

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ ФАЗА В СИСТЕМЕ $Fe_{1-x}S$

*Г.А.Петраковский, Г.В.Лосева, Н.И.Киселев, С.Г.Овчинников,
Н.Б.Иванова, В.К.Чернов*

*Институт физики СО АН СССР
660036, Красноярск*

Поступила в редакцию 3 июля 1991 г.

В системе $Fe_{1-x}S$ для $x = 0,125$ обнаружены падение сопротивления при 110 К, магнитного момента и восприимчивости при 128 К, указывающие на возникновение сверхпроводящей фазы $T_c = 128$ К.

В бинарных сульфидах 3d-металлов MeS с вакантной структурой типа $NiAs$ (B8) катионы образуют одномерные цепочки вдоль гексагональной оси C . При этом кристалл остается трехмерным, а симметрия некоторых d -зон (в частности, d_{z^2}) такова, что на фоне трехмерных зон образуется квазиодномерная d -зона¹. Для подобных систем характерно существование волн спиновой и зарядовой плотности (ВСП и ВЗП) как следствие неустойчивости металлической системы с квазиодномерными зонами^{2,3}. Металлическая неустойчивость в MeS ($Me=V, Cr, Fe, Ni$) имеет место, например, при переходе металл - диэлектрик (ПМД)⁴. Важным следствием теории является возможность сосуществования сверхпроводящего и диэлектрического спариваний. Поскольку на краях диэлектрической щели, возникающей при образовании ВЗП или ВСП, повышена плотность состояний электронов, сверхпроводящее спаривание может приводить к достаточно высоким температурам сверхпроводящего перехода T_c ⁵.

Увеличение содержания серы в системах $Me_{1-x}S$ приводит к возрастанию концентрации и степени упорядочения катионных вакансий, что сопровождается формированием сверхструктур различной симметрии и кратности периодов элементарной (основной) $NiAs$ (1c)-решетки с беспорядочным расположением катионных вакансий; усилением роли ковалентных связей $Me-S$, металлизацией сульфидов, а иногда и усилением магнитных свойств. Электрические и магнитные свойства системы $Fe_{1-x}S$ ($0 < x < 0,125$) достаточно хорошо изучены при температурах выше комнатной^{6,8} и мало изучены при низких температурах.

В настоящей работе сообщаются результаты измерений электрических и магнитных свойств промежуточных фаз системы $Fe_{1-x}S$ с $0,07 < x < 0,125$ в температурном интервале 4,2 - 300 К с целью изучения низкотемпературных превращений в магнитоупорядоченных бинарных сульфидах с вакантной структурой типа $NiAs$.

Поликристаллические образцы промежуточных фаз системы $Fe_{1-x}S$ с $x = 0,074; 0,083; 0,091; 0,111; 0,125$ были получены в вакуумированных кварцевых ампулах из чистых элементов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, исследуемые образцы при 300 К имели структуры промежуточных пирротинов ряда $FeS - Fe_7S_8$ ⁶. При этом у образца N 1 ($x = 0,125$) четко просматривается моноклинная структура Fe_7S_8 (сверхструктура 4c). Из рентгенограммы образца N 2 ($x = 0,111$) следует, что его состав близок к Fe_8S_9 , монокристалл которого имеет сверхструктуру 5C⁶. Рентгенограммы образцов N 3 ($x = 0,091$) и N 4 ($x = 0,083$) близки и разделить их очень

сложно. Согласно ⁹, для промежуточных составов $Fe_{1-x}S$ (куда попадают составы образцов N 3 и N 4) предполагается набор близких по структуре, химической природе и составу фаз, принадлежащих к гомологическому ряду Fe_nS_{n+1} , в основе кристаллических структур которых лежит структура NiAs (1с). Рентген- и ДТА-анализ образца N 5 ($x = 0,074$) показывают, что состав этого образца близок к FeS со сверхструктурой 2С при 300 К.

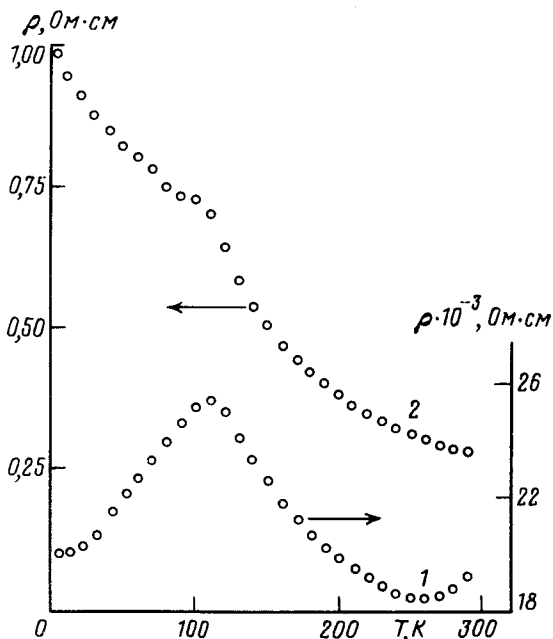


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов N 1 ($x = 0,125$) и N 2 ($x = 0,111$) системы $Fe_{1-x}S$

На рис.1 показаны температурные зависимости удельного электросопротивления образцов N 1 и N 2. Для остальных образцов получилась типичная для полупроводника зависимость $\rho(T)$. При этом зависимости $\rho(T)$ рис.1 получены при медленной съемке (6÷10 мин на одну точку) при охлаждении от 300 до 4,2 К. Повторные съемки к изменению хода кривых $\rho(T)$ не привели. Из рис.1 видно, что величины удельного электросопротивления в измеряемом интервале температур составляют $18,5 \div 20,0 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. При этом в окрестности $T = 110$ К имеет место возрастание величины ρ до $26,0 \cdot 10^{-3}$ Ом·см с последующим спадом при $T < 110$ К.

