DOI: 10.11858/gywlxb.20230841

$CuTe_2$ 单晶的高温高压合成和物性表征

石利粉[1,2], 王宁宁[1,2], 刘子儀[1,2], 崔 琦[1,2], 张晓晓[1,2], 刘庆元[3],
隋 郁[3], 王铂森[1,2], 孙建平[1,2], 程金光[1,2]

(1. 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190;
2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 哈尔滨工业大学物理学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 具有黄铁矿结构的 3*d* 过渡金属硫族化合物 MX_2 (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; X=S, Se, Te) 因呈现丰富的新奇物性而备受关注, 其中 CuX_2 是该体系中唯一的超导体, 超导转变温度 (T_c) 分别为 1.5 K (CuS_2)、2.4 K ($CuSe_2$) 和 1.3 K ($CuTe_2$)。由于 CuX_2 系列材料只能在高温高压条件下合成, 因此, 早期关于 $CuTe_2$ 的少数报道均基于多晶样品, 到目前为止仍缺乏单晶样品物性的详细报道。采用川井型 6/8 式二级推进多砧压机, 在 900 ℃ 和 5 GPa 的高温高压条件下合成了高质量的 $CuTe_2$ 单晶样品, 并对其进行详细的晶体结构、电输运、磁化率及比热容等物性表征。研究结果表明: $CuTe_2$ 单晶样品为弱耦合 Ⅱ 类超导体, T_c 约为 1.3 K。通过总结对比同体系 CuS_2、$CuSe_2$ 以及 $CuTe_2$ 的超导参数, 进一步揭示了 $CuTe_2$ 费米面附近的态密度与超导演化的联系。

关键词: 高温高压合成; 黄铁矿; $CuTe_2$; 超导

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

近年来, 过渡金属二硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) MX_2 (M 为 3*d*、4*d*、5*d* 过渡金属; X=S, Se, Te) 因呈现丰富的电学、磁学和光学性质而受到广泛关注, 包括金属-绝缘体转变、电荷密度波序、超导电性等[1−3]。具有立方黄铁矿 FeS_2 结构的 MX_2 (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; X=S, Se, Te) 化合物[1] 是其中一类重要的材料体系。在该结构中, M 原子占据 4a (0, 0, 0) 位置, X 原子占据 8c (u, u, u) 位置, 构成共顶角的 MX_6 八面体网络结构。作为黄铁矿结构的典型代表, CuX_2 (X=S, Se, Te) 是其中仅有的超导体, 且只能通过高温高压条件合成, 其超导转变温度 (T_c) 分别为 1.5 K (CuS_2)、2.4 K ($CuSe_2$) 和 1.3 K ($CuTe_2$)[2−6]。CuS_2 在进入超导态之前先经历了两次相变, 分别为 T_s≈150 K 时的二级相变和 T_u≈50 K 时的一级相变, 其中前者在多种物性上都有显著体现, 包括磁化率 $\chi(T)$ 曲线突然下降[7]、电阻 $\rho(T)$ 曲线出现鼓包[7] 及核磁共振谱线宽度增加等[8]。早期的透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 实验研究发现, 其在 T_s 以下存在超晶格斑点, 归因于形成了电荷密度波 (charge density wave, CDW)[9], 然而, Ueda 等[10] 获得的霍尔系数测量结果似乎并不支持这一观点。此外, Yin 等[11] 通过理论计算发现, 在大约 100 K 以下存在一个之前从未被报道的与费米面嵌套有关的 Kohn 异常以及 2×2×2 的周期性电荷调制, 并指出这可能与 Cu 的 d 电子和 S 的 p 电子轨道占据不均衡导致 S_2 二聚体

* **收稿日期:** 2023-12-06; **修回日期:** 2024-01-17
基金项目: 国家自然科学基金 (12025408, 12174424, 11921004, 11904391); 国家重点研发计划 (2021YFA1400200, 2022YFA1403900); 中国科学院青年创新促进会项目 (2023007)
作者简介: 石利粉 (1993—), 女, 博士, 主要从事高压凝聚态物理研究. E-mail: shilf@iphy.ac.cn
通信作者: 孙建平 (1989—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事高压凝聚态物理研究. E-mail: jpsun@iphy.ac.cn
程金光 (1982—), 男, 博士, 研究员, 主要从事综合极端条件下的新材料和奇异物理现象研究. E-mail: jgcheng@iphy.ac.cn

