

# Тройные и четверные халькогениды на основе элементов IV группы

В.А.Стародуб

Харьковский государственный университет, Химический факультет  
310077 Харьков, пл. Свободы, 4, Украина, факс (057)247–1816

Рассмотрены методы синтеза, структура, электронное строение, а также электрофизические, оптические и магнитные свойства тройных и четверных халькогенидов на основе меди, серебра и золота. Обсуждена возможность синтеза халькогенидных аналогов высокотемпературных сверхпроводников. Отмечена перспективность поисков новых высокотемпературных сверхпроводников в системах  $\text{Ln}-\text{Cu}-\text{X}$ , где  $\text{Ln} = \text{PЗЭ}$ ,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ .  
Библиография — 148 ссылок.

## Оглавление

|                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                      | 883 |
| II. Молекулярные полихалькогениды меди, серебра и золота                         | 884 |
| III. Координационные полимеры на основе полихалькогенидов IV группы              | 887 |
| IV. Халькогениды, содержащие только ионы $\text{X}^{2-}$ и/или $\text{X}_2^{2-}$ | 889 |
| V. Заключение                                                                    | 901 |

## I. Введение

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в 1986 г.<sup>1</sup> послужило мощным стимулом в развитии химии твердого тела. С этим связан в первую очередь повышенный интерес к металлооксидным системам с перовскитоподобной структурой. В настоящее время, когда синтезированы высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) с температурами сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) вплоть до 150 К<sup>2</sup> (существуют и неподтвержденные сообщения<sup>3,4</sup> о синтезе ВТСП с  $T_c$  вплоть до 250 К), стало очевидно, что свойства новых сверхпроводящих материалов не могут быть объяснены в рамках теории БКШ (Бардина–Купера–Шриффера). Повидимому, наиболее реалистична предложенная Андерсоном<sup>5</sup> RVB-модель (модель резонирующих валентных связей), в которой существенным условием высокотемпературной сверхпроводимости является наличие смешанной валентности в системе химически связанных атомов.<sup>5–9</sup> Смешанная валентность не только нужна для обеспечения необходимой концентрации носителей и эквивалентных позиций для их движения, но также является основой механизма спаривания. В этой связи становится очевидной огромная роль химии твердого тела в решении как теоретических, так и прикладных проблем физики сверхпроводимости.

Несмотря на теперь уже более чем десятилетнюю историю ВТСП, многое в химии этих материалов остается неясным. Достаточно отметить, что вопрос об оценке степени окисления меди в металлооксидных образцах, которая

важна для построения теории ВТСП, все еще остается дискуссионным. Оставляя в стороне детали этой проблемы, ограничимся ссылкой на нашу работу<sup>10</sup>, в которой для оценки степени окисления атомов меди в ВТСП использован метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии, свободный от недостатков метода рентгеноэлектронной (РЭ) спектроскопии, наиболее часто используемого для этих целей.

Остается также неясной роль атомов кислорода в ВТСП. В существующих химических моделях сверхпроводимости ВТСП, основанных на идеях Андерсона,<sup>11–13</sup> рассматривается возможность образования слабосвязанных комплексов  $\text{O}_4$  при переходе ВТСП в сверхпроводящее состояние. Прочность связи в этих комплексах определяется, с одной стороны, размерами катионов, с другой стороны — концентрацией дырок, нарушающих антиферромагнитный порядок в исходной диэлектрической системе. Учитывая большую способность серы и селена к образованию полихалькогенидных ионов, можно предположить, что халькогенидные аналоги ВТСП будут иметь более высокие электрофизические характеристики по сравнению с оксидными. Эта идея высказывалась, например, авторами работы<sup>14</sup>; одновременно предполагалось, что структурные характеристики остаются неизменными. Перспектива синтеза ВТСП на основе тимо-, селено- и теллуридуридов представляется очень заманчивой, так как халькогениды переходных металлов, в частности меди, предоставляют значительно большие возможности для синтеза соединений с разнообразными физико-химическими свойствами по сравнению с соответствующими оксидами. Наиболее существенные отличия состоят в большей ковалентности связей металл–халькоген, в способности атомов халькогена к образованию связей между собой, приводящему к молекулярным анионам, большей способности атомов металла к образованию связей металл–металл (вследствие низкого формального заряда). Благодаря этому халькогениды металлов IV группы могут обладать широким спектром электрических (от диэлектрических до сверхпроводящих<sup>15</sup>) и магнитных свойств (от диамагнетизма до температурно-независимого парамагнетизма).

В.А.Стародуб. Доктор химических наук, доцент кафедры теоретической химии ХГУ.

Телефон: (057)245–7352.

Область научных интересов: синтетические металлы и сверхпроводники, высокоанизотропные материалы.

Дата поступления 19 января 1999 г.

**Таблица 1.** Структурные и электрофизические характеристики некоторых халькогенидных сверхпроводников.<sup>16–18</sup>

| Вещество                                                            | $T_c$ , К | Плотность состояний, $\text{см}^{-3}$ | Тип решетки       | Состав                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| CuS                                                                 | 1.65      | $\sim 10^{20}$                        | Гексагональная    | $\text{Cu}_4^+ \text{Cu}_2^{2+} \cdot (\text{S}_2^{2-})_2 (\text{S}^{2-})_2$ |
| CuS <sub>2</sub>                                                    | 1.48–1.53 | $\sim 10^{21}$                        | Пирит, кубическая | $\text{Cu}^{2+} (\text{S}_2^{2-})$                                           |
| CuSe <sub>2</sub>                                                   | 2.30–2.43 | $\sim 10^{21}$                        | То же             | $\text{Cu}^{2+} (\text{Se}_2^{2-})$                                          |
| CuTe <sub>2</sub>                                                   | 1.25–1.3  | $\sim 10^{21}$                        | »                 | $\text{Cu}^{2+} (\text{Te}_2^{2-})$                                          |
| YS                                                                  | 1.9       | $\sim 10^{22}$                        | NaCl, кубическая  | $\text{Y}^{2+} / \text{Y}^{3+}$                                              |
| YSe                                                                 | 2.5       | $\sim 10^{22}$                        | То же             | $\text{Y}^{2+} / \text{Y}^{3+}$                                              |
| YTe                                                                 | 2.05      | $\sim 10^{22}$                        | »                 | $\text{Y}^{2+} / \text{Y}^{3+}$                                              |
| LaS                                                                 | 0.87      | $\sim 10^{22}$                        | »                 | $\text{La}^{2+} / \text{La}^{3+}$                                            |
| LaSe                                                                | 1.02      | $\sim 10^{22}$                        | »                 | $\text{La}^{2+} / \text{La}^{3+}$                                            |
| LaTe                                                                | 1.48      | $\sim 10^{22}$                        | »                 | $\text{La}^{2+} / \text{La}^{3+}$                                            |
| La <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>                                     | 1         | Полупроводник                         | Кубическая        | $\text{La}^{2+} / \text{La}^{3+}$                                            |
| La <sub>3</sub> S <sub>4</sub>                                      | 8–11.5    | $6 \cdot 10^{21}$                     | То же             | $\text{La}^{2+} / \text{La}^{3+}$                                            |
| La <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>                                     | 7.63–9.4  | $10^{21} - 10^{22}$                   | »                 | $\text{La}^{2+} / \text{La}^{3+}$                                            |
| La <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>                                     | 4.61      | —                                     | —                 | —                                                                            |
| AgMo <sub>4</sub> S <sub>5</sub>                                    | 8.9       | —                                     | —                 | —                                                                            |
| Cu <sub>1–1.9</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>                  | 10.9–10.5 | —                                     | —                 | —                                                                            |
| Li <sub>x</sub> Ti <sub>1.1</sub> S <sub>2</sub><br>(0.1 < x < 0.3) | 10–13     | —                                     | Гексагональная    | $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$                                            |

В табл. 1 приведены структурные и электрофизические характеристики некоторых сверхпроводников на основе халькогенидов переходных металлов, а именно халькогенидов меди и РЗЭ — структурных элементов ВТСП, а также некоторых тройных халькогенидов с высокими значениями  $T_c$ . Анализ этих данных позволяет предположить, что могут оказаться перспективными поиски ВТСП в системах  $\text{M}-\text{Ln}-\text{X}$ , где  $\text{M}$  — металл IV группы,  $\text{Ln}$  — РЗЭ, а  $\text{X}$  — халькоген. Так, в 1968–1972 годах при исследовании<sup>19–21</sup> системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{La}_2\text{S}_3$  обнаружены тройные сульфиды — гексагональная  $\text{Cu}_2\text{La}_4\text{S}_7$  и моноклинная  $\text{CuLaS}_2$  фазы. Однако в 1988 г. при изучении той же системы Андреевым<sup>22</sup> найдена лишь фаза  $\text{CuLaS}_2$ . Позднее тот же автор в статье<sup>23</sup>, озаглавленной «Система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{BaS}$  как возможный ВТСП», показал существование в указанной системе двух фаз: тетрагональной  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$  и ромбической  $\text{BaCu}_4\text{S}_3$ . В 1994 г. китайские ученые<sup>24</sup> из Национальной лаборатории сверхпроводимости синтезировали серию оксиселенидов  $\text{LnCuSeO}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$ ), в структуре которых найдены альтернирующие слои  $[\text{Ln}_2\text{O}_2]$  и  $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]$ . Подобные слои были обнаружены ранее Поповкиным<sup>25</sup> в оксиселениде  $\text{BiCuSeO}$ . Предпринимались попытки частичного замещения кислорода в ВТСП на атомы галогена или халькогена, не всегда безупречные с химической точки зрения.<sup>14, 26, 27</sup> Однако они не решают проблемы, так как допускают лишь незначительное замещение кислорода на халькоген. Влияние последнего в таких системах можно рассматривать лишь как слабое возмущение, что, по существу, и было обнаружено в упомянутых выше исследованиях.

Еще в 1991 г. нами были предприняты попытки синтеза халькогенидных аналогов ВТСП, в частности  $\text{La}_2\text{CuS}_{4+\delta}$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{S}_{6+\delta}$ .<sup>28</sup> Однако сложность получения одной фазы и отсутствие данных о более простых системах (например,  $\text{Ba}-\text{Cu}-\text{S}$ ,  $\text{Cu}-\text{Ln}-\text{S}$ ) заставили обратиться к изучению прежде всего тройных систем, состоящих из халькогенидов металлов IV группы и халькогенидов щелочных, щелочноземельных металлов или РЗЭ.

Тем не менее, даже и вне связи с проблемой ВТСП, химия тройных и четверных халькогенидов на основе элементов IV

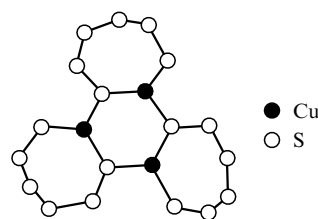
группы за последнее десятилетие достигла столь впечатляющих результатов, что возникла настоятельная потребность ознакомить с ними не только химиков и физиков, работающих в области ВТСП, но и более широкий круг исследователей. Данный обзор посвящен анализу методов синтеза, структуры и электронного строения таких халькогенидов в их связи с магнитными и электрофизическими свойствами.

В первую очередь будут рассмотрены молекулярные полихалькогениды, так как именно в этом классе соединений проявляется наиболее резкое отличие сульфидов и селенидов от соответствующих оксидов. Далее будут рассмотрены координационные полимеры на основе полихалькогенидов металлов IV группы и, наконец, халькогениды, содержащие только ионы  $\text{X}^{2-}$  и/или  $\text{X}_2^{2-}$ , т.е. те же структурные элементы, которые имеются и в оксидных ВТСП. В конце каждого раздела рассмотрены теллуриды, что обусловлено двумя причинами: во-первых, теллур имеет свои особенности и свойства теллуридов отличаются от свойств соответствующих сульфидов и селенидов; во-вторых, они еще слишком мало изучены.

## II. Молекулярные полихалькогениды меди, серебра и золота

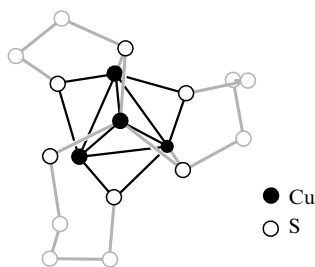
Молекулярные полихалькогениды металлов IV группы, содержащие изолированные кластеры  $[\text{M}_n\text{X}_m]^{q-}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), были фактически неизвестны вплоть до начала 1980-х годов.<sup>29</sup> (Первое сообщение<sup>30</sup> о синтезе полиядерных сульфидных комплексов меди появилось в 1983 г.)

В работе<sup>30</sup> описан комплекс  $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Cu}_3(\text{S}_6)_3]$ , полученный при взаимодействии ацетата меди(II) с этанольным раствором полисульфидов. Комплекс содержит ион  $[\text{Cu}_3(\text{S}_6)_3]^{3-}$ , в котором ионы  $\text{Cu}^+$  хелатированы гексасульфид-ионами (рис. 1). Один из концевых атомов серы каждого иона  $\text{S}_6^{2-}$  является мостиковым и образует центральный шестичленный цикл  $\text{Cu}_3\text{S}_3$ . Позже<sup>31</sup> удалось выделить соли, близкие в структурном отношении к  $[\text{Cu}_3(\text{S}_6)_3]^{3-}$  и содержащие ионы  $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]^{3-}$ . В этой же статье описана соль  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Cu}_2\text{S}_{20}]$ , содержащая ионы  $[\text{S}_6\text{CuS}_8\text{CuS}_6]^{4-}$ , в которых два цикла  $\text{CuS}_6$  связаны между собой мостиковым анионом  $\text{S}_8^{2-}$ . Также выделены аналогичные соли серебра, содержащие ионы  $[\text{Ag}_2\text{S}_{20}]^{4-}$  (см.<sup>32</sup>). Отметим, что во всех этих солях медь и серебро проявляют редко встречающееся в химии координационных соединений координационное число (к.ч.) три.

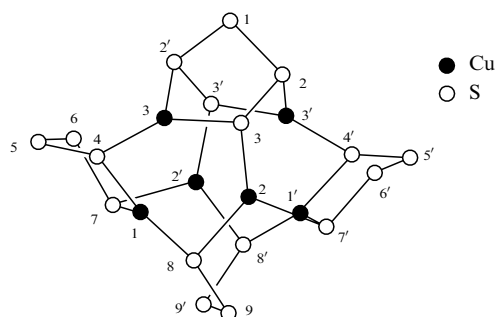
**Рис. 1.** Структура аниона  $[\text{Cu}_3(\text{S}_6)_3]^{3-}$  (см.<sup>29</sup>).

В группе Мюллера синтезирована серия четырехъядерных кластеров общей формулы  $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_{3-x}(\text{S}_5)_x]^{2-}$ , содержащих тетраэдрический остов  $\text{Cu}_4$ , в котором атомы меди хелатированы мостиковыми ионами  $\text{S}_4^{2-}$  и/или  $\text{S}_5^{2-}$ . Выделены и охарактеризованы все члены этой серии: с  $x = 0$ ,<sup>31</sup> 1,<sup>233</sup> и 3.<sup>34</sup> Структура кластера  $[\text{Cu}_4\text{S}_4(\text{S}_5)_2]^{2-}$  представлена на рис. 2. Следует отметить, что эти кластеры представляют собой редкий пример сосуществования хелатов  $\text{MS}_4$  и  $\text{MS}_5$ .

В 1984 г. практически одновременно в лабораториях Хенкеля<sup>35</sup> и Мюллера<sup>36</sup> была синтезирована соль  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Cu}_6(\text{S}_4)_3\text{S}_5]$ . Эту соль можно получить либо при

Рис. 2. Структура аниона  $[\text{Cu}_4\text{S}_4(\text{S}_5)_2]^{2-}$  (см.<sup>33</sup>).

взаимодействию  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с трехкратным избытком  $\text{NaSR}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}$ ) в метаноле,<sup>35</sup> либо реакцией  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  с этанольным раствором полисульфидов.<sup>36</sup> В обоих случаях соль выделяют в виде оранжево-красных кристаллов при добавлении раствора  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  к реакционной смеси. В этом комплексе обнаружен новый тип координации лигандов (рис. 3). Шесть атомов меди образуют два искаженных тетраэдра, в вершинах которых находятся атомы  $\text{Cu}(1)$ ,  $\text{Cu}(2)$ ,  $\text{Cu}(3)$  и  $\text{Cu}(1')$ ,  $\text{Cu}(2')$ ,  $\text{Cu}(3')$ , связанные через общее ребро  $\text{Cu}(3) - \text{Cu}(3')$ . Тетрасульфид-ионы координируют металл только концевыми атомами, тогда как пентасульфид-ион — четырьмя атомами серы из пяти ( $\text{S}(2)$ ,  $\text{S}(2')$ ,  $\text{S}(3)$ ,  $\text{S}(3')$ ).

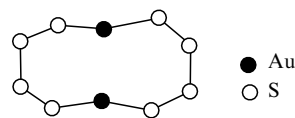
Рис. 3. Структура аниона  $[\text{Cu}_6(\text{S}_4)_3\text{S}_5]^{2-}$  (см.<sup>36</sup>).

В лаборатории Хенкеля синтезирована<sup>37</sup> соль  $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]$ , содержащая кластерные ионы  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ . Она получена в виде винно-красных игол взаимодействием  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с трехкратным избытком  $\text{NaSEt}$  в метаноле ( $\sim -78^\circ\text{C}$ ) с последующим добавлением  $\text{Li}_2\text{S}$  и, по окончании реакции, раствора  $\text{Ph}_4\text{PBr}$ . Анион  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  имеет идеальную  $O_h$ -симметрию; в вершинах куба расположены атомы серы, атомы меди занимают середины ребер.

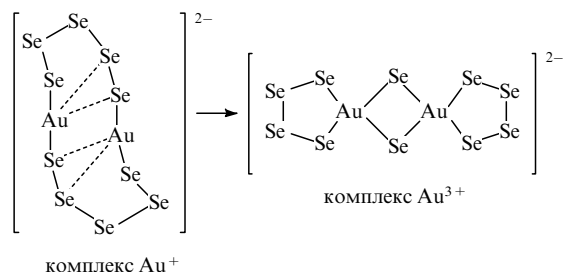
Вслед за этим Марбах и Штрале<sup>38</sup> выделили аналогичный комплекс золота в виде тетрафениларсониевой соли  $(\text{Ph}_4\text{As})_4[\text{Au}_{12}\text{S}_8]$ . Анионы  $[\text{Au}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  и  $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  имеют одинаковые структуры. В 1992 г. в лаборатории Канатзидиса<sup>39</sup> получен комплекс  $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{NaAu}_{12}\text{Se}_8]$  — селеновый аналог соли  $(\text{Ph}_4\text{As})_4[\text{Au}_{12}\text{S}_8]$ . Большие размеры атомов селена по сравнению с атомами серы дают возможность ионам  $\text{Na}^+$  разместиться в центре кубооктаэдра  $[\text{Au}_{12}\text{Se}_8]^{4-}$ , так что этот комплекс — редкий пример неорганического криптанда. Ион  $\text{Na}^+$  находится в центре инверсии. Расстояние от иона натрия до ионов золота короче, чем до атомов селена; по-видимому, он сильнее взаимодействует с двенадцатью ионами  $\text{Au}^+$ . Это, по мнению авторов работы<sup>39</sup>, является отражением общей тенденции: стремлением ионов  $\text{Au}^+$  к взаимодействию с ионами щелочных металлов. Заметим, что в комплексах  $[\text{M}_{12}\text{X}_8]^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Cu}$ ) ионы  $\text{Au}^+$  или  $\text{Cu}^+$  имеют обычную для них линейную координацию.

Пожалуй, пример рекордно большого халькогенидного кластера меди описан в работе<sup>40</sup>. Авторам удалось не только выделить, но и структурно охарактеризовать кластер  $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{Ph}_3\text{P})_{30}]$ . Хотя это и не чисто халькогенидный кластер, поскольку содержит трифенилфосфин, он вполне отвечает теме обзора, так как формально является производным селенида меди  $\text{Cu}_2\text{Se}$  —  $[\text{Cu}_2\text{Se}]_{73} \cdot 30(\text{Ph}_3\text{P})$ . Также этот кластер интересен тем, что является полупроводником с электропроводностью  $\sigma_{RT} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Атомы селена в нем образуют три плоских слоя по 21, 31 и 21 атому в каждом (упаковка  $ABA$ ), уложенные по принципу плотнейшей упаковки. Возникающие при такой упаковке пустоты заполнены атомами меди. Сами кластеры расположены в кристалле таким образом, что между ними существуют полости (каналы) диаметром 1.6 нм. При кристаллизации из органических растворителей каналы заполнены растворителем, который, однако, можно удалить в мягких условиях без разрушения кристаллической решетки. Например, на одну формульную единицу кластера может присоединиться 42 молекулы тетрагидрофурана.

В приведенных выше примерах не проявляется специфика ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ . Рассмотрим теперь примеры халькогенидов, в которых такая специфика очевидна. Ион  $\text{Au}^+$ , подобно  $\text{Cu}^+$ , образует комплекс с тетрасульфид-ионом состава  $[\text{Au}_2(\text{S}_4)_2]^{2-}$  (см.<sup>34</sup>). В отличие от аналогичных комплексов меди, тетрасульфидный комплекс золота(I) представляет собой десятичленный цикл, в котором ион  $\text{Au}^+$  имеет координацию, близкую к линейной (рис. 4).

Рис. 4. Структура аниона  $[\text{Au}_2(\text{S}_4)_2]^{2-}$  (см.<sup>34</sup>).

Пентаселенидный комплекс золота(I) выделен в виде соли  $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}_2]_2[\text{Au}_2\text{Se}_{10}]$ . Однако, согласно данным рентгеноструктурного анализа (PCA),<sup>41</sup> он на самом деле является производным  $\text{Au}^{3+}$  и содержит координированные селенид- и тетраселенид-ионы. Предполагается, что на начальной стадии реакции действительно образуется комплекс  $\text{Au}^+$  с ионами  $\text{Se}_5^{2-}$ , в котором ион  $\text{Au}^+$  имеет линейную координацию. Однако затем в результате внутримолекулярного двухэлектронного переноса от  $\text{Au}^+$  к концевой связи  $\text{Se}-\text{Se}$  образуются ионы  $\text{Au}^{3+}$  и  $\text{Se}^{2-}$ , а из ионов  $\text{Se}_5^{2-}$  — ионы  $\text{Se}_4^{2-}$ . Комплексный ион  $[\text{Se}_4\text{AuSe}_2\text{AuSe}_4]^{2-}$  плоский, как и большинство комплексов  $\text{Au}(\text{III})$ .



