

CeMo₆S₈ 及び EuMo₆S₈(Se₈)系化合物の物性

東北大学 金研 立木 昌

M_xMo₆S₈ 及び M_xMo₆Se₈ はこの化合物の発見者の名をとって Chevrel 化合物と呼ばれる。M としては、Pb, Sn, Cu イオン、希土類金属イオンを取る。これらの化合物のほとんどのものが超伝導を示し、例えば PbMo₆S₈ の超伝導転移温度 T_c は 15 K で上部臨界磁場 H_{c2}(0) は 60 Tesla にも達する。Pb, Sn, Yb 等 2価イオンを含む Chevrel 化合物の方が Gd, Tb, Dy 等 3価イオンを含むものより T_c が高い。また、MMo₆S₈ と MMo₆Se₈ の T_c を比べると MMo₆Se₈ の T_c の方が約 2倍ぐらい高い。MMo₆S₈ (M = Gd, Tb, Dy, Er) では低温で反強磁性秩序と超伝導秩序が共存する。HoMo₆S₈ では T_c より温度を下げていくと超伝導相から常伝導強磁性相へ転移し、その転移温度直上で強磁性秩序と spin-sinusoidal 秩序の共存する奇妙な状態が現れる。希土類 Chevrel 化合物の中で Ce と Eu の Chevrel 化合物だけが常圧で超伝導を示さない。EuMo₆S₈ に 7 Kbar 以上の圧力をかけると超伝導になり、10 Kbar で T_c が 11 K に達することがわかった。Ce と Eu の Chevrel 化合物は常伝導相でも他の希土類 Chevrel 化合物と違った特種な性質を示す。Ce と Eu の Chevrel 化合物に対する実験結果を紹介し、これらの化合物の物性を説明するモデルについて考察する。

(1) CeMo₆S₈ と Ce_{1-x}Mo₆Se₈ の物性

図 1 に示す如く CeMo₆S₈ では抵抗極小が 11 K で現れ、抵抗は 2.5 K で急激に減少する。¹⁾ 2.5 K で比熱の異常も観測されており、この温度以下で反強磁性秩序が実現しているものと予想されている。Ce_{1-x}Mo₆Se₈ の抵抗極小は 6~7 K で現れ、Néel 温度は 0.4 K である。帯磁率の測定から Ce は 3 価であり結晶場分裂により基底状態は Kramers 2重状態であることがわかっている。CeB₆ とよく似た Kondo Lattice 系であると考えられる。

(2) EuMo₆S₈ と EuMo₆Se₈ の物性

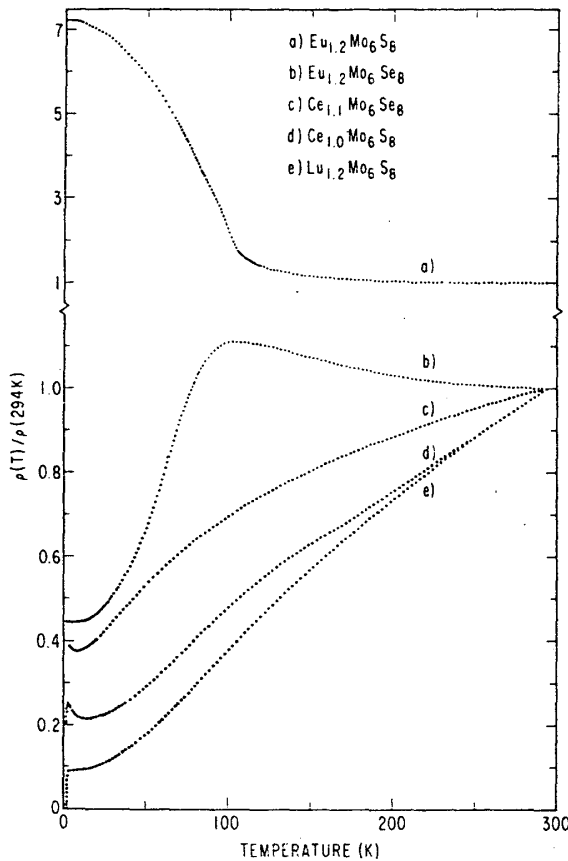


図 1

Electrical resistivity $\rho(T)$ as a function of temperature for five RE molybdenum chalcogenides (normalized to room temperature values).

