

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТРОЙНОГО СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА Mo_5GaS_6

*Н.Е.Алексеевский, Н.М.Добровольский
В.И.Цебро, В.Ф.Шамрай*

Проведены рентгеновские дифракционные исследования магнитного соединения Mo_5GaS_6 в области температур от 15 до 300К. Ниже 50К наблюдается структурное превращение, которое также проявляется при измерениях магнитной восприимчивости и электрического сопротивления.

В последнее время интенсивно исследуется новый класс сверхпроводящих соединений, так называемых фаз Шевреля состава $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$, к которым относятся, например Mo_3CuS_4 , Mo_5SnS_6 , Mo_6PbS_8 [1–4]. Эти со-

единения, как было установлено в ряде работ [5, 6], имеют ромбоэдрическую структуру (пространственная группа $R\bar{3}$), представляющую собой систему октаэдронов Mo_6S_8 , между которыми размещаются атомы третьей компоненты М.

В работе [7] нами было показано, что тройные сульфиды молибдена с элементами третьей группы в качестве третьей компоненты такие как Mo_5GaS_6 и Mo_5AlS_6 имеют полупроводниковый характер изменения сопротивления с температурой и нелинейную зависимость магнитного момента от поля при $T < 30K$. Зависимости $M(T)$ и $\chi^{-1}(T)$ имели вид, характерный для ферромагнитных соединений.

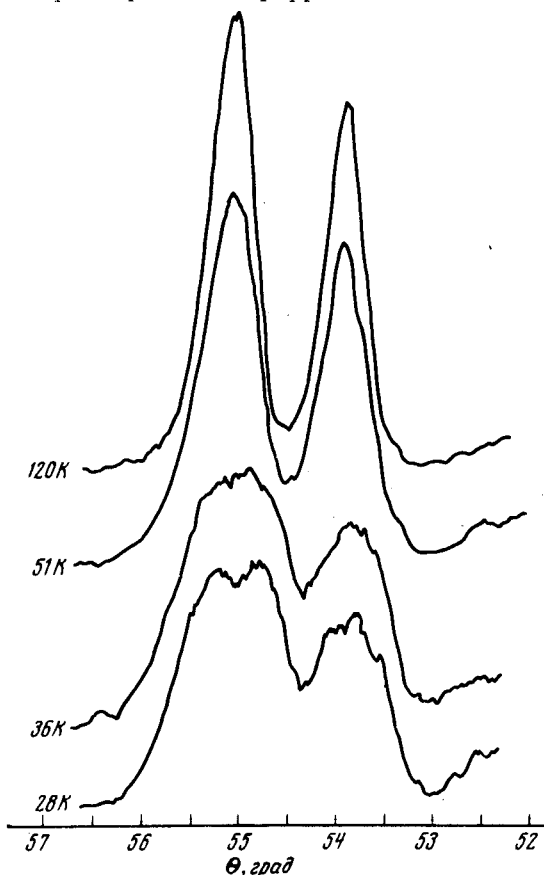


Рис. 1. Участок дифрактограммы, полученной при разных температурах

В настоящей работе нами были проведены рентгеновские дифракционные исследования структуры порошков соединения Mo_5GaS_6 . Исследования проводились на стандартном рентгеновском дифрактометре используя излучение CuK_α . Обработка на ЭВМ полученных при комнатной температуре дифрактограм показала, что последние могут быть проиндексированы в ромбоэдрической сингонии с $a = 6,17\text{ \AA}$ и $\alpha = 104^\circ 17'$. Из этого факта можно заключить, что образцы Mo_5GaS_6 имеют ромбоэдрическую структуру, по-видимому, аналогичную структуре фаз Шевреля. В отличие от большинства сверхпроводящих фаз Шевреля (для которых $\alpha \approx 90^\circ$) ромбоэдрический угол α , в нашем случае, значительно превышает 90° ¹⁾.

¹⁾ В гексагональных осях для сверхпроводящих фаз Шевреля $c/a \approx 1,2$, а для Mo_5GaS_6 $c/a \approx 0,8$.

В результате низкотемпературного рентгеновского исследования было обнаружено, что охлаждение образцов соединения Mo_5GaS_6 приводит к сильному изменению дифракционной картины. Ниже 50К некоторые рентгеновские дифракционные максимумы претерпевают расщепление, которое обусловлено по-видимому возникновением искажений в кристаллической решетке соединения Mo_5GaS_6 (см. рис. 1). Характерно, что область температур, в которой наблюдается структурное превращение, предшествует области температур в которой происходит изменение магнитных свойств.

