

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ — ДИЭЛЕКТРИК И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В СОЕДИНЕНИИ Mo_6Se_8 ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СТЕПЕНИ ДЕФЕКТНОСТИ

С. А. Давыдов, В. Е. Архипов, Б. Н. Гощицкий, М. В. Садовский

Исследованы температурная зависимость электросопротивления, температура сверхпроводящего перехода T_c и производная второго критического поля по температуре соединения Mo_6Se_8 , облученного быстрыми нейтронами флюенсом от $2 \cdot 10^{22}$ м⁻² до $2 \cdot 10^{24}$ м⁻². Показано, что в интервале флюенсов от $7 \cdot 10^{23}$ до $2 \cdot 10^{24}$ м⁻² происходит переход металл — диэлектрик. На основании полученных данных делается предположение, что возможной причиной деградации T_c с увеличением беспорядка является усиление влияния эффектов локализации электронов проводимости.

Сверхпроводящие свойства фаз Шевреля (ФШ) с общей формулой AMo_6X_8 (где А — атом металла, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) тесно связаны с присутствием в них слабозанудействующих кластеров молибдена (Mo_6) [1]. Зонно-структурные расчеты показали [1], что сверхпроводимость в ФШ в основном определяется d -электронами молибдена, и уровень Ферми (УФ) проходит вблизи энергетической щели в плотности состояний электронов, разделяющей d -зоны молибдена.

Характерные величины остаточного электросопротивления $\rho_0 \sim 10^{-6}$ Ом·м [1] и отношение $\rho_{300}/\rho_0 \approx 5$ свидетельствуют о том, что даже в монокристаллических образцах стехиометрического состава длина свободного пробега электрона l при $T=0$ порядка десятка параметров решетки. Если это так, то введение дефектов в ФШ может приводить к диэлектризации электронного спектра и сильному изменению многих физических свойств. Поскольку облучение быстрыми нейтронами увеличивает дефектность образцов без изменения их состава, представляло интерес выяснить, испытывают ли ФШ переход металл — диэлектрик при больших флюенсах быстрых нейтронов.

Изучали влияние облучения быстрыми нейтронами флюенсом от $2 \cdot 10^{22}$ до $2 \cdot 10^{24}$ м⁻² на температуру сверхпроводящего перехода T_c , производную второго критического поля $\left(\frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T=T_c} \equiv H'_{c2}$ и температурную зависимость электросопротивления $\rho(T)$ соединения Mo_6Se_8 . Исследования проводили на прессованных спеченных образцах (отношение фактической плотности к рентгеновской $\approx 0,6$). Метод приготовления образцов, методики измерений и облучений описаны ранее [2]. Абсолютные значения ρ измеряли с точностью $\pm 10\%$, а температурные зависимости $\rho(T)$ с точностью $\pm 0,5\%$. Величину T_c определяли резистивным методом по середине сверхпроводящего перехода, за ширину которого ΔT_c принимали интервал температур, соответствующий изменению сопротивления от 0,1 до 0,9 величины электросопротивления образца в нормальном состоянии. Второе критическое поле H_{c2} вблизи T_c измеряли по середине сверхпроводящего перехода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные на рис. 1 зависимости проводимости $\sigma_0 \equiv \rho_0^{-1}$ и T_c от флюенса имеют необычный вид. При увеличении флюенса от 0 до $1,2 \cdot 10^{23}$ м⁻² величина T_c линейно уменьшается от 6,4 до 4,83 К. Дальнейшее увеличение флюенса приводит к резкому падению T_c , и при флюенсе $2 \cdot 10^{23}$ м⁻² мы наблюдали лишь начало сверхпроводящего перехода при $T_c < 2,5$ К, показанное на рисунке стрелкой. Электросопротивление уменьшалось на $\approx 7\%$ с уменьшением T от 2,5 до 2 К, в то время как в магнитном поле 4 Тл электросопротивление увеличивалось с понижением температуры. После облучения флюенсами, большими $2 \cdot 10^{23}$ м⁻², не был обнаружен сверхпроводящий переход вплоть до температуры 1,75 К. В отличие от соединения SnMo_6S_8 [2], в кото-

