

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ СУЛЬФИДА Mo_6NaS_8

Н.Е.Алексеевский, Г.Вольф¹⁾, Н.М.Добровольский,
У.Тиле¹⁾

Измерена теплоемкость и зависимость критического поля от температуры сверхпроводящего сульфида молибдена Mo_6NaS_8 . Показано, что при температурах выше критической $C_p/T (T^2)$ мало отклоняется от линейной зависимости в отличие от Mo_5SnS_6 . Определена температура Дебая $\Theta_D = 118\text{K}$, постоянная Зоммерфельда $\gamma = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{дж/К}^2 \cdot \text{моль}$, производная $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c} = 12,8 \text{кэ/К}$ и критическое поле $H_{c2}(0) = 100 \text{кэ}$.

Ранее мы уже сообщали [1], что среди сульфидов молибдена, легированных щелочными металлами, имеются сверхпроводники, к числу которых относится и $\text{Mo}_6\text{Na}_2\text{S}_8$. Температура перехода этого соединения примерно равна 8,6К. С другой стороны в некоторых ранее опубликованных работах имелись упоминания о том, что в системе $\text{Mo}-\text{Na}-\text{S}$ не была обнаружена сверхпроводимость [2]. Представляло интерес провести детальное исследование системы $\text{Mo}_6\text{Na}_x\text{S}_8$ и в частности исследовать теплоемкость.

Для измерений использовались образцы, приготовлявшиеся, как и ранее [3] синтезом молибдена, серы и Na_2S , содержание которых определялось стехиометрическим составом соединения. Порошки упомянутых выше компонент прессовались в цилиндры диаметром 9 мм. Синтез проводился в кварцевых ампулах, заполненных гелием, при 900°C , после

¹⁾ Горная академия, секция химии, г. Фрайберг, ГДР.

чего из порошка полученного соединения прессовались образцы. Для исследования сверхпроводящих свойств и теплоемкости обычно использовались цилиндры диаметром 5 и 9 мм соответственно. Масса образца для измерения теплоемкости составляла примерно восемь грамм, т. е. была равна $9,5 \cdot 10^{-3}$ граммоль. (Следует заметить, что образцы сульфидов молибдена с щелочными металлами при хранении их на воздухе распадались и не переходили в сверхпроводящее состояние, в отличие от образцов хранившихся в атмосфере гелия, которые не изменяли своих свойств).

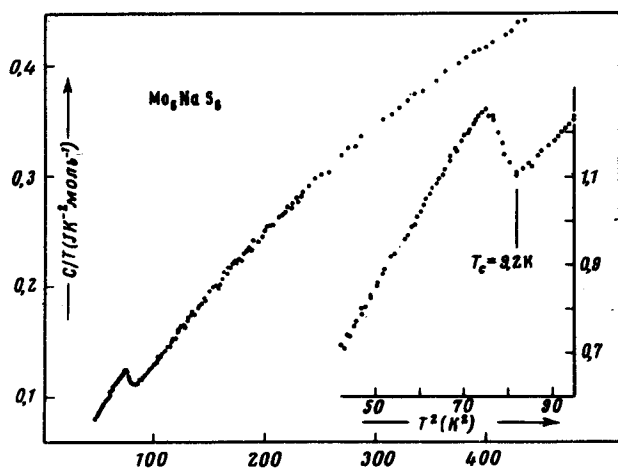


Рис. 1. Зависимость C_p/T от T^2 для Mo_6NaS_8

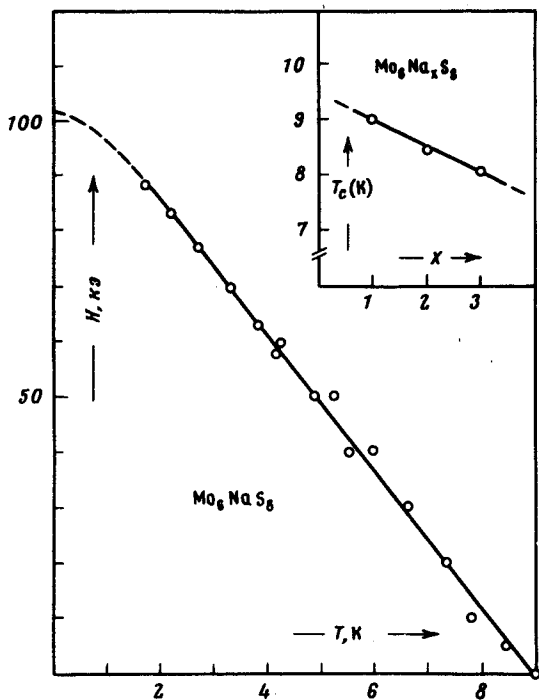


Рис. 2. Зависимости критического поля от температуры $\text{Mo}_6\text{Na}_x\text{S}_8$. В правом углу приведена зависимость критической температуры $\text{Mo}_6\text{Na}_x\text{S}_8$ от содержания натрия

