

Супраструктуры с несоизмеримыми элементами: новые проблемы неорганической химии твердого состояния

В.С.Первов, Е.В.Махонина

Московский государственный университет инженерной экологии

107884 Москва, ул. Старая Басманная, 21/4, факс (095) 261–4961

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук

117907 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 952–2062

Обобщены и систематизированы имеющиеся данные о новом классе неорганических супраструктур с несоизмеримыми взаимодействующими элементами — слоистых мисфитных соединениях. Обсуждены физические свойства мисфитных супраструктур. Рассмотрены возможные механизмы влияния электронного строения и параметров несоизмеримости на структурные элементы супраструктур, на их распознаваемость в создаваемых ансамблях. Предложены общие критерии самоорганизации супраструктур с несоизмеримыми элементами, а также указаны условия дробления на фрагменты одной из подрешеток (т.е. условия образования нанокомпозитов).

Библиография — 82 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1
II. Синтез и строение мисфитных соединений	2
III. Физические свойства мисфитных супраструктур	3
IV. Взаимодействие субструктур и фазовая устойчивость слоистых мисфитных соединений	5
V. Заключение	7

I. Введение

Впервые термин «супрамолекулярная химия» ввел в 1978 г. лауреат Нобелевской премии Жан-Мари Лен, который определил ее как «... химия за пределами молекулы, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух (или более) химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами».¹ Последующие годы были отмечены бурным развитием этой молодой междисциплинарной науки, язык, определения и понятия которой находятся еще в стадии формирования.²

Следует отметить, что круг объектов, изучаемых супрамолекулярной химией, постоянно расширяется, в этой связи назрела необходимость обсудить некоторые сложившиеся ограничения в их выборе. В частности, имеются в виду ограничения, накладываемые требованиями геометрического и топологического соответствия структурных элемен-

тов при самоорганизации супрамолекулярных ансамблей. Как будет показано ниже, эти ограничения носят особенно принципиальный характер, когда мы имеем дело с неорганическими супраструктурами, так как на их строение существенное влияние оказывает жесткость сопрягаемых протяженных структурных элементов. Так, в обзоре³ показано, что для классификации неорганических объектов супрамолекулярной химии более применима система «гость»–«хозяин», предопределяющая различия в принципах конструирования супрамолекулы на базе структурной организации хозяина (трех-, двух-, одно- и нульразмерные структуры).

В неорганических системах гость–хозяин довольно часто возникает размерное несоответствие гостя и хозяина, что может приводить к структурным и морфологическим изменениям всего супрамолекулярного ансамбля. Наиболее ярко проблема размерных несоответствий поставлена и рассмотрена в рамках появившегося более десяти лет назад направления супрамолекулярной химии, изучающего несоизмеримые взаимопроникающие структуры (в англоязычной литературе — *incommensurate intergrowth structures*).⁴ К таким структурам относятся неорганические соединения с кристаллической решеткой, построенной из двух (или более) подрешеток, периоды которых заметно различаются, по крайней мере, в одном направлении. В последнее время для таких соединений все чаще используют название «мисфитные» (от *misfit* — неподходящий, несовместимый).

Известны два типа соединений с несоизмеримыми структурными элементами: линейные (одномерные) и слоистые (двумерные).⁵ К линейному типу относят системы, в которых подрешетка (субструктура) гостя имеет одномерное (цепочечное) строение. Такие структуры называют также столбчатыми мисфитными структурами. Обычно размеры «столбцов» согласуются с размерами матрицы хозяина в плоскости

В.С.Первов. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и физической химии МГУИЭ.

Телефон: (095)267–1947, e-mail: pervov@ionchran.rinet.ru

Область научных интересов: супраструктуры, несоизмеримые элементы, интеркалаты (теория, синтез, свойства, электронное строение, фазовая устойчивость).

Е.В.Махонина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОНХ РАН. Телефон: (095)952–2062,

e-mail: evma@ionchran.rinet.ru

Область научных интересов: супраструктуры, неорганические соединения, интеркалаты (синтез, свойства, теория, электронное строение, электрохимическое интеркалирование).

Дата поступления 27 января 2000 г.

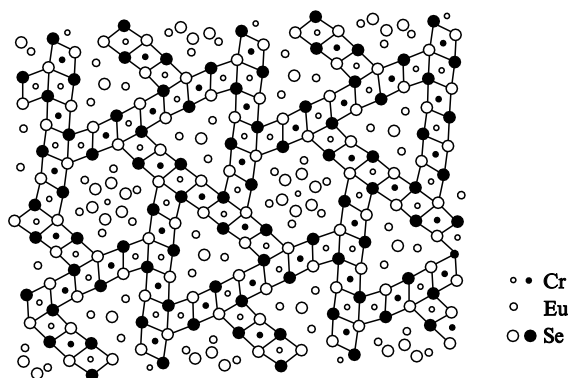


Рис. 1. Структура $\text{Eu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_{4-x}$ (проекция вдоль несоизмерной оси).⁵

ab , перпендикулярной оси столбца, а несоизмерность связана с его осью c . Примерами таких структур являются кристаллы $\text{Hg}_{3-x}\text{AsF}_6$ (см.⁴) с цепочками $-\text{Hg}-\text{Hg}-$, расположенными в пустотах, образованных октаэдрами AsF_6 , или соединения серии $\text{A}_{1-x}\text{Cr}_2\text{X}_{4-x}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $x = 0.29$).⁶ Структура одного из соединений этой серии, а именно $\text{Eu}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_{4-x}$, представлена на рис. 1. Это соединение интересно тем, что содержит два вида одномерных подрешеток гостей — $\text{Eu}_6\text{Cr}_2\text{Se}_6$ и Eu_3Se , — пронизывающих каркасную решетку хозяина $\text{Cr}_{21}\text{Se}_{36}$.

К слоистым мисфитным структурам относят супраструктуры с несоизмерными слоями. В них, также как и в столбчатых мисфитных соединениях, несоизмерность проявляется только в одном кристаллографическом направлении, вдоль которого располагаются слои. Это не новые объекты в том плане, что различные сочетания кристаллографически несогласованных слоев (например, адсорбат галлия на поверхности монокристаллического кремния⁷ и некоторые другие эпитаксиальные системы) давно известны и хорошо охарактеризованы. Среди слоистых мисфитных структур наиболее изучены синтетические сложные халькогениды общей формулы $(\text{MX})_{1+x}(\text{TX}_2)_m$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Ln}$; $\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $x = 0.08-0.28$; $m = 1, 2, 3 \dots$). Они являются аналогами давно известных минералов: цилиндрита $[(\text{Pb}, \text{Sb})\text{S}]_{1.38}(\text{Sn}, \text{Fe})\text{S}_2$ (см.⁸), франкита $\text{Pb}_3\text{FeSn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$ (см.⁹) и некоторых других.¹⁰

Достаточно высокая термодинамическая стабильность неорганических соединений с несоизмерными структурными элементами заставляет пересмотреть существующие представления о топологических «законах» конструирования супрамолекулярных структур. При конструировании несоизмерных структур исследователи сталкиваются с двумя проблемами: до каких предельных значений параметров несоизмерности структурные элементы (субструктуры) будут сохранять свою способность к самоорганизации и каковы последствия такой самоорганизации. В процессе самоорганизации супраструктуры силы, ответственные за сохранение жесткости составляющих ее субструктур, конкурируют с силами, связывающими эти субструктуры в единую супраструктуру. Такая конкуренция приводит к разнообразным структурным и морфологическим изменениям в образующихся ансамблях.

За прошедшие с момента открытия несоизмерных взаимопроникающих структур годы не появилось структур, выходящих за рамки несоизмерности в одном кристаллографическом направлении, т.е. топологические принципы при конструировании таких соединений отвергаются не полностью, а лишь частично. Тем не менее даже «одномерная» несоизмерность приводит к возникновению у неорганических кристаллических структур весьма интересных свойств.

В целом комплекс проблем, связанных со структурой, фазовой устойчивостью и свойствами супраструктур с несоизмерными взаимодействующими элементами, исследован недостаточно, хотя, с нашей точки зрения, он имеет общее значение как для супрамолекулярной неорганической химии, так и для неорганической химии твердого состояния.

В частности, одно из плодотворных направлений исследований несоизмерных структур может быть связано с очевидной аналогией механизмов образования интеркалатов A_nTX_2 (A — донорная частица, TX_2 — слоистая дихалькогенидная матрица) и слоистых мисфитных соединений (с теми же матрицами).

Отметим также, что до настоящего времени исследования в области слоистых мисфитных соединений были направлены главным образом на поиск новых сочетаний несоизмерных субструктур, разработку методик их структурной идентификации и изучение физических свойств. Мы считаем, что интерес к изучению слоистых мисфитных структур не ограничивается их необычностью, а связан прежде всего с широкими перспективами их применения, которые следуют из очевидной возможности получения материалов с неординарными электрофизическими и магнитными характеристиками (хотя бы вследствие нетривиального поведения электронов проводимости в несоизмерных кристаллических полях).