Реакция окисления  $\text{Au}(\text{I})$  пентаселенид-ионом необычна, так как в результате взаимодействия  $\text{AuCl}_3$  с  $\text{Na}_2\text{Se}_5$  при добавлении к реакционной смеси раствора  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  образуется золото и продукт окисления пентаселенид-иона —  $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{Se}_{11}$ , т.е. происходит восстановление  $\text{Au}^{3+}$  пентаселенид-ионом. Пожалуй, единственной аналогичной реакцией является реакция в системе  $\text{Ti}^+ - \text{I}_3^-$ : ионы  $\text{Ti}^{3+}$  полностью восстанавливаются ионами  $\text{I}^-$  до  $\text{Ti}^+$ , однако  $\text{Ti}^+$  реагирует

с избытком ионов  $I_3^-$ , вновь образуя комплекс  $TI_3^{3+}$  состава  $[TI_4]^-$  (см. 41).

Полиселенидные комплексы Au(I) удается получить, используя полиселениды  $Se_n^{2-}$  с  $n = 1-4$ .<sup>42</sup> Так, при взаимодействии AuCN в присутствии  $Ph_4PCl$  с раствором  $Na_2Se_2$  либо с раствором  $Na_2Se_3$  образуется соль  $(Ph_4P)_2[Au_2Se_2Se_3]$ , которая содержит семичленные циклические анионы  $[Au_2Se_2Se_3]^{2-}$  (рис. 5). Анион имеет форму конверта с линейной координацией ионов  $Au^+$ . При использовании  $K_2Se_4$  вместо  $Na_2Se_2$  или  $Na_2Se_3$  в аналогичных условиях выделена соль  $(Ph_4P)_2[Au_2Se_2Se_4]$ , содержащая восьмичленный циклический анион, в котором два иона  $Au^+$  симметрично координируют диселенид- и тетраселенид-ионы.

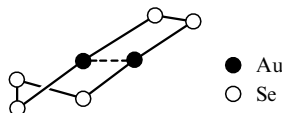
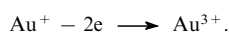
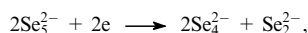


Рис. 5. Структура аниона  $[Au_2Se_2Se_3]^{2-}$  (см. 42).

Наконец, при использовании пентаселенида  $K_2Se_5$  образуется комплекс  $K_2[Au_2Se_2(Se_4)_2]$ . В противоположность двум предыдущим комплексам, он содержит ион  $Au^{3+}$ , что является следствием большей окислительной способности иона  $Se_5^{2-}$  по сравнению с ионами  $Se_4^{2-}$  и  $Se_3^{2-}$  (см. 43).



Помимо упомянутого выше аниона  $[Ag_2S_{20}]^{4-}$ , известен также комплекс  $Ag^+$  с гексасульфид-ионами состава  $[Ag_2(S_6)_2]^{2-}$ . В нем координация  $S_6^{2-}$ -лигандов подобна координации, наблюдаемой в анионе  $[Cu_3(S_6)_3]^{3-}$ , с тем лишь различием, что биядерный  $[Ag_2(S_6)_2]^{2-}$  содержит четырехчленные циклы  $Ag_2S_2$ .<sup>44</sup>

Координация ионами  $Ag^+$  тетраселенид-ионов также весьма схожа с наблюдаемой для солей  $Cu^+$ . Так, выделены четырехъядерные тетраселениды серебра  $(Et_4N)_4[Ag_4(Se_4)_4]$  и  $(Pr_4N)_2[Ag_4(Se_4)_3]$ .<sup>45</sup> Анион  $[Ag_4(Se_4)_4]^{4-}$  образован четырьмя ионами  $Ag^+$ , находящимися в вершинах плоского ромба и связанных между собой мостиковыми  $Se_4^{2-}$ -лигандами (рис. 6). Атомы серебра в этом кластере неэквивалентны: два из них ( $Ag(1)$  и  $Ag(1')$ , см. рис. 6) имеют искаженную тетраэдрическую координацию, два других ( $Ag(2)$  и  $Ag(2')$ ) — плоско-тригональную. Аналогично неэквивалентны и ионы  $Se_4^{2-}$ : два из них связывают по три иона серебра, два других — только по два.

В основе структуры кластерного иона  $[Ag_4(Se_4)_3]^{2-}$  (рис. 7) лежит тетраэдрический каркас, образованный ионами  $Se_4^{2-}$ . Этот каркас, в свою очередь, формирует искаженный

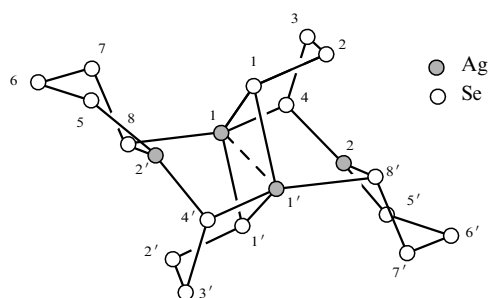


Рис. 6. Структура кластера  $[Ag_4(Se_4)_4]^{4-}$  (см. 45).

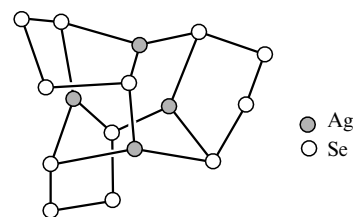


Рис. 7. Структура кластера  $[Ag_4(Se_4)_3]^{2-}$  (см. 45).

центральный адамантаноподобный остов  $Ag_4Se_6$ , в котором все атомы серебра проявляют плоско-тригональную координацию.

Известны также родственные описанному выше сульфидам меди  $[Cu_4(S_4)_{3-x}(S_5)_x]^{2-}$  комплексные селениды меди и серебра:  $[Cu_2Se_4(Se_5)_2]^{4-}$ ,  $[Cu_4(Se_4)_{2.4}(Se_5)_{0.6}]^{2-}$ ,  $(Ph_4P)_2 \cdot [Ag_4(Se_4)_{3-x}(Se_5)_x]$ .<sup>46, 47</sup> Эти соли получены реакцией  $CuCl$  с расплавом полиселенида  $Li_2Se_n$ , либо сплавлением смеси  $CuCl_2$ , натрия и селена. Их структура подобна структуре соответствующих сульфидов.

Моноядерный комплекс с наонасульфид-ионом известен только для золота и серебра. Марбах и Штрале выделили циклический наонасульфидоурат(I)  $(Ph_4As)[AuS_9]$ ,<sup>48</sup> структура которого представлена на рис. 8. Ион  $Au^+$  связывает концевые атомы серы лиганда и имеет координацию, близкую к линейной (угол  $S(1)AuS(9)$   $176^\circ$ ). Известна<sup>29</sup> аналогичная соль серебра —  $(Ph_4P)[AgS_9]$ , однако анион в кристалле сильно разупорядочен.

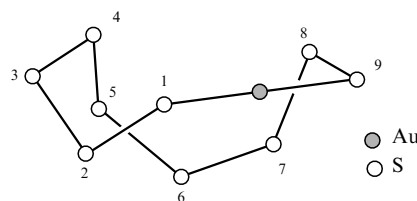
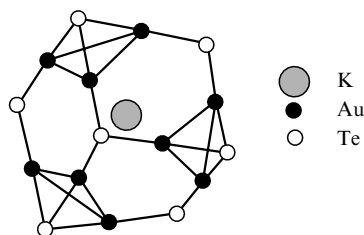


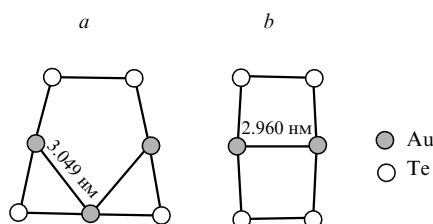
Рис. 8. Структура аниона  $[AuS_9]^-$  (см. 48).

В заключение этого раздела рассмотрим немногочисленные примеры молекулярных полителлуридов, известных в настоящее время лишь для золота. В 1985 г. в работе<sup>49</sup> был описан первый полителлурид золота  $(Ph_4P)_4[KAu_9Te_7]$ , содержащий изолированные кластерные ионы. При взаимодействии метанольного раствора  $K_2AuTe_2$  с раствором  $Ph_4PBr$  образуется оранжевый осадок, дополнительная обработка которого ДМФА и раствором  $Ph_4PBr$  в MeOH дает два продукта. Один из них, выделенный в виде красных треугольных пластинок, имеет состав  $(Ph_4P)_4[KAu_9Te_7]$ . Структуру аниона  $[KAu_9Te_7]^{4-}$  (рис. 9) можно рассматривать как производную от кубической структуры описанных выше ионов  $[M_{12}S_8]^{4-}$  ( $M = Cu, Au$ ), у которой удалена одна вершина и три ребра. Идеальная кубическая структура искажена сжатием вдоль оси третьего порядка, проходящей через отсутствующую вершину и центр иона. Это сжатие порождает заметное взаимодействие  $Au-Au$ : расстояния  $Au-Au$  внутри треугольников (см. рис. 9) изменяются от 0.3039 до 0.3221 нм, среднее расстояние (0.313 нм) близко к расстоянию  $Au-Au$  в металлическом золоте (0.288 нм) и намного короче такового в гипотетическом ионе  $[Au_{12}Te_8]^{4-}$  (0.363 нм). Подобно  $[NaAu_{12}Se_8]^{3-}$ , каркас  $[Au_9Te_7]$  включает в себе инкапсулированный ион калия, причем расстояния  $Au-K$  короче, чем  $Au-Te$ , что отражает большую, чем у теллура, электроотрицательность золота (2.4 по сравнению с 2.1). Можно полагать, что это

Рис. 9. Структура аниона  $[KAu_9Te_7]^{4-}$  (см.<sup>49</sup>).

инкапсулирование является причиной образования крип-танда именно такого состава, так как ион  $K^+$  слишком велик для инкапсулирования в гипотетический ион  $[Au_{12}Te_8]^{4-}$ .

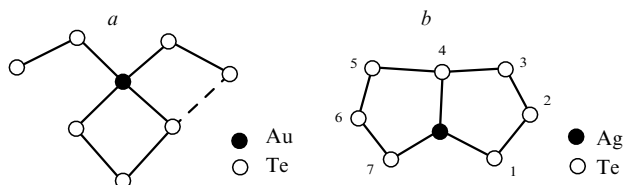
В работе<sup>50</sup> описано электрохимическое получение солей  $(Ph_4P)_2[Au_2Te_4]$  и  $(Bu_4N)_3[Au_3Te_4]$  при использовании  $AuTe_2$  в качестве электрода. Анион  $[Au_3Te_4]^{3-}$  представляет собой теллуридотеллурид золота(I) (рис. 10,а), а анион  $[Au_2Te_4]^{2-}$  — бистеллурид золота(I) (рис. 10,б). В обоих случаях атомы золота имеют типичную для  $Au^+$  линейную координацию, однако отчетливо проявляется также тенденция к тригональной координации за счет связей  $Au-Au$ , длина которых (см. рис. 10,а,б) лишь незначительно превышает расстояние  $Au-Au$  в металлическом золоте.

Рис. 10. Структура анионов  $[Au_3Te_4]^{3-}$  (а) и  $[Au_2Te_4]^{2-}$  (б).<sup>50</sup>

При обработке этилендиамином или ДМФА теллуридов золота  $KAuTe$  и  $K_3AuTe_2$  образуются соли, содержащие анионы  $[Au_2(Te_2)_2]^{2-}$ ,  $[KAu_9Te_7]^{4-}$  и анион  $[K_2Au_4Te_4]^{2-}$ , в котором ионы  $K^+$  обеспечивают связывание ромбов  $[Au_4Te_4]^{4-}$  в бесконечные стопки.<sup>49,51</sup>

При взаимодействии  $AuCN$  с полителлуридами  $Te_n^{2-}$  в ДМФА в присутствии  $PEt_3$  и  $NEt_4Cl$  получена соль  $(NEt_4)_3[AuTe_7]^{3-}$ .<sup>52</sup> Анион  $[AuTe_7]^{3-}$  плоский, что характерно для комплексов  $Au(III)$  (рис. 11,а). Степень окисления +3 для золота косвенно подтверждается значениями длин связей  $Au-Te$  (0.2638–0.2664 нм), сравнимых с таковыми в известных соединениях  $Au(III)$ , например, в  $AuTeI$  (0.2642–0.2684 нм), а также подтверждается данными измерений спектров Мессбауэра на ядрах  $^{197}Au$ . Таким образом, этот анион представляет собой бистеллуридотеллуридоаурат(III).

Иное, чем у аниона  $[AuTe_7]^{3-}$  строение имеет аналогичный комплекс серебра  $[AgTe_7]^{3-}$ , выделенный в виде соли

Рис. 11. Структура анионов  $[AuTe_7]^{3-}$  (см.<sup>52</sup>) (а) и  $[AgTe_7]^{3-}$  (см.<sup>54</sup>) (б).

$(Ph_4P)_2(Et_4N)[AgTe_7]$  (рис. 11,б).<sup>53,54</sup> В нем ион  $Ag^+$  имеет тригональную координацию. Исходя из заряда аниона  $[AgTe_7]^{3-}$ , следует приписать лиганду заряд –4 и рассматривать его как  $\eta^3-Te_7^{4-}$ -лиганд. Длины связей  $Te(4)-Te(5)$  (0.2866 нм) и  $Te(4)-Te(3)$  (0.3230 нм) существенно различны, хотя в аналогичном комплексе  $[HgTe_7]^{2-}$  это различие незначительно (0.3050 и 0.2997 нм соответственно<sup>53</sup>). Таким образом, природа связей в новом полителлуридном лиганде  $\eta^3-Te_7^{4-}$  не вполне ясна. Его наиболее близкими аналогами являются полигалогенидные ионы, в особенности такие, как  $I_8^{2-}$ . Как известно,<sup>55</sup> для описания природы связей в подобных соединениях, в частности в  $S_2N_2$ ,  $S_4N_4$ , полигалогенидах, галогенидах ксенона и др., используется концепция гипервалентности. Следуя этой концепции, можно рассматривать связь  $Te(3)-Te(4)-Te(5)$  как трехцентровую четырехэлектронную, тогда как связи  $Te(2)-Te(3)$  и  $Te(5)-Te(6)$  — обычные двухэлектронные двухцентровые.

Получены также тетрателлуриды меди и серебра, содержащие ионы  $[Te_4M(\mu-Te_4)MTe_4]^{4-}$  ( $M = Cu, Ag$ ),<sup>56</sup> строение которых подобно строению ионов  $[S_6Cu(\mu-S_8)CuS_6]^{4-}$ . В этих теллуридах медь(I) и серебро(I) проявляют тригональную координацию за счет хелатирующего и мостикового ионов  $Te_4^{4-}$ .

### III. Координационные полимеры на основе полихалькогенидов IV группы

Координационные полимерные полихалькогениды занимают промежуточное положение между низкомолекулярными полихалькогенидами и халькогенидами, содержащими только ионы  $X^{2-}$  и/или  $X_2^{2-}$ , связанные с ионами металла существенно ковалентными связями. Благодаря этому они практически нерастворимы в обычных органических растворителях.

Полимерные полихалькогениды, содержащие анион  $[CuS_4]^-$ , были известны еще в начале XX века,<sup>57</sup> но их структура установлена только в конце 1980-х годов. Обычно полимерные полихалькогениды получают из растворов, однако более перспективным оказался предложенный в 1989 г. метод<sup>58</sup> их синтеза из расплавов полихалькогенидов щелочных металлов, выступающих одновременно в роли растворителя и реагента. Этот метод позволяет получить достаточно совершенные монокристаллы для рентгеноструктурных исследований. Координационные полимерные полихалькогениды могут быть синтезированы в температурном интервале 150–350°C: при температурах <150°C получают молекулярные полихалькогениды, при температурах >350°C — моно- и дихалькогениды металлов IV группы.

При окислении меди в расплаве  $K_2S_4$  при 215 и 250°C получены соответственно две модификации —  $\alpha$  и  $\beta$  — соли  $K[CuS_4]$ , нерастворимые в обычных органических растворителях и устойчивые к гидролизу и окислению кислородом воздуха. Обе фазы имеют квазиодномерную структуру (рис.12).

Соль  $\alpha-K[CuS_4]$  изоструктурна описанной ранее соли  $(NH_4)[CuS_4]$ <sup>59</sup> и содержит тетрасульфидные лиганды, хелатирующие ионы меди(I) (рис. 12,а). Ион  $[CuS_4]^-$  образует бесконечные нецентросимметричные цепочки, вытянутые вдоль оси  $a$ , которые можно рассматривать как набор сочлененных пятичленных циклов  $CuS_4$  и  $Cu_2S_3$ . Таким образом, в этой структуре ион  $S_4^{2-}$  играет беспрецедентную роль мостика, связывающего три иона  $Cu^+$ .

Структура  $\beta-K[CuS_4]$  содержит центросимметричные одномерные цепочки  $\beta-[CuS_4]_n^{n-}$  с почти линейным (угол  $CuCuCu$  173.5°) расположением атомов меди, связанных мостиковыми  $S_4^{2-}$ -лигандами (рис. 12,б). В отличие от  $\alpha$ -фазы, цепочки  $\beta-[CuS_4]_n^{n-}$  состоят из пятичленных ( $CuS_4$ ) и четырехчленных ( $Cu_2S_2$ ) циклов. Так как  $\beta$ -модификация получается при более высокой температуре, можно предпо-

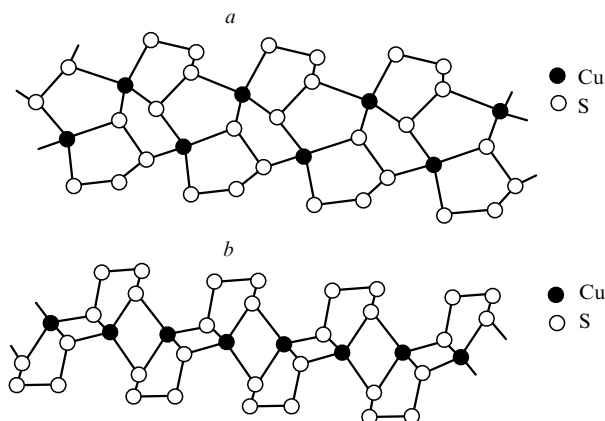


Рис. 12. Бесконечные цепочки  $\alpha$ -[Cu(S<sub>4</sub>)]<sub>n</sub><sup>-</sup> (a) и  $\beta$ -[Cu(S<sub>4</sub>)]<sub>n</sub><sup>-</sup> (b) (см.<sup>58</sup>).

ложить, что она термодинамически более устойчива. При нагревании кристаллов  $\alpha$ -K[CuS<sub>4</sub>] выше 250°C происходит переход в  $\beta$ -фазу, однако обратного превращения при охлаждении кристаллов  $\beta$ -фазы не происходит. В  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении существенную роль играет растворитель K<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: в его отсутствие при нагревании кристаллов  $\alpha$ -K[CuS<sub>4</sub>] в вакууме происходит их разложение на CuS и K<sub>2</sub>S<sub>x</sub>.<sup>58</sup>

При обработке щелочного раствора соли (NH<sub>4</sub>)[CuS<sub>4</sub>] растворами солей, содержащих крупные катионы, образуются низкомолекулярные полисульфиды, например, (NMe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Cu<sub>4</sub>(S<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]·4H<sub>2</sub>O, (Et<sub>3</sub>NBn)<sub>2</sub>[Cu<sub>4</sub>(S<sub>4</sub>)(S<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, (Ph<sub>3</sub>PBn)<sub>2</sub>[Cu<sub>6</sub>(S<sub>6</sub>)<sub>4</sub>]·12H<sub>2</sub>O.<sup>60</sup> Авторам не удалось получить монокристаллы, пригодные для проведения PCA, и поэтому формулы предложены ими по аналогии с известными солями [Cu<sub>4</sub>(S<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(S<sub>5</sub>)<sub>3-x</sub>]<sup>2-</sup> и [Cu<sub>6</sub>(S<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(S<sub>5</sub>)]<sup>2-</sup> (см.<sup>31, 35, 36</sup>). Более крупные по сравнению с катионами щелочных металлов катионы были использованы, по-видимому, для более полного выделения продуктов деполимеризации из растворов.

Соль [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>][CuS<sub>5</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O синтезирована в виде оранжево-красных монокристаллов.<sup>61</sup> В анионе [CuS<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, образованном бесконечной последовательностью связей —Cu—S—Cu—S—, каждый ион S<sub>5</sub><sup>2-</sup> связывает три разных иона Cu<sup>+</sup> (рис. 13). Таким образом, цепочки [CuS<sub>5</sub>]<sup>-</sup> состоят из пятичленных циклов CuS<sub>4</sub> и Cu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Подобные анионные цепочки обнаружены также в кристаллах солей (NMe<sub>4</sub>)[AgS<sub>5</sub>]<sup>62</sup> и (NMe<sub>4</sub>)[AgSe<sub>5</sub>].<sup>63</sup>

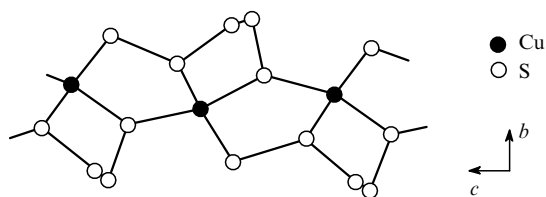


Рис. 13. Бесконечные цепочки [CuS<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> (см.<sup>61</sup>).

Эти примеры демонстрируют относительную независимость свойств описанных выше полисульфидов от природы внешнесферного катиона.

При обработке меди расплавом полисульфида цезия состава Cs<sub>2</sub>S<sub>11</sub> при 270°C получена соль Cs[CuS<sub>6</sub>].<sup>64</sup> Анион [CuS<sub>6</sub>]<sup>-</sup> образует в кристалле одномерные centrosymmetricheskie цепочки [CuS<sub>6</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> (рис. 14), разделенные ионами Cs<sup>+</sup>. Ионы Cu<sup>+</sup> хелатированы концевыми атомами серы ионов S<sub>6</sub><sup>2-</sup> с образованием семичленных циклов CuS<sub>6</sub>. При этом каждый из концевых атомов серы иона S<sub>6</sub><sup>2-</sup> является также мостиковым между соседними атомами меди, что приводит

к образованию четырехчленных циклов Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Соль Cs[CuS<sub>6</sub>] — редчайший пример координационного полимера, содержащего столь длинные полихалькогенид-ионы.

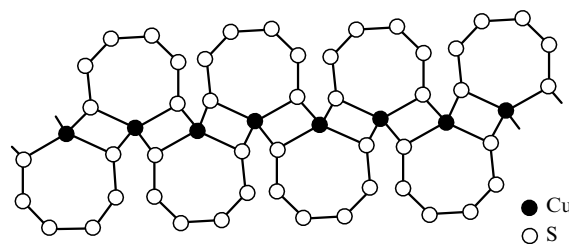


Рис. 14. Бесконечные цепочки [CuS<sub>6</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> (см.<sup>64</sup>).