发生位移有关。该理论计算结果支持形成 CDW 的观点，进而使得 CuS_2 成为研究 CDW 和超导之间竞争的候选材料。T_u 处的异常在磁化率曲线上表现为一个非常尖锐的峰和晶格常数的微弱变化，但在 $\rho(T)$ 和比热容 $C(T)$ 曲线上并没有任何异常，目前这一异常的起源尚不清晰。针对上述关于 CuS_2 的研究现状，本课题组在高温高压条件下合成了高质量晶体，采用变温 TEM 直接在低温条件下观察到了 2×2×2 超晶格斑点，首次提供了 CDW 存在的证据。在此基础上，利用活塞-圆筒和立方六面砧高压低温物性测量装置对其进行了系统性的高压研究[12]，发现高压可以逐步抑制 CDW，同时伴随 T_c 的先升高后降低，形成穹顶形 $T_c(p)$ 相图，从而给出了 CDW 与超导相互竞争的实验证据。

不同于 CuS_2 的丰富性质，$CuSe_2$ 和 $CuTe_2$ 中除了超导转变以外并未发生其他任何电阻或磁性异常[7]。关于 $CuSe_2$ 的常压物性和高压研究已被详细报道。结果表明，物理压力可以抑制其超导电性，但是少量 Se 掺杂引入的负化学压力却可以提高 CuS_2 的 T_c[13]，这一反常现象很可能与 Se 掺杂抑制了 CuS_2 的 CDW 密切相关。由于 $CuTe_2$ 仅能通过高温高压合成，并且其 T_c 更低，关于 $CuTe_2$ 的物性报道非常少，早期的报道也是基于多晶样品的测试结果[5−6]。因此，生长高质量的 $CuTe_2$ 晶体并详细研究其超导电性等物性，对于进一步揭示 CuX_2 中随着阴离子（S、Se、Te）变化的物性演化规律具有重要意义。

本研究将利用高温高压合成方法首次制备高质量 $CuTe_2$ 单晶，通过系统表征其晶体结构、电输运、磁化率和比热容等性质，得到详细的超导参数，以期为全面认识和理解 CuX_2 体系的超导性质提供关键信息。

1　实验方法

本工作采用德国沃根瑞特公司生产的川井型 6/8 式二级推进多面砧压机完成高温高压合成。首先，将 Cu 和 Te 粉末按照化学计量比充分混合作为前驱体，在 5 GPa、900 ℃ 条件下保温 1 h；然后，将加热功率设定为零，使其迅速降温；最后，设定程序缓慢降压，可获得高质量的 $CuTe_2$ 单晶。利用 Huber-Guinier 衍射仪和 SmartLab 9 kW 高分辨衍射仪，分别测试了样品的粉末和单晶 X 射线衍射（XRD），并使用 Jade 和 Fullprof 软件进行了指标化和结构精修。样品在 1.8～300.0 K 和 0.4～1.8 K 下的变温电阻率、比热容和磁化率测试则是利用 Quantum Design 公司生产的物性测试系统（PPMS-9 T）和配置 He^3 选件的磁性测试系统（MPMS3）完成的。其中，电阻率测试采用标准四电极法，比热容测试采用绝热弛豫法。

2　实验结果和讨论

图 1(a) 为高温高压条件下合成的 $CuTe_2$ 单晶照片，可以看到，$CuTe_2$ 为具有金属光泽的规则立方块体。图 1(b) 为 $CuTe_2$ 晶体结构示意图。与 CuS_2 类似[12]，$CuTe_2$ 也具有立方结构，空间群为 $Pa\bar{3}$（No. 205）。其中：每个 Cu 原子周围有 6 个 Te 原子，形成扭曲的 $CuTe_6$ 八面体；$CuTe_6$ 八面体则位于原胞的面心立方位置，彼此通过 Te_2 二聚体连接；每个 Te_2 单元的中心位于 NaCl 晶格的交替位置；每个 Te 原子周围有 3 个 Cu 原子和 1 个 Te_2 单元中的 Te 原子。因此，黄铁矿结构的 $CuTe_2$ 可以看作是 Cu 原子构成的面心立方结构和 Te_2 二聚体构成的岩盐结构相互嵌套。图 1(c) 插图为样品的单晶 XRD 谱，可以看到明显的 (200)、(400) 衍射峰，表明 $CuTe_2$ 存在自然解理面，并且其中一个面的生长方向是沿着 *bc* 面。将单晶颗粒研磨成粉末，进一步测试其在室温下的 XRD，如图 1(c) 所示，所有的衍射峰都可以被立方结构指标化。利用 Fullprof 软件对粉末 XRD 数据进行 Rietveld 结构精修，可以看到，所有的峰强和峰位都拟合得很好，得到的可信赖因子为 R_p=1.69%、R_{wp}=2.68% 、χ^2=1.54，晶格常数 a=6.603 4(4) Å，以上结果与文献 [5–6] 一致。