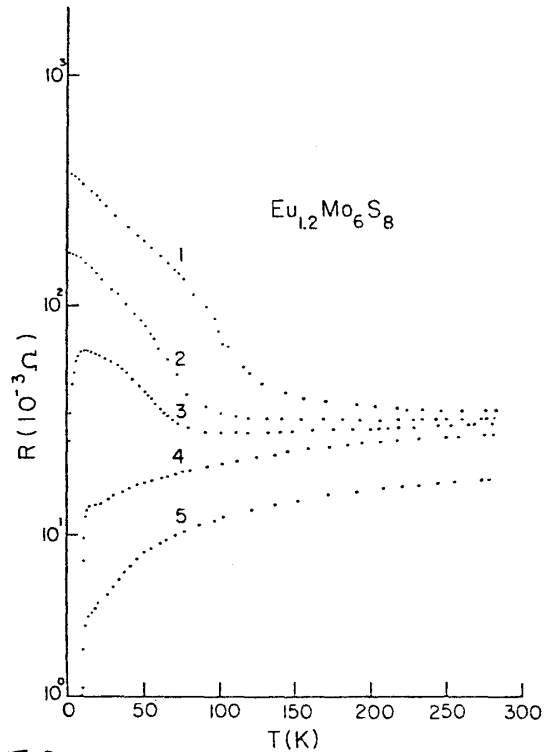


図 2 Resistance vs temperature for $\text{Eu}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ at various pressures: Curve 1, 0 kbar; curve 2, 5.3 kbar; curve 3, 7.2 kbar; curve 4, 11.1 kbar; and curve 5, 17.9 kbar. The sample size is $3 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$. Because of the inhomogeneous nature of the sintered compound as reflected in its nonbulk superconductivity under pressure, no attempt has been made to estimate the resistivity.

図2に示す如く EuMo_6S_8 では 100 K 以下で抵抗は増加する。 $\text{Eu}_{1.2}\text{Mo}_6\text{Se}_8$ では 294 K から 100 K まで抵抗は約 10% 増加し 100 K 以下で急激に減少する。²⁾

図3は $\text{Sn}_x\text{Eu}_{1.2-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ のホール係数 R_H と Carrier 濃度 $n \equiv (e|R_H|)^{-1}$ の温度変化を示したものである。 $x \leq 0.24$ に対しては、 R_H はある温度で負 (electron like) から正 (hole like) に変化する。³⁾ 低温で負の磁気抵抗を示す。

最近、 X線回折による EuMo_6S_8 と BaMo_6S_8 の結晶構造の精密な解析が行われ、 温度を下げていったとき EuMo_6S_8 は 110 K で BaMo_6S_8 では 175 K で結晶の対称性は rhombohedral から triclinic に低下することがわかった。⁴⁾ この構造転移温度は、 R_H が符号を変える温度と一致している。

(3) EuMo_6S_8 の圧力誘起超伝導

図2に示す如く $\text{Eu}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ の電気抵抗は圧力と共に減少し、7.2 K bar 以上の圧力で超伝導を示し始める。図4で見られるように、10 K bar 以上の圧力で T_c は 11 K に達する。一方、 $\text{Eu}_{1.2}\text{Mo}_6\text{Se}_8$ は 20 K bar までの圧力下で 1.2 K の温度まで超伝導にならなかった。

EuMo_6S_8 の圧力誘起超伝導の機構に対して次のようなモデルが考えられている。

▶ モデル I

EuMo_6S_8 中のほとんどの Eu イオン (80% bc ±) は 2価イオンであることが、Mössbauer 効果の Isomer shift と帯磁率の実験結果からわかっている。Eu²⁺ の基底状態はスピン 7/2 の S-状態で、

Eu²⁺ は $7\mu_B$ の磁気モーメントを持つ。

SnMo_6S_8 , LaMo_6S_8 はそれぞれ

11.3 K, 7.3 K の T_c をもつ超伝導体である。これらの超伝導体の Sn, La を Eu で置換すると上部臨界磁場 H_{c2} が増加する。これは、伝導電子と Eu イオンの s-f 相互作用が反強磁性的であることを示唆している。s-f 相互作用が反強磁性的の場合は、Eu²⁺ の磁気分極が s-f 相互作用を通して外部磁場を相殺するように働くからである (Jaccarino-Peter 効果)。s-f 相互作用が反強

