырок – 1.29 на формульную единицу.

В 1952 г. Рудорф с сотр. [132] описали сульфид $Na_2Cu_3S_3$. Однако, в 1979 г. Буршка [142] показал, что правильная формула этого сульфида – $Na_3Cu_4S_4$. Его структура образована колонками $[Cu_4S_4]_n^{3n-}$. Ионы Na^+ разделяют эти колонки, в результате чего кристаллы имеют квази-одномерную электронную структуру. В структуре существуют короткие контакты $Cu-Cu$ (0.2619 – 0.306 нм), удовлетворяющие критерию Гуденафа. Кроме того, это соединение смешанной валентности (одна дырка на формулу). Согласно данным Буршки [142], все атомы меди структурно эквивалентны. Из этого следует, что $Na_3Cu_4S_4$ может быть металлом.

Электрофизические свойства этого сульфида были исследованы в работах [133, 143] на монокристаллических и таблетированных образцах. Согласно этим измерениям, электросопротивление уменьшается от 300 К до 150 К линейно, а при более низких температурах достигает насыщения. При $T = 15$ К $\rho = 3.3 \cdot 10^{-6} \Omega cm$. Анизотропия сопротивления не была измерена, однако, сравнивая результаты на монокристаллических и таблетированных образцах ($\rho(15K) = 6.7 \cdot 10^{-4} \Omega cm$ на таблетированных образцах), различающиеся в 203 раза при 15 К и в 51 раз при комнатной температуре, можно сделать вывод, что она значительна, что характерно для квази-одномерных металлов.

Заметим, что линейная температурная зависимость сопротивления характерна для обычных металлов, но не для квази-одномерных, которые должны иметь квадратичную зависимость. $Na_3Cu_4S_4$ обладает температурно-независимым парамагнетизмом ($150 \cdot 10^{-6}$ emu/mol, согласно данным работы [133], либо $170 \cdot 10^{-6}$ emu/mol, по данным работы [143]).

Трудно объяснить отсутствие перехода металл-диэлектрик вплоть до 13 К, или образования состояния с ВЗП. Хорошо известно [144], что квази-одномерным металлам присуща так называемая пайерлсовская неустойчивость, проявляющаяся в искажении одномерной структуры – увеличением ее периода. Если степень заполнения зоны электронами или дырками равен n^{-1} , то при понижении температуры наблюдается n -меризация цепочки, а зона расщепляется так, что происходит переход металл-диэлектрик [1].

В работе [145] эта проблема была исследована теоретически. Авторы подтвердили существование одномерную электронную структуру $Na_3Cu_4S_4$, так как наименьшие расстояния между

одномерными стопками $[Cu_4S_4]_n^{3n-}$ (0.423 нм) слишком велики по сравнению с суммой ван-дер-Ваальсовых радиусов серы (0.360 нм). Согласно квантовохимическим расчетам (расширенный метод Хюккеля), уровень Ферми пересекают две зоны, обе образованные на половину $3d$ -орбиталями меди и $3p$ -орбиталями серы. Поэтому авторы работы [145] считают более отвечающей природе этого соединения не формулу Йеллинека – $(Na^+)_3(Cu^+)_4(S^{2-})_3(S^-)$, а смешанную формулу, содержащую также Cu^{2+} – $(Na^+)_3(Cu^+)_3(Cu^{2+})(S^{2-})_4$ и $(Na^+)_3(Cu^+)_4(S^{2-})_3(S^-)$. Такой подход близок к нашему.

Возможная причина отсутствия состояний с ВЗП, предшествующих переходу Пайерлса, состоит, по мнению авторов работы [145] в том, что стабилизация электронной энергии в результате перехода в точности компенсируется затратами энергии на искажение стопок. В случае одномерных металлов при невыгодности состояний с ВЗП существует альтернативная возможность – образование ВСП (волн спиновой плотности), которые обычно наблюдаются при более низких температурах. Как было отмечено в обзоре одного из соавторов данного обзора [146], спин-решеточные взаимодействия, вызывающие спин-пайерлсовские переходы, более эффективны, чем электрон-решеточные при $t \approx U$, где t – интеграл переноса электрона между ближайшими электронными состояниями, а U – энергия взаимодействия двух электронов на одном узле. В таких одномерных проводниках, как, например, $TTF[MS_4C_4(CF_3)_4]$ ($M = Cu, Ag$; TTF – тетрациофульвален) спин-пайерлсовские переходы наблюдаются, соответственно, при 12 К (Cu) и 2.1 К (Au). Мы считаем, что отклонение зависимости $\rho(T)$ от линейной, наблюдаемое для $Na_3Cu_4S_4$ при $T < 80$ К, возможно, связано с флуктуациями, предшествующими спин-пайерлсовскому переходу при $T < 13$ К.

По формальным признакам можно выделить серию тройных халькогенидов меди с соотношением $Cu : S = 1 : 1$ – M_nCuS , где M – одновалентный металл. Известны все члены этой серии – от $n = 0$ (CuS) до $n = 1$ (например, $KCuS$), причем, n изменяется с шагом 0.25. Сульфиду $Na_3Cu_4S_4$ соответствует $n = 0.75$, а при $n = 0.5$ имеем слоистые сульфиды MCu_2S_2 .

В 1996 г. [147] был синтезирован сульфид $NaCu_4S_4$, соответствующий $n = 0.25$. Заметим, что подобную серию можно выделить лишь формально, ибо введение щелочного металла в решетку CuS приводит к изменению не только электронной, но и кристаллической структуры. Так, в отличие от $Na_3Cu_4S_4$, $NaCu_4S_4$, хотя и содержит те же структурные элементы – Cu_4S_4 – однако, имеет слоистую структуру.

Этот сульфид – металл, носители в котором – дырки (как следует из измерений термо-ЭДС) с линейной температурной зависимостью сопротивления в области 250 К – 4.2 К, и обладает температурно-независимым парамагнетизмом [147].

Синтезированный в 1996 г. в работах одного из авторов данного обзора [74, 148] сульфид $BaCuS_{3-n}$ ($n \approx 0.1$) не имеет аналогов. Этот сульфид был синтезирован нагреванием стехиометрических количеств BaS , CuS и серы при $T \approx 1375$ К в течение 14 часов. Согласно данным рентгенографического анализа, $BaCuS_{2.9}$ имеет структуру моноклинную. Из температурной зависимости сопротивления следует, что в области температур выше 253 К этот сульфид проявляет полупроводниковые свойства. При $T = 253$ К происходит переход в металлическое состояние, а при температурах ниже 100 К наблюдается переход типа металл-металл – температурная зависимость сопротивления линейна как в области 253 К – 100 К, так и при $T < 100$ К. Однако, свободный член ρ_0 в выражении: $\rho = \rho_0 + \rho' T$ уменьшается в низкотемпературной фазе в 1.52 раза, а ρ' – увеличивается в 2 раза.

Известно [149], что мерой качества металла может служить отношение $\frac{\rho_{RT}}{\rho_{4.2K}}$ - чем оно

больше, тем выше качество металла. В нашем случае следует использовать отношение $\frac{\rho_{253K}}{\rho_{4.2K}}$,

так как при $T > 253$ К $BaCuS_{2.9}$ - полупроводник. Это отношение равно 1.9 для области 100 К – 253 К, и 3.8 для низкотемпературной области. Поэтому мы можем рассматривать переход в низкотемпературную фазу как переход типа порядок-беспорядок с большим упорядочением в низкотемпературной фазе. Однако, учитывая также аномалию магнитной восприимчивости в области 253 – 100 К, нельзя исключить также возможность образования ВЗП.

Из измерений магнитной восприимчивости следует [150] существование антиферромагнитного перехода при $T_N = 16$ К. На основании всех этих данных можно полагать, что причиной проводимости в этом соединении является нестехиометрия, как и в случае $BaCu_{4+x}S_3$ [140].

Известны тройные халькогениды еще более сложного состава. Так, в 1993 г. Клепп с соавт. [151] синтезировали сульфид смешанной валентности $Na_7Cu_{12}S_{10}$. Он обладает квазиодномерной структурой нового типа, содержащей тройные цепочки $[Cu_{12}S_{10}]_n^{n-}$, образованные конденсацией единиц $[Cu_4S_4]$ через общие атомы серы (рис. 7).