II. Синтез и строение мисфитных соединений

Известно несколько методов синтеза супраструктур с несоизмерными элементами. Большинство слоистых мисфитных структур $(\text{MX})_{1+x}(\text{TX}_2)_m$ было получено методом твердофазного высокотемпературного синтеза из элементов или из соответствующих бинарных соединений (MX и TX_2). Супраструктуры с $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Bi}$ и Sb образуются, как правило, при температурах порядка $800-900^\circ\text{C}$,¹¹⁻¹⁶ а супраструктуры с $\text{M} = \text{Ln}$ — при $1050-1350^\circ\text{C}$.¹⁷⁻²⁰ Во всех случаях синтез длится несколько суток.

В ряде работ слоистые мисфитные структуры получали путем медленного нагрева исходных смесей до температуры, при которой начинался синтез. Далее смеси выдерживали при этой температуре в течение нескольких суток, после чего полученные образцы медленно охлаждали. Описаны также методы синтеза слоистых мисфитных соединений с закалкой образцов от высоких температур (см., например, работы^{12, 16}). К сожалению, влияние режима охлаждения на свойства образцов не исследовалось.

Большая часть известных мисфитных соединений была получена с использованием стехиометрических количеств халькогенидов MX и TX_2 ($1:m$), исходя из формулы $(\text{MX})(\text{TX}_2)_m$ (т.е. при $x = 0$), хотя состав полученных соединений описывается формулой $(\text{MX})_{1+x}(\text{TX}_2)_m$, где x отличен от нуля. При синтезе мисфитных соединений из элементов для ускорения реакции, как правило, использовали небольшой избыток халькогена (см., например, работу¹⁵).

Описан также метод получения слоистых мисфитных супраструктур (особенно на основе РЗЭ) из соответствующих тройных оксидов путем их нагревания в графитовой лодочке в токе сероводорода в смеси с инертным газом при температуре $1300-1350^\circ\text{C}$.⁵ С использованием этой методики было получено, в частности, соединение $(\text{LaS})_{1.19}\text{CrS}_2$.

Для синтеза монокристаллических образцов применяют метод транспортных реакций. Транспортирующими агентами обычно являются иод^{19, 20} и хлор.¹⁴ (Авторы отмечают, что кристаллы образуются в холодной зоне печи.) В работе¹⁷ при выращивании кристаллов « PbNbS_3 » и « LaNbS_3 » использовали добавку $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$, который при высокой температуре разлагается с образованием PbCl_2 , NH_4Cl и Cl_2 . Выделяющийся хлор, вероятно, и является транспортирующим агентом.

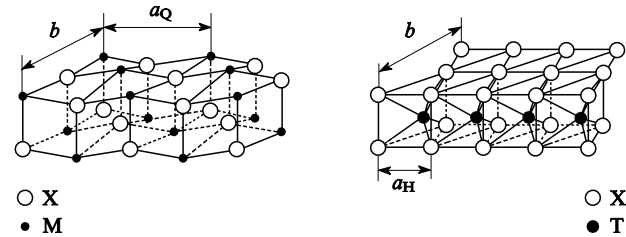


Рис. 2. Субструктуры MX (Q-слой) и TX₂ (H-слой) с несоразмерными параметрами решетки (a_Q и a_H).

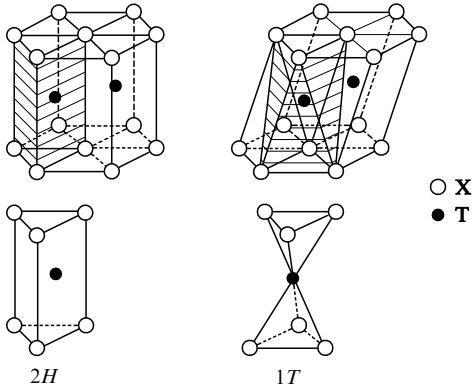


Рис. 3. Координация атомов Т в тригонально-призматическом (2H) и октаэдрическом (1T) политипах субструктуры TX₂.

Как уже отмечалось, слоистые мисфитные супроструктуры типа $(MX)_{1+x}(TX)_m$ состоят из слоев двух субструктур — MX (гость) и TX₂ (хозяин). Слой гостя (Q-слой) имеет псевдокубическую решетку типа NaCl, а слой хозяина (H-слой) представляет собой «сэндвич» из гексагональных сеток из атомов X, в котором атомы переходного металла Т находятся в тригонально-призматическом (Nb, Ta) или октаэдрическом (Ti, V, Cr) окружении из атомов X (рис. 2, 3).^{21–24} Так, тригонально-призматическое окружение атомов Т реализуется в структуре $(\text{SnS})_{1.17}\text{NbS}_2$,²⁴ а октаэдрическое — в $(\text{PbS})_{1.18}\text{TiS}_2$.²¹

Слоистые мисфитные соединения различаются числом слоев хозяина, приходящихся на один слой гостя (например, 1Q/1H, 1Q/2H, 1Q/3H),⁵ поэтому их общая формула имеет вид $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$, где индекс m показывает, сколько слоев TX₂ располагается в элементарной ячейке супроструктуры вдоль оси c . В основном встречаются моно- ($m = 1$) и бислойные ($m = 2$) структуры (рис. 4). По оси b расположение структурных элементов также может быть различным из-за наличия двух крайних вариантов расположения субструктуры MX относительно TX₂. При объемно-центриро-

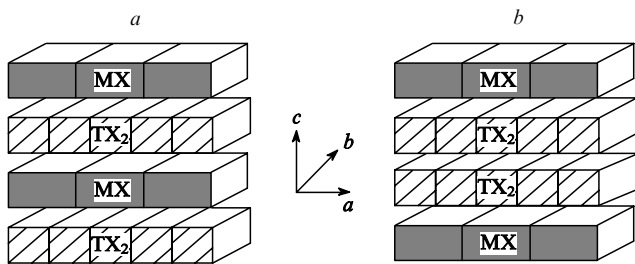


Рис. 4. Схематическое изображение монослойных (a) и бислойных (b) мисфитных структур.

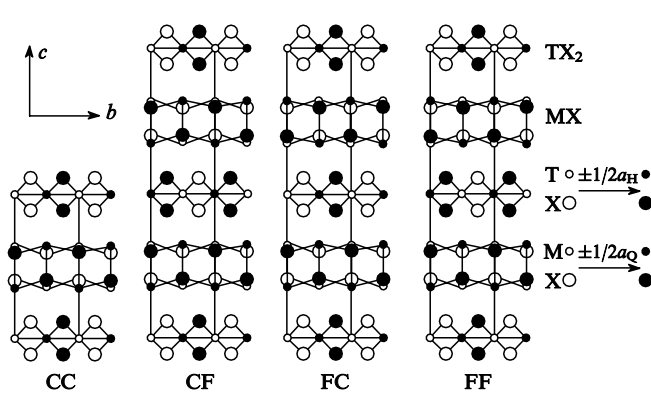


Рис. 5. Различные типы структур слоистых мисфитных соединений на основе NbS₂ и TaS₂ (проекция вдоль направления [100]).⁵

ванном расположении (CC) субструктур MX и TX₂ их оси c совпадают, а при гранецентрированном расположении (FF) они сдвинуты друг относительно друга на полпериода $a/2$. Обнаружены также промежуточные варианты (CF и FC) расположения ячеек MX и TX₂ (рис. 5).⁵

Предельная стехиометрия всей супроструктуры $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$ определяется соотношением параметров a хозяина и гостя ($a_H : a_Q$), которое может изменяться в пределах от 0.64 (для $(\text{YS})_{1.28}\text{CrS}_2$)²² до 0.54 (для $(\text{BiS})_{1.08}\text{TaS}_2$),²³ при этом $x = (4/2)(a_H/a_Q) - 1$ ($4/2$ — соотношение чисел формульных единиц MX и TX₂ в элементарной ячейке супроструктуры). В табл. 1 приведены значения параметров a_H и a_Q элементарных ячеек некоторых слоистых мисфитных соединений.

Таблица 1. Предельные стехиометрические соотношения для элементарных ячеек некоторых слоистых мисфитных соединений.