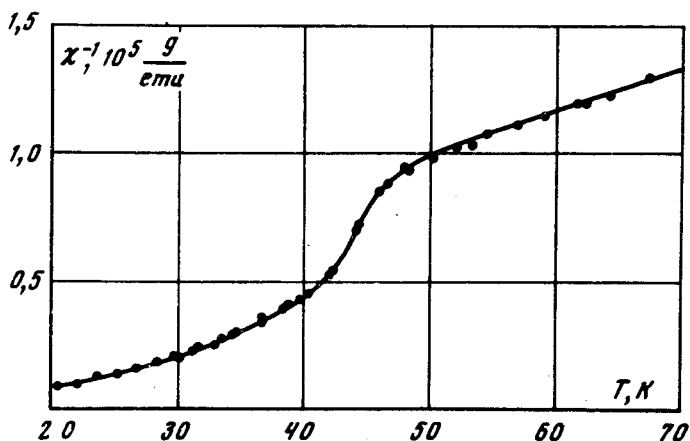


Рис. 2. Зависимость обратной восприимчивости от температуры в области структурного перехода

Подробные измерения зависимости магнитного момента от температуры в разных магнитных полях, проведенные на установке со струнным магнитометром, показали, что на кривой зависимости обратной восприимчивости от температуры в области структурного перехода наблюдается излом (см. рис. 2). Такое поведение $\chi^{-1}(T)$ не позволяет определить парамагнитную точку Кюри Θ_p из экстраполяции зависимости $\chi^{-1}(T)$ ¹⁾. Экстраполяция в область малых магнитных полей температурных зависимостей магнитного момента $M(T)|_{H = \text{const}}$ дала значение ферромагнитной точки Кюри $\Theta_f = 19 \pm 1\text{K}$.

Нами проводились также измерения температурной зависимости электросопротивления на образцах Mo_5GaS_6 . Результаты для одного из образцов представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3 зависимость $R(T)$ следует экспоненциальному закону с $\Delta = 220\text{K}^2$ ²⁾, сильное отклонение

¹⁾ Не исключено, что более высокое значение точки Кюри, приведенное нами в работе [7], связано с тем, что в этой работе использовалась экстраполяция зависимости $\chi^{-1}(T)$, значения которой были получены в точках приходящихся на область структурного перехода.

²⁾ Абсолютные значения сопротивления при 4,2К, а также величина Δ в выражении для температурной зависимости сопротивления изменялись от образца к образцу и, вероятно, определялись условиями приготовления образцов.

от которого начинается ниже 30К, а в области структурного перехода наблюдается слабая аномалия на кривой $R(T)$.

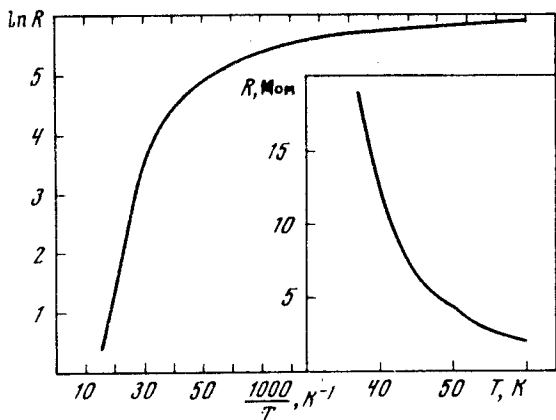


Рис. 3. Зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры для одного из образцов Mo_5GaS_6 . В правой части показана зависимость $R(T)$ в районе структурного перехода

Магнитные свойства четырехкомпонентных сверхпроводящих образцов $\text{Mo}_5\text{SnGa}_x\text{S}_6$, как уже неоднократно отмечалось [7, 8], по-видимому, связаны с магнетизмом в системе Mo_5GaS_6 , которая присутствует в четырехкомпонентных образцах в качестве второй фазы. Действительно, при $x \geq 0,5$ на дифрактограммах четырехкомпонентных образцов $\text{Mo}_5\text{SnGa}_x\text{S}_6$ видны линии соединения Mo_5GaS_6 , интенсивность которых увеличивается с ростом x . Однако в области меньших концентраций Ga, по-видимому, имеет место растворимость Ga в Mo_5SnS_6 . Это подтверждается данными полученными нами из рентгеновских измерений, указывающими на увеличение постоянной решетки и может объяснить заметный рост температуры сверхпроводящего перехода в системе $\text{Mo}_5\text{SnGa}_x\text{S}_6$ при $x \sim 0,2 \div 0,3$ [7, 9].