Измерения теплоемкости проводились в калориметре, конструкция которого была описана ранее [4]. На рис. 1 приведена кривая зависимости $C_p/T = f(T^2)$, а на рис. 2 зависимость $H_{c2}(T)$, полученная из измерений сопротивления образца¹⁾. Как видно из этих рисунков для образца Mo_6NaS_8 критическая температура равна 9К, а $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c} = 12,8 \text{ кэ/К}$. В отличие от Mo_5SnS_6 [5, 6] для Mo_6NaS_8 при температурах выше критической $C_p/T(T^2)$ мало отклоняется от линейной зависимости. Из анализа этой зависимости следует, что температура Дебая $\Theta_D = 118\text{К}$, коэффициент γ_C в электронном вкладе в теплоемкость равен $9,2 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ дж/К}^2 \cdot \text{моль}$, а $(\Delta C_p/\gamma T)_{T=T_c} = 3,03$. Если использовать величину $(\Delta C_p/\gamma T)_{T=T_c}$, значение $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ и величину удельного остаточного сопротивления, которая для исследованного образца была равна $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ ом} \cdot \text{см}$, то можно вычислить γ_H (см. [7]). При этом оказывается, что $\gamma_H = 8,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ дж/К}^2 \cdot \text{моль}$, т. е. достаточно хорошо совпадает с γ_C .

Как отмечалось выше зависимость C_p/T как функция T^2 не является строго линейной. Небольшое отклонение от линейной зависимости можно рассматривать, (подобно тому, как это было сделано для Mo_5SnS_6 [5]), как следствие эйнштейновского вклада в решеточную теплоемкость исследуемой системы. В этом случае Θ_E должно быть значительно выше, чем для Mo_5SnS_6 в то время, как коэффициент "а" при эйнштейновском члене в выражении для теплоемкости должен иметь малую величину. С другой стороны отмеченное выше небольшое отклонение от линейной зависимости может возникать и из-за того, что температура Дебая этой системы равна 118К, т. е. относительно мала и поэтому в области температур, превышающих 12К кубическая зависимость для $C_p(T)$ уже не выполняется.

Характерной особенностью Mo_6NaS_8 является также то, что этот сульфид молибдена, имея относительно большую температуру перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 9\text{К}$, разрушается сравнительно слабым магнитным полем. Как это видно из рис. 2 величины $H_{c2}(0)$ и $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ составляют 100 и 12,8 кэ/К соответственно, что по крайней мере в три раза меньше, чем у сульфидов молибдена с Pb и Sn.

В настоящее время еще трудно сказать существует ли какая либо связь между величинами $H_{c2}(0)$, $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ и особенностями фононного спектра. Можно однако отметить, что из полученных нами данных по измерениям теплоемкости трехкомпонентных сульфидов молибдена типа $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ следует, что в том случае когда атом металла М имеет относительно малую массу, решеточная часть теплоемкости следует закону Дебая, а $H_{c2}(0)$ и $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ имеют сравнительно низкое значение.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 апреля 1977 г.

¹⁾ Измерения $H_{c2}(T)$ проводились в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур во Вроцлаве, (ПНР).

Литература

- [1] Н.Е.Алексеевский, Н.М.Добровольский, В.И.Цебро. Письма в ЖЭТФ, 23, 694, 1976.
- [2] M.Marezio. P.D.Dernier, J.P.Remeika, E.Corenzweit, B.T.Matthias. Mat. Res. Bull., 8, 657, 1973.
- [3] Н.Е.Алексеевский, Н.М.Добровольский, В.И.Цебро. Письма в ЖЭТФ, 20, 59, 1974.
- [4] G.Wolf, K.Bohmhammel, K.Siegel, H.Schmidt. Z. Exp. Phys. (в печати).
- [5] N.E.Alekseevskii, G.Wolf, S.Krautz, V.I.Tsebro. J.Low. Temp. Phys. (в печати).
- [6] S.D.Bader, G.S.Кнарр. S.K.Sinha, P.Schweiss, B.Renker. Phys. Rev. Lett., 37, 344, 1976.
- [7] Н.Е.Алексеевский, В.И.Нижанковский, В.Ф.Шамрай, Ч.Базан, Е.Тройнар. ФММ, 34, 972, 1972.
-