В кристаллах соли {(Ph<sub>4</sub>P)[AgSe<sub>4</sub>]}<sub>n</sub> серебро(I) имеет тригональную координацию за счет ионов Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>, однако в этом случае образуются только пятичленные циклы (рис. 15). Мостиковым является один из концевых атомов селена иона Se<sub>4</sub><sup>2-</sup> (см.<sup>65</sup>).

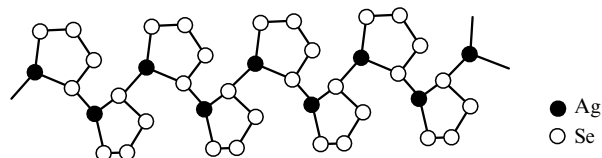
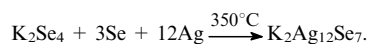


Рис. 15. Бесконечные цепочки [Ag(Se<sub>4</sub>)]<sub>n</sub><sup>-</sup> (см.<sup>65</sup>).

Полимерные селениды серебра со стопочной структурой получены при использовании в качестве растворителя этилендиамина в сверхкритическом состоянии.<sup>66, 67</sup>



Кристаллы K<sub>2</sub>Ag<sub>12</sub>Se<sub>7</sub> содержат 18-членные циклы Ag<sub>12</sub>Se<sub>6</sub>. В центре такого цикла находится седьмой ион Se<sup>2-</sup>. Кольца упакованы в стопки; при этом в структуре образуются каналы, в которых размещаются ионы K<sup>+</sup>. Полученный в аналогичных условиях сульфид того же состава имеет совершенно иную структуру.<sup>68</sup>

При окислении золота расплавом полиселенидов калия при 250°C образуются полимерные полиселениды золота KAuSe<sub>5</sub> и K<sub>3</sub>AuSe<sub>13</sub>, содержащие соответственно ионы [AuSe<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> и [AuSe<sub>13</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> (см.<sup>69</sup>).

В отличие от подобных пентахалькогенидов меди и серебра, в анионах [AuSe<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> ионы Au<sup>+</sup> имеют линейную координацию (угол SeAuSe 179°) мостиковых ионов Se<sub>5</sub><sup>2-</sup> (рис. 16, a), причем последние координированы только концевыми атомами селена. Структура ионов [AuSe<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> аналогична структуре [AuSe]<sub>n</sub><sup>-</sup> при формальной замене ионов Se<sup>2-</sup> на Se<sub>5</sub><sup>2-</sup>. Между цепочками [AuSe<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup> осуществляются взаимодействия Au—Au. Расстояние Au—Au (0.295 нм) близко к таковому в металлическом золоте (0.288 нм) и существенно короче, чем в KAuSe,<sup>70</sup> или в  $\alpha$ - и  $\beta$ -AuSe.<sup>69</sup> Таким образом, наличие контактов Au—Au приводит к димеризации полимерных ионов [AuSe<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>-</sup>. В данном случае золото имеет d<sup>10</sup>-конфигурацию, и такая димеризация представляет собой редкий пример d<sup>10</sup>—d<sup>10</sup>-взаимодействия. Формально комбинация двух заполненных d-орбиталей золота образует связывающую и разрыхляющую орбитали, что приводит к отсутствию связи. Однако известно, что для таких тяжелых элементов, как золото, очень существенны релятивистские эффекты,<sup>71</sup> и рассуждения об электронной структуре комплексов золота, основанные на нерелятивистском подходе,

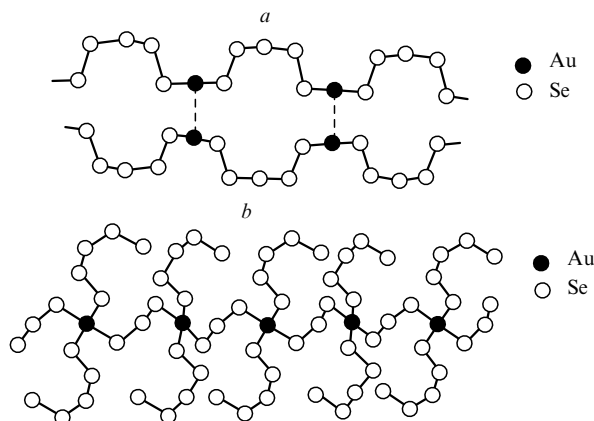


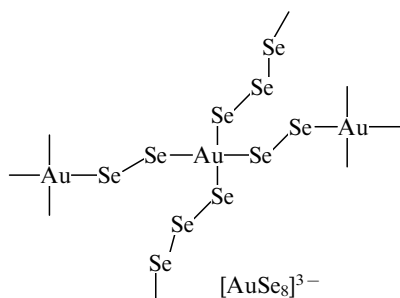
Рис. 16. Структура цепочек  $[\text{AuSe}_5]_n^{n-}$  (a) и  $[\text{AuSe}_{13}]_n^{3n-}$  (b).<sup>69</sup>

некорректны. В работе<sup>71</sup> рассмотрена роль релятивистских эффектов при изучении структурных характеристик молекул. Учет этих эффектов приводит к сокращению длин связей, причем величина этого сокращения пропорциональна квадрату заряда ядра элемента и изменяется от 0.250–0.300 нм для  $\text{AuH}$  до 0.450–0.500 нм для  $\text{Au}_2$ . Соответственно, более чем в 4 раза возрастает силовая постоянная и более чем вдвое — энергия диссоциации молекулы  $\text{Au}_2$ . Влияние релятивистских эффектов уменьшается с ростом ионности связи, поэтому в халькогенидах золота, где ковалентность связей  $\text{Au}-\text{X}$  высока, оно должно быть заметно. Димеризация ионов  $[\text{AuSe}_5]_n^{n-}$  — яркая иллюстрация этого явления.

Наличие подобных связей между ионами с закрытой оболочкой описано и для других соединений золота, в частности для комплексных анионов  $[\text{Au}_2\text{Se}_5]^{2-}$  и  $[\text{Au}_2\text{Se}_6]^{2-}$  (см.<sup>72</sup>), а также для сульфида  $\text{Ti}_2\text{Au}_4\text{S}_3$ .<sup>73</sup> Поскольку данное явление неизвестно в химии других элементов, Шмидбаур (см.<sup>72</sup>) предложил для взаимодействия  $\text{Au}^+ - \text{Au}^+$  термин «ауофильное притяжение». Авторы работы<sup>72</sup> считают, что ауофильное притяжение является результатом корреляционных эффектов, не учитываемых в хартри-фоковском пределе. Однако, так как они ограничивались лишь нерелятивистскими расчетами, следует признать более вероятной интерпретацию, приведенную выше, в которой подчеркивается важность релятивистских эффектов в химии (см. также<sup>74</sup>).

Структура иона  $[\text{AuSe}_{13}]_n^{3n-}$  тоже необычна. Он представляет собой катенабис(пентаселенидо-μ-триселенидоаурат)(III)-ион  $[\text{Se}_5\text{Au}(\mu\text{-Se}_3)\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ . Это единственный комплекс, содержащий одновременно монодентатно координированные ионы  $\text{Se}_5^{2-}$  и мостиковые  $\text{Se}_3^{2-}$ -ионы, координирующие  $\text{Au}^{3+}$  (рис. 16, b).

При использовании полиселенидов натрия, а не калия, в тех же условиях (этилендиамин в сверхкритическом состоянии) получен  $\text{Na}_3\text{AuSe}_8$ .<sup>75</sup> Кристаллы этого комплекса содержат полимерные цепи, образованные плоско-квадратными комплексами  $\text{Au}^{3+}$ , два иона  $\text{Se}_3^{2-}$  координированы монодентатно.



Только в 1993 г. были получены полимерные комплексы  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{MTe}_4]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ), содержащие тетрателлурид-ионы.<sup>43</sup> В отличие от аналогичных тетрасульфидов и тетраселенидов они имеют слоистую структуру (см. рис. 17). Слои состоят из пятичленных циклов  $\text{MTe}_4$ ; при этом каждый лиганд  $\text{Te}_4^{2-}$  связывает три атома меди. Эта структура интересна тем, что в ней имеются полости, образованные 14-членными циклами (см. рис. 17). Размеры полости определяются кратчайшими расстояниями между противоположными атомами теллура и составляют 0.6034 и 0.6195 нм. Соли  $(\text{Me}_4\text{N})[\text{MTe}_4]$  — диамагнитные полупроводники с шириной запрещенной зоны 0.80 и 0.90 эВ для  $\text{M} = \text{Cu}$  и  $\text{Ag}$  соответственно.

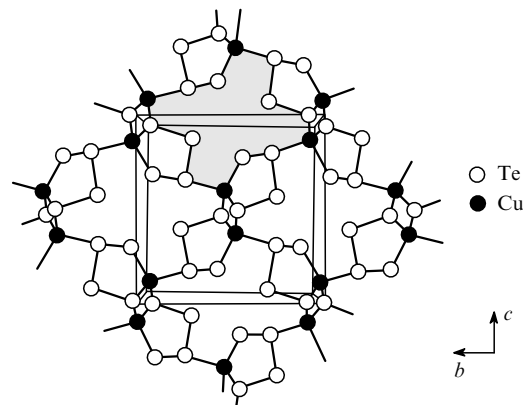


Рис. 17. Структура слоев  $[\text{CuTe}_4]^-$  (см.<sup>43</sup>). Заштрихован один из 14-членных циклов.

При попытке получить смешанные сульфидотеллуридные комплексы меди из расплавов  $\text{Cs}_2\text{S}_x\text{Te}_y$  выделен комплекс  $\text{Cs}_6\text{Cu}_2(\text{S}_6)_2(\text{TeS}_3)_2$ ,<sup>64</sup> содержащий димерный анион  $[\text{Cu}_2(\text{S}_6)_2(\text{TeS}_3)_2]^{6-}$  (рис. 18). В анионе два иона  $\text{Cu}^+$  хелатированы двумя ионами  $\text{Se}_6^{2-}$  (семичленные циклы  $\text{CuS}_6$ ) и связаны между собой двумя мостиковыми ионами  $\text{TeS}_3^{2-}$ . При этом каждый ион  $\text{TeS}_3^{2-}$  использует для координации только один из атомов серы, т.е. образуются четырехчленные циклы  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ . Такое свойство тритиотеллурид-иона резко отличает его от изоэлектронного иона  $\text{SO}_3^{2-}$ .

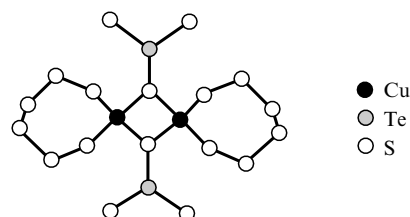


Рис. 18. Структура иона  $[\text{Cu}_2(\text{S}_6)_2(\text{TeS}_3)_2]^{6-}$  (см.<sup>64</sup>).

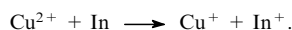
К сожалению, пока неизвестны попытки получения смешанных селенидо-теллуридных комплексов, хотя их синтез вполне возможен, так как свойства селена и теллура отличаются меньше, чем серы и теллура. Например, смешанные сульфидо-селенидные комплексы образуются в системах  $\alpha\text{-CsCu}(\text{S}_x\text{Se}_{4-x})$  и  $\text{CsCu}(\text{S}_x\text{Se}_{6-x})$ .<sup>76</sup>

#### IV. Халькогениды, содержащие только ионы $\text{X}^{2-}$ и/или $\text{X}_2^{2-}$

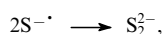
Большинство соединений этого типа образует кристаллы с существенно ковалентными связями  $\text{M}-\text{X}$ . Многие из них проявляют металлические свойства, а при низких температу-

рах переходят в сверхпроводящее состояние (табл. 1). Согласно теории RVB,<sup>5–9</sup> металлическое состояние в таких кристаллах возможно при условии проявления металлом смешанной валентности.

Хорошо известно, что электронное строение таких халькогенидов, как, например, CuS или CuS<sub>2</sub>, только кажется простым. Так, ковеллину CuS, исходя из данных PCA, следует приписать формулу Cu<sub>4</sub><sup>+</sup>Cu<sub>2</sub><sup>+</sup>(S<sub>2</sub><sup>2-</sup>)<sub>2</sub>(S<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>, т.е. в нем как металл, так и халькоген проявляют смешанную валентность.<sup>17</sup> Однако после опубликования работы Йеллинека<sup>77</sup> вопрос об электронном строении халькогенидов меди стал дискуссионным. Основываясь на результатах РЭ-спектроскопии, Йеллинек приписал меди во всех ее халькогенидах (например в CuS, CuSe, CuTe, CuS<sub>2</sub>, KCuS<sub>3</sub> и др.) степень окисления +1. Чтобы удовлетворить принципу электронейтральности солей, ему пришлось представить строение халькогенидов меди такими абсурдными с точки зрения химии формулами, как, например, Cu<sup>+</sup>Te<sup>-</sup> для CuTe, Cu<sub>3</sub><sup>+</sup>(S<sub>2</sub><sup>2-</sup>)S<sup>-</sup> для CuS или K<sup>+</sup>Cu<sub>4</sub><sup>+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>S<sup>-</sup>, где S<sup>-</sup> и Te<sup>-</sup> — это не что иное как ион-радикалы, которые должны были бы димеризоваться в соответствующие ионы S<sub>2</sub><sup>2-</sup> или Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Не разделяя взглядов Йеллинека, автор данного обзора считает, что одной из причин, по которой в РЭ-спектрах, приведенных в работе<sup>77</sup>, не наблюдалось линий от ионов Cu<sup>2+</sup>, была ошибка в методике приготовления образцов. Так, измельченный дихалькогенид наносился на свежеочищенную поверхность индия. При этом вполне возможно взаимодействие халькогенида с индием, в результате которого на поверхности происходит восстановление Cu<sup>2+</sup> до Cu<sup>+</sup>:



Далее, авторы работы<sup>77</sup> не проводили обработки поверхности образцов ионами Ag<sup>+</sup> (для удаления поверхностного слоя, содержащего адсорбированные молекулы) до тех пор, пока такая обработка не перестанет влиять на вид спектров. Отметим также, что формулы Йеллинека не позволяют объяснить тот факт, что указанные халькогениды обладают металлической проводимостью. Так как и ионы Cu<sup>+</sup>, и ионы S<sub>2</sub><sup>2-</sup> имеют заполненные электронные оболочки, то за перенос заряда могут быть ответственны только ионы S<sup>-</sup> (фактически представляющие собой анион-радикалы S<sup>-•</sup>). Взаимодействие орбиталей соседних частиц S<sup>-•</sup> неизбежно привело бы к образованию ковалентной связи



поэтому формулы Йеллинека правильнее было бы переписать в виде Cu<sub>2</sub><sup>+</sup>(Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>) или Cu<sub>6</sub><sup>+</sup>(S<sub>2</sub><sup>2-</sup>)<sub>3</sub>. Однако в этом случае халькогениды меди являлись бы диэлектриками, и, кроме того, описанные выше формулы противоречат структурным данным.<sup>17</sup>

Неудовлетворительность подхода Йеллинека побудила некоторых исследователей к более точному определению структуры CuS. Так, авторы работы<sup>78</sup> попытались заново определить структуру CuS с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции высокого разрешения, а также провели расчет электронной структуры методом функционала плотности. Основываясь на полученных результатах, они сочли для CuS более реалистичной формулу Cu<sup>+</sup>—S<sub>2</sub><sup>2-</sup>—Cu<sup>+</sup> (также они считают ее пригодной и для CuSe). Однако такая интерпретация зарядового состояния CuS страдает теми же недостатками, что и интерпретация Йеллинека. Авторы работы<sup>79</sup> полагают, что формула Cu<sub>3</sub><sup>+</sup>(S<sub>2</sub><sup>2-</sup>)S<sup>2-</sup> более адекватна, чем формула Йеллинека Cu<sub>3</sub><sup>+</sup>(S<sub>2</sub><sup>2-</sup>)S<sup>-</sup>. Отмечая существенно ковалентный характер связи Cu—S, авторы, тем не менее, делают вывод о том, что дырки в валентной зоне связаны с окислением только серы, т.е. не допускают мысли о смешанной валентности меди.

Вопросам об электронном строении халькогенидов меди и его связи с электропроводностью посвящена работа<sup>80</sup>. В ней для расчета электронного строения сульфидов меди

использован расширенный метод Хюккеля и показано, что в результате существенного перекрытия 3*p*-орбиталей серы и 3*d*-орбиталей меди дырки приблизительно поровну распределены между атомами меди и серы. Это означает, что классическая формула для CuS более реалистична и, как будет видно из дальнейшего, согласуется с фактом существования волн зарядовой плотности (ВЗП) в проводящих халькогенидах на основе меди.

В РЭ-спектре образцов высокочистого CuS, синтезированного по методике<sup>81</sup>, обнаружены<sup>10</sup> линии при 932.2 и 933.7 эВ с соотношением интенсивностей 1.3:1, соответствующие энергиям 2*p*<sub>3/2</sub>-расстояний меди (ECu(2*p*<sub>3/2</sub>)). Первую из них можно отнести к ионам Cu<sup>+</sup>, а вторую — к Cu<sup>2+</sup>. Отметим, что приведенное в справочнике<sup>82</sup> значение ECu(2*p*<sub>3/2</sub>) для CuS (932.8 эВ) является средним между полученными в работе<sup>10</sup>, а Йеллинек<sup>77</sup> приводит явно нереалистичное значение 931.4 эВ, которое даже меньше, чем для Cu<sub>2</sub>S (ср. 932.0 эВ<sup>77</sup> и 932.9 эВ<sup>82</sup>).

Резюмируя, можно отметить, что проблема определения зарядового состояния меди в халькогенидах, по существу, та же, что и в окисных ВТСП на основе меди, однако в случае халькогенидов ситуация более сложная, так как связи Cu—X в них более ковалентны, чем в окисных соединениях.

С учетом сложности и неоднозначности определения зарядовых состояний меди и халькогена в халькогенидах, мы будем далее использовать следующий подход.

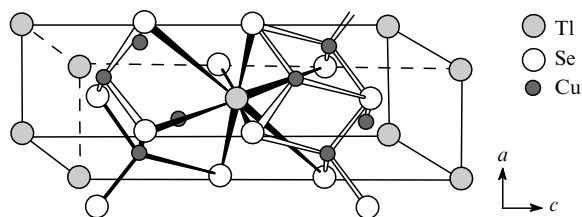
Будем считать халькогениды соединениями одновалентной меди в том случае, если сумма степеней окисления катионов равна удвоенному количеству атомов халькогена (т.е. в предположении, что халькоген имеет степень окисления –2, а медь — +1). Если же она меньше этой величины, такие соединения будем считать соединениями смешанной валентности, в которых степень окисления меди больше +1, а халькогена — больше –2. Так, согласно этому подходу, сульфид NaCu<sub>5</sub>S<sub>3</sub> содержит ионы Cu<sup>+</sup> и S<sup>2-</sup>, а сульфид NaCu<sub>4</sub>S<sub>3</sub> — соединение смешанной валентности. Такой подход известен в литературе как концепция Цинтля (согласно работе<sup>83</sup>).

Тройные халькогениды меди можно разделить на две группы: соединения, имеющие цепочечную структуру, и соединения, имеющие слоистую структуру. Вместе с тем, согласно предложенному выше подходу, их можно разделить на халькогениды меди(I) и на халькогениды меди смешанной валентности (степень окисления меди больше единицы). Плодотворность этого подхода очевидна: практически все халькогениды меди(I) — полупроводники, тогда как халькогениды меди смешанной валентности обладают электропроводностью металлического типа.

Все халькогениды общей формулы MCu<sub>2*n*</sub>X<sub>*n*+1</sub>, где М — щелочной металл, X — халькоген, *n* = 1–3, имеют слоистую структуру. Известны следующие слоистые тройные халькогениды меди: TiCu<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>,<sup>80</sup> TiCu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>,<sup>84</sup> TiCu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,<sup>85</sup> TiCu<sub>4</sub>S<sub>3</sub>,<sup>80, 86</sup> KCu<sub>4</sub>S<sub>3</sub>,<sup>87</sup> KCu<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>,<sup>86</sup> RbCu<sub>4</sub>S<sub>3</sub>,<sup>88</sup> RbCu<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>, CsCu<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, CsCu<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>,<sup>86</sup> TiCu<sub>6</sub>S<sub>4</sub>.<sup>89</sup> Поскольку в этой серии суммарный заряд катионов на единицу меньше удвоенного числа атомов халькогена, то их следует рассматривать как соединения смешанной валентности, из чего можно сделать вывод о наличии дырки в валентной зоне. Таким образом, данные халькогениды должны проявлять металлические свойства.

Селенид TiCu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> получен<sup>84</sup> нагреванием (< 1050°C) стехиометрических количеств TiSe, меди и селена в вакууме с последующим медленным охлаждением. Кристаллы TiCu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> образованы слоями Cu—Se, выше и ниже которых расположены ионы Ti<sup>+</sup>, внутри слоев связи Cu—Se существенно ковалентны. Атомы меди расположены внутри тетраэдров, образованных атомами селена; при этом в тетраэдрах занято только три четверти позиций (структурный тип ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>) (рис. 19).



Рис. 19. Кристаллическая структура  $\text{TiCu}_2\text{Se}_2$ .

Обнаружено,<sup>90</sup> что  $\text{TiCu}_2\text{Se}_2$  проявляет металлические свойства. Для объяснения этого факта авторы работы<sup>90</sup> предположили сосуществование в решетке селенидов  $\text{Ti(I)}$  и  $\text{Ti(III)}$ . Однако такое предположение противоречит структурным данным, а также результатам электрофизических измерений.<sup>91</sup> Селенид  $\text{TiCu}_2\text{Se}_2$  обладает довольно высокой электропроводностью ( $\rho_{RT} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), температурная зависимость которой, измеренная вплоть до гелиевых температур, типична для металлов. Поскольку не было обнаружено существенного различия между электропроводностью, измеренной для монокристаллов и для спрессованных порошков  $\text{TiCu}_2\text{Se}_2$ , это означает слабую анизотропию сопротивления кристаллов. Для  $\text{TiCu}_2\text{Se}_2$  был измерен эффект Холла и показано, что этот селенид является металлом с дырочным типом проводимости (одна дырка на формульную единицу, как и в изоструктурном соединении  $\text{TiCu}_2\text{Te}_2$ <sup>91</sup>). Это исключает предположение авторов работы<sup>90</sup> о наличии двух форм таллия, так как в этом случае носителями были бы электроны, заполняющие зону проводимости.

Изоструктурный сульфид  $\text{TiCu}_2\text{S}_2$  получен<sup>85</sup> нагреванием предварительно синтезированного однофазного образца  $\text{Ti}_4\text{S}_3$  с порошкообразной медью и серой; при этом образуется  $\text{TiCu}_3\text{S}_2$ , обработка которого концентрированным раствором аммиака и 30%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к  $\text{TiCu}_2\text{S}_2$ . Это соединение малоустойчиво<sup>85</sup> и при нагревании до 330 К необратимо разлагается на три фазы —  $\text{TiCuS}$ ,  $\text{TiCuS}_2$  и  $\text{TiCu}_4\text{S}_3$ .

