

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА НА ТЕМПЕРАТУРУ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТРОЙНЫХ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА

*Н. Е. Алексеевский, Г. Вольф, Н. М. Добровольский,*

*Ю. Ф. Ельцев, В. М. Закосяренко, В. И. Цebro*

Наблюдаемое сильное подавление сверхпроводимости примесью железа и большие значения эффективных магнитных моментов на атом примеси в тройных сульфидах молибдена типа  $PbMo_6S_8$  могут быть следствием сильного косвенного обмена и указывают на возможность ферромагнитной неустойчивости в исследованных соединениях.

Тройные халькогениды молибдена (ТХМ) формулы  $MMo_6X_8$  ( $X=S, Se$ ), где в качестве  $M$  может быть целый ряд различных элементов, как известно (см., например, [1 — 5]), представляют собой один из наиболее интересных и в настоящее время интенсивно изучаемых классов сверхпроводящих соединений. Влияние ферромагнитных примесей  $3d$ -элементов на сверхпроводящие свойства ТХМ практически не изучено. Имеются лишь отдельные указания на то, что примеси  $Fe$  и  $Mn$  сильно подавляют сверхпроводимость  $SnMo_6S_8$  [4, 6, 7].

В данной работе исследовалось влияние примеси железа в области малых концентраций на температуру сверхпроводящего перехода  $T_c$  и магнитную восприимчивость в нормальном состоянии тройных сульфидов  $MMo_6S_8$ , где  $M = Pb, Sn, Cu, Ag$ . Выбор составов определялся тем фактом, что при не сильно отличающихся значениях  $T_c$ , величины  $\partial H_{c2} / \partial T$  для соединений с  $Pb$  и  $Sn$  существенно выше, чем для соединений с  $Cu$  и  $Ag$  (см. таблицу). Образцы составов  $Fe_xMMo_6S_8$  готовились прямым синтезом из порошков исходных компонентов с последующим гомогенизирующим отжигом подобно тому, как это делалось ранее, см., например, [4, 7]. Максимальное значение концентрации железа  $x$  в исходной формуле для всех составов не превышало 0,05. Температура сверхпроводящего перехода определялась индуктивным методом на переменном токе. Магнитная восприимчивость измерялась в магнитном поле сверхпроводящего соленоида на струнном магнитометре, принцип действия которого был описан ранее [8].

Измеренная нами зависимость температуры сверхпроводящего перехода от концентрации примеси железа для всех четырех систем приведена на рис. 1. Результаты представлены в координатах  $T_c / T_{c0}$ , где  $T_{c0}$  — температура сверхпроводящего перехода чистого образца. Видно, что в исследованной области концентраций  $T_c$  для всех соединений линейно уменьшается с ростом концентрации примеси; значения  $\partial T_c / \partial c$  и  $(1/T_c)(\partial T_c / \partial c)$  на ат% примеси приведены в таблице.

Измерения магнитной восприимчивости  $\chi$  образцов без магнитных примесей показали, что  $\chi$  практически не зависит от температуры. Так, при уменьшении температуры от 300 К до  $T_c$  для всех образцов магнитная восприимчивость, значения которой также приведены в таблице, возрастала не более, чем на 15%. Магнитная восприимчивость

железосодержащих образцов при температурах  $\sim T_c$  существенно возрастает с увеличением концентрации железа и сильно уменьшается с ростом температуры, так что температурная зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  близка к линейной. Для примера на рис.2 представлены зависимости  $\chi^{-1}(T)$  для образцов  $Fe_xPbMo_6S_8$  с разной концентрацией железа.