在详细表征了 $CuTe_2$ 样品的晶体结构之后，测试了 $CuTe_2$ 单晶在常压下的电输运性质。图 2(a) 为 0.4～300.0 K 温区的电阻率 $\rho(T)$ 曲线，可以看到，曲线呈现出很好的金属导电行为，剩余电阻比（residual resistance ratio, RRR）为 ρ(300.0 K)/ρ(1.6 K)≈118，表明 $CuTe_2$ 单晶样品具有非常高的品质。在高温正常态下，晶体的 $\rho(T)$ 随降温而快速减小，在整个温区无任何异常，与 CuS_2 的 $\rho(T)$ 曲线显著不同。在低温区（T<50 K），晶体 $\rho(T)$ 可以用费米液体行为描述，即 $\rho(T)=\rho_0+AT^2$，其中：ρ_0 为剩余电阻率，主要

与缺陷或杂质对电子的散射有关；A 为温度平方项的系数，正比于费米能级附近的态密度 $N(E_F)$。拟合曲线如图 2(a) 中的蓝色实线所示，相应的拟合参数显示在图 2(a) 中。为了进一步清晰展示低温超导转变，图 2(b) 给出了 $CuTe_2$ 单晶在 1.5 K 以下的 $\rho(T)$ 数据，$\rho(T)$ 在 $T_c^{onset}\approx1.27$ K 开始快速下降，在 $T_c^{zero}\approx1.23$ K 达到零电阻，以上实验结果与文献 [2–3, 5–6] 中多晶的相关报道结果一致。

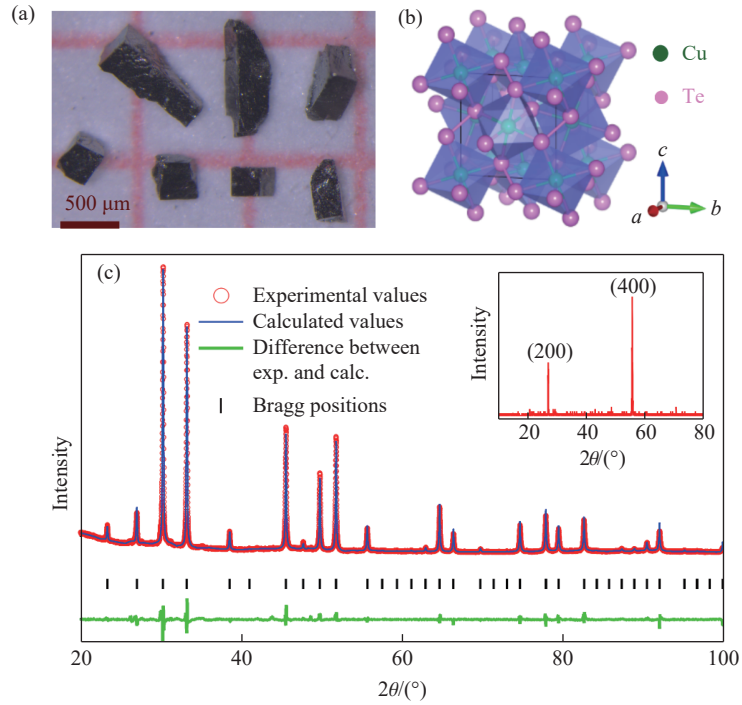


图 1　(a) $CuTe_2$ 的单晶照片，(b) $CuTe_2$ 的晶体结构示意图，(c) $CuTe_2$ 的粉末 XRD 精修谱图（插图为单晶 XRD 谱）

Fig. 1　(a) Photo of $CuTe_2$ single crystals; (b) crystal structure of $CuTe_2$; (c) refinement of the powder XRD pattern (Inset is single crystal XRD pattern)

