

# АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ТРОЙНЫХ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА С ПРИМЕСЬЮ ЖЕЛЕЗА

Ю.Ф.Ельцов, В.М.Закосаренко, В.Р.Карасик,  
В.И.Цебро

Показано, что введение примеси железа в тройные халькогениды молибдена типа  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ , наряду с обнаруженным ранее сильным подавлением сверхпроводимости, приводит к появлению минимумов значительной величины на температурной зависимости электросопротивления. Эффект коррелирует с величиной эффективного магнитного момента примеси и плотностью электронных состояний.

В работе [1] было показано, что сильное подавление сверхпроводимости примесью железа в тройных халькогенидах молибдена (TXM) формулы  $\text{MMo}_6\text{S}_8$  ( $\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ) сопровождается большими значениями эффективных магнитных моментов  $\mu_{\text{эфф}}$  на атом примеси, полученными из температурного хода магнитной восприимчивости в нормальном состоянии. Наблюдаемые значения  $\mu_{\text{эфф}}$  тем больше, чем больше для данной системы коэффициент  $\gamma$  при электронном вкладе в теплоемкость, т.е. плотность электронных состояний  $N(0)$  на уровне Ферми. Для исследованного ряда соединений  $\mu_{\text{эфф}}$  изменяется от  $2,5 \mu_B$  при растворении Fe в  $\text{AgMo}_6\text{S}_8$  до  $\sim 5 \mu_B$  в  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ . Последнее значение существенно превышает величину  $\mu_{\text{эфф}}$  для металлического железа или, например, растворов  $\text{Mo} - \text{Fe}$ , уступая лишь в два раза значениям  $\mu_{\text{эфф}}$  в случае растворов  $\text{Pd} - \text{Fe}$ .

Большие значения  $\mu_{\text{эфф}}$  и их зависимость от  $N(0)$  свидетельствуют о существенной роли взаимодействия электронов проводимости с электронами незаполненных  $3d$ -оболочек железа, т.е. с магнитным момен-

том примеси. Представляло интерес исследовать влияние примеси Fe на температурный ход сопротивления  $R(T)$ , где это взаимодействие должно проявляться. С этой целью нами измерялись зависимости  $R(T)$  образцов ТХМ указанных выше составов с концентрацией железа  $C$  от 0 до 1,3 ат.% ( $0 \leq x \leq 0,2$  в формуле  $\text{Fe}_x \text{MMo}_6 \text{S}_8$ ).

Образцы  $\text{Fe}_x \text{MMo}_6 \text{S}_8$  приготавливались прямым синтезом из порошков исходных компонент с последующим гомогенизирующим отжигом. Отжигу предшествовала прессовка синтезированного материала под давлением 30 кбар в цилиндрические таблетки диаметром 5 мм и высотой 5 – 7 мм. Из таблеток вырезались образцы прямоугольного сечения размером  $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$ . Электросопротивление образцов измерялось стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе в диапазоне температур от 2 до 300 К.

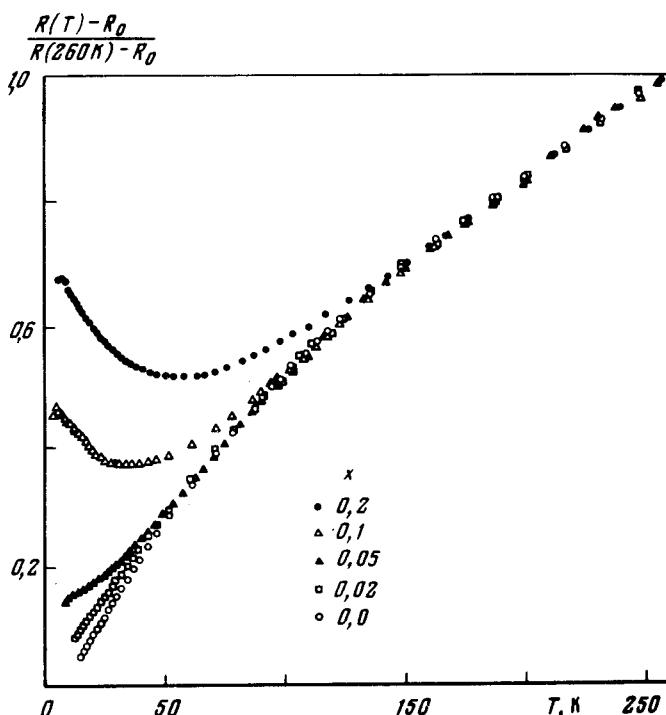


Рис.1. Нормированные температурные зависимости электросопротивления образцов  $\text{Fe}_x \text{Pb Mo}_6 \text{S}_8$  с различной концентрацией железа ( о –  $x = 0$ ; □ –  $x = 0,02$ ; ▲ –  $x = 0,05$ ; Δ –  $x = 0,1$ ; ● –  $x = 0,2$  )