Сульфид  $\text{TiCu}_2\text{S}_2$ , подобно селениду и теллуриду, проявляет металлические свойства.

Позднее авторы работы<sup>92</sup> для исследования полученных ими халькогенидов  $\text{TiCu}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), а также смешанного халькогенида  $\text{TiCu}_2\text{SSe}$  использовали метод РЭ-спектроскопии. Следуя концепции Йеллинека, они приписали и таллию, и меди в  $\text{TiCu}_2\text{SSe}$  степень окисления +1. В его РЭ-спектре присутствуют две линии в области  $E_{\text{Cu}}(2p_{3/2})$ . Авторы объяснили это различием в окружении меди и предположили, что одна из линий принадлежит меди, связанной с селеном, а другая — с серой. Однако такое отнесение линий подразумевает структурное упорядочение в кристаллах смешанного халькогенида и равенство интенсивностей обеих линий, чего экспериментально не наблюдается.

При добавлении одного электрона в валентную зону халькогенида  $\text{MCu}_2\text{X}_2$  ( $\text{M}$  — щелочной металл) должен происходить переход металл–диэлектрик, так как в этом случае валентная зона оказывается полностью заполненной. Замена щелочного металла на щелочноземельный действительно вызывает такой переход, и халькогениды  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$  и  $\text{BaCu}_2\text{Se}_2$  — диэлектрики.<sup>83, 93–95</sup>

Монокристаллы  $\text{BaCu}_2\text{X}_2$  имеют оранжевую окраску в проходящем свете и металлически черную в отраженном, как и свойственно полупроводникам. В работе<sup>93</sup> халькогениды  $\text{BaCu}_2\text{X}_2$  получены нагреванием стехиометрических количеств халькогенидов бария и меди с металлической медью. При этом образуются ромбические кристаллы, имеющие цепочную структуру.

Сульфид  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$  получен при взаимодействии  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{CuO}$  с серой при  $700^\circ\text{C}$  в токе  $\text{CS}_2$ ,<sup>94</sup> однако при использовании этого метода образуется тетрагональная фаза  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$ .<sup>95</sup> Она имеет слоистую структуру,<sup>83, 95</sup> подобную структуре  $\text{TiCu}_2\text{X}_2$  (структурный тип  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ ).

Авторами работы<sup>96</sup> измерена электропроводность сульфиды  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$  и установлено, что он является металлом в интервале 40–293 К. Этот результат трудно объяснить, исходя из принятых представлений об электронном строении халькогенидов, так как сульфид  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$  не содержит дырок в валентной зоне и может быть представлен формулой  $\text{Ba}^{2+}\text{Cu}_2^+\text{S}_2^{2-}$ . Вместе с тем показано,<sup>83</sup> что он проявляет полупроводниковые свойства при 77–293 К. Авторы работы<sup>83</sup> считают, что причина такого расхождения результатов — методика синтеза, использованная в работе<sup>96</sup>, приводящая к смеси  $\text{Ba}_{0.96}\text{Cu}_{2.01}\text{S}_{1.94}$  и  $\text{Ba}_{0.95}\text{Cu}_{3.91}\text{S}_{2.97}$  в соотношении 17:3. Сопротивление в сульфиде при понижении температуры от 300 до 77 К возрастает незначительно (в  $\sim 2.7$  раза). Отсюда можно получить приблизительную оценку энергии активации ( $E_a \sim 0.01 \text{ эВ}$ ), которая не была сделана авторами работы<sup>83</sup>. Для  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$  была измерена магнитная восприимчивость и выявлено отсутствие сверхпроводимости вплоть до 2 К. Температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается выражением

$$\chi_{\text{exp}} = \frac{C}{T} + \chi_{\text{dia}} + \chi_0,$$

где  $C$  — константа Кюри,  $\chi_{\text{dia}}$  — диамагнетизм остова, а  $\chi_0$  — температурно-независимый магнетизм. Судя по значению константы Кюри ( $C = 5.83 \cdot 10^{-3} \text{ эме} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), парамагнитный вклад обусловлен примесями, концентрация которых  $\sim 1.5\%$ , и  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$  диамагнитен. Таким образом, концепция Цинтля оказывается справедливой для обеих полиморфных модификаций  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$ , что оправдывает ее использование в данном обзоре.

Близки по электронным свойствам к  $\text{BaCu}_2\text{X}_2$  халькогениды  $\text{NaCuSe}$ ,  $\text{NaCuTe}$ ,  $\text{KCuSe}$ ,  $\text{KCuTe}$ ,<sup>97</sup>  $\text{KCuS}$ ,<sup>98</sup> в которых медь имеет степень окисления +1, а халькоген — –2. Несмотря на формальное сходство, они имеют разные структуры: халькогениды  $\text{NaCuSe}$  и  $\text{NaCuTe}$  имеют структуру типа  $\text{PbFCl}$ , а  $\text{KCuS}$ ,  $\text{KCuSe}$  и  $\text{KCuTe}$  имеют структуру типа  $\text{Ni}_2\text{In}$  (содержат зигзагообразные цепи  $\text{Cu-S}$ ). Такое структурное изменение при замене натрия калием авторы связывают с различием ионных радиусов и отмечают его необычность, так как структурный тип  $\text{Ni}_2\text{In}$  представлен только интерметаллидами, а не солями. Эти халькогениды, судя по их окраске, узкозонные полупроводники; все они выделены в виде черных блестящих кристаллов.

Халькогениды общей формулы  $\text{MCu}_4\text{X}_3$  ( $\text{M}$  — щелочной металл,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) впервые описаны Рудорфом.<sup>99</sup> Им были выделены соли  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  и  $\text{RbCu}_4\text{S}_3$ . Описаны соли  $\text{CsCu}_4\text{S}_3$ ,<sup>88</sup>  $\text{TiCu}_4\text{S}_3$ ,<sup>86</sup> а также селеновые аналоги  $\text{MCu}_4\text{Se}_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),<sup>86</sup> для синтеза большинства из которых использовали карбонатный метод Рудорфа. Медь и халькоген смешивали с карбонатом соответствующего металла и нагревали до  $650-700^\circ\text{C}$ , полученный продукт выделяли в виде пластинчатых черных кристаллов. Для синтеза солей таллия использовали  $\text{Tl}_2\text{S}$  или  $\text{TlSe}$ . В отличие от сульфида, селенид  $\text{CsCu}_4\text{Se}_3$ , полученный по карбонатной методике, не является однофазным.<sup>86</sup> Соли  $\text{KCu}_4\text{Se}_3$  получали<sup>86</sup> также сплавлением стехиометрических количеств  $\text{K}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Se}$  в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле при  $800^\circ\text{C}$ .

Все эти халькогениды имеют слоистую структуру: двойные слои состоят из атомов серы, образующих связанные по ребру тетраэдры, внутри тетраэдров расположены атомы меди, между слоями — атомы щелочного металла или таллия. Вследствие взаимного отталкивания одноименно заряженных слоев  $[\text{Cu}_4\text{X}_3]_n^{n-}$  размеры ионов  $\text{M}^+$  должны быть такими, чтобы расстояния  $\text{M-X}$  были больше суммы их ионных радиусов. Так, ион  $\text{Na}^+$  слишком мал для экрани-

рования взаимного отталкивания слоев, и солей  $\text{NaCu}_4\text{X}_3$  не существует.

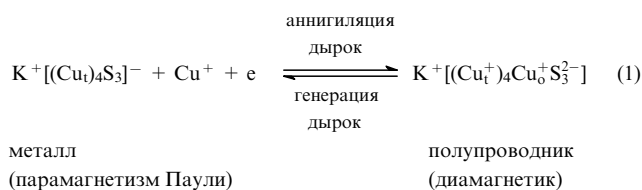
Гуденафом (согласно работе<sup>86</sup>) предложен критерий  $D_0(n, l)$ , зависящий от электронной конфигурации металла и природы мостикового лиганда, определяющий возможность перехода диэлектрик–металл. Согласно этому критерию, для сульфидных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с конфигурацией  $d^9$  металлическое состояние возможно при межъядерных расстояниях  $\text{Cu}—\text{Cu} < 0.31$  нм. В сульфиде  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  четыре расстояния  $\text{Cu}—\text{Cu}$  составляют 0.276 нм и одно — 0.297 нм. Это вполне удовлетворяет критерию Гуденафа, и, следовательно, металлическое состояние для  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  возможно. Таким образом, учитывая также смешанную валентность меди и халькогена (формальная степень окисления меди +1.25), можно предположить, что халькогениды  $\text{MCu}_4\text{X}_3$  — металлы. Действительно, еще Рудорф обнаружил,<sup>99</sup> что  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  и  $\text{RbCu}_4\text{S}_3$  являются металлами. Согласно Рудорфу, при  $\sim 20^\circ\text{C}$  удельное сопротивление  $\rho_{RT}$   $\text{KCu}_4\text{S}_3$  и  $\text{RbCu}_4\text{S}_3$  составляет  $2.5 \cdot 10^{-2}$  и  $1.67 \cdot 10^{-2}$  Ом·см соответственно.

Позднее в работе<sup>87</sup> было подтверждено металлическое основное состояние  $\text{KCu}_4\text{S}_3$ :  $\rho = 2.5 \cdot 10^{-4}$  и  $1.67 \cdot 10^{-5}$  Ом·см при 293 и 20 К соответственно, и изменяется линейно в зависимости от температуры во всем температурном интервале. Сульфид  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  обладает температурно-независимым парамагнетизмом (парамагнетизм Паули) и металлическим отражением в видимой и ближней УФ-областях. Рудорфом получены более высокие значения электропроводности, так как он использовал для измерений двухконтактный метод, не учитывающий термо-ЭДС.

В 1983 г. было доказано,<sup>100</sup> что и другие щелочные тиокупраты  $\text{MCu}_4\text{S}_3$  являются металлами. Их электропроводность изменяется линейно в зависимости от температуры в интервале 150–300 К и при  $\sim 293$  К составляет для  $\text{KCu}_4\text{S}_3$ ,  $\text{RbCu}_4\text{S}_3$  и  $\text{CsCu}_4\text{S}_3$   $6.25 \cdot 10^{-4}$ ,  $7.14 \cdot 10^{-4}$  и  $8 \cdot 10^{-4}$  Ом·см соответственно. Все три соли обладают температурно-независимым парамагнетизмом.

Селенид  $\text{CsCu}_4\text{Se}_3$  получен<sup>101</sup> гидротермальным синтезом. Полиселенид щелочного металла  $\text{M}_2\text{Se}_x$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ;  $x = 2, 4, 5$ ),  $\text{CsCl}$  и медь помещают в ампулу с водой, запаивают после вакуумирования и нагревают при  $\sim 120^\circ\text{C}$  в течение пяти суток. Из реакционной смеси извлекают игольчатые кристаллы  $\alpha\text{-CsCuSe}_4$  и пластинчатые кристаллы  $\text{CsCu}_4\text{Se}_3$ . Повышение температуры до  $170^\circ\text{C}$  увеличивает выход  $\text{CsCu}_4\text{Se}_3$  до 80%, однако при этой температуре он образуется в поликристаллическом виде. Расстояния  $\text{Cu}—\text{Cu}$  в селенидах  $\text{MCu}_4\text{Se}_3$  (0.2895 и 0.3071 нм<sup>101</sup>) удовлетворяют критерию Гуденафа, поэтому можно считать, учитывая также смешанную валентность меди и селена, что эти селениды — металлы.

Особенностью кристаллической структуры солей  $\text{MCu}_4\text{X}_3$ <sup>102</sup> является наличие октаэдрических пустот (по одной на формульную единицу) между слоями  $[\text{Cu}_4\text{X}_3]_n^{2-}$ . Размеры полости достаточны для размещения дополнительного атома меди. Внедрение меди в октаэдрические пустоты должно привести к аннигиляции дырок в валентной зоне и, следовательно, вызвать переход металл–диэлектрик. Халькогенид  $\text{MCu}_5\text{X}_3$ , согласно критерию Цинтля, содержит ионы  $\text{M}^+ \text{Cu}_5^{2+} \text{X}_3^{2-}$  с закрытой оболочкой. В результате электрохимической реакции



получен<sup>103</sup> халькогенид  $\text{KCu}_5\text{S}_3$  ( $\text{Cu}_I$  и  $\text{Cu}_O$  — атомы меди соответственно в тетраэдрических и в октаэдрических пози-

циях); обратная реакция — анодное окисление  $\text{KCu}_5\text{S}_3$  — дает исходный сульфид  $\text{KCu}_4\text{S}_3$ . Согласно рентгенографическим данным,<sup>103</sup> тетрагональная симметрия кристаллов в результате реакции сохраняется, объем элементарной ячейки уменьшается от  $140.4 \cdot 10^9$  для  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  до  $129.6 \cdot 10^9$  нм<sup>3</sup> для  $\text{KCu}_5\text{S}_3$  за счет дополнительного притяжения заряженных слоев, вызванного ионами меди, занимающими октаэдрические пустоты между слоями. Удельное электропроводление возрастает от  $7.34 \cdot 10^{-4}$  для  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  до  $1.90 \cdot 10^{-3}$  Ом·см для  $\text{KCu}_5\text{S}_3$ , причем знак температурного коэффициента сопротивления изменяется на отрицательный, т.е.  $\text{KCu}_5\text{S}_3$  — полупроводник.

Как уже было отмечено выше, соль  $\text{NaCu}_4\text{S}_3$  не существует, однако известны соли  $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$  и  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$ ,<sup>104,105</sup> каждую из которых можно рассматривать как аналоги соли  $\text{KCu}_5\text{S}_3$ , где октаэдрические пустоты заняты ионами либо  $\text{Na}^+$ , либо  $\text{Cu}^+$ . Соль  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$  получена гидротермальным синтезом,  $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$  — синтезом из карбонатного расплава.

Кристаллы  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$  гексагональные (в отличие от тетрагональных  $\text{KCu}_5\text{S}_3$ ) (рис. 20). В них имеется два кристаллографически неэквивалентных атома меди. Атомы  $\text{Cu}(1)$  имеют почти линейную координацию двух атомов серы. Атомы  $\text{Cu}(2)$  координируют три атома серы (как и в  $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$ ), образуя тригональную пирамиду. Каждый атом  $\text{Cu}(1)$  имеет четыре соседних атома  $\text{Cu}(2)$ , а каждый атом  $\text{Cu}(2)$  окружен шестью атомами  $\text{Cu}(1)$ . Расстояния  $\text{Cu}—\text{Cu}$  (0.27 нм) удовлетворяют критерию Гуденафа, но так как согласно критерию Цинтля в обеих солях содержатся ионы с закрытой оболочкой, соли  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$ , вероятно, полупроводники. Это же относится и к селениду  $\text{TiCu}_5\text{Se}_3$ .<sup>85</sup>

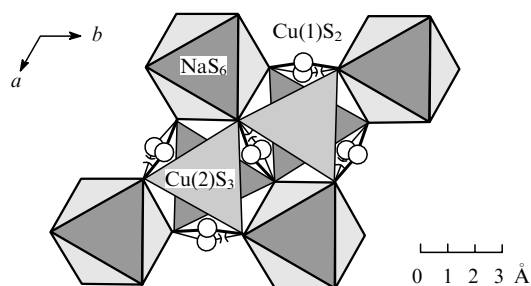


Рис. 20. Кристаллическая структура  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$  в проекции (001). Октаэдры  $\text{NaS}_6$  (атомы  $\text{Na}$  при  $z/c = 1/4, 3/4$ ), линейная координация  $\text{Cu}(1)\text{S}_2$  (атомы  $\text{Cu}(1)$  при  $z/c = 1/4, 3/4$ ) и пирамиды  $\text{Cu}(2)\text{S}_3$  (атомы  $\text{Cu}(2)$  при  $z/c \sim 0, 1/2$ ).

Аннигиляцию дырок в валентной зоне  $\text{MCu}_4\text{X}_3$  можно вызвать и заменой щелочного металла на щелочноземельный. Сульфид  $\text{BaCu}_4\text{S}_3$  получен<sup>106</sup> нагреванием смеси  $\text{BaS}$ , меди и серы в запаянной вакуумированной ампуле при  $800^\circ\text{C}$  и представляет собой кристаллы, красные в проходящем свете и обладающие металлическим блеском в отраженном. Согласно рентгенографическим данным, это две разные фазы —  $\alpha$  и  $\beta$ . Стабильная при комнатной температуре  $\alpha$ -фаза переходит в  $\beta$ -фазу при  $640^\circ\text{C}$ . Обе фазы ромбические, их структуры подобны и состоят из цепочек тригональных призм  $\text{BaS}_6$ , связанных между собой треугольными гранями. Атомы меди образуют бесконечные цепочки, зигзагообразные в  $\alpha$ -фазе ( $\text{Cu}—\text{Cu}$  0.275 нм) и линейные в  $\beta$ -фазе ( $\text{Cu}—\text{Cu}$  0.29 нм). Несмотря на заполненную валентную зону (что следует из формулы  $\text{Ba}^{2+} \text{Cu}_4^{2+} \text{S}_3^{2-}$ ), короткие контакты  $\text{Cu}—\text{Cu}$  обуславливают заметную электропроводность ( $\rho_{RT} = 0.2$  Ом·см) кристаллов  $\text{BaCu}_4\text{S}_3$ , фактически не зависящую от температуры.

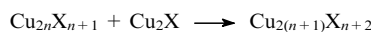
Известна только одна соль серии  $\text{MCu}_{2n}\text{X}_{n+1}$  с  $n = 3$  — это  $\text{TiCu}_6\text{S}_4$ .<sup>89</sup> Она получена сплавлением смеси  $\text{Ti}_2\text{S}$ , меди и

серы в кварцевой ампуле. Структура ее близка структуре предыдущих членов серии с  $n = 1, 2$ : слои, состоящие из тетраэдров  $\text{CuS}_4$ , разделены слоями из атомов таллия. Соль  $\text{TCu}_6\text{S}_4$  должна проявлять металлические свойства, так как это соединение смешанной валентности с расстояниями  $\text{Cu} - \text{Cu}$  0.2783 и 0.2917 нм. Действительно, электросопротивление монокристаллов  $\text{TCu}_6\text{S}_4$  изменяется пропорционально температуре, хотя и не вполне линейно. Знак константы Холла положительный; из величины этой константы определена концентрация дырок: +1.29 на формульную единицу. Авторы работы<sup>89</sup> отмечают увеличение эффективных радиусов серы в серии  $\text{TCu}_{2n}\text{S}_{n+1}$  с увеличением  $n$  и связывают этот эффект с изменением отнесенной к одному атому серы концентрации дырок в валентной зоне. Уменьшение отношения от +0.5 при  $n = 1$  до +0.25 при  $n = 3$  коррелирует с ростом радиуса (чем ближе заряд серы к  $-2$ , тем больше радиус). Такая интерпретация возможна, но из нее не следует вывод о локализации дырок исключительно на атомах серы.

В халькогенидах  $\text{TCu}_7\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) — производных солей  $\text{TCu}_6\text{S}_4$  — размещение дополнительного атома меди в пустотах приводит к заполнению валентной зоны и вызывает переход металл — полупроводник.<sup>85</sup> Минерал крукезит состава  $\text{TCu}_{6.8}\text{Se}_4$ , в котором вакансии заполнены на 80%, обладает металлическими свойствами,<sup>89</sup> так как валентная зона заполнена не полностью (концентрация дырок в кристалле +0.2 на формульную единицу).

Члены серии  $\text{MCu}_6\text{X}_4$  представлены только таллиевыми солями, однако существует аммонийный аналог  $\text{TCu}_7\text{X}_4$  — соль  $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ , удовлетворяющая критерию Цинтля и, следовательно, имеющая заполненную валентную зону.<sup>87</sup> Судя по длинам связей  $\text{Cu} - \text{Cu}$  (0.283 и 0.294 нм), она обладает полупроводниковыми свойствами.

Поскольку неизвестны соли серии  $\text{MCu}_{2n}\text{X}_{n+1}$  с  $n > 3$ , в работе<sup>80</sup> вопрос о возможности их существования исследован теоретически. Проведена формальная аналогия реакций типа



с так называемыми изодесмическими реакциями, хорошо известными в теоретической органической химии, в которых число связей данного типа остается неизменным, но изменяется их относительное положение. Например

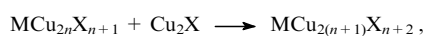


Показана применимость этой концепции к двум слоям анионов  $\text{Cu}_{2n}\text{X}_{n+1}^{q-}$  ( $q = 1, 2$ ) и вычислены (расширенный метод Хюккеля) энергетические эффекты изодесмических реакций с их участием.<sup>80</sup>

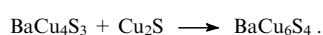


| Реакция                       | (2)    | (3)    | (4)    |
|-------------------------------|--------|--------|--------|
| $\Delta E, \text{эВ} (q = 1)$ | −0.320 | −0.159 | −0.061 |
| $\Delta E, \text{эВ} (q = 2)$ | −0.023 | −0.002 | 0.000  |

Результаты расчетов находятся в полном согласии с экспериментом. Так, наиболее выгодны реакции для соединений с  $q = 1$ , т.е. процессы типа



где  $\text{M}$  — однозарядный ион (щелочной металл или таллий). Менее выгодны эти реакции для аналогичных солей бария ( $q = 2$ ). Так, отсутствие соли  $\text{BaCu}_6\text{S}_4$  можно объяснить фактически нулевым выигрышем в энергии для реакции



Судя по очень низкой энергии реакции (4), соли типа  $\text{MCu}_8\text{S}_5$ , вероятнее всего, не существуют.

Подтверждением правильности принятого нами подхода к определению электронного строения тройных халькогенидов меди является отсутствие серии  $\text{MAg}_{2n}\text{X}_{n+1}$ . В таких соединениях у серебра должна быть смешанная валентность, так как оно не проявляет по отношению к халькогенам степень окисления большую, чем +1. В то же время при пропускании сероводорода через расплав  $\text{Ba}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  в смеси с  $\text{KNCS}$  (500°C, 30 мин) получен удовлетворяющий концепции Цинтля сульфид  $\text{BaAg}_2\text{S}_2$  (структурный тип  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$ ).<sup>107</sup> Структура  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  характеризуется наличием структурных элементов  $[\text{Al}_2\text{Si}_2]^{2-}$ , в которых три кристаллографически эквивалентных связи  $\text{Si} - \text{Al}$  короче четвертой, направленной вдоль оси  $c$ . Подобное наблюдается и в кристаллах  $\text{BaAg}_2\text{S}_2$ , с тем отличием, что три эквивалентных связи  $\text{S} - \text{Ag}$  (0.2686 нм) длиннее четвертой (0.2659 нм). Данные об электропроводности в работе<sup>107</sup> не приводятся, однако исходя из концепции Цинтля и учитывая темно-красную окраску кристаллов, можно полагать, что сульфид  $\text{BaAg}_2\text{S}_2$  — полупроводник.