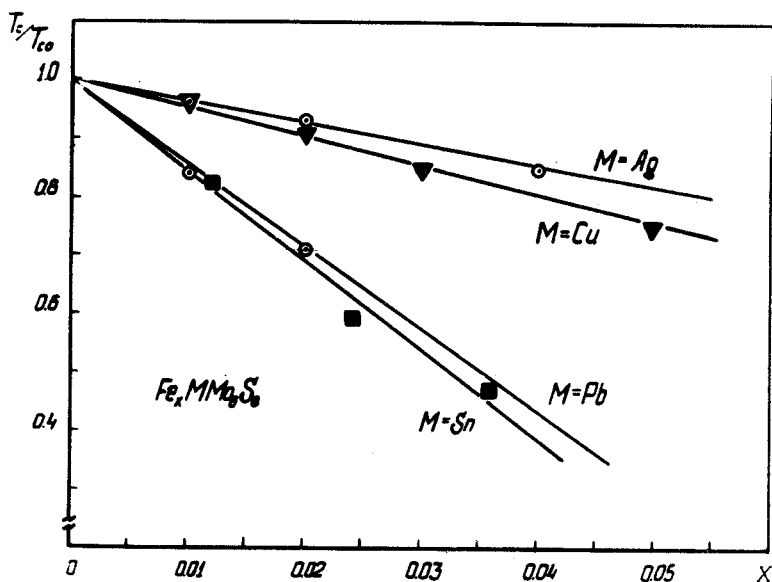


Рис. 1. Зависимость приведенной температуры сверхпроводящего перехода  $T_c/T_{c0}$  от концентрации железа

Экспериментальные кривые  $\chi(T)$  для образцов всех составов аппроксимировались выражением вида

$$\chi(T) = \frac{c}{T - \Theta} + \chi_0, \quad (1)$$

где параметры  $c$ ,  $\Theta$  и  $\chi_0$  определялись методом наименьших квадратов. Сплошные кривые на рис.2 соответствуют данной аппроксимации. Выраженные в магнитонах Бора значения эффективных магнитных моментов на атом примеси полученные из констант Кюри по формуле  $\mu_{\text{эфф}} = (3k_B c / N)^{1/2}$  даны в таблице. Значения параметра  $\Theta$  для всех составов были отрицательны и по абсолютной величине не превышали 10 К, а значения  $\chi_0$  были близки к восприимчивости чистых образцов.

Сильное уменьшение температуры сверхпроводящего перехода при добавлении примеси железа, вообще говоря, не является характерным для высокотемпературных сверхпроводящих соединений. Так, например, для интерметаллических соединений со структурой A-15 введение до 5 ат% Fe уменьшает  $T_c$  менее чем на 10% [9]. В нашем случае даже для  $AgMo_6S_8$ ,  $\partial T_c / \partial c$  которого наименьшее из исследованной группы, добавление лишь 0,5 ат% Fe примерно на 20% уменьшает температуру перехода, т.е. эффект оказывается более чем на порядок сильнее, чем для сверхпроводников со структурой A-15.

Состав	$T_c, K$	$\frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \frac{K^2}{K}$	$\frac{\partial T_c}{\partial c} \frac{K}{at\%}$	$\frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial c}$ (1/at%)	$\chi (300 K) \cdot 10^{-6} \text{CGC/g}$	$\gamma \frac{MДж}{K^2 \cdot \text{моль}}$	$\gamma_{\Delta c} \cdot \frac{MДж}{K^2 \cdot \text{моль}}$	$\mu_{эфф}/\Phi B$
$PbMo_6S_8$	13,5	50	28	2,1	0,37	—	101	5
$SnMo_6S_8$	11,4	37	26	2,3	0,46	106	85	4,2
$Cu_{1,8}Mo_6S_8$	10,9	15,5	7,8	0,72	0,26	63	46	3
$AgMo_6S_8$	8,5	7	4,6	0,54	0,09	32	27	2,5

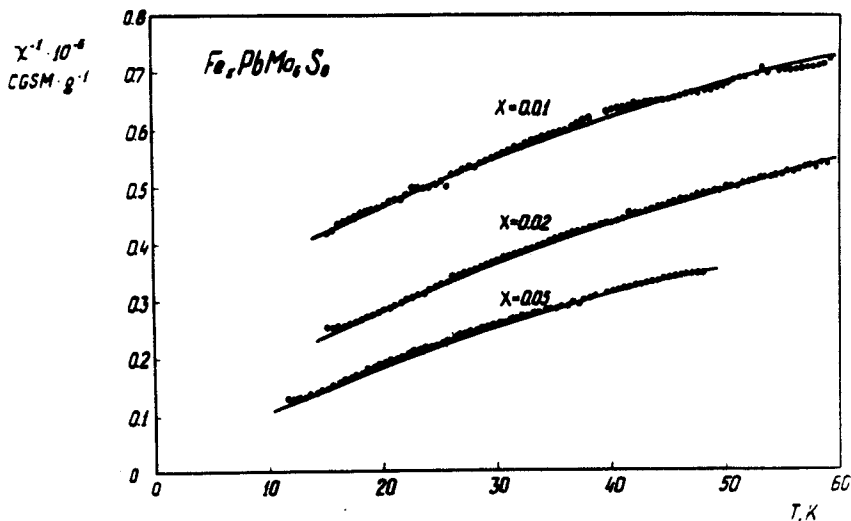


Рис.2. Температурная зависимость обратной восприимчивости образцов  $\text{Fe}_x\text{PbMo}_6\text{S}_8$  при различных концентрациях примеси железа