В работе [16] было высказано предположение, что магнитные свойства четырехкомпонентной системы $\text{Mo}_5\text{SnGa}_{0,5}\text{S}_6$ [4] определяются присутствием в образцах фазы $\text{Ga}_{0,5}\text{Mo}_2\text{S}_4$, имеющей структуру шпинели, магнитные свойства которой были обнаружены в [11]. Нами были проведены рентгеновские исследования порошков состава $\text{Ga}_{0,5}\text{Mo}_2\text{S}_4$, которые показали, что дифрактограммы этого соединения содержат практически все линии ромбоэдрической структуры Mo_5GaS_6 и линии неизвестной фазы. Магнитные измерения проведенные на образцах состава $\text{Ga}_{0,5}\text{Mo}_2\text{S}_4$ показали, что момент насыщения при 4,2К существенно меньше соответствующего момента для соединения Mo_5GaS_6 , а точка Кюри практически совпадает с полученным в данной работе для Mo_5GaS_6 значением. Поэтому магнитные свойства образцов состава $\text{Ga}_{0,5}\text{Mo}_2\text{S}_4$, опубликованные в [11], по-видимому обязаны присутствию в этих образцах ромбоэдрической фазы Mo_5GaS_6 . Как мы уже отмечали, возникновение магнетизма в системе Mo_5GaS_6 внешне напоминает то, что происходит в слабых ферромагнетиках, таких как ZrZn_2 . Однако, если в случае ZrZn_2 мы имеем дело с металлом и магнитное упорядочение, по-видимому, возникает в результате косвенного обмена, в нашем случае Mo_5GaS_6 является полупроводником и механизм, определяющий особенности маг-

нитных свойств, должен быть другим. В последнее время, например, в литературе обсуждался вопрос о ферромагнетизме в узкозонных полупроводниках [12, 13]. Возможно, что подобная ситуация может иметь место и в Mo_5GaS_6 . В какой мере структурный переход может быть связан с магнитным упорядочением сказать сейчас еще нельзя. Однако следует отметить, что теория "экситонного ферромагнетизма", предложенная в работах [12, 13] предполагает наличие структурного перехода, который предшествует магнитному переходу. Как следует из проведенных нами измерений $\chi(T)$ структурный переход, по-видимому, имеет место и в других магнитных халькогенидах, таких как Mo_5AlS_6 и Mo_5GaSe_6 .

Авторы благодарны Ю.Ф.Орехову за помощь при проведении рентгеновских измерений и Е.А.Писареву за помощь при обработке дифрактограмм.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 августа 1976 г.

Литература

- [1] R.Chevrel, M.Sergent, J.Prigent, J.Sol. Stat. Chem., 3, 515, 1971.
- [2] B.T.Matthias, M.Marezio. E.Corenzwit, A.S.Cooper, H.Barz. Science, 175, 1465, 1972.
- [3] Ø.Fisher. Proc of 14-th Inter. Conf. on Low. Temp. Phys., 5, 172, 1975.
- [4] Н.Е.Алексеевский, Н.М.Добровольский, В.И.Цebro. Письма в ЖЭТФ, 20, 59, 1974; 20, 456, 1974.
- [5] M.Marezio, P.D.Dernier, J.P.Remeika, E.Corenzwit, B.T.Matthias. Mat. Res. Bull., 8, 657, 1973.
- [6] O.Bars, J.Guillevic, D.Graudjean. J.Solid State Chem., 6, 48, 1973; 6, 335, 1973; 7, 158, 1973.
- [7] N.E.Alekseevskii, C.Bazan, N.M.Dobrovolskii, V.I. Nizankovskii, V.I.Tsebro, V.M.Zakosarenko. Phys. Lett., 54A, 371, 1975.
- [8] Н.Е.Алексеевский, Н.М.Добровольский, В.И.Нижанковский, В.И.Цebro. ЖЭТФ, 69, 662, 1975.
- [9] Ø.Fisher, R.Odermatt, G.Bongi, H.Jones, R.Chevrel, M.Sergent. Phys. Lett., 45A, 87, 1973.
- [10] H.Barz. Phys. Lett., 54A, 233, 1975.
- [11] H.Barz. Mat. Res. Bull., 8, 983, 1973.
- [12] Б.А.Волков, Ю.В.Копaeв, А.И.Русинов. ЖЭТФ, 68, 1899, 1975.
- [13] Б.А.Волков, А.И.Русинов, Р.Х.Тимеров. ЖЭТФ, 70, 1130, 1976.