Соединение	$a_Q, \text{\AA}$	$a_H, \text{\AA}$	$x = 2a_H/a_Q - 1$	$b_Q = b_H, \text{\AA}$	Ссылки
$(\text{SnS})_{1.17}\text{NbS}_2$	5.673	3.321	0.1708	5.751	24
$(\text{LaS})_{1.14}\text{NbS}_2$	5.828	3.310	0.1359	5.797	17
$(\text{PbS})_{1.18}\text{TiS}_2$	5.800	3.410	0.1755	5.881	21

Сложность применения методов рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа к изучению мисфитных структур заключается в том, что их симметрия должна описываться четырехмерными пространственными группами.^{4,17} Было обнаружено также, что точная идентификация мисфитных структур осложняется двумя связанными друг с другом обстоятельствами: во-первых, наличием нескольких политипов в супроструктуре, что затрудняет образование монокристаллов; во-вторых, различной морфологией кристаллических частиц таких супроструктур. Так, в работах^{11,15} показано, что при синтезе и длительном отжиге (необходимом для достижения термодинамического равновесия) мисфитных соединений $(\text{BiS})_{1+x}(\text{NbS}_2)_m$ и $(\text{PbS})_{1+x}(\text{NbS}_2)_m$ образуются как кристаллы с обычным слоистым строением, так и частицы того же состава, похожие на «моток изоляционной ленты» (начиная с определенного диаметра частицы, слои скручиваются, при этом максимальный радиус «мотка» не превышает 0.1 мм).

III. Физические свойства мисфитных супроструктур

Сложное строение супроструктур с несоразмерными элементами (в частности, слоистых мисфитных структур) и особенности связи между составляющими их субструктурами приводят к разнообразию физических свойств. Для изучения

мисфитных структур применяют различные физические и физико-химические методы. Большое количество работ посвящено изучению электрофизических и магнитных свойств мисфитных соединений. Исследована также сверхпроводимость соединений на основе некоторых слоистых дихалькогенидов со структурой $2H$. Интересная информация о физических свойствах супраструктур с несоизмерными элементами была получена при изучении фотоэлектронных спектров (ФЭС), спектров отражения и комбинационного рассеяния (КР), а также при использовании некоторых других методов.

1. Электрофизические свойства

Электропроводность мисфитных соединений, в которых субструктурой-хозяином является NbX_2 или TaX_2 , имеет металлический характер.^{11, 13, 19, 23–26} В таких структурах сопротивление (ρ_{ab}) в плоскости ab равно $\sim 10^{-6}$ Ом.^{19, 23–27} Отношение значений удельных сопротивлений вдоль соразмерной (b) и несоизмерной (a) осей (ρ_a/ρ_b) близко к единице (например, в соединении $(CeS)_{1.16}NbS_2$).²⁷ Об этом же свидетельствует и число носителей заряда по направлениям осей a и b , рассчитанное для супраструктуры $(PbS)_{1.13}TaS_2$. Эти значения получены из измерений коэффициента отражения.²⁸ Сопротивление вдоль оси c значительно больше сопротивления в плоскости ab : для соединений на основе халькогенидов редкоземельных элементов отношение ρ_c/ρ_{ab} составляет 50,²⁷ а для супраструктур с $M = Sn, Pb$ или Bi оно еще выше. Так, для $(SnS)_{1.18}NbS_2$ отношение ρ_c/ρ_{ab} составляет 250 при 300 К и 800 при 4 К (см.³) (значение $\rho_c/\rho_{ab} \simeq 10^5$ при 300 К, найденное для этого соединения ранее в работе²⁴, по-видимому, завышено).

Как и для некоторых интеркалатов на основе дихалькогенидов тантала и ниобия, для мисфитных супраструктур, образуемых TaS_2 и NbS_2 с PbS , SnS и BiS , наблюдаются положительный коэффициент Холла и отрицательный коэффициент Зеебека.^{23–26} Расчет числа дырочных носителей заряда из значения коэффициента Холла при 4 К^{25, 26} показал, что в супраструктурах с несоизмерными элементами, как и в интеркалатах, происходит перенос электронов от слоев MX к слоям TX_2 , причем d_{c2} -зона слоя TX_2 заполняется электронами более чем наполовину. Принимая во внимание отрицательные значения коэффициента Зеебека, следует отметить, что эти данные имеют лишь ориентировочный характер.

Супраструктуры, построенные из слоев TaX_2 или NbX_2 и слоев халькогенидов $P3Э$, характеризуются значительно меньшей концентрацией носителей заряда по сравнению с супраструктурами, содержащими халькогениды Sn , Pb и Bi . Они обладают положительными коэффициентами Холла и Зеебека,^{29–31} что свидетельствует о дырочной проводимости этих соединений. Рассчитанная степень переноса электронной плотности в супраструктурах с $M = P3Э$ значительно выше, чем для соединений с $M = Sn$ или Pb .³¹ Их фотоэлектронные спектры^{32–35} также указывают на значительный перенос электронов от слоев MX к TX_2 ; при этом атомы M находятся практически в трехвалентном состоянии.

Для супраструктур $(MS)_{1+x}(TiS_2)$ с $M = Sn$ и Pb тоже характерен металлический тип проводимости.^{11, 36, 37} Температурная зависимость ρ_{ab} , обнаруженная для $(MS)_{1+x}(TiS_2)$,³⁶ аналогична найденной для интеркалатов Li_xTiS_2 (см.³⁸) и Ag_xTiS_2 (см.³⁹), а коэффициент Холла имеет отрицательное значение и соответствует частичному заполнению зоны проводимости субструктуры TiS_2 электронами из субструктуры MX . Однако характер температурной зависимости ρ_{ab} свидетельствует о том, что дырки валентной зоны MX не участвуют в проводимости. На этом основании авторы работы⁵ предположили, что дырки локализованы в валентной зоне MX . Такая локализация происходит либо вследствие изменения потенциала решетки в

направлении [100], приводящего к созданию центров локализации дырок, либо из-за наличия дефектов и вакансий в подрешетке MX .

Соединения $(CeS)_{1.19}(TiS_2)_m$ ($m = 1, 2$)³⁷ также имеют металлический характер проводимости и обнаруживают антиферромагнитное упорядочение при 2.8 К, не сопровождаемое аномальным поведением электропроводности вблизи этой точки. Это свидетельствует о том, что слои MX не дают вклада в электропроводность указанных соединений. Остаточное сопротивление, наблюдаемое для соединений $(CeS)_{1.19}(TiS_2)_m$ (~ 450 и 350 мОм·см при $m = 1$ и 2 соответственно), больше, чем для Li_xTiS_2 ,³⁸ структура которого не является несоизмерной. Это, по мнению авторов, свидетельствует о значительном влиянии несоизмерности в мисфитных структурах на кристаллическую решетку, проявляющемся в ее локальных модуляциях, играющих существенную роль в процессе рассеяния носителей заряда.³⁷

Большинство соединений с подрешеткой VX_2 , например $(PbS)_{1.12}VS_2$ (см.¹²) и $(LnS)_{1+x}VS_2$ ($Ln = La, Ce, Nd, Sm$),^{37, 40} проявляют полупроводниковые свойства. При этом для соединений $(LnS)_{1+x}VS_2$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd$) при температурах 150–200 К был обнаружен переход от полупроводниковой к металлической проводимости.⁴¹

Расстояния $V-V$ в мисфитном соединении $(PbS)_{1.12}VS_2$ с полупроводниковыми свойствами⁴² близки к расстояниям в интеркалатах Na_xVS_2 ,⁴³ которые обладают металлическим типом проводимости. Таким образом, полупроводниковые свойства $(PbS)_{1.12}VS_2$ свидетельствуют о том, что дырки валентной зоны PbS не участвуют в проводимости; они либо локализованы, либо отсутствуют из-за дефектов в решетке. Структурный анализ соединения $(LaSe)_{1.21}VSe_2$ в рамках четырехмерных пространственных групп симметрии⁴⁴ позволил доказать, что в подрешетке $LaSe$ имеется $\sim 5\%$ вакансий лантана, а подрешетка VSe_2 характеризуется значительным разбросом в расстояниях $V-V$, что приводит к образованию центров локализации носителей заряда. Таким образом, дырки, присутствующие в валентной зоне слоев $LaSe$, не вносят вклад в проводимость соединения $(LaSe)_{1.21}VSe_2$. На основании измерений электропроводности, температурной зависимости термо-ЭДС и коэффициентов отражения соединения $(LaS)_{1.16}VS_2$ авторы работы³⁷ делают вывод о локализации носителей заряда в слоях LaS .