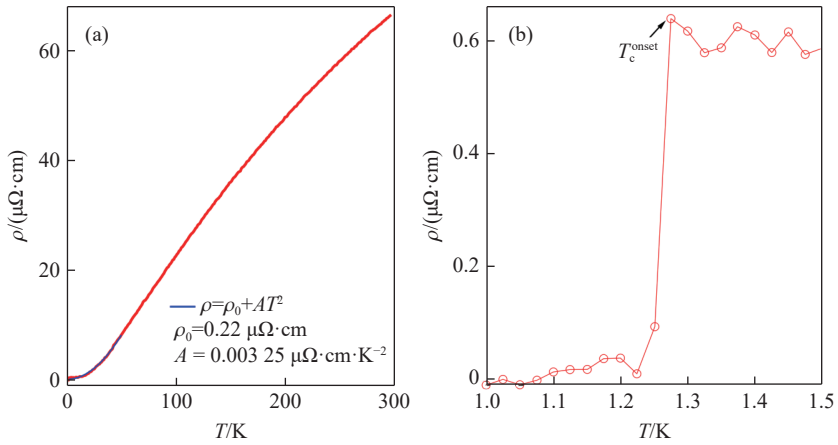


图 2　$CuTe_2$ 的电输运表征：(a) 0.4～300.0 K 温区的 $\rho(T)$ 曲线（蓝色实线为 $CuTe_2$ 的 $\rho(T)=\rho_0+AT^2$ 低温电阻率拟合曲线），(b) 低温超导区域的放大图

Fig. 2　Characterization of $CuTe_2$ electrical transport: (a) $\rho(T)$ curve in the temperature range of 0.4–300.0 K (The solid line shows the low-temperature resistivity data and the $\rho(T)=\rho_0+AT^2$ fitting curve of $CuTe_2$); (b) enlarged view of the superconductivity at low temperatures

为了进一步验证 $CuTe_2$ 单晶的体超导电性，详细表征了 $CuTe_2$ 单晶的磁性行为。图 3(a) 为 $CuTe_2$ 单晶样品施加 5 Oe 外磁场下在零场冷（zero field cooling, ZFC）和场冷（field cooling, FC）模式下的磁化曲线，可以清晰地看到，在 $T_c^{\chi}\approx1.25$ K 时，ZFC 和 FC 曲线都表现出了明显的抗磁信号，转变温度和

电输运测试的 T_c 基本一致。当考虑退磁因子计算之后，超导抗磁体积分数接近 100%，表明具有体超导特征。此外，FC 曲线相较于 ZFC 曲线的抗磁信号明显要弱很多，表明 $CuTe_2$ 属于第Ⅱ类超导体。为了进一步获得 $CuTe_2$ 的临界磁场信息，相继测试了 $CuTe_2$ 在 T_c 以下不同温度时的 $M(H)$ 曲线，如图 3(b) 所示。可以看到，在固定温度下，随着磁场强度的增加，样品逐渐由超导态转变为正常态。定义偏离 $M(H)$ 曲线中低场线性部分的磁场为下临界磁场 μ_0H_{c1}，而 $M(H)$ 曲线与 M=0 的交点定义为上临界磁场 μ_0H_{c2}。相继提取每个温度点的上临界磁场和下临界磁场，并将其与 T_c 的依赖关系绘制了图 3(c)，通过金兹堡-朗道（Ginzburg-Landau, G-L）公式拟合，可以得到 $CuTe_2$ 在零温极限下的 μ_0H_{c1} 和 μ_0H_{c2} 分别为 83.3 和 194.9 Oe。根据关系式 $\mu_0H_{c2}=\Phi_0/2\pi\xi_{GL}^2$（$\Phi_0$ 为磁通量子，$\Phi_0=h/2e=2.067\times10^{-7}$ Oe·cm^2）得到 G-L 相干长度 ξ_{GL}=1 300 Å。进一步利用关系式 $\mu_0H_{c1}=(\Phi_0/4\pi\lambda_{GL}^2)\ln(\lambda_{GL}/\xi_{GL})$，得到穿透深度 λ_{GL}=1 100.8 Å，通过计算得到 G-L 参数 $\kappa_{GL}=\lambda_{GL}/\xi_{GL}$=0.85，稍大于 $1/\sqrt{2}$。根据超导体零界面能的条件 $\kappa_{GL}=1/\sqrt{2}$，Abrikosov 将超导体划分为两类：第Ⅰ类超导体，$\kappa_{GL}<1/\sqrt{2}$，具有正界面能；第Ⅱ类超导体，$\kappa_{GL}>1/\sqrt{2}$，具有负界面能。基于此，进一步证实了 $CuTe_2$ 属于第Ⅱ类超导体。

