

СВЕРХПРОВОДЯЩАЯ ФАЗА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА SnMo_6S_8 , PbMo_6S_8 , HgMo_6S_8 .

*Н.Е.Алексеевский, В.В.Евдокимова, Е.П.Хлыбов,
В.И.Новокишинов*

При воздействии высоких давлений и температур тройные сульфиды молибдена состава SnMo_6S_8 , PbMo_6S_8 , имеющие структуру фаз Шевреля, изменяют кристаллическую решетку, но остаются сверхпроводящими. Структура фаз высокого давления моноклинная. Пр. гр. $P2_1/m$. Критические магнитные поля фаз высокого давления в несколько раз ниже исходных фаз Шевреля.

В работе [1] мы сообщали о результатах обработки сложных сверхпроводящих сульфидов молибдена со структурой фаз Шевреля [2, 3] в условиях высоких давлений (30 – 80 кбар) и температур (300 – 1100°С). В указанном диапазоне давлений и температур эти соединения сохраняют структуру фаз Шевреля, происходит лишь изменение параметров кристаллической решетки и, соответственно, изменение сверхпроводящих параметров. В этой работе было показано, что для исследованных фаз Шевреля наблюдается линейная зависимость критической температуры от объема гексагональной ячейки.

В настоящем сообщении приводятся дополнительные данные для систем, содержащих свинец и олово, обработанных при температурах превышающих 1200 – 1300°С и давлениях 30 – 80 кбар. При такой обработке происходит изменение кристаллической структуры, причем новые фазы остаются сверхпроводящими.

Соединение, полученное в результате обработки фазы Шевреля состава SnMo_6S_8 при $T = 1200 - 1400^\circ\text{C}$ и $P = 30 - 70$ кбар, имеет температуру сверхпроводящего перехода, лежащую в интервале от 4,5 до 14,4 К в зависимости от режима обработки. Ширина перехода лучших образцов не превышает 0,3 – 0,4 К. Аналогичные результаты получены и при синтезе соединения SnMo_6S_8 в камере высокого давления из смеси исходных элементов. В случае соединения PbMo_6S_8 температура сверхпроводящего перехода повышается примерно на градус и достигает 15,5 К, а ширина – 0,2 К. Лучшие результаты здесь получены при синтезе соединения из смеси исходных элементов. В работе [4] сообщается о получении соединения HgMo_6S_8 со структурой фазы Шевреля, которое не переходило в сверхпроводящее состояние до 4,2 К.

Нами получено сверхпроводящее соединение, содержащее ртуть при синтезе из элементов. Синтез проводился при $P = 70 - 80$ кбар и $T = 1500 - 1700^\circ\text{C}$. Температура сверхпроводящего перехода лежала в области от 4 до 7 К. Полученное соединение имело структуру, отличную от фазы Шевреля.

Температура сверхпроводящего перехода всех исследованных образцов измерялась как резистивным, так и индуктивным методами. Судя по амплитуде переходов, измеренных на мосте взаимной индукции, сверхпроводящая фаза обычно составляет не менее 80% всего объема образца, причем величина амплитуды перехода растертого в порошок образца примерно такая же, что и у компактного образца, т. е. сверхпроводимость не носит поверхностного характера.

Существенным отличием полученных соединений от фаз Шевреля являются значения критических магнитных полей. Известно, что критические магнитные поля соответствующих фаз Шевреля являются рекордными по величине и превышают 500 кЭ [5]. Соединения, полученные нами при высоких температурах и давлениях имеют значительно более низкие значения критических магнитных полей. Так например, для соединений SnMo_6S_8 и PbMo_6S_8 , критические температуры которых равны 14,4 и 15,5 К величины H_{c2} при 2 К составляют 65 и 70 кЭ, а $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c} = -6,5$ и $-7,5$ кЭ/К. Для образца соединения HgMo_6S_8 , имеющего $T_c = 6,3$ К, величина $(H_{c2})_{T=2\text{К}} = 40$ кЭ, а $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c} = -9,1$ кЭ/К.

Анализ порошковых рентгенограмм показал, что полученные при высоких температурах и давлениях соединения систем, содержащих свинец, олово и ртуть по кристаллической структуре аналогичны известному соединению Mo_2S_3 , имеющему моноклинную структуру (Пр.гр. $P2_1/m$) [6, 7], однако распределение интенсивностей дифракционных пиков отлично от Mo_2S_3 . В большинстве случаев рентгенограммы полученных соединений имеют линии сверхструктуры, показывающие, что соответствующая ячейка Mo_2S_3 , по-видимому, является лишь псевдоячейкой. Ее параметры для SnMo_6S_8 составляют $a = 6,095 \text{ \AA}$, $b = 3,208 \text{ \AA}$, $c = 8,637 \text{ \AA}$, $\beta = 102,41^\circ$. В случае PbMo_6S_8 $a = 6,108 \text{ \AA}$, $b = 3,208 \text{ \AA}$, $c = 8,645 \text{ \AA}$, $\beta = 102,25^\circ$ а для HgMo_6S_8 $a = 6,099 \text{ \AA}$, $b = 3,208 \text{ \AA}$, $c = 8,642 \text{ \AA}$, $\beta = 102,25^\circ$. Если сравнить эти данные с известными данными для соединения Mo_2S_3 , у которого $a = 6,092 \text{ \AA}$, $b = 3,208 \text{ \AA}$, $c = 8,633 \text{ \AA}$, $\beta = 102,4^\circ$, то видно, что параметры новых фаз полученных при обработке в камере высокого давления, близки к параметрам Mo_2S_3 . На рентгенограммах этих фаз в отдельных случаях наблюдались линии, соответствующие дисульфиду молибдена, и линии свободного металла — свинца или олова (в случае ртути — линии сульфида ртути). Линии фазы Шевреля отсутствовали полностью.

Как и следовало ожидать, отжиг полученных соединений, содержащих свинец и олово, приводит к появлению на рентгенограммах линий, соответствующих фазам Шевреля, при этом значения критических магнитных полей резко возрастают и становятся характерными для образцов со структурой фаз Шевреля. Таким образом, можно полагать, что полученные в условиях высоких давлений и температур новые соединения, по-видимому, являются фазами высокого давления, представляющими модификацию структуры фазы Шевреля.

Литература

1. Алексеевский Н.Е., Евдокимова В.В., Козинцев В.М., Новокшинов В.И., Тандит А.В., Хлыбов Е.П. Докл. АН СССР, 1980, 252, 1369.
2. Chevrel R., Sergent M., Prigent J., J. Solid State Chem., 1971, 3, 515.
3. Sergent M., Chevrel R. J. Solid State Chem., 1973, 6, 433.
4. Umarji A.M., Subba Rao G.V., Janawadkar M.P., Radhakrishnan T.S. J. Phys. Chem. Solids, 1980, 41, 421.
5. Алексеевский Н.Е., Мурин А.В., Базан Ч., Добровольский Н.М., Рончка Б. ЖЭТФ, 1978, 75, 384.
6. Jelinek F. Nature, 1960, 192, 1065.
7. De Jonge R., Pompa T.J.A., Wiegers G.A., Jelinek F. J. Solid State Chem., 1970, 2, 188.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 октября 1981 г.