

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

Д. Н. Федутин

В широком диапазоне температур изучена термо-эдс кристаллов квазиодномерных комплексов платины  $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot 2,3H_2O$  [1] и  $K_2Pt(CN)_4Cl_{0,3} \cdot 2,6H_2O$  [2] для направления вдоль цепочек атомов платины и в поперечном направлении. Обнаружена значительная анизотропия термоэдс при низких температурах. Результаты измерений противоречат модели металлических цепочек, предложенной Кузе и Целлером для объяснения электронных свойств квазиодномерных комплексов.

В настоящее время известны комплексы переходных металлов, кристаллическая структура которых содержит линейные цепочки атомов металла, далеко отстоящие одна от другой. Для некоторых соединений этого класса, например для комплексов  $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot 2,3H_2O$  (1) и  $K_2Pt(CN)_4Cl_{0,3} \cdot 2,6H_2O$  (2) перекрытие между орбиталями соседних атомов Pt настолько велико, что ведет к большой и практически одномерной проводимости кристаллов (до  $300 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Согласно зонной теории в цепочках атомов Pt должно осуществляться одномерное металлическое состояние [1]. Однако было обнаружено [2], что при температурах ниже  $200^\circ\text{K}$  проводимость комплексов 1 и 2 становится активационной ( $E_a \approx 0,1 \text{ эв}$ ). При этом гигантская диэлектрическая восприимчивость комплексов при гелиевых температурах ( $\epsilon_{4,2^\circ\text{K}} \sim 3 \cdot 10^3$ ) и изучение эффекта Мессбауэра показывают, что наблюдаемый активационный ход проводимости комплексов 1 и 2 не связан с сильной электронной локализацией на узлах цепочек [2, 3].

Поэтому для объяснения электронных свойств комплексов 1 и 2 в работе [4] была предложена "модель металлических цепочек" (ММЦ). Согласно ММЦ кристаллы комплексов содержат одномерные металлические цепочки конечной длины  $200 - 500 \text{ \AA}$ , разделенные изолирующими дефектами. Внутри таких цепочек электроны находятся на дискретных уровнях энергии и не испытывают никакого рассеяния. При этом переход электрона с одной цепочки на другую требует некоторой энергии активации. Авторы ММЦ предполагают, что перескоки электронов происходят только в направлении, поперечном к направлению цепочек атомов Pt и основывают свое предположение на близости энергий активации проводимости комплексов для двух кристаллических направлений. Однако одних данных по проводимости явно недостаточно, чтобы установить правомерность ММЦ.

В данном сообщении приведены данные по изучению анизотропии термоэдс комплексов 1 и 2 в широком диапазоне температур. Измерения термоэдс производились на кристаллах с размерами  $5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$ . Надежное измерение поперечной термоэдс на кристаллах с малыми поперечными размерами требует применения термопар достаточно тон-

ких, для того чтобы устранить возможные ошибки измерений из-за теплоподвода к спаям, и из-за влияния теплового сопротивления между термопарами и границами кристалла. Поэтому в качестве датчиков разности температур и эдс, развиваемых на противоположных гранях кристалла были использованы термопары медь—константан с диаметром проволочек 15 – 20 мкм. Спаи термопар приклеивались к поверхностям кристалла тонким слоем аквадага, создававшим надежный температурный и электрический контакт между термопарой и образцом. Монтаж кристалла в измерительной ячейке производился в поле зрения микроскопа. Термоэдс образца измерялась между медными ветвями термопар при помощи потенциометра Р-306 с гальванометром М 17/10 в качестве нуля прибора.