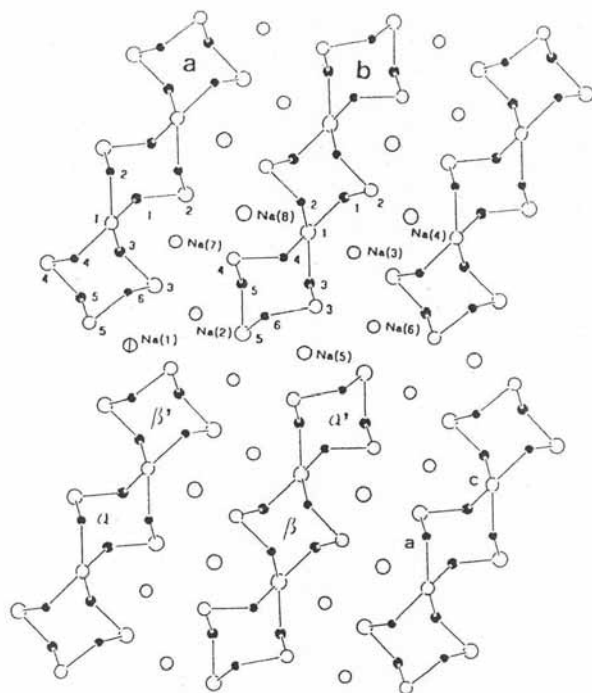


Рис. 7. Проекция кристаллической структуры $Na_7Cu_{12}S_{10}$ вдоль $[010]$. Na, Cu и S представлены, соответственно, пунктирными, заполненными и открытыми кружками. Большие кружки указывают $y = \frac{1}{2}$, малые кружки $y = 0$. Номера указывают атомы, относящиеся к различным тиокупратным цепочкам, типов а и b, соответственно. (Из [151]).

7. Соединения типа $M_3^I Cu_8 X_6$

Еще в XIX столетии был синтезирован сульфид $K_3Cu_8S_6$ [155], но структура его оставалась неизвестной вплоть до 1979 г. В работе Буршки было показано [156], что этот сульфид, а также $Rb_3Cu_8S_6$ имеют слоистую структуру. Согласно данным авторов работы [157], в системе

Формально этому типу соответствует и синтезированный в работе Бергера и Меершаута [152] селенид $Tl_5Cu_{14}Se_{10}$, (если заменить два из семи ионов натрия на медь, а 5 – на таллий). Обнаруженные при исследовании системы $Tl - Cu - Se$ селениды $TlCu_9Se_5$ и $Tl_2Cu_8Se_5$ являются соединениями определенной валентности, как удовлетворяющие концепции Цинтля. Теллуриды соответствующего состава также обнаружены в результате анализа фазовой диаграммы системы $Tl - Cu - Te$ [153] – $TlCu_9Te_5$, $Tl_4Cu_6Te_5$, Tl_9CuTe_5 .

Теллурид $K_2Cu_5Te_5$ слоистой структуры и не удовлетворяющий концепции Цинтля, содержит слои $[Cu_5Te_5]_n^{2n-}$. Как показано в работе [154], он металл p -типа. Свойства теллуридов $K_4Cu_8Te_{11}$, $M_3Cu_8Te_{10}$ ($M = Rb, Cs$), $MM'_2Cu_8Te_{10}$ ($M, M' = K, Rb, Cs$), $M_2BaCu_8Te_{10}$ ($M = K, Rb, Cs$) подробно описаны в обзоре [1].

$K - Cu - S$ сульфид $K_3Cu_8S_6$ представляет метастабильную фазу, которую можно получить при температуре $875^\circ C$.

Электрофизические и магнитные свойства сульфида $K_3Cu_8S_6$ были исследованы в работе [157]. Согласно этим данным, магнитная восприимчивость слабо зависит от температуры выше $180 K$, однако ниже этой температуры становится сильной, и, как следует из температурной зависимости производной $\partial\chi / \partial T$, при $150 K$ наблюдается обратимый фазовый переход второго рода, а около $50 K$ – переход первого рода с заметным гистерезисом. Электросопротивление убывает с уменьшением температуры, что характерно для металлического поведения. При температуре около $150 K$ наблюдается обратимый фазовый переход – сопротивление возрастает вплоть до $63 K$, а ниже этой температуры резко убывает, переходя вновь в металлический режим в интервале $50 - 5 K$. На температурной зависимости термо-ЭДС ясно виден пик в области около $160 K$. Положительный знак термо-ЭДС свидетельствует о дырочном типе проводимости. Авторы объяснили эти результаты переходом в состояние с ВЗП. Такие состояния обычны для квазиодномерных металлов, например, для $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3}n(H_2O)$, $X = Cl, Br$; $0 \leq n \leq 3$ [158-159], $NbSe_3$ [160], и квазидвумерных – $2H - TaSe_2$ [161], однако, возможны и в трехмерных металлах, например, в CuV_2S_4 [162, 163].

Как указано выше, $K_3Cu_8S_6$ можно рассматривать как квазидвумерный металл, слои в котором все же заметно анизотропны (так как состоят из сшитых цепочек), поэтому ВЗП в кристаллах этого сульфида могут быть и одномерными. Такая ситуация наблюдается, например, в молибденовой бронзе $K_{0.3}MoO_3$ - структурно двумерном металле с существенно одномерными ВЗП [164, 165].

Предположение о ВЗП в кристаллах $K_3Cu_8S_6$ было подтверждено авторами работы [166] при исследовании рентгеновского рассеяния в зависимости от температуры. В этой работе они установили наличие двух фазовых переходов, связанных с ВЗП. Переход второго рода при $T_1 = 153 K$ связан с образованием несоизмеримой ВЗП с волновым вектором $q = (0, \frac{1-\delta}{2}, 0)$. Параметр δ , определяющий несоизмеримость ВЗП, стремится к нулю при понижении температуры. При $T_2 = 55 K$ происходит структурный фазовый переход, связанный с образованием сверхструктуры с периодом $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Этот переход связан со значительным изменением интенсивности брэгговских пиков. Этим он существенно отличается от других материалов с ВЗП, в которых непрерывное изменение δ до нуля не приводит к большим структурным искажениям решетки. Поэтому переход от состояний, описываемых волновым вектором $q = (0, \frac{1-\delta}{2}, 0)$ к состоянию с $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ нельзя рассматривать как обычный переход типа CI (commensurate - incommensurate).

Переход при $153 K$, при котором открывается ВЗП-щель на поверхности Ферми, сопровождается понижением как проводимости, так и магнитной восприимчивости, а также порождает аномалию термо-ЭДС. При температурах выше $100 K$ зависимости этих величин типичны для других материалов с ВЗП. Однако, при температурах между 90 и $55 K$, как при охлаждении, так и при нагревании, обнаружены необычные осцилляции амплитуды ВЗП. На зависимости $\rho(T)$ и $\chi(T)$ в области температур выше $55 K$ подобные осцилляции также наблюдаются, но только при охлаждении [166].

При $55 K$ (температура фазового перехода первого рода) интенсивности рентгеновского рассеяния с $q = (0, \frac{1}{2}, 0)$ резко уменьшаются практически до нуля. Но при этом одновременно появляется новая периодичность с $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. В отличие от высокотемпературной сверх-

решетки, интенсивности пиков $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ соизмеримы с брэгговскими пиками решетки. Это означает, что искажения, связанные с переходом при 55 К, более значительны, чем при высокотемпературном переходе. Кроме того, переход при 55 К связан с изменением интенсивности пика $(0, 2, 0)$ более, чем на 40 %. Так как это основной пик решетки, то это указывает на существенное изменение ее структуры. При $T = 153$ К изменения брэгговских пиков крайне незначительны.