Известны удовлетворяющие критерию Цинтля халькогениды  $\text{RbAg}_5\text{S}_3$ <sup>108</sup> (аналог  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$ ) и  $\text{CsAg}_7\text{S}_4$ <sup>108</sup> (аналог  $\text{TCu}_7\text{S}_4$ ), а также  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{Se}_3$ <sup>109</sup> и  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ <sup>87, 110</sup> (рис. 21, а) (аналоги  $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$ ). Описаны<sup>66</sup> соли  $\text{M}_2\text{Ag}_6\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ), содержащие вместо седьмого атома серебра щелочной металл. Эти халькогениды получают по карбонатной методике нагреванием смеси порошкообразного серебра, халькогена и соответствующего карбоната щелочного металла до 1000°C в течение ~6 ч. Полученные антрацитоподобные блестящие кристаллы неустойчивы на воздухе, поэтому авторам работы<sup>109</sup> не удалось выделить соль  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{Se}_3$  в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

Соли  $\text{RbAg}_5\text{S}_3$  и  $\text{CsAg}_7\text{S}_4$  получены в виде темно-красных игл по карбонатной методике нагреванием в автоклаве (~300°C, 84 ч) с использованием в качестве растворителя этилендиамина в сверхкритическом состоянии.

Гексагональные кристаллы  $\text{RbAg}_5\text{S}_3$  содержат 12-членные циклы  $\text{Ag}_6\text{S}_6$ , в которых серебро и сера имеют к.ч. 3. Циклы связаны друг с другом атомами серебра (к.ч. 2) с почти линейной координацией и упакованы в стопки; при этом в структуре образуются каналы диаметром ~0.7 нм, внутри которых располагаются ионы  $\text{Rb}^+$  (рис. 22). Расстоя-

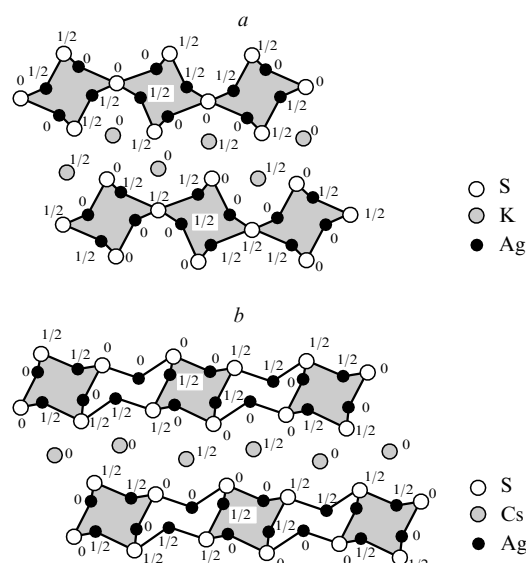


Рис. 21. Проекция структур  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$  (а) и  $\text{CsAg}_7\text{S}_4$  (б) вдоль оси  $b$ .

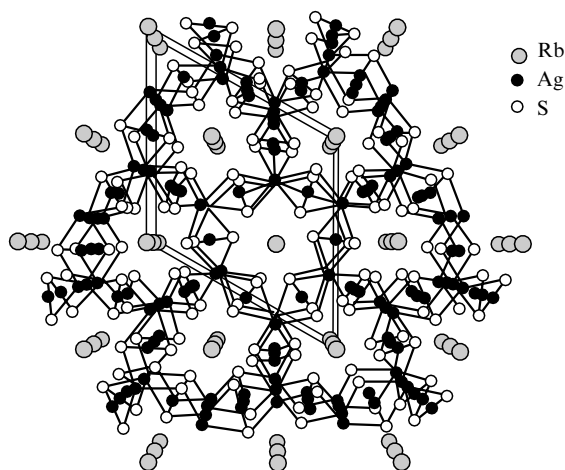


Рис. 22. Проекция структуры  $\text{RbAg}_5\text{S}_3$  вдоль оси  $c$ ;<sup>108</sup> изображены каналы, содержащие ионы  $\text{Rb}^+$ .

ния  $\text{Ag}-\text{Ag}$  изменяются от 0.296 до 0.307 нм, что может означать наличие ковалентного взаимодействия между ионами  $\text{Ag}^+$  с конфигурацией  $d^{10}$ . Отмечено,<sup>108</sup> что калиевый аналог  $\text{KAg}_5\text{S}_3$  имеет аналогичную структуру.

Уникальна структура цезиевой соли  $\text{CsAg}_7\text{S}_4$ . Она содержит восьмиленные циклы  $\text{Ag}_4\text{S}_4$ , в которых серебро имеет к.ч. 2, а сера — к.ч. 3. Эти циклы, как и в структуре  $\text{RbAg}_5\text{S}_3$ , связаны между собой атомами серебра, имеющими координацию, близкую к линейной. Контакты  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$ , как и в рубидиевой соли, находятся в пределах 0.2961–0.3087 нм.<sup>99</sup> Циклы уопакваны в бесконечные стопки; в образовавшихся в структуре каналах диаметром  $\sim 0.6$  нм расположены ионы цезия (рис. 23).

Анализ этих структур позволяет сделать вывод, что тройные халькогениды меди и серебра, удовлетворяющие концепции Цинтля, имеют сходные структурные мотивы. Ионы с конфигурацией  $d^{10}$  имеют линейную или тригональную координацию, тогда как ионы меди с формальной степенью окисления больше +1 тетраэдрически координированы.

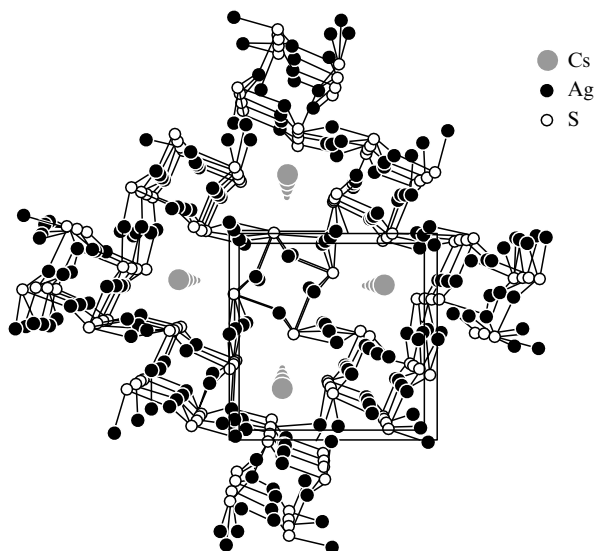
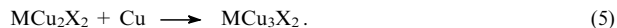


Рис. 23. Проекция структуры  $\text{CsAg}_7\text{S}_4$  вдоль оси  $c$ ;<sup>108</sup> изображены каналы, образованные 8-членными циклами.

Серию халькогенидов общей формулы  $\text{MB}_3\text{X}_2$  ( $\text{M}$  — щелочной металл или таллий;  $\text{B} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) можно рассматривать как производные халькогенидов  $\text{MCu}_2\text{X}_2$



Внедрение дополнительного атома меди приводит, как и в случае реакции (1), к аннигиляции дырок в валентной зоне и вызывает переход металл — полупроводник. Так как соединения серии  $\text{MB}_3\text{X}_2$  удовлетворяют критерию Цинтля, т.е. содержат только ионы  $\text{B}^+$ , можно считать, что они имеют тот же структурный мотив, что и рассмотренные выше соли серебра.

Первыми в этой серии по карбонатной методике были получены соли серебра  $\text{RbAg}_3\text{S}_2$  и  $\text{CsAg}_3\text{S}_2$ .<sup>111</sup> Их структуры изотипны и во многом сходны со структурой  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$ : в обоих случаях атомы серы и серебра образуют слои, между которыми расположены атомы щелочного металла, только в  $\text{MAg}_3\text{S}_2$  эти слои параллельны плоскости (001), а в  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$  — плоскости (100) (см. рис. 21, *a, b*). Однако строение слоев все же различно: в структуре  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{S}_3$  восьмиленные циклы  $\text{Ag}_4\text{S}_4$  связаны между собой вершинами через мостиковые атомы серы, а в  $\text{MAg}_3\text{S}_2$  аналогичные циклы связаны общим ребром. На рис. 21, *a, b* штриховкой выделены сочлененные циклы  $\text{Ag}_4\text{S}_4$ , внешне похожие, но кристаллографически неэквивалентные.

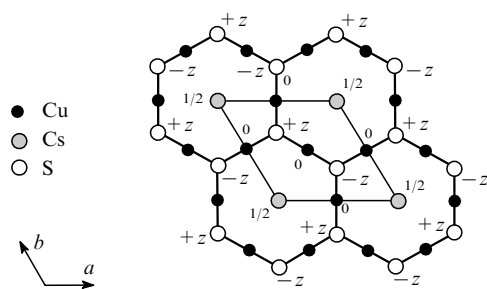
Первым в серии медных халькогенидов нагреванием смеси  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , меди и серы до  $850^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{Ag}$  был синтезирован сульфид  $\text{KCu}_3\text{S}_2$ .<sup>112</sup> Если температура проведения реакции ниже  $780^\circ\text{C}$ , образуются описанные в работе<sup>99</sup> сульфиды  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  и  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  (см. ниже). Кристаллы  $\text{KCu}_3\text{S}_2$  представляет собой черные, блестящие иглы, нерастворимые в воде и принадлежат к тому же структурному типу, что и  $\text{MAg}_3\text{S}_2$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) (данные PCA).

Позднее<sup>88</sup> по карбонатной методике была синтезирована цезиевая соль  $\text{CsCu}_3\text{S}_2$ . Обнаружено, что кратковременное нагревание (до 1.5 ч) при  $700^\circ\text{C}$  приводит к  $\text{CsCu}_4\text{S}_3$ , однако при увеличении продолжительности отжига и повышении температуры (4 ч,  $800^\circ\text{C}$ ) образуется  $\text{CsCu}_3\text{S}_2$ , свободный от примесей. В отличие от синие-черных кристаллов  $\text{CsCu}_4\text{S}_3$ , кристаллы  $\text{CsCu}_3\text{S}_2$  прозрачные, почти бесцветные. На воздухе они окисляются, приобретают темно-коричневую окраску, поэтому их хранят в инертной атмосфере. Окраска кристаллов, их состав, удовлетворяющий критерию Цинтля, однозначно позволяют отнести  $\text{CsCu}_3\text{S}_2$  к диэлектрикам.

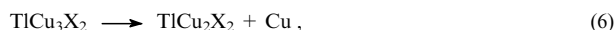
Несмотря на формальное сходство с  $\text{KCu}_3\text{S}_2$ , кристаллы  $\text{CsCu}_3\text{S}_2$  имеют совершенно иную структуру (структурный тип  $\text{CdI}_2$ ). Атомы серы образуют гексагональную плотную упаковку, половина октаэдрических позиций в ней заполнена слоем ионов  $\text{Cs}^+$ . Слои с незанятыми октаэдрическими позициями, остающиеся вакантными в структуре  $\text{CdI}_2$ , заполнены атомами меди, которые находятся в центрах ребер октаэдра (рис. 24). Атомы серы (к.ч. 3) и меди (к.ч. 2) образуют слои, перпендикулярные оси  $c$ . Ионы меди имеют линейную координацию, что редко встречается в химии щелочных халькогенидов меди. Из приведенных выше примеров халькогенидов, удовлетворяющих критерию Цинтля, видно, что для них более характерна тригональная координация, либо тригональная в сочетании с линейной.

В рассмотренном выше сульфиде  $\text{KCuS}$  атомы меди имеют линейную координацию (угол  $\text{SCuS}$   $179^\circ$ ), однако он состоит только из цепочек, придающих ему квазиодномерную структуру. Расстояния  $\text{Cu}-\text{S}$  в  $\text{KCuS}$  (0.213 и 0.216 нм) и в  $\text{CsCu}_3\text{S}_2$  (0.217 нм) практически одинаковы и типичны для сульфидов меди с ковалентными связями.

Таллиевые халькогениды  $\text{TlCu}_3\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), описанные в работах<sup>85, 113–117</sup>, синтезированы в две стадии. Вначале из элементов получают  $\text{Tl}_4\text{S}_3$ ; его сплавление с медью и серой приводит к сульфиду  $\text{TlCu}_3\text{S}_2$ .

Рис. 24. Проекция структуры  $\text{CsCu}_3\text{S}_2$  вдоль оси  $c$ .<sup>88</sup>

Эти халькогениды очень чувствительны к действию окислителей: селенид окисляется на воздухе, для окисления сульфида необходим активный кислород, образующийся при разложении пероксида водорода. С помощью окисления (в том числе и электрохимического<sup>116,117</sup>) можно осуществить реакцию

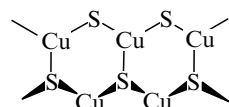


которую Бергер назвал «экстракцией» меди из  $\text{TiCu}_3\text{X}_2$ . Она аналогична приведенному выше процессу (1) для системы  $\text{KCu}_3\text{S}_3 - \text{KCu}_4\text{S}_3$  и формально может быть представлена схемой (5). При химическом окислении порошкообразный  $\text{TiCu}_3\text{S}_2$  помещают на стеклянный фильтр (для осуществления процесса в динамическом режиме) и прибавляют по каплям аммиачный раствор пероксида водорода, который разлагается при контакте с сульфидом. Выделяющийся при этом аммиак координирует образующиеся в результате окисления ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , способствуя их извлечению в раствор.

Селенид  $\text{KCu}_3\text{Se}_2$  синтезирован нагреванием ( $910^\circ\text{C}$ , 3 ч) в кварцевой ампуле смеси порошкообразной меди, калия и селенида меди.<sup>118</sup> Кристаллы  $\text{KCu}_3\text{Se}_2$  представляют собой хорошо ограниченные черные пластинки, его структура подобна структуре  $\text{TiCu}_3\text{S}_2$  (данные рентгенографического исследования).

Другие селениды меди  $\text{MCu}_3\text{Se}_2$  неизвестны, однако описаны аналогичные селениды серебра  $\text{RbAg}_3\text{Se}_2$  и  $\text{CsAg}_3\text{Se}_2$ .<sup>109</sup> Обе соли кристаллизуются в виде темных антрацитоподобных кристаллов и легко окисляются на воздухе. Их структура подобна структуре аналогичных сульфидов: атомы селена и серебра образуют слои, разделенные слоями ионов  $\text{M}^+$ .

В пионерской работе<sup>99</sup> описан сульфид  $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{S}_3$ , кристаллизующийся в виде игл. Позднее было показано,<sup>119</sup> что этот сульфид на самом деле имеет состав  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  и его структура содержит стопки  $[\text{Cu}_4\text{S}_4]_n^{3n-}$ . Ниже схематически показано образование этих стопок из *цис*-цепочек  $\text{CuS}$ ; координация атомов меди плоской-тригональная.



Ионы  $\text{Na}^+$  разделяют стопки, придавая кристаллам квазиодномерную электронную структуру. Кратчайшее расстояние  $\text{Cu} - \text{S}$  (0.2619–0.306 нм) удовлетворяют критерию Гуденафа. Кроме того,  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  — соединение смешанной валентности. Как отмечено в работе<sup>119</sup>, все атомы меди в структуре эквивалентны, что характерно для металлической связи (делокализованные электроны вдоль стопок  $[\text{Cu}_4\text{S}_4]_n^{3n-}$ ), и сульфид  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  должен проявлять свойства металла.

В работах<sup>100,120</sup> были изучены электрофизические свойства этого сульфида; оказалось,<sup>120</sup> что электросопротивление монокристаллов  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  в интервале от 300 до 150 К изменяется линейно с температурой. Ниже 150 К

зависимость  $\rho(T)$  становится более слабой, стремясь к насыщению и достигая при 15 К значения  $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .<sup>100</sup>

В работе<sup>100</sup> приведены значения электросопротивления для таблетированных образцов при 293 К ( $\rho_{RT} = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) и при 15 К ( $\rho_{15} = 6.7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ); для монокристаллов измерено электросопротивление вдоль оси кристалла, т.е. вдоль стопок ( $\rho_{RT} = 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). Такая зависимость  $\rho(T)$  характерна для металлов.

Хотя в работе<sup>100</sup> не удалось измерить  $\rho_{\perp}$  (сопротивление перпендикулярно стопкам), тем не менее заметное (в  $\sim 50$  раз) различие сопротивлений таблетированных образцов и монокристаллов свидетельствует о значительной анизотропии электросопротивления. В работах<sup>100,120</sup> металлическое состояние  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  подтверждено также обнаружением температурно-независимого парамагнетизма ( $150 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot 100$ ) и  $170 \cdot 10^{-6} \text{ эме} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (см} \cdot 120)$ ).

Следует отметить, что изменение удельного электросопротивления по закону

$$\rho = \rho_0 + \rho' T \quad (7)$$

типично для обычных металлов, в отличие от квазиодномерных молекулярных металлов, у которых такая зависимость квадратична. Авторы статей<sup>100,120</sup> используют подход Йеллинека, рассматривая сульфид  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ , как содержащий только ионы  $\text{Cu}^+$ , и отмечая, что по данным РЭ-спектроскопии атомов меди со степенью окисления +2 не выявлено. Курьезно, что авторы работы<sup>120</sup> считают все атомы серы также идентичными — концепция Йеллинека требует наличия в структуре ионов  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{S}^-$ . Между тем это совершенно естественно, если учесть, что вещество — металл и электроны делокализованы вдоль стопок, причем валентные флуктуации  $\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^+$  внутри стопки происходят за время  $\sim 10^{-16} \text{ с}$ .

Необъяснимым является отсутствие перехода металл–диэлектрик вплоть до 13 К или связанной с образованием ВЗП особенности на зависимости  $\rho(T)$ . Известно,<sup>121</sup> что квазиодномерным металлам свойственна так называемая пайерлсовская неустойчивость, проявляющаяся в структурном искажении одномерной цепи, связанном с увеличением ее периода. Если степень заполнения зоны электронами или дырками  $n^{-1}$ , то при понижении температуры происходит *n*-меризация цепи, сопровождающаяся расщеплением зоны проводимости таким образом, что осуществляется переход металл–диэлектрик. Выигрыш в энергии при этом тем меньше, чем больше *n*.

Вопрос о причинах отсутствия перехода Пайерлса в кристаллах  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  вплоть до 13 К теоретически исследован в работе<sup>122</sup>. В частности, отмечено, что  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  — одномерный металл, так как в нем кратчайшее расстояние между соседними одномерными стопками  $[\text{Cu}_4\text{S}_4]_n^{3n-}$  (0.423 нм) существенно больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов серы (0.360 нм). Расчеты в рамках расширенного метода Хюккеля показывают, что уровень Ферми пересекает две полосы, каждая из которых образована наполовину *3d*-орбиталями меди и наполовину *3p*-орбиталями серы. Поэтому авторы работы<sup>122</sup> считают более адекватным не формализм Йеллинека, а гибридную формулу, включающую как  $\text{Cu}^{2+}$ , так и  $\text{S}^-$  —  $\text{Cu}_3^+ \text{Cu}^{2+} \text{S}_4^{2-}$  и  $\text{Cu}_4^+ \text{S}_3^{3-} \text{S}^-$ , — что близко к предлагаемому нами подходу к интерпретации электронного строения халькогенидов меди, не удовлетворяющих концепции Цингтя.

Возможную причину отсутствия формирования состояния с ВЗП, предшествующего переходу Пайерлса, авторы работы<sup>122</sup> видят в том, что стабилизация электронной энергии в точности компенсируется энергией деформации стопки. В случае одномерных металлов при отсутствии состояний с ВЗП альтернативная возможность — образование волн спиновой плотности (ВСП), которое обычно наблюдается при более низких температурах. Как было отмечено в нашем обзоре<sup>121</sup>, спин-решеточное взаимодействие, вызывающее

спин-пайерлсовский переход, эффективнее электрон-решеточного при  $t \approx U$ , где  $t$  — интеграл перехода электрона между ближайшими электронными состояниями, а  $U$  — энергия взаимодействия двух электронов на одном узле. В одномерных проводниках  $[\text{MS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4]\text{TTF}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$ ; TTF — тетратиофульвален) спин-пайерлсовский переход наблюдается соответственно при 12 (Cu) и 2.1 К (Au). Мы считаем, что отклонение зависимости  $\rho(T)$  от линейной для  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  при  $T < 80$  К возможно обусловлено флуктуациями, предшествующими спин-пайерлсовскому переходу при  $T < 13$  К.

Можно выделить по формальным признакам серию тройных сульфидов меди  $\text{M}_n\text{CuS}$  с соотношением  $\text{Cu}:\text{S} = 1:1$ . В этой серии известны все члены с  $n$  от 0 (CuS) до 1 (KCuS), причем  $n$  изменяется с шагом в 0.25. Так, рассмотренный выше сульфид  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  соответствует  $n = 0.75$ , при  $n = 0.5$  имеем также рассмотренные выше слоистые сульфиды состава  $\text{MCu}_2\text{S}_2$  (первые члены серии  $\text{MCu}_{2n}\text{X}_{n+1}$ ). Наконец, значению  $n = 0.25$  соответствует синтезированный в 1996 г.<sup>123</sup> сульфид  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$ . Следует подчеркнуть, что серию  $\text{M}_n\text{CuS}$  можно выделить лишь формально, так как внедрение щелочного металла в решетку CuS приводит не только к изменению электронных свойств, но и вызывает изменение структуры. Так, в отличие от  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ , имеющего квазиодномерную стопочную структуру,  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$ , хотя и содержит формально те же структурные элементы  $\text{Cu}_4\text{S}_4$ , но имеет слоистую структуру.

При нагревании меди,  $\text{Na}_2\text{S}$  и BaS с серой (в соотношении 1:3:0.5:6 соответственно) в вакуумированной стеклянной ампуле (500°C, 4 сут) с последующим охлаждением со скоростью 4°C в час образуется сплав, который отмывали от полисульфидов водой и ДМФА в атмосфере азота. В результате с выходом 79% получены пластинчатые черные кристаллы  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$ .

Кристаллы состоят из тригонально-симметричных слоев CuS, разделенных слоем ионов  $\text{Na}^+$  (рис. 25). Как и в CuS, в структуре  $\text{Na}_{0.25}\text{CuS}$  имеются и сульфид-, и дисульфид-ионы. Слои  $[\text{Cu}_4\text{S}_2(\text{S})_2]^-$  имеют сэндвичевую структуру: слои  $\text{Cu}_2\text{S}_2$  (структурный тип *анти*-GaS) расположены между двумя слоями CuS (структурный тип BN). Они связаны через атом меди из *анти*-GaS-слоя и атом серы из BN-слоя с образованием связи Cu—S. В результате возникают четырехкоординированные ионы  $\text{S}^{2-}$  с необычной инвертированной тетраэдрической геометрией. В отличие от близкого по строению CuS, в котором слои  $\text{Cu}_2\text{S}_2$  *анти*-GaS-типа альтернируют со слоями CuS BN-типа, в  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$  каждый второй слой *анти*-GaS замещен слоем ионов  $\text{Na}^+$ . Таким образом, в структуре существует два кристаллографически неэквивалентных атома меди: атом меди, тетраэдрически координированный одним ионом  $\text{S}^{2-}$  и тремя ионами  $\text{S}_2^{2-}$ , и атом меди, координированный тригонально.