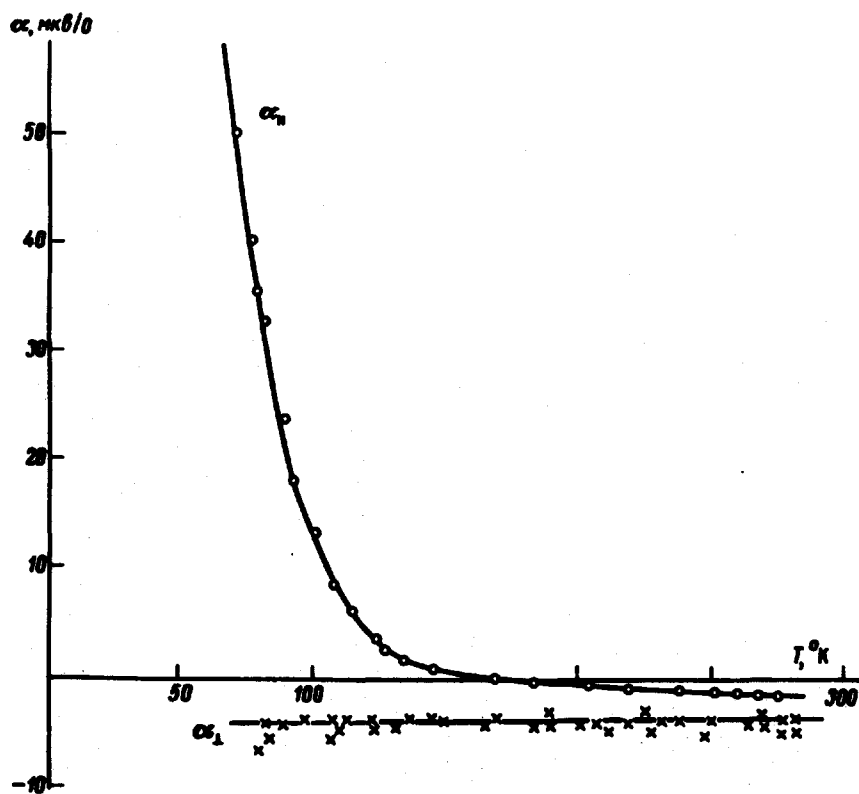


Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс кристаллов комплекса 1:  
 o – продольная термоэдс, x – поперечная термоэдс

Температурные зависимости продольной ( $\alpha_{||}$ ) и поперечной ( $\alpha_{\perp}$ ) термоэдс комплексов 1 и 2 представлены на рис. 1 и 2. Поведение термоэдс обоих комплексов сходно. А именно, продольная термоэдс мала при высоких температурах, однако ниже  $160^\circ\text{K}$  резко растет по абсолютной величине, принимая электронный знак. При этом поперечная термоэдс остается малой вплоть до предельной температуры измерения  $\sim 85^\circ\text{K}$  (измерения  $\alpha_{\perp}$  при более низких температурах невозможны из-за большого сопротивления кристаллов в поперечном направлении).

Таким образом при низких температурах в комплексах 1 и 2 обнаруживается сильная анизотропия термоэдс, связанная, по-видимому, со спецификой их строения.

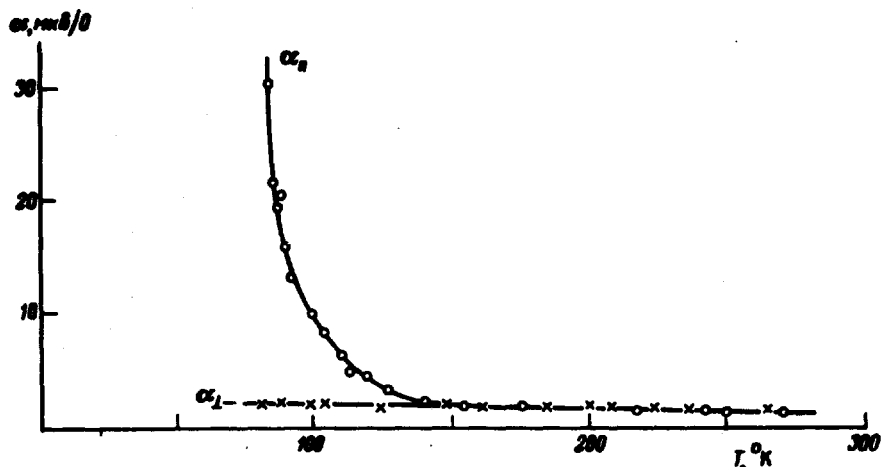


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс кристаллов комплекса 2: о — продольная термоэдс, × — поперечная термоэдс

Наблюдаемая анизотропия термо-эдс показывает, что электрическая проводимость комплексов 1 и 2, по всей вероятности, осуществляется носителями двух знаков с сильно отличающимися температурными зависимостями подвижностей для направления вдоль цепочек атомов Pt и в поперечном направлении. Это отличие подвижностей трудно понять в рамках ММЦ, предполагающей исключительно поперечный перенос электронов между цепочками, при котором подвижности в двух кристаллических направлениях могут отличаться только постоянным множителем. Ввиду этого следует полагать, что ММЦ или не применима для описания явлений переноса в квазиодномерных комплексах или требует значительной модификации.

В заключение автор выражает глубокую благодарность И.Ф.Щеголеву за постановку задачи и обсуждение результатов, Р.Н.Степановой и А.С.Беренблюму за предоставление образцов.

Филиал  
института химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
6 февраля 1973 г.

#### Литература

- [ 1 ] M. I. Minot, I. H. Perlstein. Phys. Rev. Lett., 26, 371, 1971.
- [ 2 ] А.С.Беренблюм, Л.И.Буравов, М.Л.Хидекель, И.Ф.Щеголев, Е.Б.Якимов. Письма в ЖЭТФ, 13; 619, 1971.
- [ 3 ] W. Rüegg, D. Kuse, H. R. Zeller. Препринт
- [ 4 ] D. Kuse, H. R. Zeller. Phys. Rev. Lett., 27, 1060, 1971.