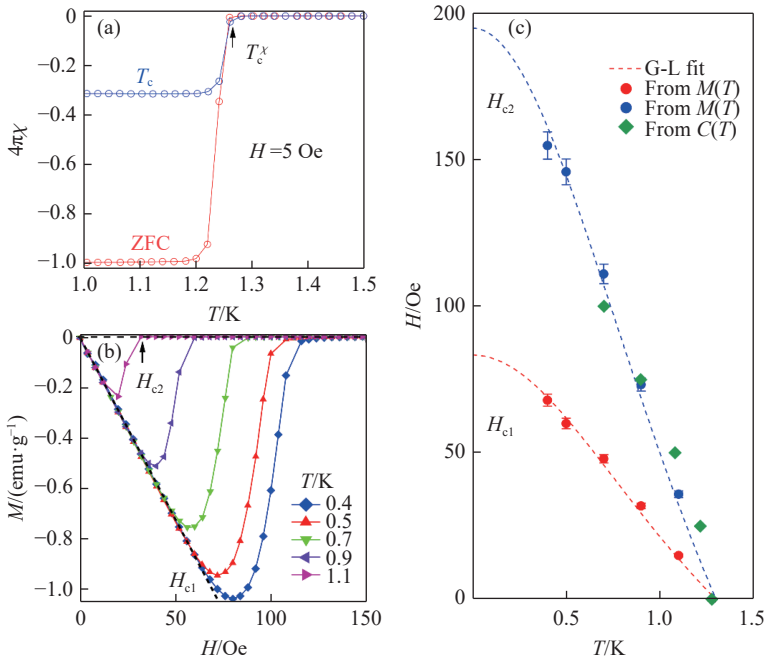


图 3　$CuTe_2$ 的磁性表征：(a) 5 Oe 外磁场、1.0～1.5 K 温区内零场冷和场冷模式下 $CuTe_2$ 的磁化率-温度关系曲线，(b) 在 T_c 以下不同温度时的磁化曲线，(c) 下临界磁场 μ_0H_{c1} 与上临界磁场 μ_0H_{c2} 和温度的关系曲线以及 G-L 拟合曲线

Fig. 3　Characterization of $CuTe_2$ magnetic properties: (a) temperature dependence of the magnetic susceptibility of $CuTe_2$ measured in the ZFC and FC modes under an applied magnetic field of μ_0H=5 Oe in the temperature range 1.0−1.5 K; (b) isothermal magnetization $M(H)$ curves at different temperatures below T_c; (c) temperature dependences of the lower critical field μ_0H_{c1} and the upper critical field μ_0H_{c2} of $CuTe_2$ fitted by the G-L formula

另一方面，由于比热容可以很好地反映样品的超导转变以及超导态物性，进一步测试了 $CuTe_2$ 在低温下的比热容，以获得更多其在超导态的微观信息。如图 4(a) 所示，零磁场下的比热容在 $T_c\approx$ 1.28 K 附近出现了明显的跳变。根据热力学定律可知，比热容 C 是 Gibbs 自由能的二次微商，而超导相变为二级相变，因此当超导体进入超导态时，超导态与正常态的比热容存在差值（即$\Delta C\neq0$），并且此差值与超导体积分数相关。比热容的显著跳变进一步说明 $CuTe_2$ 具有体超导的特征，且比热容上的跳变温度与电阻及磁性测试确定的 T_c 吻合很好。通过进一步施加磁场，可以看到，$CuTe_2$ 在 T_c 附近的比热容跳变逐渐被抑制，最终在 100 Oe 磁场附近被完全抑制。为了进一步获取其正常态信息，在低温区绘制了 C/T-T^2 图，如图 4(b) 所示，$CuTe_2$ 在低温部分具有线性特征。比热容在 T_c 之上通常可以反映材料中电子和声子的信息，具体公式为 $C/T=\gamma_n+\beta T^2$。其中：γ_n 为索末菲常数，主要源于电子的贡献；β 为温度