$K_3Cu_8S_6$ очень необычный материал, так как переход к соизмеримой структуре приводит к резкому увеличению электропроводности. Хотя нередко слоистые материалы остаются хорошими металлами при температурах ниже температуры образования ВЗП, подобного увеличения проводимости прежде не наблюдалось. Учитывая значительное изменение структуры при $T = 55$ К, можно предположить, что это не переход типа CI , а переход иной природы. В таком случае искажения в низкотемпературной фазе не связаны с высокотемпературными искажениями. Возможно, это переход типа порядок – беспорядок, обусловленный упорядочением атомов меди в тетраэдрических позициях, связывающих цепочки $[Cu_4S_4]$.

В 1989 г. было опубликовано две работы [167, 168], в которых природа этих переходов была исследована с помощью экспериментов, выполненных под давлением. Результаты этих работ не согласуются между собой. Так, авторы работы [167], выполнившие измерения вплоть до 2.2 ГПа, обнаружили увеличение температуры перехода в состояние с несоизмеримыми ВЗП при увеличении давления. Так, согласно данным этих авторов, температура перехода составляет 160 К, 185 К и 210 К при, соответственно, давлениях в 1.0, 1.5 и 2.2 ГПа. Напротив, согласно данным авторов работы [168], температура перехода в состояние с несоизмеримыми ВЗП понижается с ростом давления, а температура перехода первого рода возрастает, так что неметаллическая область сужается с ростом давления, и можно ожидать, что при высоких давлениях переход в состояние с ВЗП исчезает. Авторы работы [168] делают вывод о том, что переход около 50 К не является переходом типа CI , а имеет иную природу.

Противоречивые результаты авторов работ [167] и [168] можно объяснить разным качеством исследованных ими образцов, которое становится понятным, так как $K_3Cu_8S_6$ – это метастабильный продукт.

Авторы работы [169], изучавшие магнетосопротивление кристаллов $ZrTe_3$ и $K_3Cu_8S_6$, обнаружили, что, в отличие от $NbSe_3$, исследованные ими кристаллы обладают очень малым, к тому же изотропным, магнетосопротивлением при охлаждении от 80 до 50 К. Этот результат также невозможно объяснить на основе представления о переходе типа CI .

Результаты теоретической работы Вангбо и Канаделла [170], выполнившими зонные расчеты для $K_3Cu_8S_6$ и ACu_7S_4 ($A = K, Tl$), подтверждают эти выводы. Согласно их результатам, наблюдаемые сверхрешеточные модуляции и аномалии температурной зависимости электросопротивления не могут быть объяснены образованием ВЗП, а обусловлены переходами типа порядок-беспорядок в сильно искаженных тетраэдрических цепочках $[Cu_4S_4]$. Такого рода сверхрешеточные модуляции и аномалии электросопротивления не должны, согласно этим расчетам, наблюдаться в селеновых аналогах $A_3Cu_8Se_6$, где $A = Rb, Cs$, так как существенно зависят от соотношения размеров катиона A и халькогена.

В известном смысле эти выводы находят подтверждение в серии работ Сато и Коджима с соавт. [171 - 173]. Эти авторы изучили электрофизические свойства смешанных кристаллов $(K_{1-x}Rb_x)_3Cu_8S_6$ [171, 172] и $(Rb_{1-x}Cs_x)_3Cu_8S_6$, $K_3Cu_8(S_{1-x}Se_x)_6$, $Rb_3Cu_8(S_{1-x}Se_x)_6$ [173]. В кристаллах $Rb_3Cu_8S_6$ наблюдается переход в состояние с ВЗП с температурой T_1 приблизительно на 40 К ниже, чем в $K_3Cu_8S_6$. Этот результат довольно необычен, так как, например, в синих бронзах $A_{0.3}MoO_3$ ($A = K, Rb, Tl$) температура перехода в состояние с ВЗП не зависит от катиона A [174].

При рентгенографическом исследовании образцов $(K_{1-x}Rb_x)_3Cu_8S_6$ было обнаружено, что ионы K и Rb распределены в структуре статистически. При $x = 0.02$ температурная зависимость электросопротивления подобна таковой для чистого $K_3Cu_8S_6$, за исключением более явно выраженного скачка сопротивления вблизи 53 К. При $x = 0.04$ такой скачок отсутствует и наклон кривой охлаждения постепенно увеличивается с понижением температуры между T_1 и T_2 . Переход с T_2 наблюдается между 51 К и 38 К и уширяется. В отличие от образцов с $x = 0.02$, сопротивление образцов с $x = 0.04$ растет с понижением температуры ниже T_2 . При $x = 0.06$ увеличение сопротивления на кривой охлаждения ниже T_1 выражено резко, а амплитуда скачка сопротивления при T_2 уменьшается. При $x = 0.10$ увеличение сопротивления ниже 50 К становится большим. Оно насыщается ниже 20 К. Отсутствует и резкий скачок сопротивления, указывающий на T_2 -переход, но наблюдается перегиб при 41 К на кривой охлаждения. При $x = 0.25$ сопротивление слабо возрастает при понижении температуры ниже T_1 без перегиба и становится вновь металлическим ниже 40 К. В отличие от образцов с $x = 0.10$, сопротивление не возрастает в низкотемпературной области. Имеется гистерезис между 30 К и 115 К, но он менее выражен, чем при $x = 0.10$. При $x = 0.50$ термический гистерезис больше не наблюдается.

Согласно измерениям электросопротивления как таблетированных образцов $Rb_3Cu_8S_6$, так и монокристаллов [171], в этих образцах наблюдается только переход в состояние с несоизмеримой ВЗП при 110 К, а термический гистерезис в этой области отсутствует. Не наблюдается ни скачка сопротивления, ни перегиба на кривой $\rho(T)$, что позволяет говорить об отсутствии T_2 -перехода в кристаллах $Rb_3Cu_8S_6$. Таким образом, сохранение металлических свойств $Rb_3Cu_8S_6$ ниже 50 К связано, вероятно, только с частичной диэлектризацией электронного спектра после перехода в состояние с ВЗП, как это наблюдается в $NbSe_3$.

Термо-ЭДС $K_3Cu_8S_6$ слабо положительна при комнатной температуре. При охлаждении термо-ЭДС (η - термо-ЭДС) уменьшается и достигает минимального значения $-2.5 \mu V \cdot K^{-1}$ при 144 К, меняя знак при 253 К. На зависимости $\eta(T)$ наблюдается изгиб при 150 К. Между 140 К и 57 К η растет при охлаждении, и становится положительной при 110 К. На кривой $\eta(T)$ при охлаждении заметно резкое уменьшение около 55 К, связанное с T_2 -переходом.

Для всех образцов $(K_{1-x}Rb_x)_3Cu_8S_6$ термо-ЭДС близка к нулю при комнатной температуре и становится отрицательной при охлаждении [171]. Такое поведение необычно для простых металлов p -типа, и указывает на сосуществование носителей как p -, так и n -типа. При T_1 наблюдается изгиб на всех кривых $\eta(T)$, и минимум при температурах приблизительно на 10 К ниже T_1 . При дальнейшем охлаждении термо-ЭДС начинает расти. Это означает, что концентрация носителей n -типа уменьшается при образовании ВЗП ниже T_1 . Ниже приблизительно 25 К термо-ЭДС всех образцов стремится к нулю при стремлении к нулю температуры, как это свойственно обычным металлам p -типа. Как и сопротивление, термо-ЭДС выше T_1 практически не зависит от x , а ниже T_1 такая зависимость сильная.

Как и в $K_3Cu_8S_6$, неметаллическое поведение $(K_{0.94}Rb_{0.06})_3Cu_8S_6$ ниже T_1 подавляется давлением 0.9 ГПа [171]. Далее, увеличение сопротивления ниже T_2 полностью подавляется. Обе температуры переходов и амплитуды переходов при T_1 понижаются под давлением.

Наиболее интересно влияние давления на T_2 переход [171]. При 0.5 ГПа кроме термического гистерезиса наблюдается резкое понижение сопротивления при 30 К. Это поведение напоминает T_2 -переход в $K_3Cu_8S_6$. При 0.6 ГПа неметаллическое поведение между T_1 и T_2 стано-

вится менее заметным. При 0.9 ГПа T_2 -переход исчезает и сопротивление остается металлическим в широком интервале температур.