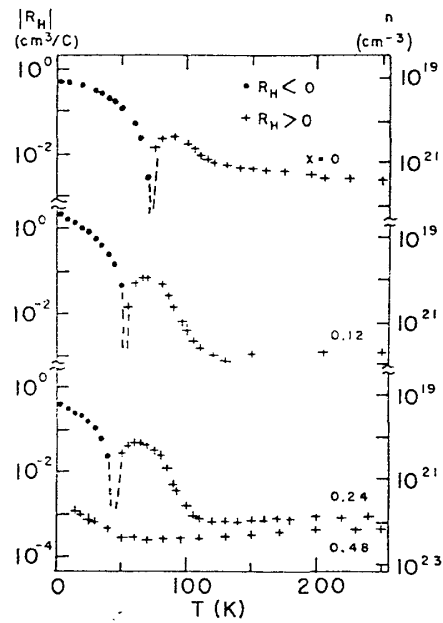


図3 Hall coefficient R_H and carrier concentration n [obtained from $n \equiv (e|R_H|)^{-1}$] as a function of temperature T for the system $\text{Sn}_x \text{Eu}_{1.2-x} \text{Mo}_6 \text{S}_8$ at ambient pressure. Circles correspond to electronlike carriers; pluses correspond to holelike carriers. Samples with $x = 0.24$ and 0.48 superconduct at 2.5 and 11.3 K, respectively.

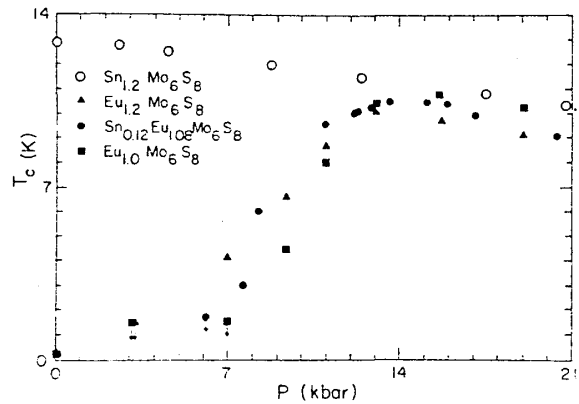


図4 Resistively measured superconducting midpoint transition temperatures T_c as a function of pressure P . The data for $\text{Sn}_{1.2} \text{Mo}_6 \text{S}_8$ is taken from Ref. 11.

磁性的なので近藤効果が働く。常圧では $s-f$ 相互作用を無視したときの仮想的相転移温度 T_{co} と近藤温度 T_K とが接近し、スピン散乱により超伝導が壊されていると考える。反強磁性的 $s-f$ 相互作用は主として $s-f$ mixing に起因する。圧力を加えることにより Eu^{2+} の満たされた f 準位が伝導電子の Fermi 準位に近づくとする。反強磁性的 $s-f$ 相互作用の強さは圧力により強くなるであろう。従って、 T_K は圧力と共に上昇し、 T_K が T_{co} より十分高くなると近藤効果により超伝導を壊すのに有効なスピン散乱は抑制され超伝導になることが期待される。 $EuMo_6S_8$ の圧力誘起超伝導はこの場合に対応しているという考え方がある。 $La_{1-x}Ce_x$ ($x = 0.16$) に 27 kbar 以上の圧力をかけたとき起る超伝導もこの機構で起ると考えられている。⁵⁾

▶ モデル II

$EuMo_6S_8$ の 110 K の構造相転移以下の triclinic の相では Fermi 準位の上に狭いエネルギー・ギャップがあると仮定し、100 K 以下の温度での抵抗の増加は半導体的なものと考え。実験結果によると、圧力増加と共に構造相転移温度は下がり超伝導が起り始める圧力ではこの相転移は消えてしまい、電気抵抗の温度変化は金属的なものとなる。従って、rhombohedral 相ではエネルギー・ギャップはなく金属的で、この相は超伝導になり得るという考え方である。このモデルでは $s-f$ 相互作用は弱く T_K は T_{co} より十分下でなければならぬ。実際に $SnMo_6S_8$ の Sn を Eu でおきかえたときの T_c の下がり、 H_{c2} の増加を説明するには小さい反強磁性的 $s-f$ 相互作用で事足りる。