Мисфитные супраструктуры с субструктурой-хозяином CrS_2 получены только для $P3Э$. Измерение электропроводности $(GdS)_{1.27}CrS_2$ (см.⁴⁵) показало, что это соединение является полупроводником с энергией активации проводимости 0.34 эВ. Полупроводником является также супраструктура $(LaS)_{1+x}CrS_2$.^{45, 46} Фотоэлектронные спектры и магнитные измерения, проведенные для соединений $(LnS)_{1+x}CrS_2$, показывают, что хром в узлах подрешетки CrS_2 находится в трехвалентном состоянии,^{47, 48} что говорит о значительном переносе электронов из слоев LnX в слои CrS_2 . При этом часть электронов (x) все же остается в подрешетке LnX , что, казалось бы, должно привести к проявлению металлической проводимости у этих мисфитных соединений (по крайней мере, для элементов первой половины ряда $P3Э$, электроны которых делокализованы по $5d$ - и $4f$ -орбиталям). Однако точный химический анализ соединения $(LaS)_{1+x}CrS_2$ (см.⁴⁵) показал, что содержание лантана в нем меньше ожидаемого. На основании этого анализа соединению $(LaS)_{1+x}CrS_2$ приписана формула $(La_{0.94}[0.06S]_{1.2}CrS_2)$, так как лишь при наличии вакансий лантана в слоях LaS можно свести баланс зарядов между La^{3+} , Cr^{3+} и S^{2-} . Аналогичная ситуация отмечена для соединения $(GdS)_{1.27}CrS_2$, которому на основании данных высокоточного химического анализа и структурных исследований⁴⁵ приписан состав $(Gd_{0.91}[0.09S]_{1.27}CrS_2)$, при котором соблюдается баланс зарядов между ионами. Таким образом, полупроводниковый характер рассматриваемых соединений

объясняется частичной локализацией электронов в слоях MX.

2. Магнитные свойства

Магнитные свойства слоистых мисфитных соединений на основе TaX_2 или NbX_2 с субструктурой-гостем LnX определяются главным образом природой атома Ln. Сильный эффект кристаллического поля наблюдается для моно- и бислойных мисфитных структур с $M = Ce$ и Nd .^{19, 27, 34, 49} При изучении магнитных свойств соединений $(LnS)_{1+x}(TS_2)_m$ ($T = Ta, Nb$) обнаружено, что они существенно различаются в перпендикулярном и параллельном магнитному полю направлениях (поле было направлено по оси c кристалла). Так, для фазы « $NdNb_2S_5$ » магнитная восприимчивость вдоль и поперек поля различается в 1.5 раза, а для фазы « $SmNb_2S_5$ » — в 2.5–2.6 раза.¹⁹ Как показывают малые значения магнитного момента соединений $(LaX)_{1+x}TX_2$,^{19, 49, 50} лантан в них находится в трехвалентном состоянии, что свидетельствует о значительном переносе электронов из слоев LaX в слои TX_2 . В супраструктурах с $M = Ce$ (см.⁵¹) и Sm (см.³⁴) перенос электронной плотности от слоев MX к слоям TX_2 несколько меньше, чем в супраструктурах с $M = La$. Согласно результатам измерений магнитных моментов, внутри слоя LnX существует слабое ферромагнитное взаимодействие, а между слоями LnX — еще более слабое антиферромагнитное. При низких температурах в супраструктурах наблюдается антиферромагнитное упорядочение (в этом случае температурная зависимость магнитного момента отклоняется от закона Кюри–Вейса):^{19, 38, 45} для супраструктуры « $GdNb_2S_5$ » это упорядочение происходит при 5 K,¹⁹ а для $(GdS)_{1.21}NbS_2$ — при 12.8 и 4.6 K.³⁸ Несколько иные результаты получены для соединений с $M = Tb, Dy$ и Er . Эти соединения при низких температурах ведут себя как парамагнетики и не обнаруживают анизотропии магнитных свойств.^{5, 19} Авторы объясняют это отсутствием эффекта кристаллического поля для атомов РЗЭ, расположенных в правой части периодической системы, ввиду большего сжатия их $4f$ -орбиталей.

Магнитные свойства супраструктур $(LnS)_{1+x}VS_2$ также в значительной степени зависят от природы атома Ln^{40, 52} и во многом сходны со свойствами соответствующих структур на основе NbX_2 . Однако они отличаются от последних более сильным антиферромагнитным взаимодействием между слоями LnS . Отклонение температурной зависимости магнитного момента от закона Кюри–Вейса при низких температурах объясняют эффектом кристаллического поля. Магнитные свойства соединений $(LnS)_{1+x}VS_2$ свидетельствуют о том, что атомы Ln в них находятся в трехвалентном состоянии.

Магнитное поведение мисфитных структур со слоями CrS_2 носит более сложный характер, поскольку в него вносят вклад ионы Cr^{3+} (см.^{45, 47, 48}). Так, соединение $(LaS)_{1.20}CrS_2$ до 110–300 K ведет себя как парамагнетик; для него в области низких температур наблюдаются два магнитных перехода — при 120 и 70 K.⁴⁸ Такое поведение $(LaS)_{1.20}CrS_2$ связано со спинами ионов Cr^{3+} . Для интерпретации результатов магнитных измерений структур со слоями CrS_2 привлекают тип упорядочения магнитной структуры при низких температурах и возможное антиферромагнитное взаимодействие ионов Cr в слое CrS_2 (в зависимости от состояния Cr—Cr, см., например, обзор⁵).

3. Сверхпроводимость

Среди известных мисфитных супраструктур сверхпроводимость обнаружена только для соединений $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$ ($M = Sn, Pb, Bi, Ln$; $X = S, Se$; $m = 1, 2$) на основе слоистых дихалькогенидов тантала и ниобия со структурой $2H$, обладающих собственной сверхпроводимостью. Температура

перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) для всех этих мисфитных соединений ниже, чем для соответствующих дихалькогенидов TX_2 , что, по-видимому, объясняется изолирующими свойствами слоев MX.^{53–58} Например, значение T_c для соединения $(PbS)_{1.14}(NbS_2)_2$ составляет 3.4 K,⁵⁴ а для $(PbS)_{1.14}NbS_2$ — 2.475 K,⁵³ в то время как для $2H-NbS_2$ $T_c = 6.3$ K.⁵ Мисфитные соединения на основе TX_2 , как и сами эти дихалькогениды, обладают анизотропией критического поля, которая зависит от природы металла M. Так, для $(BiSe)_{1.10}NbSe_2$ она составляет ~ 1.29 , а для $(LaSe)_{1.14}NbSe_2$ — 35.⁵⁵ Для моно- и бислойных супраструктур анизотропия критического поля также различна: для монослойных соединений $(SnS)_{1.17}NbS_2$ и $(PbS)_{1.14}NbS_2$ ее величина составляет 8–10,^{53, 56} а для бислойного соединения $(PbSe)_{1.12}(NbSe_2)_2$ — 4–5.⁵⁴ Промежуточное положение соединения $(PbSe)_{1.12}(NbSe_2)_2$ между $(PbS)_{1.14}NbS_2$ и собственно $NbSe_2$ по величине наблюдаемой анизотропии дало основание авторам работы⁵⁷ говорить о соединении $(PbSe)_{1.12}(NbSe_2)_2$ как об интеркалате второй ступени.

* * *

Подводя итоги обсуждению физических свойств слоистых мисфитных структур, нужно констатировать, что в первом приближении они могут быть описаны с использованием аддитивной схемы — как результат наложения свойств субструктур TX_2 и MX. Так, в работах^{21, 59–62}, в которых были изучены фотоэлектронные спектры и спектры комбинационного рассеяния ряда мисфитных структур, отмечается, что указанные спектры можно описать как суперпозицию спектров субструктур MX и TX_2 .

В какой-то степени это относится и к результатам исследования электрофизических свойств этих соединений. При описании супраструктур $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$ в модели жестких зон можно использовать сходство слоев TX_2 и MX в этих структурах с соответствующими слоями в кристаллах TX_2 и MX с той лишь разницей, что уровень Ферми для слоя TX_2 мисфитной структуры расположен выше, чем для кристалла TX_2 , а изменения в слое MX по сравнению с аналогичным слоем в кристалле обусловлены переносом электронов в слой TX_2 . (Количественная оценка переноса заряда от слоев MX к слоям TX_2 проведена на основе коэффициентов Холла и Зеебека.)

Разумеется, реальная ситуация выходит за рамки простой аддитивной схемы. Например, как уже отмечалось, нельзя не учитывать взаимного влияния двух субструктур, которое проявляется, в частности, в искажении и разрывах кристаллических решеток слоев TX_2 и MX. В целом данные по физическим свойствам слоистых мисфитных структур подтверждают обоснованность их сравнения с интеркалатами типа A_nTX_2 .

