

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА

Н.Е.Алексеевский, Н.М.Добровольский, В.И.Цебро

Показано, что сверхпроводящие тройные халькогениды молибдена имеют высокие критические магнитные поля, связанные, по-видимому с большой плотностью состояний электронов. При добавке четвертой компоненты наряду с небольшим увеличением T_K наблюдается резкое увеличение магнитной восприимчивости в нормальном состоянии и нелинейная зависимость магнитного момента от поля.

В последнее время было показано, что некоторые тройные соединения халькогенидов молибдена являются сверхпроводниками с относительно высокими температурами сверхпроводящего перехода [1, 2]. Наибольшими значениями T_K обладают соединения, в которых третьей компонентой являются медь, олово или свинец.

Представляло интерес измерить критические магнитные поля таких систем и исследовать их магнитные свойства, в частности, измерить магнитную восприимчивость в нормальном состоянии.

Сверхпроводящие тройные халькогениды молибдена приготавливались прямым синтезом из исходных компонент в кварцевой ампуле в атмосфере гелия. Непосредственно после синтеза ширина сверхпроводящего перехода составляла несколько градусов. Далее образцы прессовались в таблетки и подвергались отжигу при 1000°C в течение суток. После отжига ширина перехода уменьшалась до $0,1 + 0,3^\circ\text{K}$. Состав образцов и температуры перехода приведены в таблице.

Состав	T_K , $^\circ\text{K}$	$(dH_K/dT)_R$ кэ/ $^\circ\text{K}$	$(dH_K/dT)_L$ кэ/ $^\circ\text{K}$	$\chi_{T \rightarrow T_K}$ $H \rightarrow 0$ CGS/ $\text{г} \cdot 10^6$
Mo_3CuS_4	10,8	20	15	0,05
Mo_5SnS_6	11,3	37	30	2,0
Mo_6PbS_7	12,5	41,5	37	1,9
$\text{Mo}_5\text{SnAl}_{0,5}\text{S}_6$	13,6	—	27	32
$\text{Mo}_5\text{SnGa}_{0,5}\text{S}_6$	13,3	—	28,5	97

Кривые сверхпроводящего перехода в магнитных полях измерялись как по изменению электрического сопротивления, на постоянном токе, так и индуктивным методом по изменению самоиндукции катушки ΔL , внутрь которой помещался исследуемый образец. Измерения ΔL про-

водились при помощи моста переменного тока на частоте ~ 8 кГц. Магнитные поля до 150 кэ создавались соленоидом биттеровского типа¹⁾.

Для всех исследовавшихся образцов в магнитных полях до 150 кэ зависимость $H_K(T)$ была линейной (см. рис. 1). Значения $(dH_K/dT)_R$, измеренные по сопротивлению, несколько превышали значения $(dH_K/dT)_L$, полученные индуктивным методом²⁾. Ширина сверхпроводящего перехода практически не зависела от величины магнитного поля.

