

ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОП-ЭФФЕКТА В SnMo_6S_8

Н.Е.Алексеевский, В.И.Нижанковский

Исследован изотоп-эффект в образцах SnMo_6S_8 на изотопах олова Sn^{112} , Sn^{124} и молибдена Mo^{92} , Mo^{100} . Изотоп-эффект по молибдену имеет нормальный знак. Данные, полученные на изотопах олова дают основания предполагать, что в этом случае $\partial T_c / \partial M > 0$.

Как известно, тройные халькогениды молибдена состава $A_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ наряду с рекордно высокими значениями H_{c2} [1] и большими плотностями критического тока обладают сложным фоновым спектром [2 - 4]. В [5] высказывалось предположение, что эти соединения можно рассматривать как соединения включения, в которых система кластеров Mo_6S_8 , являющихся молекулами-"хозяевами", представляет своего рода "неорганический полимер", а атомы A , расположенные в пустотах между кластерами, являются атомами-"гостями". Там же отмечалось, что если построить зависимость T_c от атомного веса A , то для изовалентных атомов A можно получить плавные зависимости $T_c(M_A)$, где M_A - масса атома A .

Такие зависимости можно было в известном смысле рассматривать, как проявление обратного изотопического эффекта подобного тому, какой наблюдается в гидриде и дейтериде палладия.

В связи с этим представляло интерес провести прямые исследования влияния массы атома A на критическую температуру сульфида молибдена. Наиболее удобным объектом для такого исследования по-видимому является SnMo_6S_8 . Это соединение легко синтезируется, достаточно стабильно, а олово имеет пять изотопов, существенно отличающихся по массе.†

Вначале нами были проведены измерения T_c для образцов $\text{Sn}^{112}\text{Mo}_6\text{S}_8$ и $\text{Sn}^{124}\text{Mo}_6\text{S}_8$, а также для образцов с оловом естественного изотопного состава.†

Для определения влияния условий приготовления на T_c SnMo_6S_8 были приготовлены две партии образцов из обычных не моноизотопных компонент; при этом максимальное отклонение T_c от среднего значения не превышало 0,07 К. (Приготовление образцов производилось прямым синтезом компонент в кварцевой ампуле, заполненной чистым газобразным гелием. После синтеза образцы растирались в агатовой ступке, затем прессовались при давлении $P \sim 15 - 30$ т в цилиндры диаметром 2 мм и длиной 5 мм и отжигались. Отжиг проводился при $T \approx 1000^\circ\text{C}$, время отжига первых трех партий составляло 24 часа. Измерения T_c вначале были проведены на трех партиях образцов $\text{Sn}^{112}\text{Mo}_6\text{S}_8$ и $\text{Sn}^{124}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Условия приготовления всех образцов поддерживали по возможности постоянными. T_c определялось по изменению сопротивления.

Одновременно измерялись два образца. Температура измерялась германиевым термометром ТГС-2, градуированным с точностью 0,05 К. Кривые перехода записывались на двухкоординатном двухперьевом самописце фирмы "BRYANS". Сигнал, снимаемый с потенциальных контактов образца, предварительно усиливался усилителем Р-325. Параллельно с самописцем был подключен измерительный комплекс, выход которого был включен на перфоратор. Перфораторы обрабатывались на компьютере, после чего с помощью графопостроителя можно было получить усредненные кривые перехода.

В связи с тем, что содержание примесей железа в первых двух партиях изотопов олова было не одинаково (отличие составляло несколько сотых процента), при определении критической температуры сульфидов молибдена, изготовленных из этих образцов олова, вводилась поправка на содержание железа. Для этой цели использовались данные по зависимости T_c от содержания Fe приведенные в [6]. Для образцов остальных серий такая поправка не требовалась, так как концентрация Fe в Sn не превышала 0,001%.

Серия	$\text{Sn}^{112}\text{Mo}_6\text{S}_8$	$\text{Sn}^{124}\text{Mo}_6\text{S}_8$	$\Delta T_c = (T_c)_{124} - (T_c)_{112}$
1	11,91	12,33	0,42
2	12,10	12,56	0,46
3	12,08	12,54	0,46
4	13,41	13,80	0,39
5	13,01	13,32	0,31
6	11,56	11,68	0,12
7	11,52	11,67	0,15

Данные измерений первых трех партий образцов состава $\text{Sn}^{112}\text{Mo}_6\text{S}_8$ и $\text{Sn}^{124}\text{Mo}_6\text{S}_8$ указывали на то (см. таблицу), что образцы содержащие Sn^{124} переходят в сверхпроводящее состояние при температурах несколько более высоких, чем образцы содержащие Sn^{112} , при этом ΔT_c составляло $\lesssim 0,4$ К, а средняя величина β^{11} была $\langle \beta \rangle = 0,4 \pm 0,1$. Измерения критической температуры, проведенные на образцах содержащих различные изотопы молибдена $\text{SnMo}_6^{92}\text{S}_8$ и $\text{SnMo}_6^{100}\text{S}_8$ показывали, что в этом случае критическая температура образцов с легким изотопом молибдена Mo^{92} превышает критическую температуру образца с Mo^{100} , т.е. в этом случае имеет место нормальный изотоп-эффект подобно тому, как это наблюдалось

¹⁾ Как известно $T \sim M\beta$.