Из рис.1 и из приведенных в таблице данных видно, что значения  $\partial T_c / \partial c$  для сульфидов с Pb и Sn близки и значительно превышают соответствующие значения для соединений с Cu и Ag, для которых величины  $\partial H_{c2} / \partial T$  существенно меньше, чем для первых двух. Проведенные нами эксперименты по исследованию удельной теплоемкости ТХМ показали, что значения коэффициентов  $\gamma$  при электронном вкладе в теплоемкость для  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  и  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  также существенно выше, чем для  $\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_6\text{S}_8$  и  $\text{AgMo}_6\text{S}_8$  (см. таблицу). Представленные в таблице значения  $\gamma$  получены из анализа температурной зависимости удельной теплоемкости выше  $T_c$  (подобно тому, как это сделано в работе [7]) и из измерений удельной теплоемкости в области низких температур при разрушении сверхпроводимости магнитным полем. Кроме того, в отдельной колонке приведены значения  $\gamma_{\Delta c}$ , полученные в приближении БКШ из скачка теплоемкости при сверхпроводящем переходе. Так как значения  $\partial H_{c2} / \partial T$  и  $\gamma$  определяются плотностью состояний электронов на поверхности Ферми  $N(0)$ , ясно, что имеет место отчетливая связь полученных значений  $\partial T_c / \partial c$  и  $\mu_{\text{эфф}}$  с  $N(0)$ .

Значения  $\mu_{\text{эфф}}$  для  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  и  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$ , хотя и не столь велики, как в случае растворов Fe в Pd, значительно превышают значения  $\mu_{\text{эфф}}$  для чистого железа. Не исключено, что большие значения  $\mu_{\text{эфф}}$ , как и для сплавов Pd-Fe, могут быть следствием сильного косвенного обмена и указывают на возможность ферромагнитной неустойчивости в исследованных системах. С этой точки зрения можно понять очень высокие значения  $\partial T_c / \partial c$ . Как и следует ожидать проявление магнитной неустойчивости оказывается более сильным в тех системах, где наблюдается большая плотность состояний  $N(0)$ , см., например, [10, 11]. Следует отметить, что согласно полученным нами ранее данным [7], коэффициент  $\gamma$  сильно растет с увеличением концентрации маг-

нитной примеси, что также в известном смысле подтверждает высказанное предположение о магнитной неустойчивости.

Институт физических проблем  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
4 декабря 1978 г.

Физический институт  
им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

### Литература

- [1] Ø Fisher. Appl. Phys., 16; 1, 1978.
  - [2] Ø Fisher, A.Treyvaud, R.Chevrel, M.Sergent. Sol. State Comm., 17; 721, 1975.
  - [3] R.N.Shelton, R.W.McCallum, H.Adrian. Phys. Lett., 56A, 213, 1976.
  - [4] Н.Е.Алексеевский, Н.М.Добровольский, В.И.Цебро. Письма в ЖЭТФ, 23, 694, 1976.
  - [5] S.Foner, E.J.McNiff, Jr. R.N.Shelton, R.W.McCallum, M.B.Maple. Phys. Lett., 57A, 345, 1976.
  - [6] Ø Fisher. Colloques Int. CNRS n 242, p.79, Grenoble, 1974.
  - [7] N.E.Alekseevskii, G.Wolf, S.Krautz, V.I.Tsebro. J. Low Temp. Phys., 28, 381, 1977.
  - [8] Н.Е.Алексеевский, Е.П.Красноперов, В.Г.Назин. ДАН СССР, 197, 814, 1971.
  - [9] N.E.Alekseevskii, C.Bazan, A.V.Mitin, T.Mydlarz, E.P.Krasnoperov, B.Raczka. Phys. Stat. Sol., B, 77; 451, 1976.
  - [10] N.E.Berk, J.R.Schriffer. Phys. Rev. Lett., 17; 433, 1966.
  - [11] S.Doniach, S.Engelsberg. Phys. Lett., 17, 750, 1966.
-