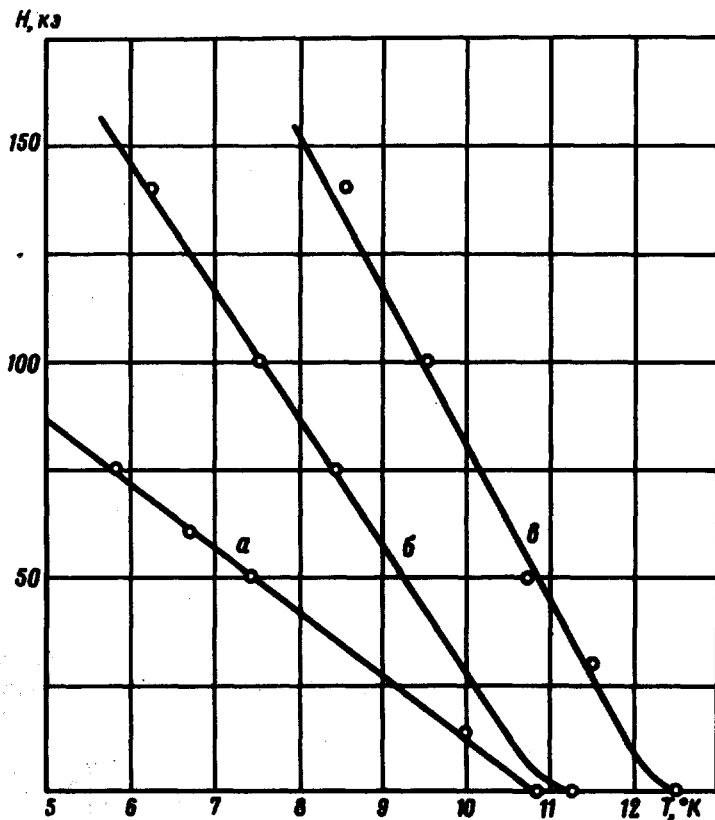


Рис. 1. Зависимости $H_K(T)$ для тройных халькогенидов молибдена Mo_3CuS_4 (а), Mo_5SnS_6 (б) и Mo_5PbS_7 (в), измеренные индуктивным методом

Измерения магнитной восприимчивости χ выше T_K проводились на струнном магнитометре в кристате для промежуточных температур. Подробно устройство и принцип работы магнитометра описаны в работе [3].

1) Эти измерения были проведены в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав. Часть измерений была проведена в сверхпроводящем соленоиде до 70 кэ.

2) Измеренные нами $(dH_K/dT)_R$ по электрическому сопротивлению согласуются с данными работы [4].

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что халькогениды молибдена с оловом в качестве третьей компоненты имеют очень высокие значения dH_K/dT . Этот факт, по-видимому, может быть связан с большой плотностью состояний $N(0)$ электронов проводимости. С этим предположением согласуются достаточно большие значения магнитной восприимчивости χ для этих систем в нормальном состоянии¹⁾

Как видно из таблицы, при переходе от Cu к Sn и Pb происходит рост T_K , dH_K/dT и χ .

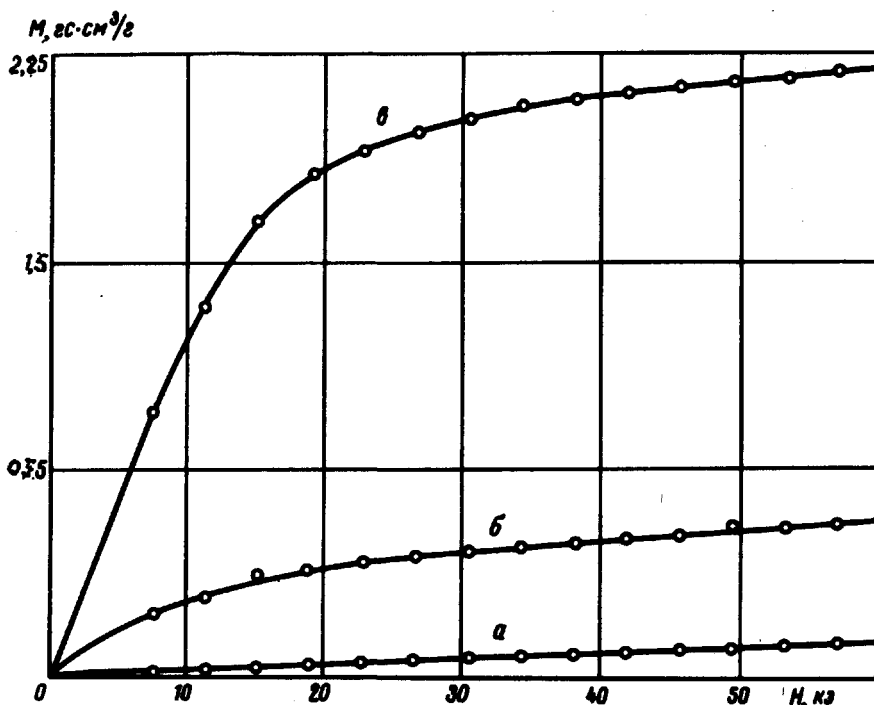


Рис. 2. Зависимость магнитного момента от поля при 15°K для Mo_5SnS_6 (a), $Mo_5SnAl_{0.5}S_6$ (б) и $Mo_5SnGa_{0.5}S_6$ (в)

Нами были исследованы также образцы Mo_5SnS_6 с добавками Al и Ga. Введение четвертой компоненты приводит, по-видимому, к дальнейшему увеличению $N(0)$, так как наряду с более высокими T_K и H_K магнитная восприимчивость существенно превышает значения χ тройных соединений, при этом зависимость $M(H)$ при $T > T_K$ становится нелинейной. На рис. 2 представлены зависимости $M(H)$ для соединений Mo_5SnS_6 без четвертой компоненты и с добавками Al и Ga.