▶ モデル III

圧力下で Eu の 2 価が 3 価になると仮定する。 Eu^{3+} の基底状態は $J=0$ で非磁性であるから Eu^{2+} のスピン散乱にともなう T_c 低下の効果が消えて超伝導になるという考え方である。しかし、 $Eu_{1.0}La_{0.2}Mo_6S_8$ で超伝導になる圧力 11.4 kbar をかけたときの帯磁率の下がりには 10 数%にすぎないのでこのモデルは削除することができよう。

上述の帯磁率の圧力変化はモデルIに都合がよさそうに見える。(しかし、負の磁気抵抗を近藤効果と考えると、このモデルで要求される高い T_K に比べ H_K があまりにも小さすぎて矛盾する。以上の議論は単磁気モーメントの近藤効果に基づいている。これらの系は皆、Kondo Lattice系であるから、Kondo Latticeの理論がない限り確かな議論は出来ないであろう。モデルIIに立っても色々の実験結果を矛盾なく説明出来るかどうかは未定である。例えば、 EuMo_6S_8 の電気抵抗の奇妙な温度変化と、圧力をかけても超伝導にならない事実はどう説明されるであろうか。 EuMo_6S_8 と EuMo_6Se_8 の奇妙な電子状態の解明は将来に残されている。

(4) $(\text{Eu}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{Mo}_6\text{S}_8$ における磁場誘起超伝導

図5に示す如く $(\text{Eu}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{Mo}_6\text{S}_8$ の1.49 Kにおける電気抵抗の測定は、磁場により一度超伝導が壊れた状態が、もっと磁場を強くすると再び超伝導状態に帰ることを示している。この現象は次のように理解される。外部磁場により Eu^{2+} の磁気モーメントが分極し、反強磁性的 s-f 相互作用を通じて伝導電子に Eu^{2+} の磁気モーメントと反対の方向の分子場が働く。この分子場により伝導電子のスピン分極が起り、超伝導は破れる。もっと外部磁場を強くすると、この磁場は反対向き分子場を相殺して、伝導電子に働く有効磁場が小さくなるので再び超伝導になる。

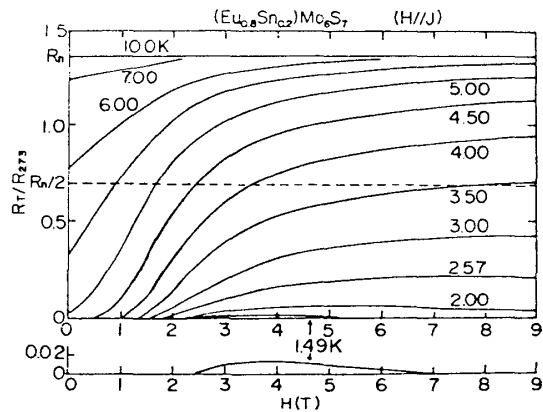


図5 R_T/R_{273} vs H curves for the $(\text{Eu}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{Mo}_6\text{S}_7$ sample

(5) CeCu_2Si_2 における超伝導

この結晶は tetragonal な対称性をもち、photoemission の測定によると Ce は 3価であることがわかっている。Kondo Lattice 系と考えるとよいと思われるが、興味あることは低温で超伝導になることである。図6に示す如く、ac

帯磁率と電気抵抗の測定結果は $T_c \sim 0.5$ Kであることを示している。この結晶は annealing により非常に影響を受け、Meissner 効果は annealing により完全反磁性の4%値から60%値に増加し、また、 T_c も少し上昇する。よく anneal した試料でも超伝導にならない部分を残していることになる。

図7に示す如く、1 K以下の比熱は γT で表され γ は約 $1 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$ と非常に大きく、この γ の値は、Alの値の約1000倍であり、重い Fermion系という様相を呈している。図7に見るように、 T_c で比熱に飛び ΔC があり、 $\Delta C/\gamma T_c$ は試料により $0.8 \sim 1.4$ の値を持つ。この値はBCS理論の1.4と同程度の値である。

