

149183

2/3

Краткие сообщения по физике № 12 1983

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И ПАРАМЕТРЫ РИШЕТКИ  
СОЕДИНЕНИЯ  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  В КРАЙНИХ ТОЧКАХ ОБЛАСТИ  
ГОМОГЕННОСТИ ПРИ 1050 °С

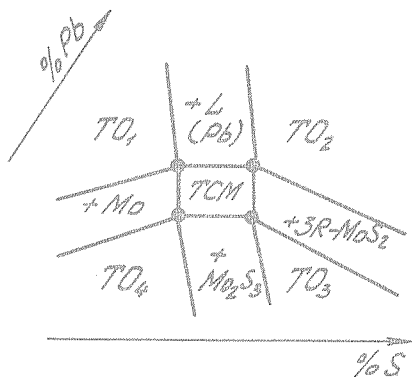
М. О. Ривель, З. М. Алексеева, Т. Г. Тогоидзе,  
В. Р. Карасик, В. И. Цebro

УДК 537.312.62

Обнаружено существенное различие свойств соединения  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  в крайних точках области гомогенности. Показано, что влияние примеси кислорода сравнимо по величине с изменением свойств за счет изменения состава внутри области гомогенности. Получен интервал значений температуры сверхпроводящего перехода 9,4 – 14,6 К.

Среди тройных халькогенидов молибдена соединение  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  обладает наиболее высокими значениями температуры сверхпроводящего перехода  $T_K \sim 15$  К и верхнего критического поля  $H_{K2}(0) \sim 600$  кЭ. Обзор опубликованных данных показывает, что приведенные различными авторами значения  $T_K$  существенно различаются и лежат в интервале от 9 до 15 К [1,2]. Наиболее вероятно, что наблюдаемый разброс данных есть следствие зависимости свойств  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  от состава. Об этом свидетельствуют результаты работ [3,4], которые, однако, не объяснили всего интервала наблюдаемых значений  $T_K$ , что по нашему мнению связано с неполным учетом неконгруэнтности испарения  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  и влиянием неконтролируемых примесей.

В настоящей работе мы исследовали свойства образцов  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  (ТСМ) в крайних точках области гомогенности, т.е. таких составов ТСМ, которые являются вершинами трехфазных областей на изотермическом сечении диаграммы состояний системы Pb-Mo-S. Фазовые соотношения в этой системе в интервале температур 900 –



Р и с. I. Топологический вид области гомогенности  $\text{RbMo}_6\text{S}_8$  (ТСМ) при  $1050^\circ\text{C}$

$1150^\circ\text{C}$  были исследованы в работе /5/. Было показано, что крайних точек области гомогенности  $\text{RbMo}_6\text{S}_8$  — четыре (рис. I) в соответствии с четырьмя трехфазными областями, обозначенными как  $\text{TO}_1$  (ТСМ, Мо, РЬ),  $\text{TO}_2$  (ТСМ, РЬ,  $3\text{R-MoS}_2$ ),  $\text{TO}_3$  (ТСМ,  $3\text{R-MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ),  $\text{TO}_4$  (ТСМ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ , Мо). Для образцов из этих областей исследовалась возможность установления равновесия, измерялись  $T_k$  и параметры решетки.

В табл. I приведены значения  $T_k$  и ширины перехода  $\Delta T_k$  (измеренные бесконтактным методом) трехфазных образцов, отожженных в течение разного времени, а также значения параметров решетки ТСМ, соответствующие самой продолжительной выдержке при  $1050^\circ\text{C}$ . Видно, что свойства образцов одинакового состава практически не зависят от времени отжига и скорости охлаждения.

Результаты измерений  $T_k$  и параметров решетки для образцов из каждой трехфазной области группируются около средних значений, представленных в табл. 2. Эти данные демонстрируют существенное отличие свойств ТСМ в крайних точках области гомогенности. Изменение параметров решетки можно качественно связать с изменениями состава при переходе от одной крайней точки к другой.