У образца N 2 ($x = 0,111$) в области ~ 110 К (рис.1) установлен излом в ходе $\rho(T)$ при некотором возрастании величины ρ при 110 К.

Температурные зависимости действительной компоненты начальной магнитной восприимчивости для системы $Fe_{1-x}S$ приведены на рис.2. В интервале температур от комнатной до $T = 128$ К зависимость восприимчивости у образцов N 1 - 3 в целом носит парамагнитный характер, хотя на кривой $\chi'(T)$ наблюдается ряд особенностей. При уменьшении температуры ниже 170 К у образцов N 1 - 3 отмечается рост, а затем при 128 К происходит резкое уменьшение восприимчивости. Величина диамагнитного сигнала уменьшается от образца N 1 к образцу N 3. У образцов N 4 и N 5 χ' в данной области температур практически постоянна и мала, $\chi' < 10^{-2}$. Отметим, что точка начала

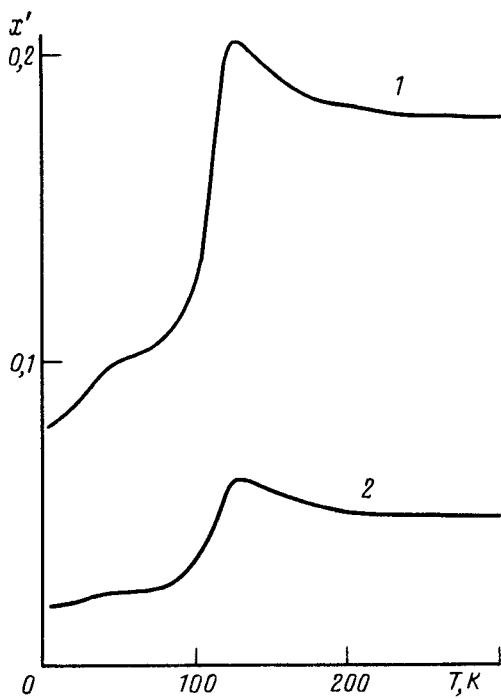


Рис.2

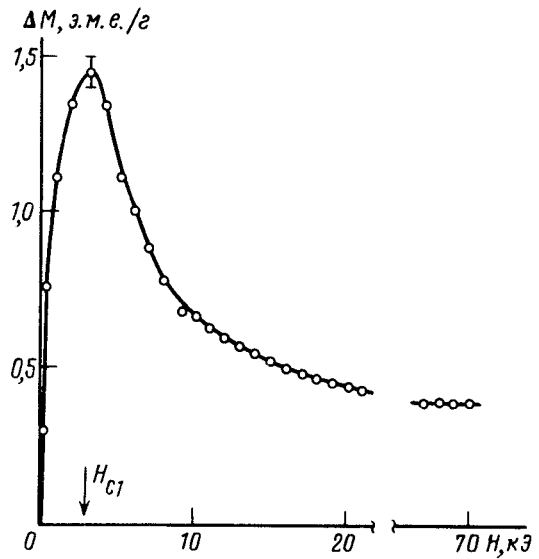


Рис.3

Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов N 1, 2 системы Fe_{1-x}S
Рис.3. Полевая зависимость диамагнитного момента образца N 1

диамагнитного эффекта (128 К) превышает температуру начала падения электросопротивления. Кроме того, диамагнитный эффект проявился и на образцах N 2 и N 3, где зависимость $\rho(T)$ имеет полупроводниковый характер.

Наличие диамагнитного эффекта подтверждается изменением формы петель гистерезиса при переходе от $T > T_c$ к $T < T_c$. Для выделения диамагнитного момента были измерены кривые намагничивания образца N 1 в полях до 70 кЭ при различных температурах. На рис.3 приведена полевая зависимость диамагнитного момента $\Delta M = M(150\text{K}) - M(4,2\text{K})$, согласно которой $H_{c1} = 3$ кЭ.

Таким образом, низкотемпературные измерения электрических и магнитных свойств системы Fe_{1-x}S ($0,07 < x \leq 0,125$) для $x = 0,125$ со сверхструктурой типа $\text{NiAs}(4c)$ выявили частичный диамагнитный эффект в области резкого падения электросопротивления. Отсутствие состояния с нулевым сопротивлением для всего образца, по-видимому, связано с неоднородностью поликристаллического образца. Обнаруженный диамагнитный эффект и падение сопротивления указывает на образование сверхпроводящей фазы с $T_c = 128$ К.

Авторы благодарят Баранова А.В. за проведение рентгеноструктурного анализа и Балаева А.Д., Карпенко М.М. за помощь при измерении петель гистерезиса.

1. Mattheis L.M. Phys. Rev. B, 1974, 10, 995.

2. Бычков Ю.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. ЖЭТФ, 1966, 50, 738.

3. Булаевский Л.Н. УФН, 1975, 115, 263.

4. Лосева Г.В., Овчинников С.Г., Петраковский Г.А. Переход металл - диэлектрик в сульфидах 3d-металлов, 1983, Наука, Новосибирск.
5. Копаев Ю.В., Тимеров Р.Х. ЖЭТФ, 1972, 63, 290.
6. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных материалов, 1981, М.: Мир.
7. Волков В.Л., Копаев Ю.В., Русинов А.И. ЖЭТФ, 1975, 68, 1899.
8. Van den Berg C.V. Ferroelectrics, 1972, 4, 195.
9. Абишев Д.Н., Пашинкин А.С. Магнитные сульфиды железа, 1981, Наука, Казах. ССР, Алма-Ата.