IV. Взаимодействие субструктур и фазовая устойчивость слоистых мисфитных соединений

В настоящем разделе мы рассмотрим природу связи между субструктурами, а также возможность деформации их решеток. Сравнительный анализ условий реализации слоистых мисфитных структур $(MX)_{1+x}(TX_2)_m$ и интеркалатов A_nTX_2 (A — любой металл), с нашей точки зрения, целесообразен, так как может быть основан на использовании единого подхода, определяющего границы фазовой устойчивости слоистой матрицы-хозяина TX_2 . И хотя интеркалаты в отличие от мисфитных структур не предполагают несоответствия решеток гостя и хозяина (в теории интеркалатов⁶³ предполагается топотактическое соответствие пустот в решетке хозяина структуре гостя), однако тип связи Q—H в обоих случаях сходен и определяется переносом заряда от MX к TX_2 и от A к TX_2 .^{64, 65} При этом концепция, описы-

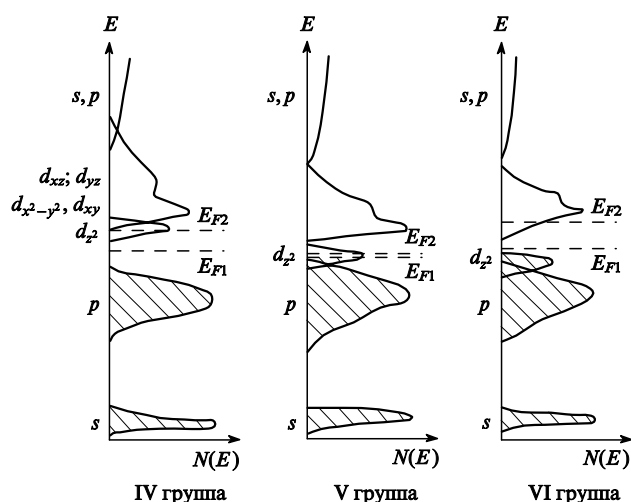


Рис. 6. Зонная структура дихалькогенидов переходных металлов TX_2 (2H-политип).⁶⁶

вающая условия фазовой устойчивости слоистых интеркалатов, базируется на модели жестких зон.⁶⁶

В зависимости от координации атома Т матрица TX_2 может иметь два структурных мотива, связанных с электронной стабилизацией зон проводимости: 1Т (октаэдрическая координация) и 2Н (тригонально-призматическая координация). На рис. 6 показаны схемы зон проводимости для слоистых дихалькогенидов переходных металлов IV–VI групп.

Установлено,⁶⁶ что валентная зона слоя TX_2 состоит из двух подзон, основной вклад в которые вносят s- и p-атомные орбитали (АО) халькогена X, в то время как зона проводимости состоит главным образом из несвязывающих d-АО переходного металла Т. Расщепление зоны проводимости кристаллическим полем атомов X определяет ее заполнение электронами и энергетику. В 2Н-структурах TX_2 наиболее низкой энергией обладает зона, образованная d_{z^2} -АО металла Т.

Для d^1 -ионов металлов V группы (например, для Nb и Ta) она заселена наполовину, причем занятые и вакантные уровни в ней не разделены, вследствие чего в этих соединениях наблюдается металлический характер проводимости. Интеркалирование структур 2Н-NbX₂ и 2Н-TaX₂ в пределах, определяемых заполнением d_{z^2} -АО атома Т, не приводит к электронной дестабилизации системы и происходит довольно легко. Нами показано,^{67,68} что дестабилизация зоны проводимости в интеркалатах Ga_aNbSe_2 и Ga_aTaSe_2 наступает при значениях $a \approx 0.12$ и сопровождается переходом двумерной структуры в трехмерную (шпинельную) структуру, что связано с изменением валентных состояний галлия и ниобия (тантала) при переносе заряда от галлия к ниобию (танталу).

Слоистые мисфитные структуры $(\text{MX})_{1+x}(\text{TX}_2)_m$ на основе дихалькогенидов переходных металлов V группы достаточно хорошо исследованы. Как показывают данные работ^{17, 19, 25, 26, 29–35, 49–51, 62, 64}, степень переноса заряда от М к Т зависит от свойств слоя гостя MX. Для супраструктур, в которых роль гостя играют сульфиды (селениды) лантанидов ($M = \text{Ln}$), обнаружен существенный перенос заряда. Так, на основании определения температурной зависимости электропроводности и данных фотоэлектронной спектроскопии установлено, что заполнение d_{z^2} -зоны в 2Н-TaX₂ для монослойных структур составляет 1.8–1.97 электронов на 1 атом металла Т. Другая ситуация наблюдается для мисфитных соединений с $M = \text{Sn}$ и Pb . В них перенос заряда существенно меньше. По данным^{24, 25, 64} в таких супраструктурах он составляет 0.3–0.5 электронов на один атом Т.

Особое место, по-видимому, занимают супраструктуры с $T = \text{V}$.^{12, 37, 40, 44, 52, 61} В фазах $(\text{PbS})_{1.12}\text{VS}_2$,¹² $(\text{LnS})_{1+x}\text{VS}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$),^{37, 40} $(\text{LaSe})_{1.21}\text{VSe}_2$ (см.⁴⁴) ванадий находится в октаэдрической координации. В этих структурах, так же как в соединениях с $T = \text{Nb}$ и Ta , наблюдается перенос электронной плотности от слоев MX к слоям VX_2 , особенно значительный для соединений с $M = \text{Ln}$.^{40, 52} Как уже отмечалось, расстояния V–V в этих мисфитных структурах близки к расстояниям в интеркалатах Na_xVS_2 ,⁴³ обладающих металлической проводимостью. Рассмотрение электронной структуры мисфитных супраструктур на основе VX_2 в рамках модели жестких зон предполагает наличие у них металлического характера проводимости. Однако на самом деле большая часть синтезированных супраструктур на основе халькогенидов ванадия — полупроводники. Подобное поведение можно объяснить либо образованием запрещенной зоны на уровне энергии Ферми в результате расщепления t_{2g} -орбиталей,³⁷ либо локализацией носителей заряда в слое MX на различного рода дефектах,^{37, 44, 61} вызванных в первую очередь несоответствием решеток субструктур.

Слоистые матрицы на основе халькогенидов металлов VI группы, таких как Mo и W, относятся к политипу 2Н и являются широкозонными полупроводниками. В отличие от халькогенидов металлов V группы у халькогенидов металлов VI группы с 2Н-структурой d_{z^2} -зона полностью заполнена, а энергетическая щель между ней и ближайшими вакантными уровнями составляет ~ 1.5 эВ.⁶⁶ Поэтому их интеркалирование донорами А весьма затруднено. И вполне закономерно, что слоистые мисфитные структуры на основе 2Н-слоев MoX_2 и WX_2 неизвестны. В то же время мисфитные соединения на основе сульфида хрома — $(\text{LnS})_{1+x}(\text{CrS}_2)_m$ — с 1Т-структурой матрицы-хозяина достаточно хорошо охарактеризованы. Они являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны ~ 0.5 эВ. В них, как и в соединениях $(\text{LnS})_{1+x}(\text{VS}_2)_m$, атомы М и Т находятся в трехвалентных состояниях вследствие значительного переноса заряда от Ln к Cr и наличия вакансий в позициях Ln.^{37, 45, 46}

В особом положении находятся слоистые мисфитные супраструктуры с $M = \text{Bi}$ и Sb . Хотя они весьма сходны по структуре и свойствам с соединениями с $M = \text{Pb}$ и Sn , перенос заряда в них, определенный из электрофизических измерений,^{23, 26} существенно меньше, чем в мисфитных структурах с $M = \text{Pb}, \text{Sn}$, если только матрицей-хозяином не является такой сильный акцептор как CrS_2 .⁶⁴ Фотоэлектронные спектры⁶⁹ соединения $(\text{SbS})_{1+x}\text{CrS}_2$ и длины связей Bi–S в $(\text{BiS})_{1.23}\text{CrS}_2$ (см.⁷⁰) свидетельствуют о том, что атомы Sb и Bi в этих соединениях находятся в трехвалентном состоянии. В работе¹⁵ отмечены некоторые особенности строения соединений $(\text{BiS})_{1.08}\text{TaS}_2$ и $(\text{BiSe})_{1.09}\text{TaSe}_2$, в которых обнаружены короткие связи Bi–Bi.

Из переходных металлов IV группы только титан образует слоистые дихалькогенидные структуры с кристаллической решеткой типа 1Т-CdI₂ (октаэдрическая координация атома Т, см. рис. 3). Как правило, их интеркалирование донорами (металлами) сопровождается фазовым переходом 1Т → 2Н.⁶³ Атомные t_{2g} -орбитали ионов титана с электронной конфигурацией d^0 не заполнены, однако при интеркалировании матрицы TiX_2 донорными атомами А происходит перенос электронов от атомов А к ионам Ti и орбитали t_{2g} начинают заполняться; при этом их вырождение снимается, так как энергетически более выгодной становится тригонально-призматическая (2Н) координация атомов Ti с более низкоэнергетической d_{z^2} -зоной. При этом достаточно неожиданно, что в мисфитных структурах атомы Ti сохраняют октаэдрическую координацию, несмотря на различия в характере слоев MX и в условиях переноса заряда.