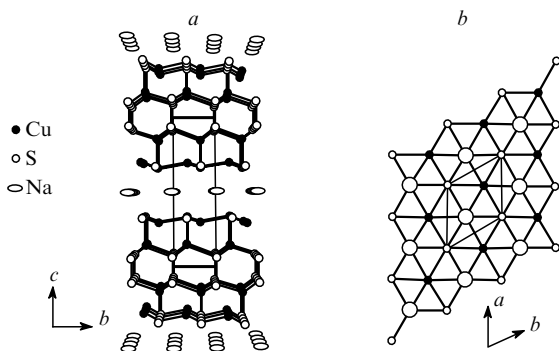


Рис. 25. Изображение упаковки атомов  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$  (a) и иона  $[\text{Cu}_4\text{S}_4]^-$  (b) вдоль оси  $c$  (большие и маленькие светлые кружки — атомы S из двух разных слоев).

Сульфид  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$  — металл дырочного типа: его электросопротивление линейно возрастает с ростом температуры в интервале от 4.2 до 250 К. Из измерений термо-ЭДС следует, что носители заряда — дырки. Он обладает парамагнетизмом Паули,  $\chi_M = 6.2 \cdot 10^{-5}$  эме·моль<sup>-1</sup>.

Не имеет аналогов полученный нами<sup>124</sup> при нагревании смеси BaS, CuS и серы в стехиометрических количествах (800°C, 2 ч) сульфид  $\text{BaCuS}_3$ . Он образуется в виде черных блестящих пластинок моноклинной симметрии. Так как состав этого сульфида не удовлетворяет критерию Цинтля, можно полагать, что он является металлом. Действительно, удельное сопротивление ( $\rho_{RT} = 9.4 \cdot 10^{-2}$  Ом·см) образцов хотя и велико, но убывает при понижении температуры, достигая при 15 К значения 0.037 Ом·см. В отличие от прочих тройных сульфидов меди, зависимость  $\rho(T)$  не линейна, а описывается так называемой дробно-рациональной функцией

$$\rho(T) = \frac{1 + \alpha T}{\beta + \gamma T}, \quad (8)$$

где  $\beta^{-1} = \rho(0)$ , т.е.  $\beta = \sigma(0)$ ,  $\frac{\alpha}{\gamma} = \rho(\infty)$ .

Выражение (8) можно переписать в более привычном виде

$$\rho(T) = \rho_\infty + \frac{a}{b + T} \quad (9)$$

с «кюри-подобным» вторым членом. Такой зависимостью описывается магнитная восприимчивость металлов, содержащих парамагнитные центры. Для  $\text{BaCuS}_3$  получены следующие параметры уравнения (9):  $\rho_\infty = 0.136$  Ом·см,  $a = -18.98$  Ом·см·К<sup>-1</sup>,  $b = 178.3$  К.

Отметим, что температурная зависимость электросопротивления типа (9) необычна не только для тройных сульфидов, но и вообще для проводящих материалов. Проведенный нами анализ литературы позволяет выявить подобную зависимость  $\rho(T)$  для  $\text{Cu}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{S}_4$ ,<sup>125</sup> имеющего структуру шпинели,  $\text{Rb}_4\text{Mo}_{18}\text{Se}_{20}$ ,<sup>126</sup> состоящего из кластеров  $\text{Mo}_6\text{Se}_8$ , а также для  $\text{CuRh}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuRh}_2\text{Se}_4$ ,<sup>127</sup> имеющих структуру шпинели. Приведенные в этих работах зависимости хорошо описываются предложенным выражением (9). Авторы работы<sup>127</sup>, вероятно, не смогли аппроксимировать зависимость  $\rho(T)$  во всем температурном интервале, так как описали отдельно высокотемпературную область линейной функцией (7), а область температур  $T < 20$  К — функцией

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^n \quad (10)$$

с  $n = 3$ , оставив, таким образом, неинтерпретированной всю температурную область от 20 до 250 К. Авторы рассматривали эту зависимость как подтверждение применимости модели Вильсона. Между тем зависимость  $\rho(T)$  как монокристаллов  $\text{BaCuS}_3$ , так и исследованных в работах<sup>125–127</sup> халькогенидов во всем интервале температур (от 300 К и до сверхпроводящего перехода) описывается предложенным нами выражением (9). Этот результат должен стимулировать теоретические исследования в области физики твердого тела.

Еще в середине прошлого столетия был синтезирован<sup>128</sup> сульфид  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  — первый представитель группы тройных халькогенидов меди общей формулы  $\text{M}_3\text{Cu}_8\text{X}_6$  ( $\text{M}$  — щелочной металл,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). Позже этот же сульфид, наряду с другими, описанными выше, был получен при использовании карбонатной методики и исследован рентгенографически.<sup>99</sup> Однако его структура оставалась неизвестной. В 1979 г. структурные исследования показали,<sup>129</sup> что этот сульфид, а также рубидиевый аналог  $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  имеют слоистую структуру, подобную структуре  $\text{KCu}_3\text{S}_2$ . На рис. 26, а–с приведены структуры трех сульфидов:  $\text{KCu}_3\text{S}_2$  ( $\text{K}_3\text{Cu}_9\text{S}_6$ ),  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  и  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  ( $\text{K}_2\text{Cu}_8\text{S}_6$ ). Такое сопоставление подчеркивает промежуточное положение  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  между сульфидами  $\text{KCu}_3\text{S}_2$

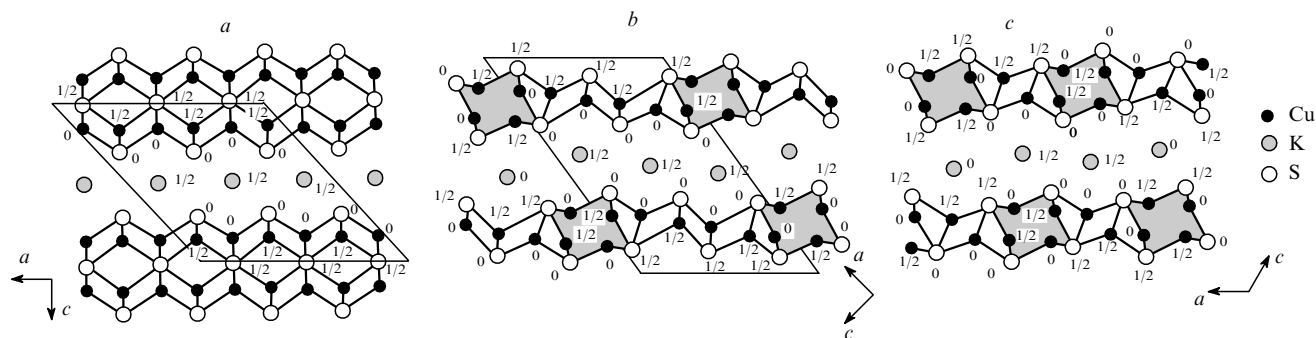


Рис. 26. Структуры сульфидов  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  (a),  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  (b) и  $\text{KCu}_3\text{S}_2$  (c).<sup>130</sup> Во всех структурах ионы  $\text{K}^+$  разделяют слои.

и  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  и имеет не только формальный характер. Как показано в работе<sup>130</sup>,  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  представляет собой низкотемпературную фазу, устойчивую вплоть до  $820^\circ\text{C}$ ; при более высоких температурах устойчива фаза  $\text{KCu}_3\text{S}_2$ . Сульфид  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  представляет собой метастабильную фазу, оптимальные условия для синтеза которой — отжиг при  $875^\circ\text{C}$  в течение 1–2 ч.

Как видно из рис. 26, a низкотемпературная фаза  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  содержит плотноупакованные двойные слои, в которых все атомы меди имеют тетраэдрическую координацию. В высокотемпературной фазе  $\text{KCu}_3\text{S}_2$  (рис. 26, c), слои гофрированы, так как атомы меди имеют как тетраэдрическую, так и тетрагональную координацию. Структура  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  промежуточна между этими двумя: цепочки  $[\text{Cu}_4\text{S}_4]_n^{4-}$  связаны в слои за счет сочленения по граням тетраэдров, так что образуется полусегмент двойного слоя, присутствующего в  $\text{KCu}_4\text{S}_3$ . Согласно данным работы<sup>129</sup>, такую же структуру имеет и  $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$ .

В том же году по карбонатной методике с использованием порошкообразных меди и серого селена были синтезированы селениды  $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{Se}_6$  и  $\text{Cs}_3\text{Cu}_8\text{Se}_6$ .<sup>131</sup> После отжига при  $900\text{--}1050^\circ\text{C}$  (3–4 ч) расплав медленно охлаждали и после промывания водой и спиртом получали темные антрацитоподобные кристаллы. Структура  $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{Se}_6$  аналогична структуре сульфидов  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  и  $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$ ; цезиевая соль, вероятно, кристаллизуется в двух модификациях — одна подобна  $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{Se}_6$ , а другая неидентифицирована. Электрофизические измерения для селенидов отсутствуют, однако, исходя из их состава, а также существующих в них кратчайших расстояний  $\text{Cu}—\text{Cu}$  (0.2488–0.2893 нм) можно уверенно утверждать, что это металлы.

Электрофизические и магнитные исследования кристаллов  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  были выполнены в работе<sup>130</sup>. Магнитная восприимчивость слабо зависит от температуры при  $T > 180$  К, но ниже 180 К становится сильной, что указывает на наличие фазового перехода. Этот переход обратим и является переходом второго рода; из температурной зависимости производной  $(\partial\chi/\partial T)$  температура перехода может быть определена более точно — 150 К. В области около 50 К наблюдается второй переход (первого рода) с заметным гистерезисом.

Электросопротивление монокристаллов  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  равно  $5 \cdot 10^{-4}$  Ом·см; зависимость  $\rho(T)$  измерена в интервале 350–5 К.<sup>131</sup> Сопроотивление линейно убывает с понижением температуры, что указывает на металлическое поведение монокристаллов  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  вплоть до 160 К. Около 150 К происходит обратимый фазовый переход, проявляющийся в возрастании сопротивления при дальнейшем охлаждении вплоть до 63 К; при этой температуре сопротивление резко уменьшается и дальнейшая зависимость  $\rho(T)$  становится вновь металлической в области 50–5 К. Аномалия в области 160 К присутствует и на температурной зависимости термо-ЭДС; ее положительный знак подтверждает, что  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  — металл с дырочным типом проводимости. В

работе<sup>131</sup> все эти аномалии объяснены появлением состояния с ВЗП, которое обычно для низкоразмерных металлов — для квазиодномерных (например, для  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0.3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NbSe}_3$ ) и квазидвумерных ( $\text{TaSe}_2$ ), — однако возможно и для трехмерных металлов (например, для  $\text{CuV}_2\text{S}_4$ ). Сульфид  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  можно рассматривать (как следует из его структуры) как квазидвумерный металл. Но в отличие от таких квазидвумерных металлов, как, например,  $\text{NbSe}_2$  или  $\text{TaS}_2$ , слои в нем заметно анизотропны, что ясно из способа объединения колонок  $\text{Cu}_4\text{S}_4$  в слои. Из сохранения металлических свойств при температурах ниже температуры фазового перехода следует, что эта анизотропия все же недостаточно велика, чтобы рассматривать кристаллы  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  как квазиодномерные. Подобного рода анизотропия слоев существует, например, в молибденовой бронзе  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$  — структурно двумерном металле, ВЗП в котором существенно одномерны.

Те же авторы<sup>132</sup> исследовали рентгеновское рассеяние при разных температурах и установили, что фазовый переход при 153 К порождает несоизмерные с периодом решетки состояния с волновым вектором

$$q = \frac{(1 - \delta)b^*}{2},$$

где  $\delta$  — переменный параметр, зависящий от температуры ( $\delta \approx 0.1$  при 150 К),  $b^*$  — вектор обратной решетки. При 55 К волновой вектор ВЗП становится соразмерным с периодом решетки, что приводит к структурному фазовому переходу — возникает сверхструктура с соразмерным периодом при  $q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . Сульфид  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$  — первый пример металла с дырочным типом проводимости, в котором возникают ВЗП, имеющие явно выраженный  $p$ -характер.

В заключение рассмотрим немногие известные в настоящее время теллуриды элементов IV группы, содержащие дискритные ионы  $\text{Te}^{2-}$  или  $\text{Te}_2^{2-}$ .

Так, описаны удовлетворяющие критерию Цингеля тройные теллуриды меди состава  $\text{MCuTe}^{97}$  и  $\text{MCu}_3\text{Te}_2$ <sup>104, 133</sup> ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ). В 1976 г. из элементов ( $600^\circ\text{C}$ , 48 ч) был синтезирован теллурид  $\text{TiCu}_2\text{Te}_2$ ,<sup>134</sup> который можно отнести к серии халькогенидов  $\text{MCu}_2\text{X}_{n+1}$ . Согласно данным рентгенографического анализа, этот теллурид изоструктурен селениду  $\text{TiCu}_2\text{Se}_2$ ; его электрофизические свойства исследованы в работе<sup>90</sup>. Электросопротивление (293 К) монокристаллов  $\text{TiCu}_2\text{Te}_2$  равно  $2.3 \cdot 10^{-5}$  Ом·см; зависимость  $\rho(T)$  подобна металлической — сопротивление линейно убывает (в 3.5 раза) с уменьшением температуры, достигая при 77 К значения  $6.5 \cdot 10^{-6}$  Ом·см. Носители заряда — дырки (данные измерений эффекта Холла). Хотя электросопротивление уменьшается при охлаждении образцов, отношение  $\rho_{300}/\rho_{77}$  довольно мало. Это объясняется тем, что концентрация носителей в образце заметно (в 21 раз) убывает в интервале 300–77 К с одновременным увеличением (в 76 раз) подвижности носителей — от 34 при 300 К до  $2600 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$  при

77 К, т.е. эффект возрастания подвижности носителей более значителен, чем эффект уменьшения их концентрации. Это и приводит к увеличению электропроводности при охлаждении. Иными словами, правильнее охарактеризовать  $\text{TiCu}_2\text{Te}_2$  как полуметалл.

Слоистый теллурид смешанной валентности  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$  синтезирован<sup>135</sup> нагреванием теллурида  $\text{K}_2\text{Te}$  с медью и теллуром в вакуумированной ампуле (350°C, 3 сут). Кристаллы теллурида представляют собой черные параллелепипеды, структура которых образована гофрированными слоями  $[\text{Cu}_5\text{Te}_5]^{2n-}$ , альтернирующими со слоями ионов калия. Слои  $[\text{Cu}_5\text{Te}_5]^{2n-}$  образованы сочлененными по ребру ромбами  $\text{Cu}_2\text{Te}_2$ , так что их структура соответствует искаженному типу *анти*- $\text{PbO}$ . Сравнение со структурой  $\text{CuTe}$  показывает, что добавление 0.4 е на молекулу  $\text{CuTe}$  приводит к разрыву в  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$  части связей  $\text{Te}-\text{Te}$ ; добавление одного электрона, как в  $\text{NaCuTe}$ , приводит к разрыву всех связей  $\text{Te}-\text{Te}$  и порождает идеальную структуру типа *анти*- $\text{PbO}$ . Таким образом,  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$  занимает промежуточное положение между  $\text{CuTe}$  и  $\text{NaCuTe}$ .

Для  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$  были измерены электросопротивление и термо-ЭДС и выявлено, что этот теллурид — металл *p*-типа в интервале 300–5 К. Электросопротивление при 293 К равно  $6.67 \cdot 10^{-5}$  Ом·см и достигает  $3.1 \cdot 10^{-6}$  Ом·см при 5 К. Теллурид обладает температурно-независимым парамагнетизмом, равным  $2.56 \cdot 10^{-4}$  эме·моль<sup>-1</sup> (см.<sup>135</sup>).

Электронное строение соли  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$  исследовано в работе<sup>136</sup> с помощью квантовохимических расчетов расширенным методом Хюккеля. Так как увеличение электропроводности при охлаждении в интервале 293–5 К незначительно, остается неясной природа основного состояния, т.е. является ли этот теллурид металлом или же полуметаллом. Другой вопрос, исследовавшийся в этой работе, связан с возможностью синтеза теллуридов  $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{Te}_5$  и  $\text{KCu}_5\text{Te}_5$ ; в частности, может ли добавление или удаление одного электрона из слоя  $[\text{Cu}_5\text{Te}_5]^{2-}$  привести к переходу металл–диэлектрик?

Согласно полученным данным, прифермиевская область ( $\epsilon_F = -10.5$  эВ) от  $-10.1$  до  $-12.6$  эВ образована преимущественно *5p*-орбиталями теллура, а область от  $-12.6$  до  $-16$  эВ — *3d*-орбиталями меди. От  $-10.1$  до  $-7.5$  эВ простирается широкая щель, однако при  $-8.3$  эВ присутствует узкий пик, соответствующий разрыхляющим  $\sigma^*$ -орбиталям связи  $\text{Te}(2)-\text{Te}(2)$  (рис. 27). На рис. 27 представлена схема строения слоя  $[\text{Cu}_5\text{Te}_5]^{2n-}$ , из которой видно, что он содержит три типа атомов теллура. Связи  $\text{Te}-\text{Te}$  образуют только атомы  $\text{Te}(2)$ . Заселенности *5p*-состояний атомов теллура приблизительно одинаковы: для  $\text{Te}(1)$  — 1.43, для  $\text{Te}(2)$  — 1.45, для  $\text{Te}(3)$  — 1.49 е, т.е. дырки существенно делокализованы в слое. Этот факт, а также приблизительно одинаковые расстояния  $\text{Cu}(2)-\text{Te}(1)$  и  $\text{Cu}(3)-\text{Te}(3)$  позволяют рассматривать  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$  как металл. Из расчетов следует, что кристаллы этого теллурида должны обладать заметной анизотропией электропроводности. К сожалению, малые размеры кристаллов не позволяют измерить эту анизотропию.

Добавление одного электрона к слою  $[\text{Cu}_5\text{Te}_5]^{2n-}$ , что соответствует переходу к  $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{Te}_5$ , приводит к заполнению *p*-зоны, образованной *5p*-орбиталями теллура. Можно было

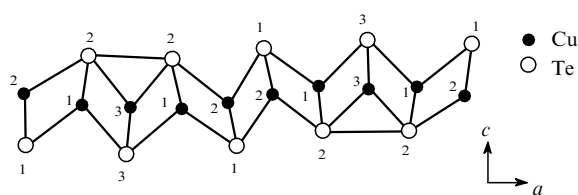


Рис. 27. Схема строения слоя  $[\text{Cu}_5\text{Te}_5]^{2n-}$  (см.<sup>136</sup>).

бы полагать, что это приведет к переходу металл–диэлектрик. Но, как показано в работе<sup>136</sup>, внедрение калия приводит не только к увеличению заполнения *p*-зоны, но и к структурным изменениям. В структуре  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5$  имеются вакансии, достаточные для размещения ионов калия над связями  $\text{Te}(2)-\text{Te}(2)$ . Внедрение калия приводит к разрыву связей. При этом локализованный пик при  $-8.3$  эВ, уходясь, сливается с *p*-зоной. В итоге  $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{Te}_5$  остается металлом, имея две дырки на формульную единицу, и является структурным аналогом соли  $\text{NaCuTe}$ .

При удалении электрона, что соответствует переходу к  $\text{KC}_5\text{Te}_5$ , могла бы образоваться связь  $\text{Te}(1)-\text{Te}(3)$ , т.е. ион  $\text{Te}_2^{2-}$  с удалением атомов калия над этой связью. Это привело бы к образованию энергетической щели, т.е. к переходу металл–диэлектрик. Однако, согласно результатам работы<sup>136</sup>, и в этом случае сохраняется металлическое состояние, так как в образующемся соединении на три связи  $\text{Te}-\text{Te}$  приходится две дырки в расчете на  $\text{K}_2\text{Cu}_{10}\text{Te}_{10}$ .

Продолжая исследование реакций, протекающих в расплавах полителлуридов, авторы работы<sup>137</sup> выделили новый класс полителлуридов, содержащих додекаэдрические кластеры  $[\text{Cu}_8\text{Te}_{12}]$ :  $\text{K}_4\text{Cu}_8\text{Te}_{11}$ ,  $\text{M}_3\text{Cu}_8\text{Te}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{MM}'_2\text{Cu}_8\text{Te}_{10}$  ( $\text{M}, \text{M}' = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{M}_2\text{BaCu}_8\text{Te}_{10}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Теллурид  $\text{K}_4\text{Cu}_8\text{Te}_{11}$  имеет трехмерную сетчатую структуру, образованную связанными между собой кластерами  $[\text{Cu}_8\text{Te}_{12}]$ , каждый из которых содержит инкапсулированный ион  $\text{K}^+$  (рис. 28). Существующие в структуре каналы, параллельные оси *b*, заполнены ионами калия. Кластеры  $[\text{KCu}_8\text{Te}_{12}]^{3-}$  представляют собой идеальные платоновы тела — додекаэдры (точечная группа симметрии  $T_h$ ), образованные сшитыми плоскими пятиугольниками  $\text{Cu}_2\text{Te}_3$ . Каждый атом теллура принадлежит иону  $\text{Te}_2^{2-}$ , так что кластеры, по сути, образованы ионами меди и дителлурид-ионами  $(\text{Cu}_8\text{Te}_2)_6$ .

Соединения  $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{Te}_{10}$  и  $\text{Cs}_3\text{Cu}_8\text{Te}_{10}$ , в отличие от соли  $\text{K}_4\text{Cu}_8\text{Te}_{11}$ , содержащей трехмерные сетки связанных кластеров, имеют слоистую структуру. Соль  $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{Te}_{10}$  содержит слои  $[\text{RbCu}_8\text{Te}_{10}]^{2n-}$ , разделенные слоями ионов  $\text{Rb}^+$ . Несмотря на существенное структурное отличие, основные структурные блоки в этом случае те же, что и в  $\text{K}_4\text{Cu}_8\text{Te}_{11}$ . Слои образованы связанными между собой пентагональными додекаэдрами  $[\text{Cu}_8\text{Te}_{12}]$ , инкапсулирующими ион  $\text{Rb}^+$ . Структура цезиевой соли подобна структуре рубидиевой соли.

Структурные исследования солей смешанного состава показали, что инкапсулирование благоприятно для ионов меньшего радиуса. Так, в солях  $\text{KCs}_2\text{Cu}_8\text{Te}_{10}$  и  $\text{KRb}_2\text{Cu}_8\text{Te}_{10}$  внутри додекаэдров находится ион калия.