的立方项系数，主要来自声子的贡献。在 1.3～7.0 K 的温度区间内，通过对 $CuTe_2$ 正常态的比热容进行线性拟合，可得到 γ_n=5.8 mJ/(mol·K^2)，β=0.627 mJ/(mol·K^4)。根据德拜温度公式 $\Theta_D=(12\pi^4nR/5\beta)^{1/3}$（$n$=3 为化学式中的原子数，理想气体常数 R=8.31 J/(mol·K)），通过计算可得 $CuTe_2$ 的德拜温度 Θ_D≈210 K。根据文献 [7] 可知，$CuTe_2$ 的德拜温度明显低于 CuS_2（Θ_D≈350 K）和 $CuSe_2$（Θ_D≈250 K），这是由于 Te 的原子质量大于 S 和 Se 的原子质量。基于以上得到的 T_c 和 Θ_D，利用麦克米兰公式（μ^*为库伦赝势，通常取 0.13）

$$\lambda_{ep}=\frac{1.04+\mu^*\ln\frac{\Theta_D}{1.45T_c}}{(1-0.62\mu^*)\ln\frac{\Theta_D}{1.45T_c}-1.04}$$

计算得到电声耦合常数 λ_{ep}=0.502，表明 $CuTe_2$ 属于弱耦合的 BCS 超导体。此外，还估算了 T_c 附近的比热容跳变，如图 4(b) 的插图所示，电子比热容跳变值 $\Delta C_e/\gamma T_c$≈1.35。根据 BCS 弱耦合理论的推导，当 T=T_c 时，比热容的跃变量理论值为 1.43，实验值与 BCS 弱耦合超导体的理论值十分接近，进一步说明 $CuTe_2$ 属于弱耦合的 BCS 超导体。

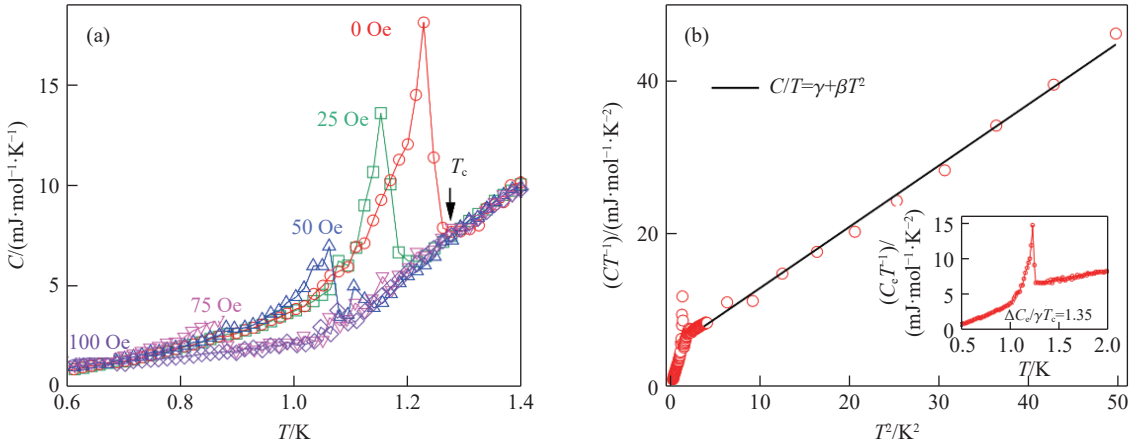


图 4　$CuTe_2$ 的比热容表征：(a) 不同磁场下的低温 $C(T)$ 曲线，(b) 零场下的 C/T-T^2 曲线（黑色实线为低温正常态的拟合曲线，插图为归一化的电子比热容-温度关系曲线）

Fig. 4　Characterization of specific heat of $CuTe_2$: (a) $C(T)$ curves at low-temperature in different magnetic fields; (b) low-temperature specific heat of $CuTe_2$ plotted as C/T vs. T^2 at zero field (The inset shows the temperature dependence of normalized electronic specific heat C_e/T)