На рис.1 и рис.2 представлены температурные зависимости сопротивления образцов  $\text{Fe}_x \text{Pb Mo}_6 \text{S}_8$  и  $\text{Fe}_x \text{SnMo}_6 \text{S}_8$  для различных значений концентрации магнитной примеси. По вертикальной оси отложена температурозависимая часть сопротивления, приведенная к фоновому сопротивлению при высоких температурах ( $R_0$  – остаточное сопротивление). Для чистых образцов сразу выше  $T_c$  наблюдается линейный рост сопротивления с температурой несмотря на то, что образцы имеют очень малое отношение сопротивлений  $R(300 \text{ K})/R_0 \lesssim 3$ . Данная особенность температурного хода сопротивления чистых образцов  $\text{Pb Mo}_6 \text{S}_8$  и

$\text{SnMo}_6\text{S}_8$  отмечалась в работах [2, 3] и, по-видимому, связана с наличием в фононном спектре этих соединений низкочастотного максимума, который был обнаружен в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [4, 5].

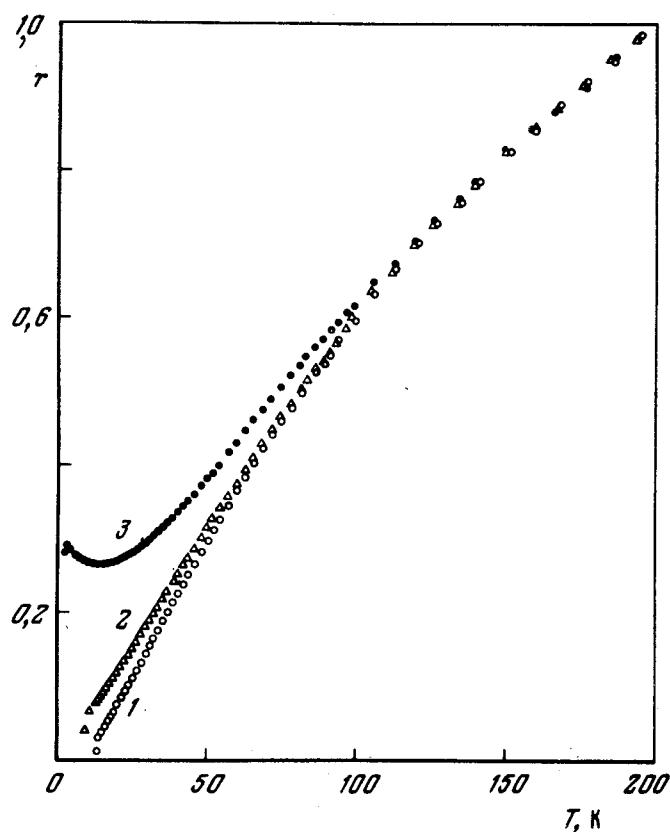


Рис.2. Нормированные температурные зависимости электросопротивления образцов  $\text{Fe}_x\text{SnMo}_6\text{S}_8$  с различной концентрацией железа ( $\circ - x = 0$ ,  $\Delta - x = 0,02$ ,  $\bullet - x = 0,05$ )

Как видно из приведенных на рис.1 и рис.2 данных, при введении железа появляется примесный вклад в сопротивление, величина которого растет с уменьшением температуры и ростом концентрации примеси, так что при  $C \geq 0,3$  ат.% ( $x \geq 0,05$ ) на зависимости  $R(T)$  появляется отчетливый минимум. При дальнейшем увеличении концентрации  $C$  глубина минимума растет, а его положение смещается в сторону высоких температур. Магнитный вклад в сопротивление  $\rho_M$  в интервале температур от 15 до 50 К линейно зависит от  $\ln T$ , а приведенные зависимости  $\rho_M(T)/C$  в пределах погрешности выделения  $\rho_M$  и определения концентрации укладываются на универсальную зависимость.

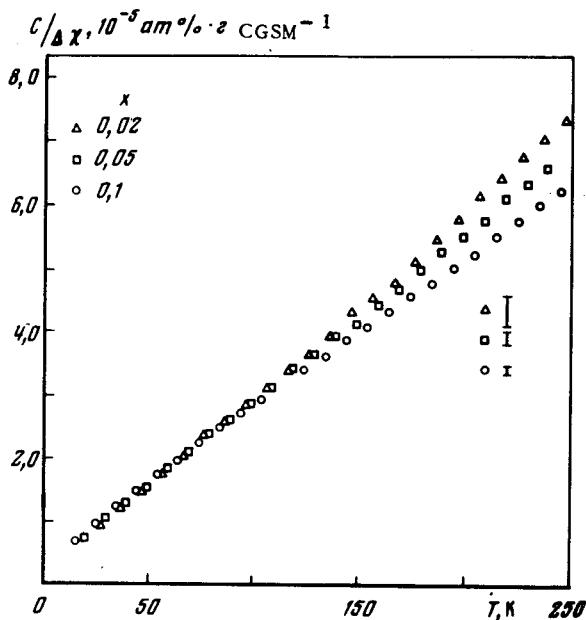


Рис.3. Приведенные температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости образцов  $\text{Fe}_x\text{PbMo}_6\text{S}_8$  с различной концентрацией железа ( $\Delta - x = 0,02$ ;  $\square - x = 0,05$ ;  $\circ - x = 0,1$ )