Сравнивая результаты исследований образцов $K_3Cu_8S_6$ и $Rb_3Cu_8S_6$, можно заметить, что различие в расстояниях между слоями обусловлено различием ионных радиусов калия и рубидия. Кратчайшие расстояния $S-S$ между слоями равны 0.378 nm и 0.400 nm в $K_3Cu_8S_6$ и $Rb_3Cu_8S_6$, соответственно. В отличие от бронз $(K_{1-x}Rb_x)MoO_3$, в образцах $(K_{1-x}Rb_x)_3Cu_8S_6$ беспорядок приводит к слабым эффектам - T_1 -переход – резкий, а сама температура T_1 монотонно понижается с ростом x . С другой стороны, T_1 образцов $(Rb_{0.8}Cs_{0.2})_3Cu_8S_6$ на 7 К ниже, чем в $Rb_3Cu_8S_6$ [173]. Это указывает на то, что на величину T_1 влияет в большей степени изменение среднего размера щелочного металла, чем беспорядок в расположении ионов щелочных металлов.

С другой стороны, T_2 переход в $K_3Cu_8S_6$ быстро подавляется при допировании рубидием. Это подавление нельзя объяснить только разупорядочением щелочных металлов, так как $Rb_3Cu_8S_6$ не испытывает T_2 перехода. Поэтому T_2 переход, вероятно, - структурный фазовый переход, не связанный с ВЗП. Очень возможно, что эффект допирования на T_2 переход обусловлен не беспорядком, а изменением усредненного размера ионов щелочного металла. Отсутствие T_2 -перехода в кристаллах $Rb_3Cu_8S_6$ подтверждает существование критического размера иона щелочного металла, при превышении которого T_2 переход не наблюдается.

Селеновый аналог - $Rb_3Cu_8Se_6$ - изоструктурный $K_3Cu_8S_6$ [171, 173], является металлом без ВЗП и обладает положительной термо-ЭДС в широком интервале температур. Это подтверждает высказанную выше точку зрения, согласно которой в $K_3Cu_8S_6$ существует, кроме поверхности Ферми p -типа, также поверхность n -типа и что только эта последняя исчезает при переходе в состояние с ВЗП. Можно было бы связать образование ВЗП в $K_3Cu_8S_6$ с одномерными цепочками Cu_4S_4 . Однако, как было указано выше, $Na_3Cu_4S_4$, также содержащий изолированные цепочки Cu_4S_4 , не имеет перехода в состояние с ВЗП, и обладает положительной термо-ЭДС в широком интервале температур.

С другой стороны, довольно неожиданно, что изоструктурный $K_3Cu_8S_6$ сульфид $Rb_3Cu_8S_6$ не имеет T_2 -перехода. Исходя из структурных соображений, авторы статьи [171] предлагают следующее объяснение. Отсутствие сульфидов $Na_3Cu_8S_6$ и $Cs_3Cu_8S_6$ означает, что структура, состоящая из структурных единиц $[Cu_8S_6]^{3-}$ стабильна только при наличии таких противоионов, как K^+ и Rb^+ , обладающих подходящими ионными радиусами. Далее, катионы Rb^+ более подходящие для стабилизации слоев $[Cu_8S_6]^{3-}$, чем ионы K^+ , так как $Rb_3Cu_8S_6$ устойчив при высоких температурах, тогда как $K_3Cu_8S_6$ - это метастабильная “кинетическая” фаза, существующая короткое время в узком температурном интервале между высокотемпературной стабильной фазой KCu_3S_2 и низкотемпературной фазой KCu_4S_3 , как было отмечено выше. Поэтому очень вероятно, что T_2 -переход в кристаллах $K_3Cu_8S_6$ связан с такой нестабильностью слоев $[Cu_8S_6]^{3-}$.

Согласно измерениям термо-ЭДС, и $K_3Cu_8S_6$, и $Rb_3Cu_8S_6$ обладают не только носителями p -типа, но имеют также и носители n -типа, которые исчезают при появлении ВЗП. Таких носителей нет в других тройных щелочных халькогенидах на основе меди, таких, как $Rb_3Cu_8Se_6$, $Na_3Cu_4S_4$ и KCu_4S_3 , которые являются нормальными металлами. Поэтому, существование носителей n -типа, по-видимому, и вызывает фазовые переходы в $K_3Cu_8S_6$.

Отсутствие сообщений о $Cs_3Cu_8S_6$ [173] объясняется, вероятно, тем, что это нестабильная фаза. Тем не менее, удастся получить кристаллы $(Rb_{0.80}Cs_{0.20})_3Cu_8S_6$, и, согласно рентгенографическим данным, в этих смешанных кристаллах межслоевое расстояние больше, чем в $Rb_3Cu_8S_6$ [173], а температура перехода T_1 понижается до 103 К. Сравнивая результаты, полученные при исследовании кристаллов $(K_{1-x}Rb_x)_3Cu_8S_6$ и $(Rb_{1-x}Cs_x)_3Cu_8S_6$, можно сделать вывод, что температура T_1 понижается при увеличении размеров ионов щелочных металлов.

Переход T_1 в $K_3Cu_8S_6$ сильно подавляется при частичной замене серы селеном (рис. 8). Следует отметить, что допирование рубидием понижает только температуру перехода T_1 . Однако, допирование селеном понижает не только температуру, но и амплитуду этого перехода. Переход T_2 также сильно подавляется при допировании селеном. Термический гистерезис становится менее выраженным с увеличением содержания селена в образцах $K_3Cu_8(S_{1-x}Se_x)_6$, и совершенно исчезает при $x = 0.06$.

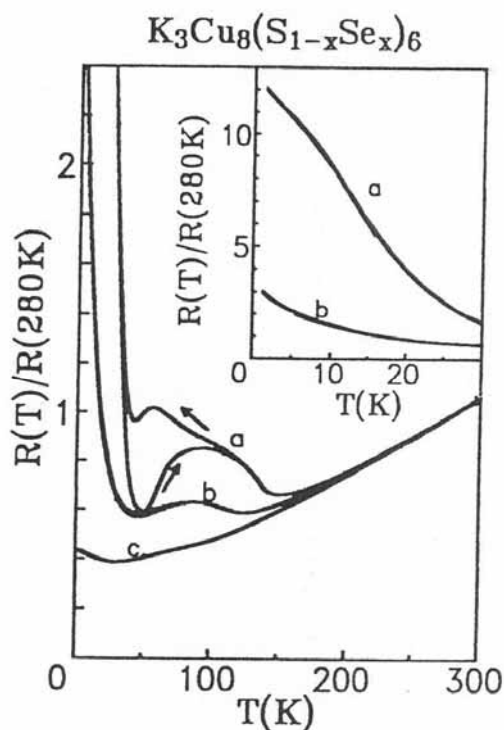


Рис. 8. Температурная зависимость нормализованного сопротивления для образцов $K_3Cu_8(S_{1-x}Se_x)_6$; а) $x = 0.01$; б) $x = 0.03$; в) $x = 0.06$.

Рубидием приводит к уменьшению концентрации носителей n -типа. Термо-ЭДС образцов $Rb_3Cu_8Se_6$ положительна в широком интервале температур. Таким образом, исходя из факта, что при переходе в состояние ВЗП термо-ЭДС становится более положительной, можно сделать вывод о существенной роли носителей n -типа для образования ВЗП.