为了更加全面地认识和理解该体系的超导演化规律，将 CuS_2、$CuSe_2$ 和 $CuTe_2$ 的相关参数进行对比，见表 1[2, 4–7, 12–14]。可以看到，三者的电子比热容跳变值 $\Delta C_e/\gamma T_c$ 均小于 1.43，表明它们都属于弱耦合的 BCS 超导体，与理论计算发现该体系费米面附近的电子主要由阴离子的 p 电子而不是具有强关联性的 Cu 的 d 电子主导一致[15]。此外，随着阴离子半径的增大，T_c 呈现非单调演化趋势，暗示可能存在多种相互竞争因素主导其超导的演化。我们知道，电子比热系数 γ 正比于费米能级附近的态密度是影响 T_c 的关键因素之一。在该体系中，$CuSe_2$ 具有最大的电子比热系数，与其表现出最高的 T_c 一致。与 $CuSe_2$ 相比，CuS_2 的 T_c 较低，但与 $CuSe_2$ 和 $CuTe_2$ 不同的是，CuS_2 在约 150 K 附近存在 CDW 转变，本课题组之前对 CuS_2 的高压研究结果表明，CuS_2 中的 CDW 与 SC 存在竞争关系，压力可以有效抑制 CDW，增加费米面附近参与超导配对的电子态密度，将其 T_c 增强至最高约 2.3 K[12]。此外，早期通过对 CuS_2 少量掺杂 Se 引入负化学压力的研究结果表明，Se 的掺杂可以抑制 CuS_2 体系中的 CDW，从而提高 T_c[13]。这说明 CuS_2 体系中 CDW 的存在可能是导致其 T_c 低于 $CuSe_2$ 的原因。这也与 CuS_2 具有最小的电子比热系数 γ 吻合。因此，我们推断，该体系从 Te 到 Se 再到 S，随着离子半径逐渐减小，即正化学压力的增加，对应的 T_c 逐渐升高，但由于 CuS_2 中存在 CDW 和 SC 的竞争，因而其 T_c 降低，进而使得该体系的 T_c 呈现非单调演化趋势。综上所述，CuX_2 体系中费米面附近的态密度与体系的超导演化存在直接关联。

表 1　CuX_2（X=S, Se, Te）体系的超导态和正常态参数[2, 4–7, 12–14]

Table 1　Superconducting- and normal-state parameters of CuX_2 (X=S, Se, Te) system[2, 4–7, 12–14]

Sample	T_c/K	$\mu_0H_{c1}(0)$/Oe	$\mu_0H_{c2}(0)$/Oe	ξ_{GL}/Å	λ_{GL}/Å	κ_{GL}
CuS_2	1.56	123.2	502.9	809.0	901.0	1.11
$CuSe_2$	2.43		610.0	375.5		
$CuTe_2$	1.30	83.3	194.9	1 300.0	1 100.8	0.85
Sample	γ/(mJ·mol^{-1}·K^{-2})	β/(mJ·mol^{-1}·K^{-4})	Θ_D/K	$\Delta C_e/\gamma T_c$	λ_{ep}	
CuS_2	5.4	0.099	388	1.07	0.47	
$CuSe_2$	7.5	0.335	250	1.31	0.38	
$CuTe_2$	5.8	0.627	210	1.35	0.50	

3　结　论

利用高温高压合成方法，在 5 GPa、900 ℃ 条件下首次制备了高质量的 $CuTe_2$ 单晶，并对其进行了详细的结构和物性表征。粉末 XRD 结果表明，$CuTe_2$ 具有立方结构。电输运和磁性测试结果显示，$CuTe_2$ 单晶的 T_c 约为 1.3 K，超导体积分数接近 100%，具有体超导特征。通过拟合得到，$CuTe_2$ 的下临界磁场 μ_0H_{c1} 和上临界磁场 μ_0H_{c2} 分别为 83.3 和 194.9 Oe，进一步计算得到了 G-L 参数 κ_{GL}=0.85，略大于 $1/\sqrt{2}$，表明 $CuTe_2$ 属于第Ⅱ类超导体。$CuTe_2$ 的电子比热容跳变 $\Delta C_e/\gamma T_c$≈1.35，非常接近弱耦合 BCS 超导体的 1.43，进一步证实了 $CuTe_2$ 是弱耦合的 BCS 超导体。本研究结果为全面认识和理解黄铁矿结构 CuX_2 体系的超导电性提供了关键实验数据。

参考文献：

[1] CHOI H, SEO J Y, UHM Y R, et al. Crystalline structure and magnetic properties of pyrite FeS_2 [J]. AIP Advances, 2021, 11(1): 015131.

[2] MUNSON R A, DESORBO W, KOUVEL J S. Electrical, magnetic, and superconducting properties of copper disulfide [J]. The Journal of Chemical Physics, 1967, 47(5): 1769–1770.

[3] BITHER T A, DONOHUE P C, CLOUD W H, et al. Mixed-cation transition metal pyrite dichalcogenides-high pressure synthesis and properties [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1970, 1(3/4): 526–533.