ром с увеличением флюенса величина ΔT_c возрастала от 0,2 до ≈ 2 К, в исследуемом соединении величина ΔT_c остается практически постоянной $0,12 \pm 0,04$ К. При этом сверхпроводящий переход также начинается при 7 К, то есть полная ширина перехода сильно увеличивается. Зависимость σ_0 от флюенса так же, как и зависимость $T_c(\Phi)$, является нелинейной. Увеличение флюенса от 0 до $1,2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ уменьшает величину σ_0 $2,5 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Дальнейшее возрастание флюенса до $7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ сопровождается менее заметным уменьшением σ_0 (от $2,5 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$). После облучения максимальным флюенсом ($2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$) значение проводимости стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. На зависимости T_c от ρ_0 (рис. 2), более отчетливо видно anomalous изменение величины T_c при возрастании дефектности. При увеличении ρ_0 в 10 раз (от 0,39 до $3,9 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{м}$) величина T_c изменяется лишь на 25%.

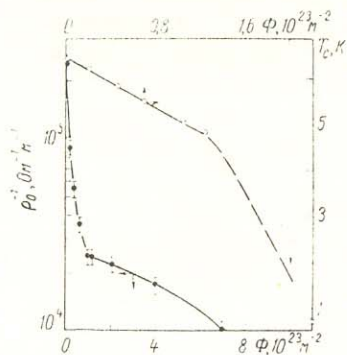


Рис. 1. Зависимости проводимости σ_0 и температуры сверхпроводящего перехода T_c от флюенса. Сплошные линии проведены по экспериментальным точкам.

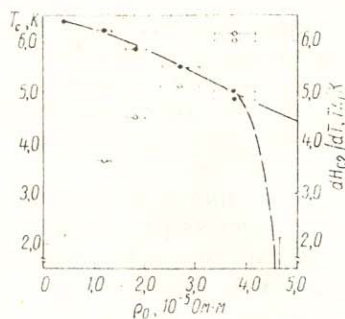


Рис. 2. Величины T_c (●) и dH_{c2}/dT (○) в зависимости от остаточного электросопротивления ρ_0 .

При дальнейшем возрастании ρ_0 всего на 20—30% T_c падает от 4,83 до 1,7 К. Производная второго критического поля H'_{c2} с ростом ρ_0 (см. рис. 2) увеличивается от 2,1 до 6,1 Тл/К, проявляя тенденцию к насыщению.

Подобный характер зависимости $H'_{c2}(\rho_0)$ наблюдали ранее в других ФШ [2, 3]. На зависимостях H_{c2} от T вблизи T_c не было отклонений от линейного закона, обнаруженных ранее в тройных ФШ [2, 3].

Исследования указывают на существование корреляции между величиной T_c и характером температурной зависимости электросопротивления. Из приведенных на рис. 3 зависимостей «идеального» сопротивления ($\rho(T) - \rho_0$) от температуры в необлученном (кривая 1) и облученных флюенсами 0,2; 0,4; 1; 1,2; 2; 4; $7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ образцах (кривые 2—8 соответственно) видно, что с ростом флюенса изменяется тип проводимости. Увеличение флюенса от 0 до 10^{23} м^{-2} уменьшает температурный вклад в сопротивление при сохранении металлического характера проводимости $d\rho/dT > 0$. В этом интервале флюенсов (см. рис. 1) значение T_c снижается всего на 25%. После облучения флюенсами 1,2 и $2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ на зависимости $\rho(T)$ появляются аномалии. Так, после облучения флюенсом $1,2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ (кривая 5 на рис. 4) при увеличении температуры от 7 до 40 К, сопротивление растет на $\approx 3\%$. При дальнейшем возрастании температуры сопротивление остается постоянным в пределах экспериментальной ошибки. Облучение флюенсом $2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ (кривая 6 на рис. 4) приводит к появлению минимума в зависимости $\rho(T)$ в районе температур от 120 до 160 К. Именно в этом интервале флюенсов (от 1,2 до $2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$) величина T_c резко падает ниже 1,7 К.

Облучение флюенсами 4 и $7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ (кривые 7 и 8 на рис. 4) приводит к явно выраженной неметаллической зависимости $\rho(T)$ во всем интервале температур. В образцах, облученных флюенсами $2,4$ и $7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, наблюдается резкое увеличение электросопротивления на $4-5\%$ в интервале температур от 4 до $5,5 \text{ К}$ и слабая зависимость $\rho(T)$ в области $T \lesssim 20 \text{ К}$ (вставка рис. 3). Такое увеличение электросопротивления является неполным сверхпроводящим переходом, о чем свидетельствует исчезновение этой аномалии при наложении магнитного поля 4 Тл . Измерения величины T_c в магнитном поле дают значение $H_{c2}^* \approx 1 \text{ Тл/К}$.