На основании исследования рентгеновского диффузного рассеяния в работе Сато с соавторами [172] было убедительно показано, что кристаллы $Rb_3Cu_8S_6$ не испытывают переход T_2 , как это имеет место в $K_3Cu_8S_6$. Это позволяет объяснить металлическое поведение ниже 50 К сохранением части Ферми-поверхности. Возможно, что структурная нестабильность $K_3Cu_8S_6$ обусловлена несоразмерностью слоев $[Cu_8S_6]^{3-}$ и ионов K^+ . Поэтому T_2 переход можно

Переход T_1 полностью подавляется в образцах $Rb_3Cu_8(S_{1-x}Se_x)_6$ уже при содержании 1% селена. В отличие от $K_3Cu_8(S_{1-x}Se_x)_6$, сопротивление $Rb_3Cu_8(S_{0.99}Se_{0.01})_6$ не возрастает в низкотемпературной области. Это затрудняет отнесение роста сопротивления $K_3Cu_8(S_{1-x}Se_x)_6$ к рассеянию на примесях, усиленному ВЗП. Поэтому, возможная причина увеличения сопротивления и рассеяния на доменах ВЗП в $(K_{1-x}Rb_x)_3Cu_8S_6$ - это сосуществование переходов T_1 и T_2 . Так как в кристаллах $Rb_3Cu_8Se_6$ оба перехода отсутствуют, то это означает, что форма поверхности Ферми сильно зависит от атома халькогена. Сравнивая результаты, полученные для $K_3Cu_8(S_{1-x}Se_x)_6$ и $Rb_3Cu_8(S_{1-x}Se_x)_6$, можно видеть, что замена халькогена производит больший разрушающий эффект на ВЗП, чем замена щелочного металла.

Согласно результатам измерения термо-ЭДС [173], частичная замена серы селеном

интерпретировать как структурный фазовый переход, порождаемый таким структурным несоответствием. Резкое уменьшение сопротивления при T_2 можно объяснить внезапным исчезновением ВЗП.

Согласно результатам работы [172], в $Rb_3Cu_8S_6$ наблюдается только несоизмеримая $(0, \eta, 0)$ сверхструктура, начиная от 115 К и вплоть до 15 К (наинизшая температура, до которой были проведены измерения в работе [172]). Поэтому это означает наличие только T_1 - перехода в $Rb_3Cu_8S_6$. В смешанных кристаллах $(K_{0.94}Rb_{0.06})_3Cu_8S_6$ фазовый переход в состояние с $(0, \eta, 0)$ сверхструктурой наблюдается при $T_1 = 150$ К. Эта сверхструктура, в отличие от $K_3Cu_8S_6$, сохраняется вплоть до 15 К, а сверхструктура $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ не наблюдается. Однако, имеется переход около 45 К, ниже которого корреляционная длина сверхструктуры $(0, \eta, 0)$ резко уменьшается. Этот переход можно объяснить взаимодействием $(0, \eta, 0)$ и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ структур ниже 45 К.

В работах Гото, Яшиока и др. [175, 176] с помощью ЯМР на ядрах ^{63}Cu были исследованы электронные свойства сульфидов $K_3Cu_8S_6$ и $Rb_3Cu_8S_6$. Измерениями температурной зависимости сдвига Найта подтверждено образование ВЗП в кристаллах $K_3Cu_8S_6$ и металлическое состояние ниже T_2 . Сделан вывод, что поверхность Ферми, ответственная за образование ВЗП, образована антисвязывающими $3p$ орбиталями серы и $3d$ орбиталями меди. За ВЗП-переход при T_1 ответственны только позиции типа A (A и B позиции относятся к двум тригональным атомам меди, дающим низкополевые сигналы, тогда как сигналы от тетраэдрических атомов меди обозначены авторами как $Cu(I)$). Позиции типа B только “испытывают” модуляцию зарядовой плотности и решеточные искажения вблизи ВЗП-цепочек, но сами не дают в это вклада.

Для перехода при T_2 более важную роль играют позиции $Cu(I)$ (вместо A и B позиций), так как ниже T_2 уширяются только пики от этих позиций. Это можно интерпретировать как “замораживание” флуктуаций атомов $Cu(I)$ ниже T_2 . Можно поэтому полагать, что T_2 -переход сам порождается решеточными искажениями или флуктуациями. Основываясь на том, что ниже T_2 $K_3Cu_8S_6$ является металлом, авторы работы [175] делают вывод, что состояния с ВЗП сохраняются даже при температурах ниже T_2 . Результаты по рентгеновской дифракции они объясняют следующим образом. Сверхструктура $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ может рассматриваться как суперпозиция двух типов искажений с волновыми векторами $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ и $(0, \frac{1}{2}, 0)$, соответственно. Итак, исходные $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ВЗП-цепочки спариваются. Сверхрешетка $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ исчезает, так как фазы двух соседних ВЗП-цепочек отличаются на половину периода одна от другой.

Основываясь на том, что в низкотемпературной области $T < T_2$ наблюдается резкое уменьшение сопротивления, авторы работы [175] предполагают, что это понижение обусловлено бесспиновыми носителями, например, заряженными солитонами в состоянии с соизмеримой ВЗП, как это имеет место, например, в полиацетиленах.

Как было отмечено выше, в кристаллах $Rb_3Cu_8S_6$ наблюдается только переход при $T_1 = 110$ К. Однако, согласно данным авторов работ [177, 178], при понижении температуры амплитуда параметра порядка, определяемая по интенсивности рентгенографических пиков от сверхрешетки, возрастает, а δ стремится к нулю. Удивительно, что, несмотря на отсутствие струк-

турных изменений ниже T_1 , сопротивление начинает уменьшаться при $T_2 < 50$ К. На температурной зависимости магнитной восприимчивости при $T_2 < 50$ К нет заметных изменений, откуда следует отсутствие изменений в плотности состояний при T_2 .

Такое поведение кристаллов $Rb_3Cu_8S_6$ явно отличается от свойств кристаллов $K_3Cu_8S_6$, в которых переход от состояния с ВЗП к металлическому связан со структурным фазовым переходом первого порядка. Этот результат показывает, что возможно сосуществование двух (или более) механизмов проводимости. Во всяком случае, природа металлического состояния ниже T_2 не вполне ясна. Основываясь на результатах измерений ЯМР спектров на ядрах ^{63}Cu и ^{87}Rb , авторы работы [177] делают вывод о существовании подвижных доменных стенок ВЗП-цепочек. Далее, из спектров ЯМР на ядрах ^{87}Rb можно сделать вывод, что эти доменные стенки могут вести себя как бесспиновые заряженные солитоны. Эти солитоны, возможно, и являются носителями ниже температуры перехода в состояние с ВЗП.

Это предположение было подтверждено позднее в работе [179], в которой исследованы кристаллы $Rb_3Cu_8S_6$ методами ЯМР и двойного резонанса спинового эхо (SEDOR). Согласно этим данным, ВЗП существуют ниже T_2 . С другой стороны, электронные состояния при позициях, занятых рубидием, изменяются, что проявляется в температурной зависимости величины $\frac{1}{T_1T}$. Судя по поведению величины $\frac{1}{T_1T}$, определенные изменения электронных состояний наблюдаются при T_2 в позициях рубидия.

Авторы работы [179] предлагают следующее объяснение этих экспериментов. Заряды, сохранившиеся при рубидиевых позициях ниже T_2 , начинают с этой температуры переноситься к слоям $[Cu_8S_6]^{3-}$. Перенесенные заряды связываются с кинками ВЗП-цепочек, образуя заряженные бесспиновые солитоны. Эти солитоны могут двигаться вдоль ВЗП-цепочек. Действительно, наблюдаемое уменьшение SEDOR подтверждает наличие подобного движения в ВЗП-цепочках. Согласно имеющимся экспериментальным данным, сценарий образования таких солитонов может быть представлен следующим образом. Как следует из рентгенографических данных, параметр несоизмеримости, η в $(0, \frac{1}{2} - \eta, 0)$ достигает постоянного значения ($\eta \approx 0.05$) ниже T_2 [172]. Это означает, что кинки могут существовать в виде 10% -ной популяции (по одному на каждые 10 элементарных ячеек) в соизмеримых ВЗП-цепочках. Существование кинков в соизмеримых ВЗП-цепочках – необходимое условие для образования таких солитонов. Этот сценарий подтверждается тем фактом, что при T_2 не обнаружено изменения плотности состояний на уровне Ферми ни по магнитной восприимчивости, ни по сдвигу Найта.