Таблица I.

| Образцы                      | состав,<br>ат.% |          | $T_K/\Delta T_K$ , К: |                        | Параметры решетки, <sup>2)</sup><br>$\Delta$ |                     |
|------------------------------|-----------------|----------|-----------------------|------------------------|--|---------------------|
|                              |                 |          | Время отжига, час     |                        |  |                     |
|                              | Pb              | Mo       | 24                    | 90                     | $a_H$  | $c_H$               |
| ТО <sub>1</sub>              | A               | 20 40    | 11,8/0,3              | 11,8/0,3               | 9,194 <sub>1</sub>                           | 11,452 <sub>2</sub> |
|                              | B               | 15 35    | 12,1/0,3              | 11,9/0,3               | 9,196 <sub>1</sub>                           | 11,454 <sub>2</sub> |
|                              | C               | 35 35    | 12,3/0,3              | 12,0/0,4 <sup>1)</sup> | —  | —                   |
| ТО <sub>2</sub>              | D               | 10 35    | 13,4/0,2              | 13,6/0,2               | 9,200 <sub>2</sub>                           | 11,471 <sub>2</sub> |
|                              | E               | 35 28    | 13,3/0,2              | 13,3/0,2 <sup>1)</sup> | 9,197 <sub>3</sub>                           | 11,475 <sub>4</sub> |
|                              | F               | 40 25    | —                     | 13,1/0,3               | —  | —                   |
| ТО <sub>3</sub>              | G               | 4 38     | 12,2/0,5              | 12,3/0,5 <sup>1)</sup> | 9,199 <sub>1</sub>                           | 11,471 <sub>3</sub> |
|                              | H               | 3 37     | 12,2/0,5              | 12,5/0,6 <sup>1)</sup> | 9,199 <sub>4</sub>                           | 11,465 <sub>5</sub> |
|                              | I               | 2 36     | —                     | 12,4/0,3               | —  | —                   |
| ТО <sub>4</sub>              | J               | 3 55     | 10,7/0,4              | 10,7/0,4               | 9,197 <sub>4</sub>                           | 11,443 <sub>3</sub> |
|                              | K               | 2 60     | 10,4/1,0              | 10,4/1,0 <sup>1)</sup> | 9,190 <sub>5</sub>                           | 11,440 <sub>7</sub> |
|                              | L               | 4 45     | —                     | 10,8/0,5               | —  | —                   |
| ТО <sub>2</sub> <sup>o</sup> | — —             | 14,6/0,2 | —                     | 9,196 <sub>1</sub>     | 11,496 <sub>1</sub>                          |                     |

Примечания: 1) Ампулы с образцами закалялись в воде. 2) Под строчкой указаны ошибки измерения в последнем знаке.

При этом в основном меняется параметр решетки  $c_H$  - вдоль тройной оси симметрии, что согласуется с существующими представлениями о дефектности решетки ТСМ по атомам Pb и S, находящимся в частных позициях на этой оси /2/. Полученные результаты также подтверждают известную корреляцию  $T_K$  со структурными па-

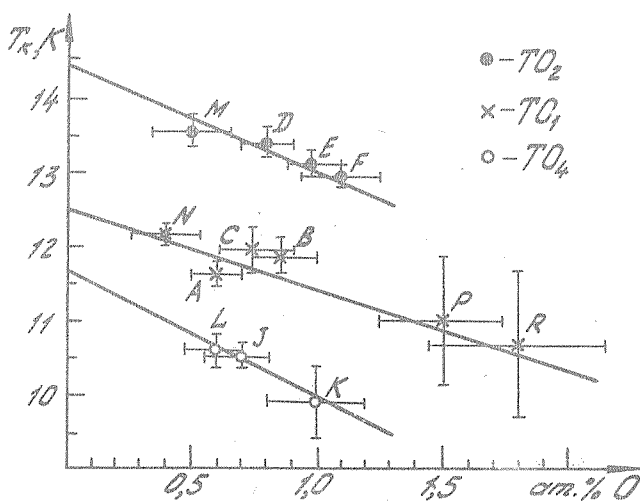
Таблица 2.

| Трехфазная область | $T_K$ , К | Параметры решетки |                   |                        | $T_K^*$ , К |
|--------------------|-----------|-------------------|-------------------|------------------------|-------------|
|                    |           | $a_R$ , Å         | $\alpha_R$ , град | $V_R$ , Å <sup>3</sup> |             |
| ТО <sub>1</sub>    | 11,9      | 6,538             | 89,35             | 838,5                  | 12,5 ± 0,5  |
| ТО <sub>2</sub>    | 13,4      | 6,545             | 89,30             | 840,7                  | 14,4 ± 0,4  |
| ТО <sub>3</sub>    | 12,4      | 6,542             | 89,32             | 840,0                  | —           |
| ТО <sub>4</sub>    | 10,6      | 6,537             | 89,38             | 837,8                  | 11,6 ± 0,6  |
| ТО <sub>2</sub>    | 14,6      | 6,547             | 89,21             | 842,0                  | —           |

параметрами: объемом элементарной ячейки  $V_R$  и ромбоэдрическим углом  $\alpha_R$  /°/.