Дихалькогениды титана образуют слоистые мисфитные соединения с Pb, Sn ,^{11, 21, 36, 61, 71, 72} Ce ,³⁷ Ag .⁷³ Электрофизические измерения,^{36, 37} анализ фотоэлектронных спек-

ров^{21, 61, 74, 75} и спектров комбинационного рассеяния⁶¹ свидетельствуют о переносе в них заряда от слоев MX к слоям TiX_2 . Разные авторы по-разному трактуют природу и силу связи между слоями в подобных мисфитных структурах. Так, авторы работ^{3, 64, 69} предполагают ковалентное связывание между слоями MX и TiX_2 (а именно, наличие ковалентных связей атомов M из слоя MX с атомами X в слоях TiX_2). В других работах сообщается об электростатическом взаимодействии между положительно заряженными атомами металла M в слоях MX и отрицательно заряженными атомами халькогена в слоях TiX_2 , как, например, в соединении $(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_m$ ($m = 1, 2$). В работе⁷¹ для этого соединения с помощью локального электронного анализа установлен дефицит ионов свинца в слоях PbS, интерпретируемый авторами как замещение 8–10% ионов Pb^{2+} на ионы Ti^{3+} , что может приводить к стабилизации мисфитных супраструктур. В работе³⁷ на основе измерений электросопротивления, термо-ЭДС и коэффициентов оптического отражения в рамках модели жестких зон проведена оценка стабильности соединений $(\text{CeS})_{1.19}(\text{TiS}_2)_m$ ($m = 1, 2$).

Однако большая часть работ, с нашей точки зрения, свидетельствует о том, что взаимодействие между субструктурами MX и TX_2 осуществляется за счет переноса заряда из слоев MX в слой TX_2 . Например, расчеты зонной структуры $(\text{LaS})(\text{SrS})_{0.2}\text{CrS}_2$ показали,⁴⁶ что между атомами лантана из слоя LaS и атомами серы из слоя CrS_2 нет сколько-нибудь значительной зарядовой плотности. Напротив, неподеленные электронные пары атомов серы в слое CrS_2 направлены в свободное пространство, а не к атомам лантана соседнего слоя. В этом случае неясным остается вопрос, какие факторы определяют полнитип слоя TX_2 в образующихся супраструктурах. По нашему мнению, определяющее значение здесь имеют энергетические характеристики этих структур, которые могут быть описаны исходя из представления об электронной стабилизации супраструктуры. Подтверждением данной концепции служат результаты работы⁴⁵, где экспериментально установлено и теоретически обосновано образование дефектов в субструктурах MX в результате избыточного переноса заряда из слоя MX в слой TX_2 .

Можно предположить, что при интеркаливании слоистых мисфитных структур донорными частицами будут наблюдаться фазовые переходы, связанные с изменениями субструктур. Аналогичные процессы наблюдались, например, при образовании интеркалатов типа A_xTX_2 .^{67, 68} Еще одним следствием интеркаливации может быть образование дефектов (разрывов) в субструктуре MX.

Как отмечалось выше, интеркалаты на основе слоистых мисфитных соединений образуются в результате переноса заряда и заполнения вакантных уровней супраструктуры. К сожалению, мы располагаем ограниченными сведениями о существовании таких интеркалатов, их структурных особенностях и свойствах. Однако в первом приближении можно утверждать, что как и в случае интеркаливации обычных слоистых матриц соблюдается правило электронной стабилизации. При этом важно отметить различия, связанные с переносом заряда в указанных интеркалатах и в соответствующих мисфитных структурах. В работе¹⁴ при изучении интеркаливации литием супраструктур « PbVS_3 », « PbTiS_3 », « PbTi_2S_5 » и « SnTiS_3 » (из раствора *n*-бутиллития в гексане при комнатной температуре) было показано, что монослойные мисфитные структуры хуже поддаются интеркаливанию, чем бислойные. Такие же данные содержатся в работе⁷⁶, авторы которой исследовали электрохимическое интеркалирование серебром соединений $(\text{PbS})_{1.18}\text{TiS}_2$ и $(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$. Ими показано, что при внедрении серебра в структуру $(\text{PbS})_{1.18}\text{TiS}_2$ происходит диспропорционирование последней на $\text{Ag}_x(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$ и PbS.

Сходные результаты были получены при интеркаливании железа и никеля в слоистые мисфитные структуры на основе TiS_2 и LaS или CeS.⁷⁷ Авторам не удалось получить

монослойные интеркалаты, в то время как бислойные структуры типа $\text{A}_x(\text{LaS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$ были получены и исследованы. Можно предположить, что образование интеркалатов (при сравнимой донорной способности интеркаланта) облегчается с уменьшением переноса заряда от MX к TX_2 и с увеличением электронной «емкости» вакантной зоны. В этом смысле вероятность интеркаливации мисфитных слоистых соединений со структурой $1T$ больше, чем соединений со структурой $2H$, поскольку атом металла в октаэдрической координации может принять большее количество электронов, чем в тригонально-призматической.

Исследованы также процессы интеркаливации металлов в синтетическую матрицу $\text{Ta}_{1-x}\text{Re}_x\text{Se}_2$.^{78, 79} Варьируя состав такой матрицы, т.е. изменяя величину x , можно менять ее электронное строение. При $x = 0.5$ она изоэлектронна и изоструктурна матрице $2H\text{-MoSe}_2$: d_{z^2} -зона в ней заполнена, и процессы интеркаливации сопровождаются диспропорционированием слоистой структуры.

В подтверждение концепции электронной стабилизации можно привести результаты работы⁴⁶, в которой исследовалась возможность замещения части атомов лантана в $(\text{LaS})_{1+x}\text{CrS}_2$ на «инертный» Sr. Полученные результаты показали, что в $(\text{LaS})_{1+x}\text{CrS}_2$ имеется значительное количество (~ 0.2) вакансий лантана, т.е. соответствующая супраструктура представляет собой нанокомпозит. Косвенное подтверждение этого факта имеется в работе¹⁶, где была предпринята попытка методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии получить изображение слоев LaS в супраструктуре $(\text{LaS})_{1.14}\text{NbS}_2$, однако сделать это не удалось.

Возможно, что изученные в работе¹⁵ различия в морфологии синтезированных кристаллических частиц $(\text{BiS})_{1+x}(\text{NbS})_m$ также связаны с условиями взаимодействия субструктур, входящих в их состав. Среди полученных частиц были найдены как слоистые структуры, так и структуры в виде «мотка изоляционной ленты». Как уже отмечалось, в слоистых мисфитных соединениях с $M = \text{Bi}$ или Sb , в отличие от соединений с $M = \text{Ln}$, не наблюдается заметного переноса электронной плотности. В этом случае из-за несоответствия монокристалл деформируется,^{80–82} приобретая вид «мотка изоляционной ленты» или изогнутой трубки (так как напряжения, возникающие из-за несоответствия слоев в одном направлении, приводят к их скручиванию). При этом оптимальные внутренний и внешний радиусы «мотков» определяются балансом сил, сохраняющих жесткость матрицы, и условиями взаимодействия субструктур.

К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о термодинамических свойствах слоистых мисфитных структур. Мы предположили, что образование дефектов (разрывов) во взаимодействующих несоответственных субструктурах и степень аддитивности вкладов субструктур в наблюдаемые свойства супраструктуры можно изучать с помощью методов термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Нам удалось установить, что теплоемкость соединений $(\text{SnS})_{1+x}\text{TaS}_2$ и $(\text{PbS})_{1+x}\text{TaS}_2$ не может быть описана с позиций аддитивности. Обнаружены также аномалии в температурной зависимости теплоемкости, обусловленные фазовым переходом первого рода. Так, было найдено, что у соединений с неопределенной стехиометрией ($x = 0$) отсутствует низкотемпературный ($35 - 70^\circ\text{C}$) пик теплоемкости, а в закаленном и незакаленном образцах $(\text{SnS})_{1.15}\text{TaS}_2$ он имеет разную величину. Для всех соединений на основе TaS_2 наблюдался пик теплоемкости при 350°C , величина которого зависела от стехиометрии и условий охлаждения образцов. Возможно, что эти эффекты связаны с разрывами одной из подрешеток.

Наши исследования показали, что после $\sim 600^\circ\text{C}$ соединения $(\text{SnS})_{1+x}\text{TaS}_2$ в инертной атмосфере активно разла-

гаются с выделением элементарной серы. Конечными продуктами разложения, по-видимому, являются интеркалаты Sn_xTaS_2 . В дальнейшем мы надеемся получить подтверждение того, что наблюдаемые фазовые переходы связаны с разрывами в одной из субструктур (MX). Термодинамическая нестабильность этих соединений, с нашей точки зрения, связана с влиянием несоизмерности на кристаллическую структуру. Возможно, что усиление взаимодействия между субструктурами (при заданных параметрах несоизмерности) приводит к возрастанию нестабильности супраструктуры за счет изменения энергий связи между атомами металла и халькогенов в одной из субструктур.

