

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИНЕЙНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ЦЕПОЧЕК АТОМОВ Pt В $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot 2,3H_2O$

А. С. Беренблум, Л. И. Бураков, М. Л. Хидекель,
И. Ф. Щеголев, Е. Б. Якимов

Известная идея Литтла [1] о возможности нефононного механизма сверхпроводимости в одномерных проводящих системах стимулировала в последние годы некоторый интерес к изучению свойств этих последних. Одним примером таких соединений с квазиодномерной проводимостью являются комплексы тетрацианохинодимерана [2, 3]. Другой пример дают так называемые плоско-квадратные комплексы переходных металлов со связью металл – металл [4], к которым относится, в частности комплексная соль платины состава $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot 2,3H_2O$.

Характерным мотивом кристаллической структуры этой соли является наличие линейных стопок, составленных из квадратов, в центре которых находятся атомы Pt, а в вершинах – группы CN [5]. Все атомы Pt в стопке эквивалентны с расстоянием между ними 2,89 Å, хотя формально – химически примерно из каждых шести атомов пять находятся в двухвалентном состоянии Pt^{2+} и один – в четырехвалентном Pt^{4+} , за счет окисления бромом. Эта выровненность межатомных расстояний при формально неэквивалентной электронной структуре атомов цепочки указывает, что, по крайней мере, при комнатной температуре, самые внешние электроны платины в значительной степени обобществлены. Однако по одним лишь структурным данным невозможно сказать, насколько далеко заходит это обобществление.

Проводимость монокристаллов $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot 2,3H_2O$ при комнатной температуре была измерена впервые Кругманом [5], который нашел, что $\sigma_{ком} = 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Недавно Майнот и Перльштейн (частное сообщение В.Л. Гинзбургу) сообщили, что более аккуратные

измерения дают $\sigma_{\text{ком}} = 4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и предположили, что мы имеем здесь дело с одномерной проводимостью металлического типа. Мы хотим сообщить о результатах измерений температурной зависимости проводимости монокристаллов $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ на постоянном токе и на частоте 10^{10} гц, из которых видно, что хотя в действительности величина $\sigma_{\text{ком}}$ еще на 2 порядка выше, чем сообщает Майнот и Перльштейн, электронная система линейных цепочек атомов Pt, не является металлической.

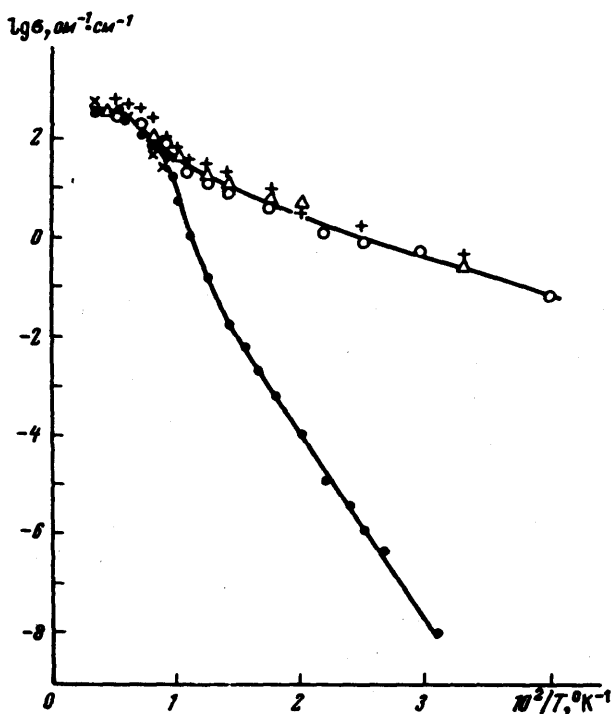


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости комплекса $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$: ● — постоянный ток, ○, Δ, +, × — различные кристаллы на частоте 10^{10} гц

Измерения на постоянном токе проводились четырехконтактным способом с использованием аквадаговых контактов. Методика измерений на частоте 10^{10} гц описана в [6]. Результаты этих измерений представлены на рис. 1. В области высоких температур, приблизительно до 100°K , проводимость в пределах ошибок измерений не зависит от частоты и ее комнатное значение равно $(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При дальнейшем охлаждении проводимость на постоянном токе падает гораздо быстрее, чем СВЧ проводимость, причем обе они следуют законам, близким к экспоненциальным. Низкотемпературная энергия активации на постоянном токе равна $800 \pm 50^\circ\text{K}$, на СВЧ — $160 \pm 15^\circ\text{K}$.

Кристаллы исследуемого комплекса имеют вид иголок с характерным медным блеском. Мы обнаружили, что не все кристаллы одинаково

пригодны для измерений. Наиболее крупные из них, с поперечными размерами порядка 0,2 – 0,3 мм растут, как правило, с образованием полости прямоугольного сечения вдоль оси иголки. Комнатная проводимость таких кристаллов, в согласии с измерениями Майнота и Перльштейна (частотное сообщение В.Л.Гинзбургу), находится в пределах $3 - 7 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, в основном, по-видимому, в следствие слишком большого их несовершенства. Проводимость более тонких кристаллов, с поперечными размерами порядка 30 – 60 мкм, оказывается при комнатной температуре на два порядка выше.

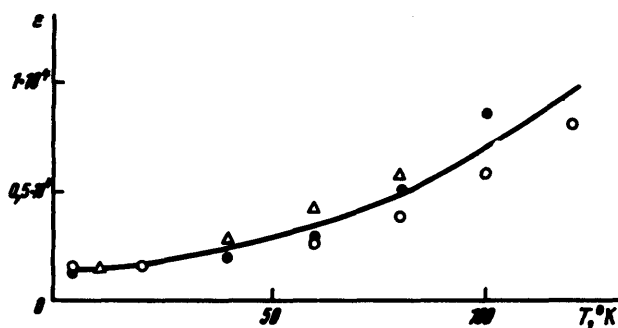


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической постоянной комплекса $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 2,3 \text{H}_2\text{O}$ на частоте 10^{10} гц. Различными знаками обозначены измерения на разных кристаллах

Обращает на себя внимание чрезвычайно большая величина диэлектрической постоянной комплекса, измеренная на частоте 10^{10} гц (рис. 2). При гелиевых температурах $\epsilon = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$ и растет с повышением температуры. При температурах выше 100°K измерение становится невозможным из-за высокой проводимости кристаллов.

Описанное поведение комплекса $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ совершенно аналогично поведению хорошо проводящих комплексов тетрацианхидиметана [2, 3]. Мы можем заключить поэтому, что проводимость этого соединения носит скорее диффузионный характер, и система электронов линейной цепочки атомов Pt не образует зоны и не является таким образом металлической. Большая величина диэлектрической постоянной при низких температурах, по-видимому, как-то связана с наблюдающейся большой дисперсией проводимости, однако механизм ее возникновения нам в настоящее время не понятен.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 апреля 1971 г.

Литература

- [1] W.A.Little, Phys. Rev., 134A, 1416, 1964.
- [2] Л.И.Буравов, М.Л.Хидекедь, И.Ф.Щеголев, Э.Б.Ягубский. Письма в ЖЭТФ, 12, 142, 1970.

- [3] Л.И.Буравов, Д.Н.Федутин, И.Ф.Щеголев. ЖЭТФ, 59, 1125, 1970.
[4] К.Кrogmann. Angew. Chemie, 81, 10, 1969.
[5] К.Кrogmann, Н.Д.Нausen. Z. anorg. allg. Chemie, 358, 67, 1969.
[6] Л.И.Буравов, И.Ф.Щеголев. ПТЭ, №2, 171, 1971.
-