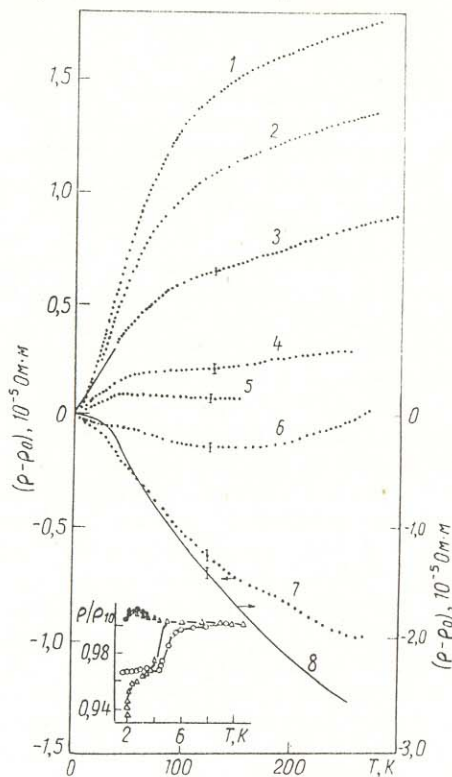


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления $(\rho(T) - \rho_0)$ образцов, облученных различными флюенсами:

1 — исходный образец, 2 — облученный флюенсом $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, 3 — $6 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, 4 — $1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, 5 — $1,2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, 6 — $2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, 7 — $4 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, 8 — $7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$. На вставке — зависимость отношения $\rho(T)/\rho_{10\text{К}}$ от температуры: Δ — $\Phi = 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, \circ — $\Phi = 4 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$; \blacktriangle , \bullet — в поле 4 Тл .

Расчет концентрации сверхпроводящих областей с полученными параметрами по теории перколяции [4] дал величину, меньшую $0,5\%$.

Из-за столь малой величины их концентрации невозможно определить, образуются ли эти области в процессе облучения или присутствовали уже в исходном состоянии. Из перколяционной теории [5] следует, что такая концентрация об-

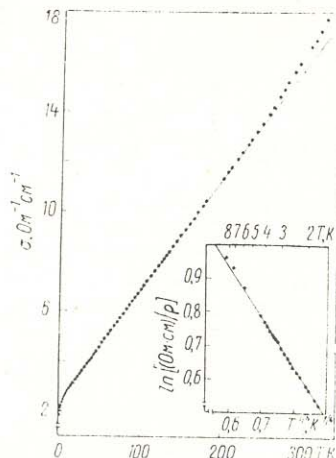


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости образца, облученного флюенсом $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$. На вставке — логарифм проводимости от $T^{-1/4}$ в районе $8-1,7 \text{ К}$.

ластей, отличающихся от основной матрицы величинами электросопротивления, не влияет на температурную зависимость электросопротивления всего образца.

Облучение флюенсом $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ кардинально изменило температурную зависимость проводимости. На рис. 4 приведена зависимость $\sigma(T)$ для образца, облученного этим флюенсом. При комнатной температуре проводимость в 10 раз меньше проводимости образца, облученного флюенсом $7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$. В широком интервале температур от 7 до 250 К проводимость прямо пропорциональна температуре. В области $1,7 \lesssim T \lesssim 5 \text{ К}$ (рис. 4) зависимость $\sigma(T)$ можно представить как

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{W}{T}\right)^{1/4}\right], \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}, \quad (1)$$

где $W \approx 5 \text{ К}$, $\sigma_0 = 6,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Проведенные нами эксперименты показали, что при облучении быстрыми нейтронами в соединении Mo_6Se_8 , по-видимому, происходит андерсоновский переход металл — диэлектрик [6]. Зависимость $\sigma(T)$ максимально дефектного образца при $T \lesssim 5 \text{ К}$ (рис. 4) можно описать выражением (1), характерным для прыжковой проводимости по локализованным состояниям с переменной длиной перескоков [6]. В нашем случае уровень Ферми, по-видимому, проходит непосредственно вблизи «края подвижности» в области локализованных состояний, о чем свидетельствует низкая величина средней энергии активации перескоков ($W \approx 5 \text{ К}$). С повышением температуры зависимость $\sigma(T)$ должна переходить в $\sigma(T) \sim \exp\left(-\frac{\text{const}}{T}\right)$ [6]. Однако, как видно из рис. 4, в районе температур от 7 до 250 К зависимость $\sigma(T)$ имеет необычный вид $\sigma(T) \sim T$.