Нами даны достаточно веские доказательства возможности дробления на фрагменты одной из подрешеток в мисфитной структуре $(\text{MX})_{1+x}(\text{TS}_2)_m$. Получены решения уравнения движения в модели Френкеля–Конторовой с учетом ангармонизма упругой подрешетки и несоизмерности периода этой подрешетки соответствующему параметру решетки ее кристаллического окружения. Найдены также поправки к известным решениям для уравнения движения в гармоническом приближении. Показано, что в условиях ангармонизма взаимодействия подрешетки с решеткой хозяина существуют две причины ее возможного дробления на фрагменты конечной длины: несоизмерность и удвоение периода решений нелинейной задачи, описывающей данную модель. Полученное в результате решение определяет условия образования одномерных наноконструктивных структур, а также предельные значения параметров, по достижении которых регулярная супраструктура ансамбля изменяется на хаотическую.

V. Заключение

Круг изученных супраструктур с несоизмерными элементами пока ограничивается соединениями, в которых только один из параметров решеток взаимодействующих субструктур является несоизмерным (одномерный случай). Распространенными примерами супраструктур с несоизмерностью по всем трем кристаллографическим направлениям, по-видимому, являются эвтектические системы. Как всегда, переход от одномерной модели к трехмерной системе труден, тем не менее некоторые общие критерии формирования супраструктур с трехмерной несоизмерностью можно считать установленными.

Во-первых, ясно, что в реально существующей супраструктуре несоизмерность взаимодействующих субструктур имеет определенные границы. Вероятно, что при каких-то значениях параметра несоизмерности взаимодействие подрешеток может приводить к образованию различного рода дефектов, в том числе к дроблению одной из субструктур. В литературе нам не удалось обнаружить данных о том, как зависят свойства и строение слоистых мисфитных структур от значения параметра несоизмерности. Однако очевидно, что характер взаимодействия субструктур должен зависеть от стехиометрических соотношений, т.е. от значений x и m . Как уже отмечалось, есть косвенные доказательства того, что при изменении параметра x происходит диспропорционирование монослойных структур на бислойные и простые структуры (см. данные по интеркалированию мисфитных структур^{14, 76, 77}). Другие данные (тубулярная морфология частиц,¹⁵ результаты исследований методами сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии,⁷⁰ а также наши результаты по исследованию термодинамических свойств мисфитных структур) говорят о том, что дефекты в составляющих мисфитную структуру субструктурах или в одной из них являются обычным явлением.

Во-вторых, доказана важность соблюдения условий электронной стабилизации супраструктур. Поскольку перенос заряда является основным механизмом, ответственным

за взаимодействие структурных элементов в мисфитных супраструктурах, то условия электронной стабилизации определяют устойчивость (стабильность) как самих субструктур, так и существование супраструктуры в целом. Рассмотренные выше различия в характере взаимодействия субструктур MX и TX_2 определяют также возможность образования дефектов в супраструктурах и их характер (см. данные^{44, 45, 69} по структурам $(\text{LaS})_{1+x}\text{CrS}_2$, $(\text{LaSe})_{1+x}\text{VSe}_2$ и $(\text{PbS})_{1+x}\text{TiS}_2$). Этим же объясняются различия в морфологии мисфитных частиц.¹⁵

В-третьих, установлена роль жесткости субструктур, во всяком случае показана необходимость учета деформаций субрешеток, возникающих вследствие их несоизмерности, как при структурных исследованиях, так и при изучении физико-химических свойств несоизмерных соединений. Можно предположить, например, что при определенных растягивающих напряжениях могут разрываться связи в одной субрешетке, а при определенных сжимающих напряжениях — образовываться новые связи в другой субрешетке. На последнюю возможность указывают результаты работы¹⁵, авторы которой обнаружили в структурах $(\text{BiS})_{1.08}\text{TaS}_2$ и $(\text{BiSe})_{1.09}\text{TaSe}_2$ образование коротких (как в металле) связей Bi–Bi. Косвенные доказательства разрыва связей в субструктуре MX имеются в работе¹⁶.

И, наконец, теоретически обоснованы подходы и методы, позволяющие определять условия дробления субструктур.

В настоящем обзоре мы сочли необходимым обратить внимание на некоторые очевидные взаимосвязи, определяющие особенности строения, дефектность и морфологию частиц кристаллических супраструктур, образованных из несоизмерных элементов. Эта часть проблемы ранее в литературе не обсуждалась, хотя ее важность для химии твердого состояния и для многих областей материаловедения кажется очевидной.

По-видимому, при образовании супраструктур с взаимодействующими несоизмерными элементами возможны три сценария. В первом сценарии жесткость решеток компенсирует их незначительную несоизмерность. В этом случае при образовании супраструктуры возникают напряжения, однако нарушений стехиометрии не наблюдается. Во втором сценарии мы имеем дело с жесткими субструктурами, которые относительно слабо взаимодействуют между собой. В этом случае при любой несоизмерности возникают достаточно хорошо образованные кристаллические супраструктуры. Их предельная стехиометрия определяется параметрами несоизмерности, а свойства, скорее всего, будут аддитивно зависеть от свойств составляющих элементов. Третий сценарий связан с механизмами структурной компенсации. Из-за значительного взаимодействия субструктур, их жесткости и существенной несоизмерности могут возникать разрывы в одной из подрешеток, сопровождающиеся образованием наноконструктивных структур. Структурная компенсация возникающих напряжений может привести к образованию необычных дефектов или к необычной морфологии частиц супраструктурных агрегатов. Возможны и определенные ограничения на размеры частиц. Последний сценарий опирается на достаточно большое количество экспериментальных данных. Именно он, с нашей точки зрения, представляет наибольший интерес в рамках рассматриваемой проблематики.

Авторы благодарят академика И.И.Моисеева, члена-корреспондента РАН И.В.Мелихова и профессора И.Д.Михейкина за плодотворное участие в обсуждении основных выводов обзора.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32550) и Программы развития приоритетных направлений по направлению «Фундаментальные проблемы современной химии».