Соли  $\text{K}_2\text{BaCu}_8\text{Te}_{10}$  и  $\text{Rb}_2\text{BaCu}_8\text{Te}_{10}$  изоморфны соли  $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{Te}_{10}$ . Центр полости додекаэдра в них занят ионами  $\text{Ba}^{2+}$ , ионный радиус которых близок к ионному радиусу  $\text{K}^+$ . В случае соли калия в пространстве между слоями находятся ионы  $\text{K}^+$ ; это означает, что при равных ионных радиусах выгоднее инкапсулирование иона, имеющего больший заряд.

В работе<sup>137</sup> изучены электрофизические и оптические свойства синтезированных теллуридов. Согласно структурным данным, формулу  $\text{K}_4\text{Cu}_8\text{Te}_{11}$  можно записать как  $\text{K}_4\text{Cu}_8(\text{Te}_2)_5\text{Te}$ . Принимая заряд дителлурид- и теллурид-

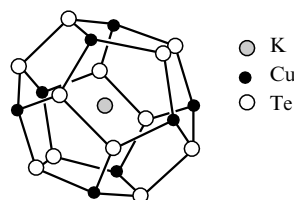


Рис. 28. Структура кластера  $[\text{Cu}_8\text{Te}_{12}]$ , содержащего внутри ион  $\text{K}^+$  (см.<sup>137</sup>).



ионов равным  $-2$ , а меди  $+1$ , можно сделать вывод, что эта соль удовлетворяет критерию Цинтля и, следовательно, должна быть полупроводником. Данное предположение подтверждается также тем, что электросопротивление кристаллов  $K_4Cu_8Te_{11}$  (293 К) довольно мало ( $6.25 \cdot 10^{-3}$  Ом·см), но оно растет при понижении температуры по активационному закону.

Соли  $M_3Cu_8Te_{10}$  и  $MM'_2Cu_8Te_{10}$  (не удовлетворяющие критерию Цинтля) содержат анионы  $[Cu_8(Te_2)_4Te_2]^{3-}$  и являются, таким образом, солями смешанной валентности. Согласно проведенным<sup>137</sup> квантово-химическим расчетам, степень окисления меди в них  $+1$  ( $3d$ -орбитали меди расположены значительно ниже  $5p$ -орбиталей теллура), поэтому  $p$ -зона, образованная орбиталями теллура, содержит одну дырку на формульную единицу. Можно полагать, что эти соли проявляют металлические свойства. Данные электрофизических измерений подтвердили, что  $Rb_3Cu_8Te_{10}$ ,  $Cs_3Cu_8Te_{10}$  и  $KRb_2Cu_8Te_{10}$  проявляют металлические свойства в интервале 5–300 К. Так, удельное электросопротивление образцов  $Cs_3Cu_8Te_{10}$  уменьшается почти на три порядка: от  $1.1 \cdot 10^{-3}$  Ом·см при 293 К до  $1.2 \cdot 10^{-6}$  Ом·см при 5 К. Значение  $\rho_5$  этой соли — наименьшее для всех халькогенидов на основе меди.

Термо-ЭДС солей  $M_3Cu_8Te_{10}$  положительна и линейно возрастает с ростом температуры в интервале 90–300 К. Это означает, что они являются металлами с дырочным типом проводимости. Магнитные свойства этих солей также типичны для металлов: они обладают температурно-независимым парамагнетизмом.

Удовлетворяющие критерию Цинтля соли  $M_2BaCu_8Te_{10}$  должны быть подобны  $K_4Cu_8Te_{11}$ . Обнаружено, что  $K_2BaCu_8Te_{10}$  и  $Rb_2BaCu_8Te_{10}$  обладают низким электросопротивлением при 293 К, которое очень слабо возрастает при понижении температуры вплоть до  $\sim 150$  К. Ниже 150 К рост электросопротивления становится более быстрым. Это может означать, что данные соли являются либо вырожденными полупроводниками, либо имеют очень узкую запрещенную зону. Оптические измерения в видимой и УФ-области не выявили щели. Однако она была обнаружена в ИК-области и соответствует 0.1 эВ для соли  $Rb_2BaCu_8Te_{10}$ . Бариевые соли обладают температурно-независимым диамагнетизмом, характерном для диэлектриков.

Немногочисленные данные, касающиеся теллуридов меди, позволяют сделать определенные выводы. Так, контакты  $Te \cdots Te$ , укороченные по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов, обнаружены в теллуридах  $Na_6Te(Te_5)$ ,  $Na_2Te_6$ ,  $M_2Te_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ),  $M_2Te_5$  ( $M = Rb, Cs$ ),  $CsTe_4$ ,<sup>138</sup> однако отсутствуют в теллуридах, содержащих крупные катионы, например  $(Ph_4P)_2Te_4 \cdot 2MeOH$ ,  $Me_4NMTe_4$  ( $M = Cu, Ag$ ). Вероятно, катионы с высоким отношением заряда к радиусу способствуют ослаблению кулоновского отталкивания полителлурид-ионов, вследствие чего возможно возникновение контактов  $Te \cdots Te$ . В этой связи были продолжены исследования расплавов полителлуридов, содержащих наряду с катионами щелочных металлов ионы бария. Так, выделены изоморфные полителлуриды  $NaBa_6Cu_3Te_{14}$  и  $(K_{0.60}Ba_{0.40})Ba_6Cu_{2.58}Te_{14}$ .<sup>138</sup> В основе структуры соли  $NaBa_6Cu_3Te_{14}$  лежат кластеры нового типа  $[Cu_3Te_3(Te_3)_3]^{9-}$ . Они представляют собой шестичленные циклы, образованные тремя атомами меди и тремя атомами теллура; каждый атом меди бидентатно координирует ион  $Te_3^{3-}$ , приобретая вследствие этого тригональную координацию (рис. 29). Таким образом, кластерные ионы содержат один шестичленный цикл и три четырехчленных. Кластеры  $[Cu_3Te_3(Te_3)_3]^{9-}$  упакованы в стопки, а в образующиеся между ними полости инкапсулированы ионы  $Na^+$ . Состав стопок можно представить формулой  $[NaCu_3Te_3(Te_3)_3]^{8n-}$ . Каждая из них окружена шестью стопками, образованными ионами  $Ba^{2+}$ . Каждый из теллурид-ионов окружен шестью ионами  $Ba^{2+}$  и приобретает вследствие этого тригонально-призматическое окруже-

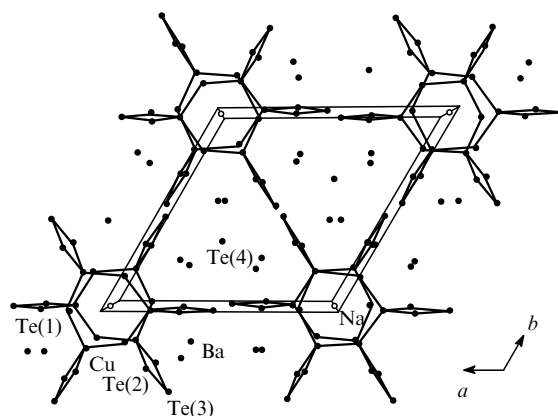


Рис. 29. Изображение упаковки  $NaBa_6Cu_3Te_{14}$  вдоль оси  $c$ .

ние. Таким образом, лучше всего строение этого теллурида отражает формула  $Ba_6[NaCu_3Te_3(Te_3)_3]Te_2$ , удовлетворяющая критерию Цинтля. Поэтому, а также учитывая существование укороченных по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов межслойных контактов  $Te \cdots Te$ , можно ожидать, что данный теллурид — узкозонный полупроводник или полуметалл.

Это подтверждено как электрофизическими, так и оптическими измерениями:  $\rho_{RT} \sim 10$  Ом·см и растет при понижении температуры по активационному закону, достигая при 20 К значения  $2.5 \cdot 10^3$  Ом·см, что соответствует ширине запрещенной зоны около 0.01 эВ и поглощению в дальней ИК-области (около  $40 \text{ см}^{-1}$ ). По данным измерений термо-ЭДС теллурид  $NaBa_6Cu_3Te_{14}$  — полуметалл  $p$ -типа (коэффициент Зеебека  $\sim 100 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ).

Теллурид  $(K_{0.60}Ba_{0.40})Ba_6Cu_{2.58}Te_{14}$  имеет почти такую же структуру. Различие состоит в том, что пустоты в стопках  $[Cu_3Te_3(Te_3)_3]^{9-}$  статистически заняты ионами  $K^+$  и  $Ba^{2+}$ . Сохранение электронейтральности обеспечивается наличием эквивалентного количества вакансий в позициях, занятых атомами меди. Этот теллурид — полупроводник  $p$ -типа, его  $\rho_{RT}$ , равное  $10^5$  Ом·см, при понижении температуры растет и достигает при 130 К значения  $10^{12}$  Ом·см, что соответствует ширине запрещенной зоны 0.69 эВ. Оба теллурида диамагнитны.

Описан<sup>139</sup> теллурид  $K_{0.33}Ba_{0.67}AgTe_2$ . В отличие от аналогичных теллуридов на основе меди, он имеет слоистую структуру (рис. 30), особенностью которой является наличие двух типов монослоев, разделенных ионами  $K^+$  и  $Ba^{2+}$ . Один из монослоев — гофрированный слой  $[Ag_2Te_2]^{2-}$ , другой — плоскостной, образованный только атомами теллура. В предположении, что в слое  $[Ag_2Te_2]^{2-}$  ионы серебра имеют степень окисления  $+1$ , а теллур —  $-2$ , степень окисления теллура в монослое  $[Te_2]^{4/3-}$  равна  $-2/3$ .

Следует отметить, что существование идеально плоскостных слоев, образованных только атомами теллура — уникальная особенность теллурида  $KBa_2[Ag_3Te_3]Te_3$ . В кристаллах солей  $RbTe_6$  и  $Cs_3Te_{22}$ <sup>140</sup> также содержатся плоские слои атомов теллура, которые можно рассматривать, однако, как производные от приведенной на рис. 32 структуры, из которой удалены  $2/5$  всех атомов теллура. Двойные плоские слои атомов теллура обнаружены в необычном соединении  $(Te_2)_2(I_2)$ ,<sup>141</sup> которое можно рассматривать как продукт интеркалирования теллура иодом.

Между слоями  $[Ag_2Te_2]$  и  $[Te_2]$  ковалентное взаимодействие пренебрежимо мало. Согласно квантовомеханическим расчетам в рамках расширенного метода Хюккеля, уровень Ферми находится внутри зоны, образованной атомными орбиталями теллура слоя  $[Te_2]$ . В зонной структуре слоев  $[Ag_2Te_2]$  этому соответствует щель. Поэтому вещество может

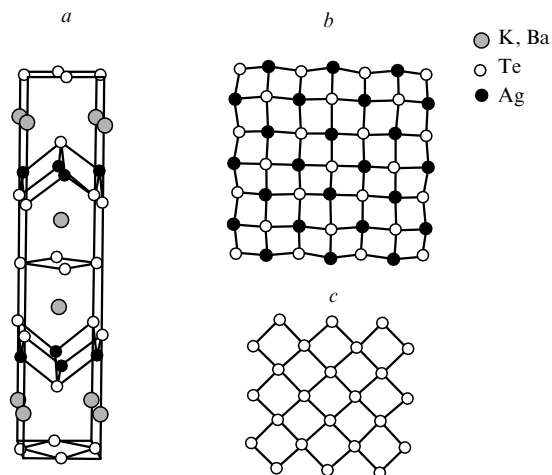


Рис. 30. Структура  $K_{0.33}Ba_{0.67}AgTe_2$ ;  $a$  — элементарная ячейка,  $b$  — слои  $[Ag_2Te_2]^{2n-}$ ,  $c$  — слои  $[Te_2]^{4n-3}$  (см.<sup>139</sup>).

проявлять металлические свойства за счет плоскоквадратных слоев  $[Te_2]$ .

Измерения электросопротивления и термо-ЭДС показали, что этот теллурид обладает полупроводниковыми свойствами:  $\rho_{RT}$  равно  $\sim 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и возрастает при понижении температуры по активационному закону; ширина запрещенной зоны, определенная из температурной зависимости  $\rho$ , равна 0.06 эВ. Этому соответствует оптическое поглощение при энергиях, меньших 0.15 эВ. Полупроводниковые свойства  $K_{0.33}Ba_{0.67}AgTe_2$  подтверждаются также данными измерений термо-ЭДС: она положительна и коэффициент Зеебека составляет 200–300 мкВ  $\cdot \text{K}^{-1}$ .

Такое расхождение теории и эксперимента можно объяснить разными причинами. Так, вполне очевидна неудовлетворительность нерелятивистских расчетов для соли, содержащей такой тяжелый атом, как теллур. Другой причиной может быть отсутствие смешанной валентности ионов серебра в теллуриде, так как серебро, в отличие от меди, явно не может присутствовать в халькогенидах в виде  $Ag^{2+}$ . Причиной проявления полупроводниковых свойств может быть и структурное искажение слоев  $[Te_2]^{4/3-}$ , обусловленное возникновением ВЗП. Последняя возможность рассмотрена в работе<sup>139</sup>. Поскольку рентгенографические исследования не выявили структурных искажений, приводящих к отклонению от идеальной  $I_4/mmm$  симметрии, авторы использовали метод электронной дифракции, более чувствительный к малым структурным искажениям слоев  $[Te_2]^{4/3-}$ . Данные по электронной дифракции определенно указывают на наличие двух сверхрешеток. В одном типе доменов искажения порождают несоизмерную сверхрешетку с  $a_{\text{super}}^* = 0.352a_{\text{sub}}^*$ ;  $b_{\text{super}}^* = b_{\text{sub}}^*$ ,  $c_{\text{super}}^* = c_{\text{sub}}^*$ . Другой тип доменов содержит соразмерную сверхрешетку с  $a_{\text{super}}^* = 3a_{\text{sub}}^*$ ;  $b_{\text{super}}^* = 3b_{\text{sub}}^*$ ,  $c_{\text{super}}^* = c_{\text{sub}}^*$ . Полученные результаты подтверждают, что причиной электронной локализации в слоях  $[Te_2]^{4/3-}$  являются ВЗП. Формальный заряд теллура в слоях равен  $-2/3$ . Таким образом, появление ВЗП связано с формированием ионов  $Te_3^{2-}$  в слоях  $[Te_2]$  при возникновении сверхструктур  $3 \times 3$  и  $3 \times 1$ , так как флуктуирующий в идеально-квадратной решетке заряд локализуется при переходе в трителлурид-ион.

Имеющиеся довольно скудные данные по смешанным теллуридам меди, тем не менее демонстрируют существенное отличие теллуридов от сульфидов и селенидов. Хотя существуют простые теллуриды того же состава, что и сульфиды и селениды, однако большинство теллуридов не имеет аналогов среди соответствующих сульфидов и селенидов. Это же относится и к их структурам. Так, структуры  $CuS$  и  $CuSe$  идентичны, а структура  $CuTe$  совершенно иная. В

отличие от широко распространенных полисульфидов меди, полителлуридные ионы в солях меди встречаются весьма редко. Так, существуют изоструктурные  $\alpha$ - $KCuX_4$  и  $M_3Cu_8X_6$  ( $X = S, Se$ ), а соответствующие теллуриды не существуют. В то же время нет сульфидных аналогов  $K_2Cu_5Te_5$  или  $K_4Cu_8Te_{11}$ .

Попытки получения смешанных сульфидно-теллуридных комплексов меди из расплава  $M_2S_xTe_{1-x}$ , как отмечено в главе III, приводят к образованию солей, содержащих сульфид- и тритиотеллурид-ионы. Позднее были выделены<sup>142</sup> соли  $MM'TeS_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ;  $M' = Cu, Ag$ ), содержащие только  $TeS_3^{2-}$ -ионы:  $CsCuTeS_3$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ - $KAgTeS_3$ ,  $RbCuTeS_3$ ,  $RbAgTeS_3$  и  $CsAgTeS_3$ . Последние четыре соли квазидвумерны и изоморфны. Они содержат анионные слои  $[M'TeS_3]_n^{n-}$ , между которыми расположены ионы щелочных металлов (рис. 31). Ионы  $Cu^+$  координируют четыре атома серы ионов  $TeS_3^{2-}$ , приобретая вследствие этого искаженную тетраэдрическую координацию; каждый ион  $TeS_3^{2-}$  является мостиковым и связывает четыре иона  $Cu^+$ , два из атомов серы связывают по одному иону  $Cu^+$ , а третий служит мостиком между двумя ионами  $Cu^+$ .

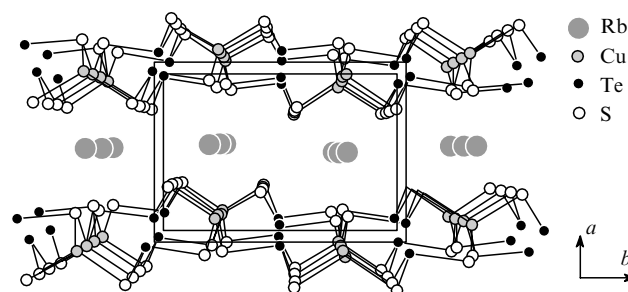


Рис. 31. Двумерная структура  $RbCuTeS_3$  вдоль оси  $c$ . Ионы рубидия образуют одноатомные слои между слоями  $[CuTeS_3]_n^{n-}$  (см.<sup>142</sup>).

Соединение  $\alpha$ - $KAgTeS_3$  обладает центросимметричной слоистой структурой. Наибольшее различие структур  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз состоит в различном расположении пирамидальных ионов  $TeS_3^{2-}$ . В структуре  $\alpha$ - $KAgTeS_3$  атомы теллура находятся на поверхности слоев, так что их неподеленные пары направлены от слоя. Ни ионы серебра, ни щелочные металлы не взаимодействуют с этими неподеленными парами. Напротив, ионы  $K^+$  окружены семью атомами серы.

Кристаллы  $CsCuTeS_3$  имеют кубическую структуру, образованную трехмерной нецентросимметричной цепью связанных между собой ионов  $CuTeS_3^-$ . Ионы  $Cu^+$  имеют плоско-тригональную координацию. Каждый треугольник  $CuS_3$  связан в вершине с тремя соседними пирамидами  $TeS_3^{2-}$  и наоборот. Кристаллографически эквивалентные атомы серы связаны атомами меди и теллура под углом  $\sim 90^\circ$ .

Вся серия тритиотеллуридов удовлетворяет критерию Цинтля, чем и объясняются их диэлектрические свойства. Оптические измерения выявили наличие запрещенной зоны в интервале от 1.95 эВ ( $RbCuTeS_3$ ) до 2.2 эВ ( $\alpha$ - $KAgTeS_3$ ).

Суммируя небольшой в настоящее время опыт в области неорганической химии теллура, Канатзидис<sup>140</sup> отмечает, что этот раздел синтетической и структурной химии халькогенидов характеризуется отсутствием предсказуемости как состава, так и структуры теллуридов. Вместе с тем уже из имеющихся данных видно, что тройные теллуриды меди и серебра являются очень перспективными материалами, так как проявляют разнообразие физических свойств — от диэлектриков до сверхпроводников, имеют интересные магнитные свойства и обнаруживают переходы в состояния с ВЗП. Эти переходы, привлечение внимания химиков лишь в начале 1970-х годов, представляют собой новую увлекатель-

ную область химии твердого тела, так как тесно связаны с проблемой переменной валентности и зарядового упорядочения в кристаллах. В данном обзоре мы не будем останавливаться на этой проблеме подробнее, ограничимся лишь ссылкой на небольшой, но достаточно информативный обзор<sup>143</sup>, посвященный этой проблеме.

## V. Заключение

Как следует из данного обзора, возникшая в последнее десятилетие химия тройных халькогенидов меди перспективна с точки зрения создания новых материалов с широким спектром электрофизических свойств, в том числе новых ВТСП. По существу, систематически исследованы лишь тройные халькогениды меди и серебра, содержащие ионы щелочных или щелочноземельных металлов, а также таллия. Практически отсутствуют данные по физико-химическим свойствам тройных халькогенидов  $\text{Ln}-\text{Cu}-\text{X}$  ( $\text{Ln} = \text{РЗЭ}$ ) — аналогов ВТСП. Исследования в этой области только начинаются. В 1994 г. были синтезированы первые смешанные халькогениды меди, содержащие церий:  $\text{KCuCe}_2\text{S}_6$  и  $\text{KCu}_2\text{CeS}_4$ .<sup>144, 145</sup> Оба сульфида получены из расплавов  $\text{K}_2\text{S}-\text{Cu}-\text{Ce}-\text{S}$ ; оба имеют слоистую структуру; их состав не удовлетворяет критерию Цинтля (степень окисления +4 для церия в сульфидах маловероятна). Тем не менее обе соли — диэлектрики; ширина запрещенной зоны в  $\text{KCuCe}_2\text{S}_6$  1.8 эВ; в  $\text{KCu}_2\text{CeS}_4$  щель не обнаружена в интервале 250–2500 нм. Электропроводность этой соли при 293 К ( $\sigma_{RT} \sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) на пять порядков выше, чем соли  $\text{KCuCe}_2\text{S}_6$ , однако температурная зависимость электросопротивления характерна для полупроводников. Знак термо-ЭДС кристаллов соли  $\text{KCu}_2\text{CeS}_4$  положительный, величина термо-ЭДС убывает при понижении температуры, что могло бы указывать на металлическое основное состояние. Однако величина термо-ЭДС намного больше ожидаемого значения для металла.

Основываясь на этих, а также магнитных данных, авторы<sup>144</sup> предлагают следующие формулы смешанных сульфидов:  $\text{K}^+\text{Cu}^+(\text{Ce}^{3+})_2(\text{S}^{2-})_2(\text{S}_2^{2-})_2$  для  $\text{KCuCe}_2\text{S}_6$  и  $\text{K}_2^+(\text{Cu}^+)_2(\text{S}^{2-})_3(\text{S}_2^{2-})_1$  для  $\text{KCu}_2\text{CeS}_4$ . Магнитная восприимчивость соли  $\text{KCuCe}_2\text{S}_6$  подчиняется закону Кюри–Вейсса (константа Вейсса  $\theta = -67 \text{ К}$ ),  $\mu_{\text{эфф}} = 3.1\mu_{\text{Б}}$ , что близко к чисто спиновому значению  $2.83\mu_{\text{Б}}$  для двух неспаренных электронов (по одному от каждого иона  $\text{Ce}^{3+}$ ). Сложнее обстоит дело с сульфидом  $\text{KCu}_2\text{CeS}_4$ . Для этого соединения приходится постулировать либо структуру  $\text{K}_2^+\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+}\text{Ce}^{3+}\text{S}_4^{2-}$  со смешанной валентностью меди, либо приведенную выше структуру с «дырками» в  $p$ -зоне, образованной  $3p$ -орбиталями серы. Согласно принятому нами подходу, подобно описанным выше халькогенидам, с учетом существенно ковалентного взаимодействия между атомами меди и серы следует говорить о смешанной валентности как серы, так и меди.