¹⁾ Это также следует из данных по теплоемкости, полученных в работе [5].

Исследование зависимостей $M(H)$ в широком интервале температур показали, что для соединений с четвертой компонентой нелинейность $M(H)$ появляется при $T < 30^\circ\text{K}$. При $T = 30^\circ\text{K}$ и более высоких температурах для всех соединений зависимости $M(H)$ были нелинейны.

В связи с тем, что нелинейные зависимости $M(H)$ могли бы быть следствием присутствия ферромагнитных металлов был проведен спектральный анализ на Fe, Co, Ni, Mn, Cr. При этом, за исключением железа, содержание которого не превышало 0,1%, остальных элементов во всех исследованных образцах не было обнаружено, с точностью до 0,001%¹⁾.

Из приведенных данных следует, что введение в качестве четвертой компоненты Al или Ga приводит не только к увеличению T_K , но и к изменению магнитных свойств в нормальном состоянии — большим значениям χ в малых H и нелинейным зависимостям $M(H)$ в больших полях. В настоящее время трудно установить связь между ростом T_C и изменением магнитных свойств системы. Для этой цели прежде всего следовало бы выяснить причины обуславливающие специфику магнитных свойств. Принципиально нелинейная зависимость магнитного момента от поля могла бы быть следствием следующих причин:

— присутствие ферромагнитных примесей, например Fe. Однако, как было сказано выше, содержание Fe весьма мало и оценка возможного момента, обусловленного железом, дает величину M , существенно меньшую экспериментально наблюдаемых значений.

— возникновение ферромагнитных халькогенидов, которые сосуществуют со сверхпроводящей фазой. Хотя это и мало вероятно, однако полностью исключить такую возможность нельзя.

— возникновение магнитного упорядочения за счет косвенного обмена через электронную систему. В этом случае такое упорядочение должно появляться лишь при низких температурах, при этом оно должно было бы препятствовать возникновению сверхпроводимости. Однако, если допустить, что при дальнейшем понижении температуры в системе могут возникнуть сверхпроводящие корреляции, которые снимут косвенный обмен (в связи с тем, что купперовская пара имеет $s = 0$), то можно представить, что система из магнитоупорядоченного состояния перейдет в сверхпроводящее.

— нельзя также исключить, что при $T \sim 30^\circ\text{K}$ в системе происходит фазовый переход, в результате которого резко меняются ее магнитные свойства.

— и, наконец, возможно также, что исследованная нами система при $T < 30^\circ$ и $H > 20$ кэ представляет собой парамагнетик в сильных магнитных полях, у которых, как известно, наблюдается нелинейная зависимость $M(H)$. Мы надеемся, что дальнейшие исследования позволят выяснить истинную причину особенности магнитных свойств исследованных нами систем.

¹⁾ Кроме того, для образца Mo_5SnS_6 с примесью Ga было проведено определение содержания Fe по эффекту Мессбауэра на Fe^{57} . При этом железо не было обнаружено с точностью 0,05%.

Авторы благодарны В.В.Калашникову за помощь при изготовлении образцов, а также Е.П.Красноперову и сотрудникам Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур Т.Мыдлашу и Х.Медге за помощь при проведении измерений магнитной восприимчивости.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6 июня 1974 г.

Литература

- [1] B.T.Matthias , M.Marezio, E.Corenzwit, A.S.Cooper, H.S.Barz. Science, 175, 1465, 1972.
 - [2] ~~с~~.Fischer, R.Odermatt, G.Bohgi, H.Jones, R.Chervel, M.Sergent. Phys. Lett., 45A, 87, 1973.
 - [3] Н.Е.Алексеевский, Е.П.Красноперов, В.Г.Назин. ДАН СССР, 197814, 1971.
 - [4] R.Odermatt, ~~с~~.Fischer, H.Jones, G.Bongi. Solid. State Phys., 7, L13, 1974.
 - [5] R.Viswanathan, A.S.Lawson. Science, 177, 267, 1972.
-