Теллуrowый аналог солей $A_3Cu_8X_6$ долгое время не удавалось синтезировать. В наших работах [180, 181] в 1996 г. был описан теллурид $K_3Cu_8Te_6$, который мы получили нагреванием стехиометрических количеств калия, меди и теллура при $800^\circ C$ в течение 2.5 часов. Такая температура была выбрана потому, что более низкие температуры способствуют образованию соединений, более богатых теллуrom (например, фазы $A_3Cu_8Te_{10}$ образуются при температурах $350 - 450^\circ C$). Кристаллы $K_3Cu_8Te_6$ относятся к структурному типу Ag_3CsS_2 . Синтез этого теллурида был особенно важен, так как позволил проследить известные закономерности, отмеченные выше, связанные с влиянием природы халькогена на электрофизические свойства фаз $A_3Cu_8X_6$. Можно было предполагать, что $K_3Cu_8Te_6$ будет синтетическим металлом без неустойчивости, связанной с образованием ВЗП.

Как показали наши исследования [180, 181], это действительно так. Сопротивление монокристаллических образцов $K_3Cu_8Te_6$ линейно уменьшается во всем исследованном нами ин-

тервале температур – 340 – 12 К, с температурным коэффициентом $\frac{\partial \rho}{\partial T} = 6 \cdot 10^{-8} \Omega \text{cmK}^{-1}$.

Магнитная восприимчивость образцов $K_3\text{Cu}_8\text{Te}_6$ практически не зависит от температуры в интервале 300 – 60 К, ниже 60 К наблюдается резкое (приблизительно в 2 раза) уменьшение магнитной восприимчивости, что, вероятно, связано с изменением плотности состояний на уровне Ферми. Этот переход никак не отражается на зависимости электросопротивления.

Таким образом, система $A_3\text{Cu}_8X_6$ изучена недостаточно, и еще многие проблемы предстоит разрешить.

8. Тройные халькогениды на основе меди и редкоземельных элементов

По сравнению с вышеописанными классами халькогенидов, системы $\text{Ln} - \text{Cu} - X$, а также $A - \text{Ln} - \text{Cu} - X$, где Ln – лантанид, а A – щелочной или щелочноземельный металл, изучены еще очень слабо. Наиболее известны удовлетворяющие критерию Цинтля тройные халькогениды общей формулы CuLnX_2 – сульфиды CuLnS_2 , где $\text{Ln} - \text{Dy}, \text{Lu}$ и Y [182] и тройные халькогениды, производные от серии CuLnX_2 , которые получают формальной заменой части трехвалентных атомов лантаноида на одновалентный атом меди – $\text{Cu}_2\text{Ln}_{2/3}\text{X}_2$. Все они – полупроводники. Удовлетворяющими критерию Цинтля следует считать также четверные халькогениды BaLnMX_3 ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), описанные в работах [183, 184]. Они обладают как цепочечной, так и слоистой структурой. Можно отметить тенденцию к переходу от цепочечной к слоистой структуре в ряду сера – селен – теллур. Так, сульфиды имеют, в основном, цепочечную структуру; для селенидов известны как цепочечная – например, $\alpha - \text{BaLaCuSe}_3$, так и слоистая структура, например, $\beta - \text{BaLaCuSe}_3$. Теллуриды обладают слоистой структурой [184].

Все вышеописанные соединения удовлетворяют критерию Цинтля, и, хотя в цитированных работах не приводятся электрофизические их характеристики, можно полагать, что все они – полупроводники (отсутствие смешанной валентности).

Удовлетворяют критерию Цинтля описанные в 1999 г. Хуангом и Иберсом [185] смешанные селенидо-теллуриды LaCuSTe и SmCuSTe , если предположить, что лантаноид имеет в них степень окисления +3. Это подтверждено в названной работе зонными расчетами, из которых также следует, что оба халькогенида – полупроводники, причем ширина щели уменьшается при замене серы на теллур. Эти же соображения справедливы и для описанных в 2000 г. в работе тех же авторов [186] четверных селенидов $\text{RbLn}_2\text{CuSe}_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$), $\text{Rb}_{1.5}\text{Ln}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Se}_5$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$).

Синтезированный в лаборатории Канатзидиса [187] теллурид $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{CeTe}_5$ формально не удовлетворяет критерию Цинтля. Однако, как следует из результатов рентгеноструктурного анализа [187], в кристаллах содержатся три аниона Te^{2-} и один мостиковый $\eta^2 - (\text{Te}_2^{2-})$ -ион. Поэтому этот теллурид содержит только ионы Cu^+ и должен быть, согласно принятому нами подходу, полупроводником. Кристаллы $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{CeTe}_5$ состоят из двумерных слоев $^1[\text{Cu}_3\text{CeTe}_5]^{2-}$, построенных из одномерных цепочек $^1[\text{Cu}_2\text{CeTe}_5]^{3-}$, “сшитых” посредством атомов меди, имеющих искаженно-тетраэдрическое окружение. Согласно измерениям температурной зависимости электросопротивления на монокристаллах $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{CeTe}_5$, этот теллурид – узкозонный полупроводник с удельным сопротивлением при комнатной температуре $20 \Omega \text{cm}$. Зависимость $\ln \rho$ от $1/T$ нелинейна в интервале 300 – 8 К, что связано, возможно, с изменением механизма проводимости в различных температурных областях. Увеличение коэффициента Зеебекка с понижением температуры и его положительный знак означают, что это полупроводник p -типа.

В 2000 г. были синтезированы не удовлетворяющие концепции Цинтля теллуриды $LnCu_nTe_2$ - $LaCu_{0.40}Te_2$, $NdCu_{0.37}Te_2$, $SmCu_{0.34}Te_2$, $GdCu_{0.33}Te_2$ и $DyCu_{0.32}Te_2$ [188]. Все они изоструктурны и относятся к орторомбической системе. Согласно измерениям электропроводности и термо-ЭДС, все эти теллуриды – полупроводники. В ряде работ описаны попытки получения смешанных оксидно-сульфидных аналогов ВТСП. Так, в работе [189] были приняты попытки синтеза смешанных халькогенидов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и сульфидов MS ($M = Fe, Ni, Zn$). Однако, так как авторы отжигали полученные образцы в токе кислорода, то вместо ожидаемых сульфидо-оксидов были получены образцы, содержащие в своем составе сульфат-ионы.

Смешанные оксидо-сульфиды были синтезированы авторами работ [190, 191]. Эти авторы исследовали систему $(La_{1-x}Ca_xO)Cu_{1-x}Ni_xS$ ($x \leq 0.2$), для синтеза которой использовали оксиды La_2O_3 и CaO и сульфиды La_2S_3 , Cu_2S , NiS и серу и отжигали полученные образцы в атмосфере газообразной серы при $T = 1173$ К. С ростом x в системе наблюдается переход металл-диэлектрик, при $x \leq 0.02$ система металлическая. Авторами сделан вывод, что переход металл-диэлектрик обусловлен уменьшением концентрации дырок с уменьшением x .

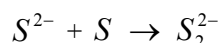
Смешанные оксидно-сульфидные образцы на основе 1-2-3 керамики удалось получить авторам работы [192], которые, в отличие от методики, предложенной в работе [189], использовали для синтеза образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta-x}S_x$ обработку полупроводниковых образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ газообразной серой. Для этого была выбрана температура 450 °С (выше температуры кипения серы – 444 °С), при которой происходит структурное изменение от орторомбической до тетрагональной фазы. Возникающая структурная нестабильность благоприятствует включению серы. При низких температурах характеристики образцов такие же, как у недопированных образцов. Однако, частичная замена кислорода на серу подавляет диффузию кислорода, играющую роль в переходах между орторомбической и тетрагональной фазами. Это может оказаться полезным для расширения применения ВТСП, так как обусловленные такой диффузией изменения фазового состава могут быть серьезной проблемой при функционировании приборов и устройств на основе ВТСП. К сожалению, авторы не приводят состав полученных ими образцов, поэтому остается неясным вопрос о воспроизводимости полученных ими результатов, не говоря уже о зависимости электрофизических характеристик от концентрации серы.

