

Л. Н. БУРАВОВ, Р. Н. СТЕПАНОВА, М. Л. ХИДЕКЕЛЬ, И. Ф. ЩЕГОЛЕВ

ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ПРИДИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 1 X 1971)

Как показано в последнее время, комплексные соединения, содержащие в кристаллическом состоянии цепочку из связанных друг с другом и находящихся в разных степенях окисления ионов металла, обладают весьма высокой квазиодномерной проводимостью ⁽¹⁾. Синтез соединений с такими проводящими цепями может рассматриваться как один из возможных путей к реализации идей Литтла о высокотемпературной сверхпроводимости ⁽²⁾.

Имеющиеся в литературе сведения позволяют полагать, что существенным условием для появления высокой проводимости в комплексах обсуждаемого типа, является значительное перекрытие орбиталей по связи металл — металл ионов-комплексобразователей. Известно, например, что для изоструктурных комплексов дикарбонилациацетонатов придия и родия величины проводимости отличаются на 6 порядков (соответственно 10^{-3} и 10^{-11} ом⁻¹·см⁻¹), что может быть связано с тем, что $5d_z$ -внешние орбитали комплексов придия перекрываются значительно больше, чем $4d_z$ -орбитали атомов родия ⁽³⁾.

В связи с этим мы предположили, что плоско-квадратные комплексы придия, где возможно образование линейной цепи из атомов металла и их существование в формально различных степенях окисления, могут обладать высокой проводимостью. Исходя из этих соображений, были получены соединения состава $K[Ir_2(CO)_4Cl_4]$ (I) и $K_2[Ir_2(CO)_4 \cdot Cl_5]$ (II), в которых атом придия имеет смешанную валентность и находится формально в состояниях окисления 1 и 2.

Соединения были синтезированы по методике, описанной в работе ⁽⁴⁾. Комплекс I был получен в виде пучков тончайших волокон бронзового цвета (толщина волокон несколько десятых микрона, длина 100—200 м). Комплекс II был получен в виде бронзовых микрокристаллов неправильной формы.

Была исследована температурная зависимость проводимости этих комплексов в интервале температур от 20 до 290° К. Измерения производились на поликристаллических образцах четырехконтактным способом в атмосфере гелия. Для подклейки контактов использовался аквадаг. Результаты измерений представлены на рис. 1. Величина проводимости при комнатной температуре составляет $1,5\text{--}5$ ом⁻¹·см⁻¹ и $0,2\text{--}0,3$ ом⁻¹·см⁻¹ соответственно для комплексов I и II. При понижении температуры проводимость обоих комплексов уменьшается по закону, близкому к экспоненциальному. Энергии активации, определенные по наклону кривых в самой крутой части, оказались одинаковыми для обоих комплексов и составляют примерно $0,035 \pm 0,002$ эв.

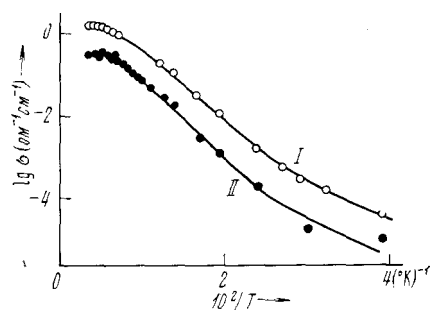


Рис. 1

Можно ожидать, что истинная проводимость этих комплексов в монокристалле значительно выше, чем найдено в настоящей работе на поликристаллических образцах. Предварительные измерения ориентированных поликристаллов комплекса I на частоте $3,9 \cdot 10^{10}$ гц дают при комнатной температуре значения проводимости на два порядка более высокие, чем проводимость на постоянном токе и энергию активации на порядок меньше. Такие величины характерны лишь для наиболее хорошо проводящих комплексов, известных в настоящее время (¹, ⁵).

Авторы благодарны С. А. Щепинову за обсуждение настоящей работы.

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
1 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Беренблум, Л. И. Буравов и др., Письма ЖЭТФ, **13**, 619 (1971).
² W. A. Little, Phys. Rev., **134A**, 1416 (1964). ³ C. G. Pitt, L. K. Monteith et al., J. Am. Chem. Soc., **88**, 4286 (1966). ⁴ L. Malatesta, F. Canziani, Inorg. and Nucl. Chem., **19**, 81 (1961). ⁵ Л. И. Буравов, М. Л. Хидекель и др., Письма ЖЭТФ, **12**, 142 (1970).