以上、CeとEu化合物の物性、特に超伝導についての実験結果を述べた。これらの性質についての理論的研究は未だほとんどなされて

いない。これらの系の超伝導の機構を調べることは Kondo Lattice 系の電子状態に対して重要な手がかりを与えることになると思われる。

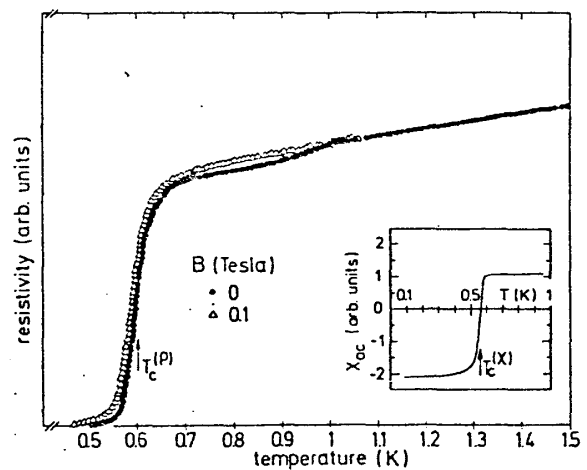


図6 Resistivity (main part) and low-field ac susceptibility (inset) of CeCu_2Si_2 as function of temperature. Arrows give transition temperatures $T_c^{(P)} = 0.60 \pm 0.03$ K and $T_c^{(X)} = 0.54 \pm 0.03$ K. Transition widths are taken between 10% and 90% points of the transition curves.

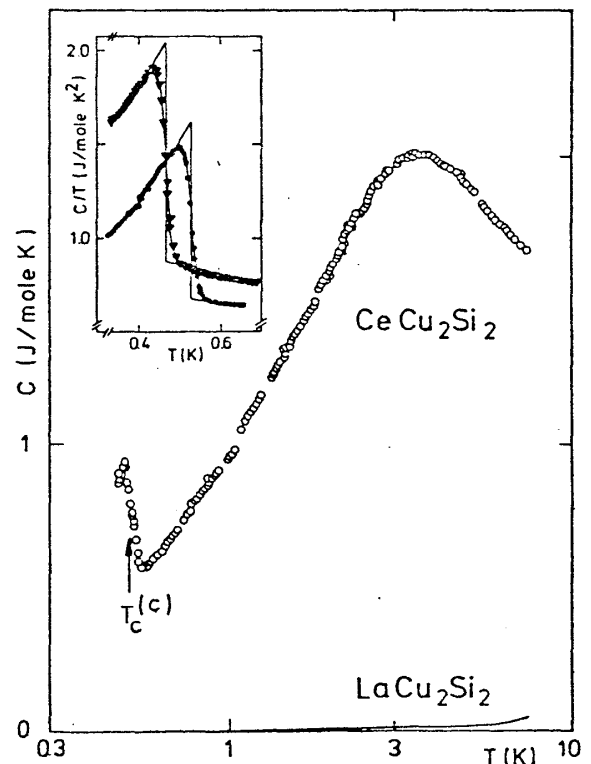


図7 Molar specific heat of CeCu_2Si_2 at $B=0$ as function of temperature on logarithmic scale. Arrow marks transition temperature $T_c^{(C)} = 0.51 \pm 0.04$ K. Transition width determined as in Fig. 1. Inset shows in a C/T vs T plot the specific-heat jumps of two other CeCu_2Si_2 samples.

References

- 1) M.B. Maple, L.E. DeLong, W.A. Fertig, D.C. Johnston, R.W. McCallum and R.N. Shelton: "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena", R.D. Parks, ed. (Plenum, New York, 1977) 17.
- 2) C.W. Chu, S.Z. Huang, C.H. Lin, R.L. Meng and M.K. Wu: Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 276.
- 3) D.W. Harrison, K.C. Lim, J.D. Thompson, C.Y. Huang, P.V. Hambourger and H.L. Luo: Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 280.
- 4) R. Baillit, A. Dunand, J. Muller and K. Yvon: Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 672.
- 5) M.B. Maple, J. Wittig and K.S. Kim: Phys. Rev. Lett. 23 (1969) 1375.
- 6) M. Isino, N. Kobayashi and Y. Muto: "Ternary Superconductors", G.K. Shenoy, B.D. Dunlap and F.Y. Fradin, ed. (North-Holland, Amsterdam, 1980) 95.
- 7) F. Steglich, H. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schäfer: Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1892; W. Lieke, U. Rauchschwalbe, C.D. Bredl and F. Steglich: Preprint.