[4] MUNSON R A. The synthesis of copper disulfide [J]. Inorganic Chemistry, 1966, 5(7): 1296–1297.

[5] BITHER T A, BOUCHARD R J, CLOUD W H, et al. Transition metal pyrite dichalcogenides. High-pressure synthesis and correlation of properties [J]. Inorganic Chemistry, 1968, 7(11): 2208–2220.

[6] BITHER T A, PREWITT C T, GILLSON J L, et al. New transition metal dichalcogenides formed at high pressure [J]. Solid State Communications, 1966, 4(10): 533–535.

[7] KAKIHANA M, MATSUDA T D, HIGASHINAKA R, et al. Superconducting and Fermi surface properties of pyrite-type compounds CuS_2 and $CuSe_2$ [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2019, 88(1): 014702.

[8] GAUTIER F, KRILL G, PANISSOD P, et al. Magnetic properties of CuS_2 [J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1974, 7(8): L170–L173.

[9] VANDERSCHAEVE G, ESCAIG B. Electron microscopy study of transition metals disulfides with pyrite structure [J]. Journal de Physique Colloque, 1976, 37(C4): 105–108.

[10] UEDA H, NOHARA M, KITAZAWA K, et al. Copper pyrites CuS_2 and $CuSe_2$ as anion conductors [J]. Physical Review B, 2002, 65(15): 155104.

[11] YIN Y X, COULTER J, CICCARINO C J, et al. Theoretical investigation of charge density wave instability in CuS_2 [J]. Physical Review Materials, 2020, 4(10): 104001.

［12］SHI L F, LIU Z Y, LI J, et al. Pressure-driven superconducting dome in the vicinity of CDW in the pyrite-type superconductor CuS_2 [J]. Physical Review Materials, 2022, 6(1): 014802.

［13］TAKANO Y, UCHIYAMA N, OGAWA S, et al. Superconducting properties of $CuS_{2-x}Se_x$ under high pressure [J]. Physica C: Superconductivity, 2000, 341: 739−740.

［14］KONTANI M, TUTUI T, MORIWAKA T, et al. Specific heat and NMR studies on the pyrite-type superconductors CuS_2 and $CuSe_2$ [J]. Physica B: Condensed Matter, 2000, 284: 675−676.

［15］HOU Z F, LI A Y, ZHU Z Z, et al. *Ab initio* calculations of the electronic structures of copper pyrites CuS_2, $CuSe_2$ and $CuTe_2$ [J]. Journal of Material Science and Technology, 2004, 20(4): 429–431.

High-Temperature and High-Pressure Synthesis and Characterization of $CuTe_2$ Single Crystal

SHI Lifen[1,2], WANG Ningning[1,2], LIU Ziyi[1,2], CUI Qi[1,2], ZHANG Xiaoxiao[1,2],
LIU Qingyuan[3], SUI Yu[3], WANG Bosen[1,2], SUN Jianping[1,2], CHENG Jinguang[1,2]

（1. *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics*, *Institute of Physics*,
Chinese Academy of Sciences, *Beijing* 100190, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*;
3. *School of Physical Sciences*, *Harbin Institute of Technology*, *Harbin* 150001, *Heilongjiang*, *China*）

Abstract: The 3*d* transition metal dichalcogenide MX_2 (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; X=S, Se, Te) with pyrite structure has attracted widespread attention due to their novel physical properties. Among them, the CuX_2 (X=S, Se, and Te) is the only known superconducting system, for which the superconducting transition temperatures (T_c) are 1.5 K (CuS_2), 2.4 K ($CuSe_2$) and 1.3 K ($CuTe_2$), respectively. Because they can only be synthesized under high-pressure and high-temperature (HPHT) conditions, earlier reports on $CuTe_2$ are based on the polycrystalline samples and the detailed physical properties have not been reported on single crystal so far. Here, we synthesized high-quality $CuTe_2$ single crystals under HPHT conditions at 5 GPa and 900 ℃ using the Kawai type 6/8 two-stage multianvil apparatus and performed detailed crystal, transport, magnetism, and specific heat measurements on its physical properties. The results showed that it belongs to the weakly coupled type-Ⅱ superconductor with T_c about 1.3 K. We systematically compared the relevant superconducting parameters of CuS_2, $CuSe_2$, and $CuTe_2$ and further revealed the relationship between their density of state near the Fermi surface and superconducting properties.

Keywords: high-temperature and high-pressure synthesis; pyrite; $CuTe_2$; superconductivity