Как видно из табл. 1, существуют также заметные различия свойств образцов разного состава, принадлежащих одной трехфазной области (например, точки D и E из ТО<sub>2</sub>). Наиболее вероятной причиной этого различия является присутствие в образцах некогерентных примесей, приводящее к тому, что состав ТСМ, а, следовательно, и свойства, больше не определяются трехфазным равновесием. По-видимому, основную роль играет примесь кислорода, которая может присутствовать в образцах из-за окисных пленок на поверхности исходных порошков молибдена и свинца, окисления  $MoS_2$  на воздухе, а также из-за диффузии кислорода через кварц в процессе термообработки. Известно, что замещение S на O в  $FbMo_6S_8$  уменьшает  $T_K$  /6/. Поэтому небольшое падение  $T_K$  в последовательностях D, E, F и I, J, K можно связать с увеличением концентрации кислорода в образцах из-за увеличения количеств порошков Mo и Fb в исходных навесках (см. табл. 1.). О наличии кислорода в исходном порошке молибдена говорит тот факт, что синтезированный из этого порошка  $MoS_2$  окисляет пластину молибдена при выдержке в течение 1+24 часов при 1000 °C. Оцененная по весу пластины Mo концентрация кислорода в порошке молибдена составляет 2,5±0,5 ат.%, что для частиц разме-

ром  $\sim 1$  мкм соответствует окисной пленке толщиной  $\sim 100 \text{ \AA}$  \*)  
 Содержание кислорода в порошке свинца  $2\pm 1$  ат.% оценено из зависи-  
 мости  $T_k$  от состава для образцов из области  $TO_1$  в предполо-  
 жении линейной зависимости  $T_k$  от концентрации кислорода. На  
 рис. 2 представлены зависимости  $T_k$  от примерного содержания  
 кислорода в образцах (точки M ( $TO_2$ ), N, P, B ( $TO_1$ ) были получе-  
 ны в дополнительных опытах). Линейная экстраполяция  $T_k$  на нуле-  
 вую концентрацию кислорода дала значения  $T_k^0$ , приведенные в  
 табл. 2.



Р и с. 2. Зависимости  $T_k$  образцов из трехфазных областей  $TO_1$ ,  $TO_2$  и  $TO_4$  от примерного содержания примеси кислорода в образцах. Для каждой точки указан разброс  $T_k$  (с учетом ширин перехода) и ошибки определения содержания кислорода

\*) Такую же оценку концентрации кислорода можно получить из данных по кинетике окисления при хранении на воздухе восстановленного в токе водорода порошка молибдена [7].

Нам удалось уменьшить концентрацию кислорода в образцах ТСМ из области  $\text{TO}_2$ , проводя синтез образцов из массивных кусков  $\text{Mo}$ ,  $\text{S}$  и  $\text{Pb}$ . Полученные значения  $T_k = 14,6$  К (см. данные в табл. I, 2 для  $\text{TO}_2$ ) хорошо согласуются с результатом экстраполяции.

Таким образом, свойства  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  в крайних точках области гомогенности при  $1050^\circ\text{C}$  существенно различаются. Полученный интервал значений  $T_k = 9,4 - 14,6$  К почти полностью перекрывает известный из литературы. Неизменность свойств образцов при увеличении времени отжига позволяет заключить, что эти значения равновесны и определяются составом, включая примеси. При этом влияние примеси кислорода оказывается сравнимым по величине с изменением свойств за счет изменения состава внутри области гомогенности.

Поступила в редакцию  
26 ноября 1982 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ø. Fischer, Appl. Phys., 16, 1, 1 (1978).
2. K. Yvon, Current Topics on Materials Science, v. 3 ed. by E. Kaldis, North-Holland Publishing Company, 1979, p. 53.
3. J. Hauck, Mat. Res. Bull., 12, 10, 1015 (1977).
4. G. Krabes, H. Opperman, Cryst. Res. and Techn., 16, 7, 777 (1981).
5. М. О. Рикаль, З. М. Алексеева. Изв. АН СССР, сер. Неорган. материалы, 17, II, 2089 (1981).
6. M. Sargent et al., J. Less Comm. Met., 58, 2, 179 (1978).
7. А. Н. Зеликман, Молибден, "Металлургия", М., 1970 г., с. 281.