в [7] на соединении Mo_6Se_8 ; величина β для изотопов Mo была $\langle \beta \rangle = -0,48 \pm 0,1$. К сожалению дальнейшие измерения проведенные на других партиях образцов содержащих Sn^{112} , Sn^{116} , Sn^{119} , Sn^{120} и Sn^{124} не подтвердили первые результаты. Разброс экспериментальных точек был в этих опытах достаточно велик. Полученные данные скорее давали основания согласиться с утверждением Кулетто [7] о том, что из-за слабого перекрытия *d*-орбиталей Mo с атомами Sn, изотоп-эффект на Sn должен быть равен нулю, что, по его мнению, подтверждается полученными им экспериментальными данными. Однако дополнительные эксперименты проведенные на нескольких сериях SnMo_6S_8 позволили установить следующее: если при приготовлении образцов отжиг проводится недостаточно долгое время или при температуре меньшей 1000°C , то действительно, дисперсия значений T_c полученной партии образцов оказывается довольно большой. Однако проведение длительного отжига (время отжига ~ 100 часов) или нескольких повторных отжигов приводит к уменьшению дисперсии T_c . Этот результат согласуется, например, с результатом [8] полученным на PbMo_6S_8 и некоторых других сульфидах молибдена, в которой авторы исследовали зависимость T_c от объема элементарной ячейки и обнаружили, что при длительном отжиге значения T_c различных образцов стремятся к постоянной величине. Используя длительный отжиг на пяти дополнительных сериях образцов с различными изотопами олова удалось получить менее противоречивые данные. В таблице приведены данные T_c для образцов $\text{Sn}^{112}\text{Mo}_6\text{S}_8$ и $\text{Sn}^{124}\text{Mo}_6\text{S}_8$ этих серий. Из приведенных данных можно с большей степенью вероятности заключить, что в соединении SnMo_6S_8 наблюдается обратный знак изотоп-эффекта, при этом среднее значение $\langle \beta \rangle$, полученное из данных для одной из серий образцов оказывается равным $0,14 \pm 0,07$. Если использовать данные ΔT_c полученные для всех семи серий образцов, прошедших длительный отжиг, то оказывается, что $\langle \beta \rangle = 0,23 \pm 0,04$. Следует заметить, что данные [9], вопреки утверждениям автора, подтверждают эту точку зрения¹⁾.

Если допустить, что в соединении SnMo_6S_8 на атомах Sn реально существует аномальный изотоп-эффект, то его можно рассматривать как аналог аномального изотоп-эффекта в системе Pd-H, D. Как известно, в последнем случае обратный знак изотоп-эффекта связывался с сильным ангармонизмом колебаний атомов легкой компоненты [10]. Проведенные нами предварительные эксперименты по влиянию давления на изотоп-эффект в SnMo_6S_8 показали, что его величина уменьшается при всестороннем сжатии. Такое влияние давления можно по видимому рассматривать как косвенное указание на большую роль ангармонизма и в SnMo_6S_8 . Следует отметить, что объяснение аномаль-

¹⁾ Если считать, что нижняя правая точка на рис. 11 в [9] является ошибочной и оценить величину $\langle \beta \rangle$, то оказывается, что $\langle \beta \rangle = 0,16 \pm 0,07$.

ного изотоп-эффекта ангармонизмом не является единственно возможным и, например, в [11] рассматривается влияние изменения электронной зонной структуры Pd-H, D с массой изотопа водорода.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что поведение комплексов Mo_6S_8 и атомов третьей компоненты, в данном случае Sn, существенно различно. Это различие может в значительной степени определять свойства сульфидов молибдена как в сверхпроводящем, так и в нормальном состояниях.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 ноября 1979 г.

Литература

- [1] O. Fischer, R. Odermatt, G. Bong, H. Jones, R. Chevrel, M. Sergent. *Phys. Lett.*, **45A**, 87, 1973.
- [2] B. P. Schweiss, B. Renker, E. Schneider, W. Reichardt. *Proc. 2-nd Rochester Conf. on Superconductivity in d- and f-band metals*, ed. by Douglas, Plenum Press, New York, 1976.
- [3] B. S. Brown, J. W. Hafston, T. E. Klippert. *J. Appl. Phys.*, **48**, 1759, 1977.
- [4] N. E. Alekseevskii, N. M. Dobrovolskii, G. Wolf, C. Hohfeld, K. Bohmhammel. *J. Less-Comm. Metals*, **62**, 329, 1978.
- [5] N. E. Alekseevskii. *Proc. Symp. on Physical Properties of Sol. in High Magn. Fields*, by R. Troc, Int. Lab. of High Magnetic Fields and Low Temperatures, Wroclaw, 1978.
- [6] Н.Е.Алексеевский, Г.Вольф, Н.М.Добровольский, Ю.Ф.Ельцев, В.М.Закосяренко, В.И.Цебро. *Письма в ЖЭТФ*, **29**, 138, 1979.
- [7] F. J. Culetto, F. Pobell. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1104, 1978.
- [8] M. Sergent, R. Chevrel, C. Rossel, O. Fischer. *J. of the Less-Comm. Metals*, **58**, 179, 1978.
- [9] F. J. Culetto. *Manuskript, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - N. 1587 "Synthese und Supraleitung von Molibdän- Clusterverbindungen (Chevrel-Phasen)"*.
- [10] Matti Singh, V. K. Jindal, K. N. Pathak. *Phys. Rev. B*, **18**, 3271, 1978.
- [11] А.И.Морозов. *ФНТ*, **3**, 1501, 1977.