Изменения величины остаточной проводимости и температурной зависимости $\rho(T)$ с флюенсом (см. рис. 1 и 3) показывают, что эффекты локализации электронов влияют на проводимость при флюенсах, больших 10^{23} м^{-2} . Даже в исходном состоянии значения σ_0 меньше $10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, но температурная зависимость проводимости имеет металлический характер. Малость σ_0 и большое значение $\sigma_0/\sigma_{300} \approx 7$ могут быть связаны с малым числом носителей тока. В области флюенсов, меньших 10^{23} м^{-2} , значение σ_0 падает до $10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, а отношение σ_0/σ_{300} уменьшается до единицы. Такие изменения σ_0 и σ_0/σ_{300} можно связать с уменьшением длины свободного пробега носителей тока приблизительно до величины параметра решетки. Вблизи флюенса 10^{23} м^{-2} величина σ_0 достигает значения $2,5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, с которого локализация электронов проводимости должна влиять на электрические свойства материала [6]. Поэтому разумно заключить, что появление неметаллического характера проводимости ($d\rho/dT < 0$) при флюенсах, больших $1,2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$, связано с влиянием эффектов локализации электронов. В пользу того, что в исследуемой системе проявляются эффекты локализации, свидетельствует довольно значительная величина отрицательного температурного коэффициента сопротивления: $\sigma_0/\sigma_{300} \sim 0,7$ для образца, облученного флюенсом $7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$.

Рассмотрим возможные причины изменения сверхпроводящих свойств при облучении. В работах [3, 7], посвященных исследованиям влияния облучения высокоэнергетическими частицами на сверхпроводящие свойства тройных ФШ, предполагали, что величина T_c падает в результате уменьшения плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. В этих работах величины $N(E_F)$ получены из результатов измерения производной H'_{c2} и остаточного электросопротивления ρ_0 . Обработка данных по теплоемкости необлученного и облученного флюенсом $5 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ образцов $\text{SnMo}_6\text{S}_{7,6}$ [8] указывает на то, что изменения как величины $N(E_F)$, так и характерных фононных частот при об-

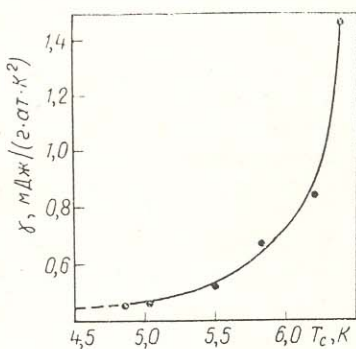


Рис. 5. Величина коэффициента при электронной теплоемкости γ , вычисленная из экспериментальных значений H'_{c2} и ρ_0 в зависимости от температуры сверхпроводящего перехода. Сплошная линия проведена по экспериментальным точкам.

лучении недостаточны для объяснения степени деградации T_c . Из измеренных зависимостей H'_{c2} и T_c от ρ_0 (см. рис. 2) для Mo_6Se_8 в приближении промежуточного предела [9] с постоянным параметром $\rho_0 l = 0,45 \cdot 10^{14}$ Ом·м² мы оценили изменения коэффициента при электронной теплоемкости $\gamma = 2/3N(E_F)\pi^2; K_B^2(1 + \lambda)$. Из полученной зависимости γ от T_c (рис. 5) видно, что уменьшению величины T_c на 25% соответствует падение величины γ в 3,1 раза. Дальнейшая деградация T_c от 4,8 К до величины, меньшей 2 К, вероятно, в использованных приближениях, сопровождается незначительным изменением γ , поскольку этой деградации T_c соответствует увеличение ρ_0 на 20—30% и нет оснований ожидать ощутимого уменьшения величины H'_{c2} [2]. Полученные из эксперимента (по H'_{c2} и ρ_0) значения γ примерно в 2 раза меньше величин, рассчитанных по данным теплоемкости необлученного образца [1]. Такое различие связано с завышенным значением ρ_0 , так как мы проводили измерения на пористых образцах.

Полученная зависимость γ от T_c не дает прямой корреляции между величинами $N(E_F)$ и T_c (большому первоначальному уменьшению величины $N(E_F)$ соответствует уменьшение T_c на 25%, а дальнейшее незначительное уменьшение $N(E_F)$ сопровождается сильной деградацией T_c)¹. Подобная зависимость γ от T_c была получена для соединения PbUM_6S_8 [7].