Литература

1. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998
2. В.С.Первов, Б.М.Булгачев. *Вестник РФФИ*, **1** (15), 9 (1999)
3. A.Müller, H.Reuter, S.Dillinger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2328 (1995)
4. S.Kuypers, J.van Landuyt. *Mater. Sci. Forum*, **100–101**, 223 (1992)
5. J.Rouxel, A.Meerschaut, G.A.Wiegers. *J. Alloys Compd.*, **229**, 144 (1995)
6. R.Brouwer, F.Jellinek. *J. Phys. Colloq. (France)*, **38** (7), 36 (1977)
7. D.M.Chen, J.A.Golovchenko, P.Bedrossian, K.Mortensen. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2867 (1988)
8. E.Makovicky, B.G.Hyde. *Struct. Bonding*, **46**, 101 (1981)
9. T.B.Williams, A.Pring. *Am. Mineral.*, **73**, 1426 (1988)
10. T.B.Williams, B.G.Hyde. *Phys. Chem. Miner.*, **15**, 521 (1988)
11. L.Guemas, P.Rabu, A.Meerschaut, J.Rouxel. *Mater. Res. Bull.*, **23**, 1061 (1988)
12. Y.Gotoh, M.Goto, K.Kawaguchi, Y.Oosawa, M.Onoda. *Mater. Res. Bull.*, **25**, 307 (1990)
13. G.A.Wiegers, W.Y.Zhou. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 879 (1991)
14. L.Hernan, P.Lavela, J.Morales, J.Pattanayak, J.L.Tirado. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 1211 (1991)
15. L.C.Otero-Diaz, R.L.Withers, A.Gomez-Herrero, T.R.Welberry, S.Schmidt. *J. Solid State Chem.*, **115**, 274 (1995)
16. H.Bengel, S.Jobic, C.Deudon, J.Rouxel, D.-K.Seo, M.-H.Whangbo. *Surf. Sci.*, **400**, 266 (1998)
17. G.A.Wiegers, A.Meetsma, R.J.Haange, S.van Smaalen, J.L.de Boer, A.Meerschaut, P.Rabu, J.Rouxel. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **46**, 324 (1990)
18. R.Roesky, A.Meerschaut, A.van der Lee, J.Rouxel. *Mater. Res. Bull.*, **29**, 1149 (1994)
19. R.Roesky, A.Meerschaut, P.Gressier, J.Rouxel. *Mater. Res. Bull.*, **29**, 943 (1994)
20. X.Meng-Burany, A.E.Curzon. *Micron*, **26**, 545 (1995)
21. S.van Smaalen, A.Meetsma, G.A.Wiegers, J.L.de Boer. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **47**, 314 (1991); H.Martinez, C.Auriel, D.Gonbeau, G.Pfister-Guillouzo, A.Meerschaut. *J. Electron Spectrosc., Relat. Phenom.*, **95**, 145 (1998)
22. A.Lafond, C.Deudon, A.Meerschaut, A.Sulpice. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 967 (1994)
23. J.Wulff, A.Meetsma, R.J.Haange, J.L.de Boer, G.A.Wiegers. *Synth. Met.*, **39**, 1 (1990)
24. G.A.Wiegers, A.Meetsma, R.J.Haange, J.L.de Boer. *Mater. Res. Bull.*, **23**, 1551 (1988)
25. J.Wulff, A.Meetsma, S.Van Smaalen, R.J.Haange, G.A.Wiegers, J.L.de Boer. *J. Solid State Chem.*, **84**, 118 (1990)
26. W.Y.Zhou, A.Meetsma, J.L.de Boer, G.A.Wiegers. *Mater. Res. Bull.*, **27**, 563 (1992)
27. T.Terashima, N.Kojima. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 658 (1994)
28. C.H.Rüscher, C.Haas, S.van Smaalen, G.A.Wiegers. *J. Phys., Condens. Matter*, **6**, 2117 (1994)
29. G.A.Wiegers, A.Meetsma, R.J.Haange, J.L.de Boer. *J. Less-Common Met.*, **168**, 347 (1991)
30. G.A.Wiegers, R.J.Haange. *J. Phys., Condens. Matter*, **2**, 455 (1990)
31. G.A.Wiegers, A.Meetsma, R.J.Haange, J.L.de Boer. *J. Solid State Chem.*, **89**, 328 (1990)
32. Y.Ohno. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 5515 (1993)
33. A.R.H.F.Ettema, S.Van Smaalen, C.Haas, T.S.Turner. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 10585 (1994)
34. K.Suzuki, T.Enoki, S.Bandow. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 11077 (1993)
35. C.M.Fang, G.A.Wiegers, C.Haas. *Physica B*, **233**, 134 (1997)
36. G.A.Wiegers, R.J.Haange. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 1071 (1991)
37. T.Kondo, K.Suzuki, T.Enoki, H.Tajima, T.Ohta. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1105 (1996)
38. P.C.Klipstein, R.H.Friend. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **20**, 4169 (1987)
39. J.I.Meakin, P.C.Klipstein, R.H.Friend. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **14**, L789 (1981)
40. T.Kondo, K.Suzuki, T.Enoki. *Solid State Commun.*, **84**, 999 (1992)
41. N.Cho, S.Kikkawa, F.Kanamura, Y.Takeda, O.Yamamoto, H.Kido, T.Hoshikawa. *Solid State Ion.*, **63–65**, 696 (1993)
42. M.Onoda, K.Kato, Y.Gotoh, Y.Oosawa. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **46**, 487 (1990)
43. B.van Laaren, D.J.W.Ijudo. *J. Solid State Chem.*, **3**, 590 (1971)
44. J.Ren, J.Baas, A.Meetsma, J.L.de Boer, G.A.Wiegers. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **52**, 398 (1996)
45. J.Rouxel, Y.Moëlo, A.Lafond, F.J.DiSalvo, A.Meerschaut, R.Roesky. *Inorg. Chem.*, **33**, 3358 (1994)
46. L.Cario, D.Johrendt, A.Lafond, C.Felser, A.Meerschaut, J.Rouxel. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, 9409 (1996)
47. A.Lafond, A.Meerschaut, J.Rouxel, J.L.Tholence, A.Sulpice. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 1112 (1995)
48. K.Suzuki, T.Kondo, M.Iwasaki, T.Enoki. *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **32**, 341 (1993)
49. O.Pena, A.Meerschaut, P.Rabu. *J. Magn. Magn. Mater.*, **104–107**, 1249 (1992)
50. G.A.Wiegers, R.J.Haange. *J. Phys., Condens. Matter*, **2**, 445 (1990)
51. T.Terashima, N.Kojima. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 3303 (1992)
52. K.Suzuki, T.Kondo, T.Enoki, S.Bandow. *Synth. Met.*, **56**, 1741 (1993)
53. A.Smoutara, P.Monceau, L.Guemas, A.Meerschaut, P.Rabu, J.Rouxel. *Fizika*, **21**, 201 (1989)
54. Y.Oosawa, Y.Gotoh, J.Akimoto, T.Tsunoda, M.Sohma, M.Onoda. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **31**, L1096 (1992)
55. A.Nader, A.Lafond, A.Briggs, A.Meerschaut, G.Remenyi. *Synth. Met.*, **89**, 87 (1997)
56. D.Reefman, J.Baak, H.B.Brom, G.A.Wiegers. *Solid State Commun.*, **75**, 47 (1990)
57. A.Nader, A.Briggs, A.Meerschaut, A.Lafond. *Solid State Commun.*, **102**, 401 (1997)
58. A.Nader, A.Lafond, A.Briggs, A.Meerschaut, R.Roesky. *Synth. Met.*, **97**, 147 (1998)
59. C.Sourisseau, R.Cavagnat, J.L.Tirado. *J. Raman. Spectrosc.*, **23**, 647 (1992)
60. Y.Ohno. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 11291 (1993)
61. C.Sourisseau, R.Cavagnat, M.Fouassier, J.L.Tirado, J.Morales. *J. Mol. Struct.*, **348**, 107 (1995)
62. K.Shirai, K.Kisoda, M.Hangyo, S.Nakashima. *Solid State Commun.*, **103**, 131 (1997)
63. J.Rouxel. In *Intercalated Layered Materials*. Reidel, Dordrecht, 1979. P. 201
64. G.A.Wiegers. *J. Alloys Compd.*, **219**, 152 (1995)
65. G.V.Sabba Rao. In *Intercalated Layered Materials*. Reidel, Dordrecht, 1979. P. 99
66. J.A.Wilson, A.D.Yoffe. *Adv. Phys.*, **18**, 193 (1969)
67. В.С.Первов, В.В.Волков, А.Т.Фалькенгоф, Е.В.Махонина, Н.В.Елизарова. *Неорг. материалы*, **32**, 675 (1996)
68. В.С.Первов, В.В.Волков, Е.В.Махонина, А.Ю.Завражнов, Д.Н.Турчен. *Неорг. материалы*, **35**, 416 (1999)
69. A.R.H.F.Ettema, C.Haas. *J. Phys., Condens. Matter*, **5**, 3817 (1993)
70. A.Lafond, P.Fragnaud, M.Evain, A.Meerschaut. *Mater. Res. Bull.*, **27**, 705 (1992)
71. Y.Moëlo, A.Meerschaut, J.Rouxel, C.Auriel. *Chem. Mater.*, **7**, 1759 (1995)
72. H.Martinez, C.Auriel, M.Laudet, G.Pfister-Guillouzo, D.Gonbeau. *Appl. Surf. Sci.*, **125**, 259 (1998)
73. А.Н.Титов. *Неорг. материалы*, **32**, 534 (1996)
74. Y.Ohno. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **44**, 1281 (1991)
75. Y.Ohno. *Solid State Commun.*, **79**, 1081 (1991)
76. В.М.Антропов, А.Н.Титов, А.Н.Красавин. *Физика тв. тела*, **38**, 1288 (1996)
77. K.Suzuki, O.Nakamura, T.Kondo, T.Enoki. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1133 (1996)
78. Н.В.Елизарова, В.С.Первов, А.Т.Фалькенгоф, Е.В.Махонина, Б.М.Жигарновский. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1061 (1994)
79. V.V.Volkov, J.van Landuyt, S.Amelinckx, V.S.Pervov, E.V.Makhonina. *J. Solid State Chem.*, **135**, 235 (1998)
80. R.Tenne, L.Margulis, M.Genut, G.Hodes. *Nature (London)*, **360**, 444 (1992)
81. M.Homyonfer, B.Alperson, Y.Rosenberg, L.Sapir, S.R.Cohen, G.Hodes, R.Tenne. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2693 (1997)
82. M.Hershinkel, L.A.Gheber, V.Volterra, J.L.Hutchison, L.Margulis, R.Tenne. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1914 (1994)

INCOMMENSURATE SUPRASTRUCTURES: NEW PROBLEMS OF INORGANIC SOLID-STATE CHEMISTRY**B.S.Pervov, E.V.Makhonina***Moscow State University of Engineering Ecology**24/4, Ul. Staraya Basmannaya, 107884 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)261-4961**N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry**31, Leninsky prosp., 117907 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-2062*

Data for a new type of inorganic incommensurate intergrowth suprastructures — misfit layer compounds — are generalised and described. Their physical properties are discussed. The possible mechanisms of the effect of electronic structure and of incommensurability parameters on the structural elements of suprastructures and their recognition in molecular ensembles. General criteria for self-organisation of incommensurate suprastructures are proposed. The conditions for fragmenting of one of the sublattices (formation of nanocomposites) are considered.

Bibliography — 82 references.

Received 27th January 2000