В 1997 г. нами [193] были синтезированы сульфидные аналоги хорошо изученных оксидов $La_2CuO_{4+\delta}$ и $Y_2Cu_2O_5$ - $La_2CuS_{4+\delta}$ и $Y_2Cu_2S_{5+\delta}$. Максимально насыщенный серой сульфид на основе лантана имеет состав La_2CuS_5 , на основе иттрия - $Y_2Cu_2S_5$ [194]. В рентгеноэлектронных спектрах в области значений $ES2p$ наблюдаются дублеты, один из которых – 161.8 эВ – можно отнести к сульфид-ионам S^{2-} [195], а второй – при 162.8 эВ – к дисульфид-ионам S_2^{2-} . Линии $ECu2p_{3/2}$ в области 932.6 эВ относятся к ионам Cu^+ , а в области 934.5 эВ – к ионам Cu^{2+} . Основываясь на этих данных, электронное строение сульфида La_2CuS_5 , в рентгеноэлектронном спектре которого наблюдаются только линии $ECu2p_{3/2}$, относящиеся к ионам Cu^+ , можно представить следующим образом: $(La^{3+})_2Cu^+(S_2^{2-})_{1.5}(S^{2-})_2$. Следуя принятому нами подходу, можно сделать вывод о полупроводниковой природе этого сульфида (отсутствие смешанной валентности меди). Это подтверждено электрофизическими измерениями [194]. При отжиге образцов в вакууме происходит отгонка серы. Образец состава La_2CuS_4 имеет в рентгеноэлектронном спектре линии при 934.5 эВ, то есть, появляется смешанная валентность меди. Этот образец является металлическим – сопротивление линейно уменьшается с понижением температуры вплоть до 100 К, ниже этой температуры сопротивление уменьшается нелинейно [194].

Максимально насыщенный серой сульфид на основе иттрия имеет состав $Y_2Cu_2S_5$. В рентгеноэлектронном спектре наблюдаются линии, относящиеся как к Cu^+ , так и к Cu^{2+} ионам, с

соотношением $Cu^+ / Cu^{2+} = 3:1$. Сера содержится в виде сульфид- и дисульфид-ионов: $(Y^{3+})_2(Cu^+)_{1,5}(Cu^{2+})_{0,5}(S_2^{2-})_{0,75}(S^{2-})_{3,5}$. Таким образом, можно полагать, что этот сульфид – металл, что и подтверждается экспериментально [194]. При отгонке серы до состава $Y_2Cu_2S_4$ соотношение Cu^+ / Cu^{2+} уменьшается до $\approx 1:1$ (увеличивается средняя степень окисления меди), а сера содержится только в виде сульфид-ионов. Температурная зависимость электросопротивления становится более сложной: сопротивление проходит через слабый максимум около 240 К, и слабо понижается при дальнейшем уменьшении температуры [193, 194].

Судя по этим данным, в сульфидах наблюдается ситуация, противоположная той, которая известна для оксидов, где с увеличением содержания кислорода растет степень окисления меди. Причиной этого может быть большая способность серы к образованию цепочечных структур, например:



поэтому избыточная сера не окисляет ионы Cu^+ , а связывается сульфид-ионами, что ведет к росту степени окисления серы, а не меди.

В 2000 г. в работе [196] был описан смешанный оксидо-сульфид $La_5Cu_6O_4S_7$, синтезированный реакцией сульфида лантана La_2S_3 и оксида CuO в расплавленном иодиде калия при 1173 К. Структура этого соединения состоит из слоев $[Cu_2S_2]$ антифлюоритного типа и слоев $[La_{10}S_2O_8]$ флюоритного типа. Атомы меди тетраэдрически координированы четырьмя атомами серы. Расстояния $Cu - Cu$ в слоях $[Cu_2S_2]$ изменяются от 0.25864 нм до 0.2965 нм. Так как эти расстояния удовлетворяют критерию Гуденафа, а средняя степень окисления меди равна $+7/6$, то можно предполагать металлическое основное состояние этого соединения. Согласно измерениям авторов работы [196], электропроводность кристаллов $La_5Cu_6O_4S_7$ вдоль направления $[100]$ равна $2.6 \cdot 10^4 (\Omega \cdot cm)^{-1}$ и слабо возрастает до 175 К; ниже этой температуры возрастание становится более сильным, достигая при 50 К значения более $10^6 (\Omega \cdot cm)^{-1}$. Слабая температурная зависимость электропроводности объясняется, вероятно, температурно-зависимыми искажениями слоев $[Cu_2S_2]$.

Описанные в работе Хуанга и Иберса 2001 г. [197] халькогениды $RbNd_2CuS_4$, $RbSm_2CuS_4$, $CsLa_2CuSe_4$, $CsSm_2CuSe_4$, $RbEu_2Cu_3S_5$ и $Rb_2Gd_4Cu_4S_9$ удовлетворяют концепции Цинтля и должны быть полупроводниками.

В том же году, в работе тех же авторов [198] описаны теллуриды $Gd_3Cu_2Te_7$ и $U_2Cu_{0,78}Te_6$. Электрофизические свойства этих теллуридов не исследованы, но, поскольку они не удовлетворяют критерию Цинтля и обладают черной окраской, можно предполагать, что они – металлы.

Наконец, те же авторы [199] синтезировали теллуриды составов $K_3Ln_4Cu_5Te_{10}$ ($Ln = Sm, Gd, Er$), $Rb_3Ln_4Cu_5Te_{10}$ ($Ln = Nd, Gd$) и $Cs_3Gd_4Cu_5Te_{10}$. Все они удовлетворяют критерию Цинтля и являются, вероятно, полупроводниками.

Как видно из этого раздела, исследования халькогенидов на основе меди и редкоземельных элементов (халькогенидных аналогов оксидных ВТСП) находятся еще в начальной стадии и обещают быть перспективными.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность проф. С.Робашкевичу и д.д. И.Онышкевич и М.Шидовскому (Университет им. А.Мицкевича, Познань, Польша) за интерес к работе и полезные обсуждения.