Эти результаты не должны вызывать большого удивления. В самом деле, в работах [10, 11] было показано, что стандартное выражение теории «грязных» сверхпроводников, связывающее γ , H'_{c2} и ρ_0 , становится неприменимым для систем, находящихся вблизи андерсоновского перехода металл — диэлектрик. В соответствии с этим выражением H'_{c2} растет линейно с увеличением ρ_0 . Фактически же, согласно формулам, полученным в [10, 11], с ростом беспорядка (ρ_0) величина H'_{c2} имеет тенденцию к насыщению, что связано с непосредственным влиянием эффектов локализации. Наблюдаемое нами поведение H'_{c2} в Mo_6Se_8 (см. рис. 2) и других фазах Шевреля [2, 3] качественно подтверждает это предсказание. Поэтому использование стандартной теории «грязных» сверхпроводников при обработке экспериментальных данных для ФШ может «симулировать» падение γ , тогда как $N(E_F)$ в действительности может и не испытывать заметных изменений с ростом беспорядка (ρ_0).

Отметим, что эффекты локализации [10, 11] позволяют также объяснить аномальные температурные зависимости H'_{c2} фаз Шевреля с характерной отрицательной кривизной в области низких температур [1]. Подавление T_c с ростом беспорядка также может быть связано с эффектами близости к переходу металл — диэлектрик, приводящими к заметному росту кулоновского псевдопотенциала μ^* [12].

Таким образом, из полученных данных следует, что в результате облучения быстрыми нейтронами в соединении Mo_6Se_8 реализуется переход металл — диэлектрик. Мы полагаем, что наиболее вероятным механизмом подавления T_c и изменения зависимости второго критического поля от температуры в ФШ под облучением являются эффекты локализации электронов.

Авторы благодарят М. О. Рикеля за предоставление образцов.

Институт физики металлов
УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
26 февраля 1986 г.

¹ Этот вывод получен нами без учета возможного изменения λ с ростом дефектности. Учет изменения λ по общепринятой методике с использованием выражения Мак-Миллана не может принципиально изменить этот вывод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фишер Э., Мейпл М. Сверхпроводимость в тройных соединениях. М.: Мир, 1985, 366 с.
2. Давыдов С. А., Архипов В. Е., Воронин В. И., Гощицкий Б. Н. Влияние реакторного облучения на физические свойства соединения SnMo_6S_6 . — ФММ, 1983, 55, вып. 5, с. 931—935.
3. Adrian H., Fertter G., Bieger J. A. O. Superconductivity and Electrical Resistivity of PbMo_6S_8 Thin Films After Low Ion Irradiation. — Physica, 1981, 107B, p. 647—648.
4. Sharma R. G., Krishna M. M., Narlikar A. V. Superconductivity in Cu—V—Si Alloys. — J. Low Temp. Phys., 1980, 40, p. 105—115.
5. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction. — Rev. Modern Phys., 1973, 45, p. 574—588.
6. Мотт Н. Ф. Переходы металл — изолятор. М.: Наука, 1979, 356 с.
7. Алексеевский Н. Е., Митин А. В., Самосюк В. И., Фирсов В. М. Изменение физических свойств сверхпроводящих сульфидов молибдена при облучении и последующем отжиге. — ЖЭТФ, 1983, 56, вып. 5, с. 1092—1106.
8. Давыдов С. А., Архипов В. Е., Гощицкий Б. Н. Теплоемкость соединенный $\text{SnMo}_6\text{S}_{7.6}$ с различной степенью дефектности. — ФММ, 1984, 58, вып. 6, с. 1229—1232.
9. Allerovitz A., Ferrel D. E., Chandrasekhar B. S. Superconductivity of proton-irradiated V_3Si . — Phys. Rev., 1981, B24, № 1, p. 90—95.
10. Булаевский Л. Н., Садовский М. В. Локализация и сверхпроводимость. — Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, вып. 11, с. 524—527.
11. Bulaevskii L. N., Sadovskii M. V. Anderson Localization and Superconductivity. — J. Low Temp. Phys., 1985, 59, № 1/2, p. 89—113.
12. Anderson P. W., Muttalib K. A., Ramaksishan T. V. Theory of the «universal» degradation of Te in high-temperature superconductions. — Phys. Rev., 1983, B28, № 1, p. 117—120.