Все же кажется странным отсутствие металлических свойств у сульфида  $\text{KCu}_2\text{CeS}_4$ . Авторы работы<sup>144</sup> объясняют это тем, что особенности кристаллической структуры этого соединения приводят к образованию очень узкой зоны, что в свою очередь влечет за собой образование поляронов очень малой подвижности в присутствии высокозаряженных ионов, каковыми в данном случае являются ионы  $\text{Ce}^{3+}$ .

В случае сульфидов  $\text{KCuCe}_2\text{S}_6$  и  $\text{KCu}_2\text{CeS}_4$  комбинация РЗЭ и щелочного металла не приводит к увеличению степени окисления меди, как это происходит в ВТСП. Причина заключается в уменьшении электроотрицательности при переходе от кислорода к сере. Кроме этого, как следует из данного обзора, нет ни одного сульфида меди (как бинарного, так и смешанного), который бы содержал только ионы  $\text{Cu}^{2+}$ .

Двумя годами позже<sup>146</sup> синтезирован сульфид  $\text{KCuEu}_2\text{S}_6$ , содержащий двойные слои, образованные связанными

между собой тетраэдрами  $\text{EuS}_8$  (двухшапочные тригональные призмы) и  $\text{CuS}_4$  (тетраэдры). Авторы не проводили электрофизических измерений, но, судя по темно-коричневой окраске кристаллов, можно предположить, что данный сульфид — узкозонный полупроводник.

Столь же различно проявляется влияние содержания халькогена на физические свойства смешанных оксидов и сульфидов меди. Как известно,<sup>10</sup> в таких оксидах, как, например,  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$  или  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+x}$ , степень окисления меди возрастает с увеличением содержания кислорода. Синтезированы<sup>147</sup> сульфидные аналоги оксидов  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$  и  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  с целью выяснения влияния анионной подсистемы на электрофизические свойства халькогенидов на основе меди. Сульфиды  $\text{La}_2\text{CuS}_{4+x}$  и  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{S}_{5+x}$  получены сплавлением смеси  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$  и  $\text{S}$  при 800–900°C, их индивидуальность подтверждена рентгенографически. В РЭ-спектрах в области значений  $ES(2p)$  наблюдаются дублеты, один из которых, при 161.8 эВ, соответствует ионам  $\text{S}_2^{2-}$  (см.<sup>82</sup>), а второй, при 162.8 эВ, можно отнести к ионам  $\text{S}_2^-$ ; в области  $ECu(2p_{3/2})$  линии при 932.6 эВ соответствуют ионам  $\text{Cu}^+$ . Уменьшение содержания серы в образцах при обжиге в вакууме по данным РЭ-спектров происходит следующим образом: появляются линии при 934.5 эВ, соответствующие ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , и уменьшается интенсивность линий, соответствующих дисульфид-ионам.

Насыщенные серой образцы  $\text{La}_2\text{CuS}_{4+x}$  имеют состав  $\text{La}_2\text{CuS}_5$ . Основываясь на результатах РЭ-спектроскопии, можно представить их строение формулой  $\text{La}_2^{3+}\text{Cu}^+(\text{S}_2^{2-})_{1.5}(\text{S}_2^-)_2$ . Сульфид  $\text{La}_2\text{CuS}_5$  — диэлектрик. При отгонке серы до состава  $\text{La}_2\text{CuS}_4$  степень окисления меди повышается, а содержание дисульфид-ионов уменьшается. Появление смешанной валентности меди приводит к переходу диэлектрик–металл. Зависимость электросопротивления образцов  $\text{La}_2\text{CuS}_4$  от температуры типично металлическая, ниже 100 К электросопротивление зависит от температуры нелинейно.

Максимально насыщенный серой сульфид  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{S}_{5+x}$  имеет состав  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{S}_5$ . В его РЭ-спектре имеются линии при 932.8 и 934.5 эВ, относящиеся к ионам  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ;<sup>82</sup> сера содержится в виде ионов  $\text{S}_2^{2-}$  и  $\text{S}_2^-$  ( $ES(2p) = 161.8$  и 162.8 эВ соответственно). Зависимость  $\rho(T)$  — типично металлическая (рис. 32). При отгонке серы до состава  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{S}_4$  эта зависимость, проходя через слабый максимум при  $T \sim 240 \text{ К}$ , становится более сложной. Согласно результатам исследования методом РЭ-спектроскопии в этом образце сера содержится только в виде сульфид-ионов, а соотношение  $\text{Cu}^+ : \text{Cu}^{2+}$  уменьшается от 3 : 1 в исходном образце до 1 : 1 в конечном.<sup>148</sup>

Таким образом, в случае сульфидов ситуация обратна той, которая имеет место в случае оксидов. Причиной этого может быть меньшая электроотрицательность серы, обуславливающая восстановительные свойства сульфид-иона,

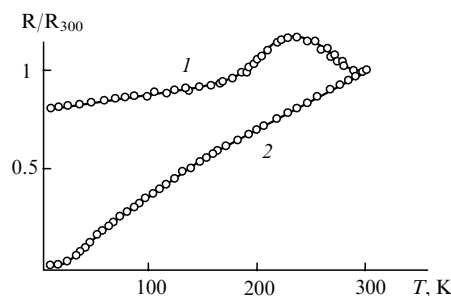
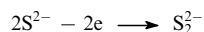
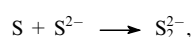


Рис. 32. Зависимость электросопротивления образцов  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{S}_4$  (1) и  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{S}_5$  (2) от температуры.<sup>148</sup>

и также реакция



в результате которой избыточная сера не окисляет ионы  $\text{Cu}^+$ , а связывается сульфид-ионами.

Очевидно, что при уменьшении содержания серы эти процессы затруднены, поэтому степень окисления серы уменьшается при уменьшении ее содержания.

Обзор написан при финансовой поддержке Международной Соросовской программы поддержки образования в области точных наук (ISSEP) (грант № АРУ073103).

## Литература

- J.G.Bednorz, K.A.Müller. *Z. Phys.*, **B64**, 187 (1986)
- C.W.Chu, L.Gao, F.Chen, Z.J.Huang, R.L.Meng, Y.Y.Xue. *Lett. Nature*, **365**, 323 (1993)
- M.Lagues, Xiao Ming Xie, H.Tebbi, Xiang Zhen Xu, V.Mairet, Ch.Hatterer, C.F.Beuran, C.Deville-Cavellin. *Science*, **262**, 1850 (1993)
- R.S.Burrows, D.H.McDaniel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 897 (1994)
- P.W.Anderson. *Science*, **235**, 1196 (1987)
- M.J.S.Dewar. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **26**, 1273 (1987)
- W.Urland. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 1275 (1987)
- S.R.Ovshinsky. *Chem. Phys. Lett.*, **195**, 455 (1992),
- A.Villesuzanne, M.Pouchard. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. 2*, **322**, 155 (1996)
- B.V.Немошкaленко, В.Н.Уваров, А.А.Ерещенко, С.К.Толпыго, В.А.Стародуб, М.А.Оболеньский, А.В.Жалко-Титаренко, Л.М.Шелудченко. *Сверхпроводимость, физика, химия, техника*, **3**, 856 (1990)
- I.Panas, R.Gatt. *Chem. Phys. Lett.*, **270**, 178 (1997)
- A.Simon. *Angew. Chem.*, **109**, 1872 (1997)
- I.Panas, R.Gatt. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 410 (1997)
- R.Cloots, A.Rulmont, P.A.Godelaine, C.Hannau, H.W.Vanderschueren, M.Auslos. *Solid State Commun.*, **79**, 615 (1991)
- Ч.Н.Р.Рао, Дж.Гопалакришнан. *Новые направления в химии твердого тела*. Наука, Новосибирск, 1990
- B.W.Roberts. *Properties of Selected Superconductive Materials. 1978. Supplement National Bureau of Standards*. (Ed. B.W.Roberts). US Government Printing Office, Washington, 1978. P. 983
- А.Уэллс. *Структурная неорганическая химия. Т. 3*. Мир, Москва, 1988
- S.Robashkiewicz, M.Zimpel, I.Onyshkiewicz, M.A.Obolensky. *Acta Magnetica*, **8**, 58 (1991)
- M.G.Kollin, F.Rouyer, J.Loriers. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **266**, 689 (1968)
- M.Julien-Pouzol, M.Guittard, M.A.Mazurier. *Acad. Sci., Paris*, **271**, C1317 (1970)
- M.Julien-Pouzol, M.Guittard. *Ann. Chim.*, **7**, 253 (1972)
- О.В.Андреев. *Журн. неорган. химии*, **33**, 991 (1988)
- О.В.Андреев, Н.Н.Паршуков. *Журн. неорган. химии*, **36**, 2106 (1991)
- W.J.Zhu, Y.Z.Huang, C.Dong, Z.X.Zhao. *Mater. Res. Bull.*, **29**, 143 (1994)
- Б.А.Поповкин. *Журн. неорган. химии*, **38**, 2020 (1993)
- Yu.M.Yarmoshenko, V.A.Trofimova, V.E.Dolgih, M.A.Korotin, E.Z.Kurmaev, J.A.Aguilar, J.M.Ferreira, A.C.Pavao. *J. Phys., Condens. Matter*, **7**, 213 (1995)
- D.N.Argiriou, J.D.Jorgensen, R.L.Hitterman, Z.Hiroi, N.Kobayashi, M.Takano. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 8434 (1995)
- W.A.Starodub, M.A.Obolensky, Kh.B.Chashka, K.V.Krikunov, Yu.B.Poltoratsky, S.Robashkiewicz. In *Proceedings of International Conference on High Temperature Superconductivity and Localisation Phenomena. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 1991. P. C14
- M.Draganjac, T.B.Rauchfuss. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 742 (1985)
- A.Müller, U.Schimanski. *Inorg. Chim. Acta*, **77**, L187 (1983)
- A.Müller, F.-W.Baumann, H.Bögge, M.Römer, E.Krickemeyer, K.Schmitz. *Angew. Chem.*, **96**, 607 (1984)
- A.Müller, M.Römer, E.Krickemeyer, F.-W.Baumann, K.Schmitz. *Inorg. Chim. Acta*, **89**, L7 (1984)
- A.Müller, M.Römer, E.Krickemeyer, H.Bögge. *Naturwissenschaften*, **71**, 43 (1984)
- A.Müller, M.Römer, H.Bögge, E.Krickemeyer, K.Schmitz. *Inorg. Chim. Acta*, **85**, L39 (1984)
- G.Henkel, P.Betz, B.Krebs. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 314 (1984)
- A.Müller, M.Römer, H.Bögge, E.Krickemeyer, D.Bergmann. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 348 (1984)
- P.Betz, B.Krebs, G.Henkel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 311 (1984)
- G.Marbach, J.Strähle. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 715 (1984)
- S.-P.Huang, M.G.Kanatzidis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 787 (1992)
- H.Krautscheid, D.Fenske, G.Baum, M.Semmelmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 1303 (1993)
- M.G.Kanatzidis, S.-P.Huang. *Inorg. Chem.*, **28**, 4667 (1989)
- S.-P.Huang, M.G.Kanatzidis. *Inorg. Chem.*, **30**, 3572 (1991)
- K.-W.Kim, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5871 (1993)
- A.Müller, E.Krickemeyer, M.Zimmermann, M.Römer, H.Bögge, M.Penk, K.Schmitz. *Inorg. Chim. Acta*, **90**, L69 (1984)
- S.-P.Huang, M.G.Kanatzidis. *Inorg. Chem.*, **30**, 1455 (1991)
- J.Cusick, M.L.Scudder, D.G.Craig, I.G.Dance. *Polyhedron*, **8**, 1139 (1989)
- U.Müller, M.L.Ha-Eierdanz, G.Kräuter, K.Z.Dehnicke. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 1128 (1990)
- G.Marbach, J.Strähle. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 246 (1984)
- R.C.Haushalter. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 432 (1985)
- C.J.Warren, D.M.Ho, A.B.Bocarsly, R.C.Haushalter. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6416 (1993)
- R.C.Haushalter. *Inorg. Chim. Acta*, **102**, L37 (1985)
- M.A.Ansari, J.C.Bollinger, J.A.Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3838 (1993)
- J.M.McConnachie, M.A.Ansari, J.C.Bollinger, R.J.Salm, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **32**, 3201 (1993)
- M.A.Ansari, J.M.McConnachie, J.A.Ibers. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 574 (1993)
- R.D.Harcourt. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 237 (1977)
- M.A.Ansari, J.C.Bollinger, J.A.Ibers. *Inorg. Chem.*, **32**, 1746 (1993)
- K.A.Hofmann, F.Hochtle. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **36**, 3090 (1903)
- M.G.Kanatzidis, Y.Park. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3767 (1989)
- Ch.Z.Burschka. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **35**, 1511 (1980)
- G.Gattow, T.Dingeldein. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **596**, 73 (1991)
- G.Kiel, G.Gattow, T.Dingeldein. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **596**, 111 (1991)
- R.M.H.Banda, D.C.Craig, J.G.Dance, M.L.Scudder. *Polyhedron*, **8**, 2379 (1989)
- M.G.Kanatzidis, S.-P.Huang. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1556 (1989)
- T.J.McCarthy, X.Zhang, M.G.Kanatzidis. *Inorg. Chem.*, **32**, 2944 (1993)
- M.G.Kanatzidis, S.-P.Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 760 (1989)
- P.T.Wood, W.T.Pennington, J.W.Kolis. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9233 (1992)
- L.C.Roof, J.W.Kolis. *Chem. Rev.*, **93**, 1037 (1993)
- P.T.Wood, W.T.Pennington, J.W.Kolis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 235 (1993)
- Y.Park, M.G.Kanatzidis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 914 (1990)
- K.O.Klepp, W.Bronger. *J. Less-Common Met.*, **127**, 65 (1987)
- P.Pekka. *Kem.-Kemi*, **8**, 498 (1981)
- D.E.Bacelo, S.D.Huang, Y.Ishikawa. *Chem. Phys. Lett.*, **277**, 215 (1997)
- S.Loeken, C.Felser, W.Tremel. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1603 (1998)
- Pyykko Pekka, J.Li, N.Runeberg. *Chem. Phys. Lett.*, **218**, 133 (1994)
- M.G.Kanatzidis. *Chem. Matter.*, **2**, 353 (1990)
- C.C.Raymond, P.K.Dorhout. *Inorg. Chem.*, **35**, 5634 (1996)
- J.C.Folmer, F.Jellinek. *J. Less-Common Met.*, **76**, 153 (1980)
- H.J.Gotsis, A.C.Barnes, P.Strange. *J. Phys., Condens. Matter*, **4**, 10461 (1992)
- W.Liang, M.H.Whangbo. *Solid State Commun.*, **85**, 405 (1993)

80. G.V.Vajenine, R.Hoffmann. *Inorg. Chem.*, **35**, 451 (1996)
81. *Руководство по неорганическому синтезу. Т. 4.* (Под ред. Г.Брауэра). Мир, Москва, 1985. С. 1073
82. В.И.Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*. Химия, Москва, 1984. С. 256
83. A.Ouammou, M.Mouallem-Bahout, O.Pena, J.F.Halet, J.Y.Saillard, C.Carel. *J. Solid State Chem.*, **117**, 73 (1995)
84. K.Klepp, H.Boller. *Monatsh. Chem.*, **109**, 1049 (1978)
85. R.Berger. *J. Less-Common Met.*, **147**, 141 (1989)
86. K.Klepp, H.Boller, H.Völlenkle. *Monatsh. Chem.*, **111**, 727 (1980)
87. D.B.Brown, J.A.Zubietta, P.A.Vella, J.T.Wroblewski, T.Watt, W.E.Hatfield, P.Day. *Inorg. Chem.*, **19**, 1945 (1980)
88. C.Burschka. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **463**, 65 (1980)
89. R.Berger, L.Eriksson. *J. Less-Common Met.*, **161**, 165 (1990)
90. G.Brun, B.Gardes, J.C.Tedenac, A.Raymond, M.Maurin. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 743 (1979)
91. R.Berger, C.F.Van Bruggen. *J. Less-Common Met.*, **99**, 113 (1984)
92. L.Karlsson, M.P.Keane, R.Berger. *J. Less-Common Met.*, **166**, 353 (1990)
93. J.E.Iglesias, K.E.Pachali, H.Steinfink. *J. Solid State Chem.*, **9**, 6 (1974)
94. M.Saeki, M.Onoda, H.Kozaki. *Mater. Res. Bull.*, **23**, 603 (1988)
95. M.Onoda, M.Saeki. *Mater. Res. Bull.*, **24**, 1337 (1989)
96. М.В.Савельева, И.Н.Трушникова, А.А.Камарзин, В.И.Алексеев, И.А.Байдина, С.В.Борисов, С.А.Громилов, А.Г.Блинов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (3), 157 (1989)
97. G.Savelsberg, H.Schaefer. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **33**, 370 (1978)
98. G.Savelsberg, H.Schaefer. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **33**, 711 (1978)
99. W.Rüdorff, H.G.Schwarz, M.Walter. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **269**, 141 (1952)
100. B.P.Ghosh, M.Chaudhury, K.Nag. *J. Solid State Chem.*, **47**, 307 (1983)
101. N.S.Hartig, P.K.Dorhout, S.M.Miller. *J. Solid State Chem.*, **113**, 88 (1994)
102. W.Bronger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 52 (1981)
103. F.Viola, R.Schollhorn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 907 (1992)
104. G.Savelsberg, H.Schaefer. *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1291 (1981)
105. H.Effenberger, F.Pertlik. *Monatsh. Chem.*, **116**, 921 (1985)
106. J.E.Iglesias, K.E.Pachali, H.Steinfink. *Mater. Res. Bull.*, **7**, 1247 (1972)
107. W.Bronger, B.Lenders, J.Huster. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1357 (1997)
108. P.T.Wood, W.T.Pennington, J.W.Kolis. *Inorg. Chem.*, **33**, 1556 (1994)
109. W.Bronger, J.Eyck, H.Schils. *J. Less-Common Met.*, **60**, 5 (1978)
110. W.Bronger, C.Burschka. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **425**, 109 (1976)
111. C.Burschka, W.Bronger. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430**, 61 (1977)
112. C.Burschka, W.Bronger. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **32**, 11 (1977)
113. K.Klepp, K.Yvon. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 2389 (1980)
114. R.Berger. *J. Solid State Chem.*, **70**, 65 (1987)
115. R.Berger. *Chem. Scr.*, **28**, 41 (1978)
116. R.Berger, R.V.Bucur. *Mater. Res. Bull.*, **27**, 439 (1992)
117. R.Berger, R.Dronkowski, L.Noren. *J. Solid State Chem.*, **112**, 120 (1994)
118. I.Jacyna-Onyszkiewicz, M.Sidowski, W.Starodub, A.Ratuszna, S.Robaszkiewicz. In *Proceedings of the European Conference on Physics of Magnetism*. Wroclaw, 1996. P. 105
119. C.Burschka. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **34**, 396 (1979)
120. Z.Perlinski, D.B.Brown, T.Watt, W.E.Hatfield, P.Day. *Inorg. Chem.*, **21**, 1752 (1982)
121. В.А.Стародуб, И.В.Кривошей. *Успехи химии*, **51**, 764 (1982)
122. M-H.Whangbo, E.Canadell. *Inorg. Chem.*, **29**, 1395 (1990)
123. X.Zhang, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 693 (1996)
124. I.Jacyna-Onyszkiewicz, M.Sidowski, W.Starodub, A.Ratuszna, S.Robaszkiewicz. In *Proceedings of the European Conference on Physics of Magnetism*. Wroclaw, 1996. P. 79
125. Y.Furukawa, S.Wada, K.Miyatani, T.Tanaka, M.Fukugauchi, M.Ishikawa. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 6159 (1995)
126. R.Bruseti, O.Laborde, A.Sulpice, R.Calemczuk, M.Potel, P.Cougeon. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 4481 (1995)
127. T.Hagino, Y.Seki, N.Wada, S.Tsuji, T.Shirane, Ken-ichi Kumagai, S.Nagata. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 12673 (1995)
128. R.Schneider. *J. Prakt. Chem.*, **108**, 16 (1865)
129. C.Burschka. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **34**, 675 (1979)
130. L.W.Ter Haar, F.J.DiSalvo, H.E.Bair, R.M.Fleming, J.V.Waszcak. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **35**, 1932 (1987)
131. H.Schils, W.Bronger. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456**, 187 (1979)
132. R.M.Fleming, L.W.Ter Haar, F.J.DiSalvo. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **35**, 5388 (1987)
133. K.O.Klepp. *J. Less-Common Met.*, **128**, 79 (1987)
134. B.Gardes, S.Peytavin, M.Maurin. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **283**, 529 (1976)
135. Y.Park, D.C.Degroot, J.Schindler, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatzidis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1325 (1991)
136. S.Seong, T.A.Albright, X.Zhang, M.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7287 (1994)
137. X.Zhang, Y.Park, T.Hogan, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, S.Seong, T.Albright, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10300 (1995)
138. X.Zhang, J.L.Schindler, T.Hogan, J.Albritton-Thomas, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatzidis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 68 (1995)
139. X.Zhang, J.Li, B.Foran, S.Lee, Hong-You Guo, T.Hogan, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10513 (1995)
140. M.G.Kanatzidis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2109 (1995)
141. R.Kniep, H.-J.Beister. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 393 (1985)
142. X.Zhang, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1890 (1994)
143. С.П.Ионов. *Журн. физ. химии*, **56**, 2385 (1982)
144. A.C.Sutorik, J.Albritton-Thomas, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7706 (1994)
145. M.A.Pell, J.A.Ibers. *Chem. Ber.*, **130**, 1 (1997)
146. W.Bensch, P.Dürichen. *Chem. Ber.*, **129**, 1489 (1996)
147. I.Jacyna-Onyszkiewicz, M.Zimpel, V.Starodub, S.Robaszkiewicz. *Mol. Phys. Rep.*, **12**, 115 (1995)
148. В.А.Стародуб. Дис. д-ра хим. наук. ХГУ, Харьков, 1994

## TERNARY AND QUATERNARY CHALCOGENIDES OF GROUP IB ELEMENTS

V.A.Starodub

Department of Chemistry, Kharkov State University  
4, Ul. Svobody, 310077 Kharkov, Ukraine, Fax +38(057)247-1816

Methods of synthesis, structure, electronic structure and electrophysical, optical and magnetic properties of ternary and quaternary chalcogenides based on copper, silver and gold are considered. The possibility of synthesising chalcogenide analogues of high-temperature superconductors is discussed. The prospects of search for new high-temperature superconductors in the Ln-Cu-X systems (Ln is a lanthanide, X is S, Se, Te) are noted.

Bibliography — 148 references.

Received 19th January 1999