Литература

1. В.А.Стародуб. Успехи химии, т. 68 (10), 801-820 (1999).
2. R.Cloots, A.Rulmont, P.A.Godelaine, C.Hannau, H.W.Vanderschueren, M.Auslos. *Solid State Commun.*, v.79, 615 (1991).
3. Yu.M.Yarmoshenko, V.A.Trofimova, V.E.Dolgiy, M.A.Korotin, E.Z.Kurmaev, J.A.Aguiar, J.M.Ferreira, A.C.Pavao. *J. Physics., Condens. Matter.*, v.7, 213 (1995).
4. D.N.Argiriou, J.D.Jorgensen, R.L.Hitterman, Z.Hiroi, N.Kobayashi, M.Takano. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, v.51, 8434 (1995).
5. M.Zimpel, S.Robaszkiewicz. *Acta Magnetica*, v.8, 35 (1991).
6. S.Robaszkiewicz, M.Zimpel, I.Onyszkiewicz, M.Obolenskii. *Acta Magnetica*, v.8, 57 (1991).
7. W.A.Starodub, M.A.Obolensky, Kh.B.Chashka, K.V.Krikunov, Yu.B.Poltoratsky, S.Robaszkiewicz. In *Proceedings of International Conference on High Temperature Superconductivity and Localisation Phenomena. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1991, p. C14.
8. В.Д.Шабетник, С.Ю.Бутузов, В.И.Плакий. *Письма Ж. Технич. физики*, т.21, 382 (1995).
9. Yuzhen Huang, Cheng Dong, Jun Liu, Yongming Ni, Zhongxian Zhao, Chen Liquan. *Physica C*, v.282-287, 931 (1997).
10. Unjong Yu, B.I.Min. *Physica B*, v.281-282, 521 (2000).
11. A.M.Balagurov, P.Fischer, V.Yu.Pomjakushin, D.V.Sheptyakov, V.L.Aksenov. *Physica B*, v.276-278, 536 (2000).
12. P.Wagner, I.Gordon, S.Mangin, V.V.Moshchalkov, Y.Bruynseraede, L.Pinsard, A.Revcolevschi. *Phys. Rev. B*, v.61, 529 (2000).
13. J.H.Zhao, H.P.Kunkel, X.Z.Zhou, Gwyn Williams, Chuntao Xiao. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.12, L657 (2000).
14. S.Parashar, E.E.Ebenso, A.R.Raju, C.N.R.Rao. *Solid State Commun.*, v.114, 295 (2000).
15. R.Mahendiran, M.Hervieu, A.Maignan, C.Martin, B.Raveau. *Solid State Commun.*, v.114, 429 (2000).
16. R.Mahendiran, M.R.Ibarra, A.Maignan, F.Millange, A.Arulraj, R.Mahesh, B.Raveau, C.N.R.Rao. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, 2192 (1999).
17. J.H.Wang, H.Y.Chen, J.H.Wu, Z.X.Liu, T.Y.Chen, D.S.Dai. *Solid State Commun.*, v.108, 701 (1998).
18. M.Rubinstein. *Phys. Rev. B*, v.60, 1627 (1999).
19. T.M.Tritt, N.D.Lowhorn, R.T.Littleton IV, A.Pope, C.R.Feger, J.W.Kolis. *Phys. Rev. B*, v.60, 7816 (1999).
20. A.S.Alexandrov, P.P.Edwards. *Physica C*, v.331, 97 (2000).
21. B.K.Chakraverty, J.Ranninger, D.Feinberg. *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, 433 (1998).
22. C.R.A.Catlow, M.S.Islam, X.Zhang. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.10, L49 (1998).
23. K.A.Muller, Guo-meng Zhao, K.Conder, H.Keller. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.10, L291 (1998).
24. Goutam Dev Mukherjee, C.Bansal, Ashok Chatterjee. *Physica C*, v.333, 229 (2000).
25. H.I.Wang, B.P.Clayman, H.Mori, S.Tanaka. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.12, 2867 (2000).
26. M.H.Whangbo, E.Canadell. *Solid State Commun.*, v. 81, 895 (1992).
27. N.S.Hartig, P.K.Dorhout, S.M.Miller. *J. Solid State Chem.*, v. 113, 88 (1994).
28. P.K. Dorhout, C.C.Raymond, S.M.Miller. *Z. Kristallogr.*, v. 210, 776 (1995).
29. T.J.McCarthy, X.Zhang, M.G.Kanatzidis. *Inorg. Chem.*, v. 32, 2944 (1993).
30. A.Ouammou, M.Mouallem-Bahout, O.Pena, J.F.Halet, J.Y.Saillard, C.Carel. *J. Solid State Chem.*, v. 117, 73 (1995).
31. Y.Takeuchi, Y.Kudoh, G.Sato. *Z. Kristallogr.*, v. 173, 119 (1985).
32. N.Eliot. *J. Chem. Phys.*, v. 33, 903 (1960).
33. T.Nakajima, M.Isino, E.Kanda. *J. Phys. Soc. Japan*, v. 28, 369 (1970).
34. S.M.Peiris, S.Sweeney, A.J.Campbell, L.Heinz. *J. Chem. Phys.*, v. 104, 11 (1996).
35. M.Isino, E.Kanda. *J. Phys. Soc. Japan*, v. 35, 1257 (1973).
36. E.F.Westrum, S.Stolen, F.Gronvold. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 19, 1199 (1987).
37. S.Saito, H.Kishi, K.Nie, H.Nakamaru. *Phys. Rev. B.*, v. 55, 14527 (1997).
38. H.Nozaki, K.Shibata, N.Ohhashi. *J. Solid State Chem.*, v. 91, 306 (1991).

39. H.Fjellvag, F.Gronvold, S.Stolen, A.F.Andersen, R.Muller-Kafer, A.Simon. *Z. Kristallogr.*, v. 184, 111 (1988).
40. L.G.Berry. *Am. Mineral.*, v. 34, 504 (1949).
41. J.W.Earley. *Am. Mineral.*, v. 39, 435 (1954).
42. H.Nozaki, K.Shibata, M.Onoda, K.Yukino, M.Ishii. *Mat. Res. Bull.*, v. 29, 203 (1994).
43. S.M.Peiris, T.T.Pearson, D.L.Heinz. *J. Chem. Phys.*, v. 109, 634 (1998).
44. R.Blachnik, M.Lasocka, U.Walbrecht. *J. Solid State Chem.*, v. 48, 431 (1983).
45. P.В.Баранова, С.Г.Пинскер. *Ж. структ. химии*, в. 11, 690 (1970).
46. P.В.Баранова, А.С.Авиллов, С.Г.Пинскер. *Кристаллография*, в. 18, 1169 (1973).
47. N.Z.Pushkin. *Z. anorg. allg. Chem.*, v. 56, 1 (1908).
48. K.Schubert, K.Anderko, M.Kluge, H.Buskow, E.Doerre, P.Essl. *Naturwiss.*, v. 40, 269 (1954).
49. K.Anderko, K.Schubert. *Z. Metallkd.*, v. 45, 371 (1954).
50. S.Seong, T.A.Albright, X.Zhang, M.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 116, 7287 (1994).
51. Е.Н.Ефремов, P.В.Баранова. *Изв. АН СССР, сер. Неорг. Матер.*, в. 12, 23 (1976).
52. R.A.Munson. *Inorg. Chem.*, v. 5, 1296 (1966).
53. А.Уэллс. *Структурная неорганическая химия*, Мир, Москва, 1987.
54. R.A.Munson, W.DeSorbo, J.S.Kouvel. *J. Chem. Phys.*, v. 47, 1769 (1967).
55. T.A.Bitner, R.J.Bouchard, W.H.Cloud, P.C.Donohue, W.J.Siemons. *Inorg. Chem.*, v. 7, 2208 (1968).
56. J.B.Goodenough. *J. Solid State Chem.*, v. 3, 26 (1971).
57. G.Krill, P.Panissod, M.F.Lapierre, F.Gautier, C.Robert, M.N.Eddine. *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, v. 9, 1521 (1976).
58. M.Kontani, T.Tutui, T.Moriwaka, T.Mizukoshi. *Physica B*, v. 284-288, 675 (2000).
59. T.A.Bitner, C.T.Prewitt, J.L.Gillson, P.E.Bierstedt, R.B.Flippen, H.S.Young. *Solid State Commun.*, v. 4, 533 (1966).
60. Y.Takano, N.Uchiyama, Sh.Ogawa, N.Mori, Y.Kimishima, Sh.Arisawa, A.Ishi, T.Hatano, K.Togano. *Physica C*, v. 341-348, 739 (2000).
61. G.Savelsberg, H.Schaefer. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, v. 33, 370, (1978).
62. G.Savelsberg, H.Schaefer. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, v. 33, 711, (1978).
63. G.B.Abdullaev, Z.A.Aliyarova, G.A.Asadov. *Phys. Stat. Sol.*, v. 21, 461 (1967).
64. C.Burschka, W.Bronger. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, v. 32, 11, (1977).
65. C.Burschka. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v. 463, 65 (1980).
66. R.Berger. *Chem. Scr.*, v. 28, 41 (1978).
67. R.Berger. *J. Less-Common Met.*, v. 147, 141 (1989).
68. K.Klepp, K.Yvon. *Acta Crystallogr., Sect. B*, v. 36, 2389 (1980).
69. R.Berger. *J. Solid State Chem.*, v. 70, 65 (1987).
70. R.Berger, R.V.Bucur. *Mater. Res. Bull.*, v. 27, 439 (1992).
71. R.Berger, R.Dronkowski, L.Noren. *J. Solid State Chem.*, v. 112, 120 (1994).
72. K.O.Klepp. *J. Less-Common Met.*, v. 128, 79 (1987).
73. I.Jacyna-Onyszkiewicz, M.Sidowski, W.Starodub, A.Ratuszna, S.Robaszkiewicz. In „Proceeding of the European Conference on Physics of Magnetism. Wroclaw, 1996, p. 105.
74. I.Jacyna-Onyszkiewicz, M.Sidowski, W.Starodub, A.Ratuszna, S.Robaszkiewicz. *Acta Phys. Polonica*, v. 91, 405 (1996).
75. G.Savelsberg, H.Schaefer. *Mat. Res. Bull.*, v. 16, 1291 (1981).
76. H.Effenberger, F.Pertlik. *Monatsh. Chem.*, v. 116, 921 (1985).
77. K.O.Klepp, H.Boller, H.Voellenkle. *Monatsh. Chem.*, v. 111, 727 (1980).