Подобными свойствами, как известно, обладают так называемые кондо-системы. Магнитная восприимчивость таких систем, см., например, [6], следует закону Кюри – Вейсса  $\chi \sim \mu_{\text{эфф}}^2 / (T - \Theta)$ , где  $\Theta$  – отрицательная величина порядка температуры Кондо  $T_K$  (по данным [6]  $\Theta \cong (2,5 \div 10) T_K$ ). На основании приведенных в [1] результатов измерения  $\chi(T)$  железосодержащих образцов ТХМ можно показать, что обусловленная примесью добавка  $\Delta \chi_M$  к магнитной восприимчивости чистых образцов ( $\Delta \chi_M(T) = \chi(T) - \chi_0(T)$ , где  $\chi_0(T)$  – восприимчивость чистого образца) в интервале температур от 4,2 до 100 К строго следует единому для различных концентраций примеси закону Кюри – Вейсса. Иллюстрацией к сказанному служит рис.3, на котором приведены температурные зависимости  $(\Delta \chi_M(T)/C)^{-1}$  для трех концентраций Fe в системе  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ . Видно, что для всех  $C$  значения  $(\Delta \chi_M/C)^{-1}$  при  $T \leq 100$  К ложатся на одну прямую, которая пересекает ось температур в точке  $\Theta = -10 \pm 3$  К и имеет наклон, соответствующий значениям  $\mu_{\text{эфф}} = 4,6 \pm 0,2 \mu_B$ . Отсюда следует, что значения  $\Theta$  и  $\mu_{\text{эфф}}$  в исследованной области концентраций не зависят от  $C$ . Расхождение при высоких температурах, по-видимому, связано с тем, что при введении железа растет независимый от температуры вклад в  $\chi$ , (например, из-за увеличения  $N(0)$ , см. [7]), который становится заметным при высоких температурах.

В отличие от  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  и  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  примесь Fe в исследованной области концентраций не оказывает заметного влияния на ход  $R(T)$  образцов  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  и  $\text{AgMo}_6\text{S}_8$ , т.е. сильное влияние примеси Fe на

ход  $R(T)$  наблюдается только в тех системах, в которых  $N(0)$  особенно велика.

Таким образом, в данной работе показано, что примесь Fe в ТХМ с большими значениями  $N(0)$  приводит к аномалиям температурного хода электросопротивления подобно тому, как это имеет место в кондо-системах. Однако, рассмотрение невзаимодействующих спинов примеси в нашем случае вряд ли правомерно, так как, во-первых, концентрация Fe, при которой начинают проявляться отчетливые минимумы  $R(T)$  достаточно велика (возможно, из-за сильного фононного вклада в сопротивление при низких температурах); во-вторых, примесь Fe растворена в матрице с очень высокой плотностью состояний  $N(0)$ , что, казалось бы, должно приводить к проявлению косвенного обмена между спинами примеси. Следует отметить, что на образцах  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  при  $x \geq 0,1$  рост сопротивления с уменьшением температуры при  $T \lesssim 5 + 6$  К сменяется падением  $R$ , т.е. наблюдается низкотемпературный локальный максимум  $R(T)$ , который может быть связан с образованием магнитного порядка типа спинового стекла.

Авторы благодарны Н.Е.Алексеевскому и А.И.Русинову за интерес к работе и полезные критические замечания.

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

Поступила в редакцию  
25 апреля 1980 г.

## Литература

- [1] Н.Е. Алексеевский, Г.Вольф, Н. М. Добровольский, Ю.Ф. Ельцов, В.М.Закосаренко, В.И.Цебро. Письма в ЖЭТФ, 29, 138, 1979.
- [2] N.E.Alekseevskii. Proc. of Int. Symposium "Physical Properties of Solids in High Magnetic Fields", May 19 – 20, 1978, Wroclaw (Poland), p. 37.
- [3] J.A.Woollam, S.A.Alterovitz. Solid State Comm., 27, 571, 1978.
- [4] S.D.Bader, G.S.Knapp, S.K.Sinha, P.Schweiss, B.Renker. Phys. Rev. Lett., 37, 344, 1976.
- [5] S.D.Bader, S.K.Sinha, R.N.Shelton. Proc. 2-nd Rochester Conf. on Superconductivity in d- and f-band Metals, ed. by D.H.Douglass. N.Y., 1976, p.209.
- [6] M.D.Daybell in Magnetism, vol. 5, ed. G.Rado and H.Suhl, Academic Press, N.Y., 1973, p.121.
- [7] N.E.Alekseevskii, G.Wolf, S.Krautz, V.I.Tsebro. J. Low Temp. Phys., 28, 381, 1977.