

遷移金属カルコゲナイド $2H-NbS_2$ の有機分子インタカレーションの物性と超伝導への影響効果

九大理 浜上芳昭, 青木亮三 昭和電線 KK 中村俊三郎

遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 のうち、種々の有機分子を層間に挿入反応するのは $2Hx-NbS_2$, $2Hx-TaS_2$, $TaS_{2-y}Se_y$, $2H$ および $4H_6 Ta_{1-x}Nb_xS_2$ などが僅かに現在知られている。層間の積み重なり方が異なるだけの、例えば $3R-NbS_2$ にどうして挿入されないかは今のところきちんとは判っていない。おそらく上下の $2H-NbS_2$ 層間の重なり具合が、有機分子内の孤立電子対をもつ N 原子から層内 S 原子への電荷移動を助けて挿入分子を安定化し、また C 軸方向の Brillouin Zone の折り重なり方が層内に供与された電子の band energy の低下に関係するようなことで分子挿入の可否が決まるのであろう。一方、有機分子の種類により電荷移動の程度に応じて挿入反応速度、反応開始温度が異なるが、急激な挿入反応では単結晶が膨れ上がって層整列がこわされ stoichiometric に挿入反応物が得られない。

ここではなるべく良質な $2Hx-NbS_2$ 単結晶 (3~4mm 径 x 0.2~0.4mm 厚)、およびそれに pyridine (PY) を $150\sim 160^\circ C$, 1~2 週間て挿入した $NbS_2(PY)_{\frac{1}{2}}$ の両試料について以下の実験を行った。X線回折により、この条件では (PY) 挿入後も $2H$ -積層性はほぼ保たれることが判った。¹⁾

I) 超伝導電子比熱

挿入反応による電子状態および格子振動の変化をいらざるに $1.7K$ 以上の比熱が測定された。電子比熱係数 γ および T_c の測定結果を前研究会で報告²⁾ (前研報) したが今回は超伝導状態 ($T < T_c$) の電子比熱 C_{es} 特性について検討する。両試料の測定比熱から格子比熱部分 (βT^3) を差引いて C_{es} を求め、比較のために $C_{es}/\gamma T_c$ と $t \equiv T/T_c$ についてプロットしたグラフを図 1 に示す。PY 分子挿入によって $t=1$ での比熱のトピーは約 $\frac{1}{2}$ に低下したが、代りに $0.5 < t < 0.8$ の領域で比熱の増大が生じている。一般にこのような rounding は試料内の不均質に起因することがある。しかしこの実験試料の場合には (i) 比熱のトピーの温度中 δt が挿入前後で同程度である。 (ii) 同試料についての電子回折像からの層間分子配列についての情報、および X線回折による格子定数から考える³⁾ $t \sim 0.6$ 付近に T_c を与える程の高い分子挿入密度のゆらぎは困難であると考えられる。以上から図 1 の挿入反応による比熱の変化は本質的なものとみて検討をすすめる。

超伝導電子比熱は energy gap Δ の上への準粒子励起に $F \rightarrow$ $C_{es} \propto \gamma T_c \cdot \exp[-\Delta(T)/k_B T]$ のように特性づけられる。この $\Delta(T)$ の温度依存性については解析的表現のために、

$$\Delta(T) = \Delta_0 \cdot \sqrt{1-t^4}$$

の近似を用いることにより結局、 C_{es} の t 依存性は次のようにまとめられる。

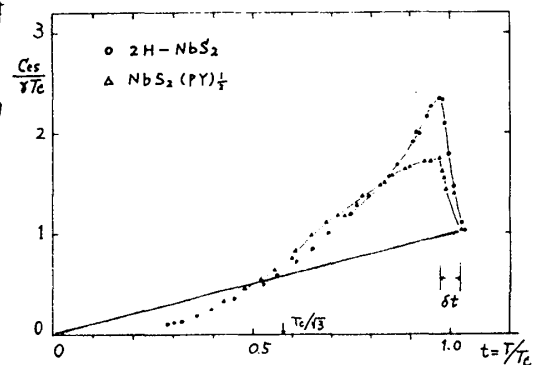


図 1 分子挿入前後の超伝導電子比熱

$$C_{es}/\gamma T_c = a \cdot \exp[-b \cdot \sqrt{1-t^4}/t], \quad b = \Delta_0/k_B T_c \quad (1)$$

これから energy gap の振巾 Δ_0 を求めるために図.1 のデータについて $\ln[C_{es}/\gamma T_c]$ と $\sqrt{1-t^4}/t$ に対してプロットした結果を図.2 に示す。これを見ると、 δt (比熱のトビ) を超えた領域では、 $2H-NbS_2$ は (1) 式で与えられる良い直線特性を示し、 $b = \Delta_0/k_B T_c = 1.2$ を与えている。これが $(\Delta_0/k_B T_c)_{BCS} = 1.76$ よりも小さいのは、異方性超伝導体では臨界温度が $\Delta_0(0k)$ 最大の値であるのに対し、比熱から求まる Δ_0 は平均値 $\langle \Delta_0(0) \rangle_k$ のためである。

一方、 $NbS_2(PY)_{1/2}$ は $\sqrt{1-t^4}/t < 2$ の領域で明かに NbS_2 とは異なり、特性を示し、(1) 式の $b = \Delta_0/k_B T_c$ 自体が t による温度依存性をもつと考えざるを得ない。グラフの曲線各部の勾配 b から $\Delta_0(t) = b \cdot k_B T_c$ を求め、 $\Delta(t) = \Delta_0(t) \cdot \sqrt{1-t^4}$ の表現により $\Delta(t)/\Delta(0)$ の値を計算して energy gap の温度変化を矢線で示したのが図.3 である。なお NbS_2 の $\Delta(t)/\Delta(0) \cdot \sqrt{1-t^4}$ と同様に実線で示してある。これを見ると、分子挿入の $NbS_2(PY)_{1/2}$ では高温部 ($t \lesssim 1$) の gap は BCS 温度特性に従う NbS_2 よりも格段に小さい (これが $t=1$ での比熱の小さなトビとも対応していると考えられる) が、温度の低下とともに急激に増大して $t \sim 0.5$ では NbS_2 と同程度に達する。

このように超伝導 gap の温度依存性は他に報告例が無く、僅かに 2-band 超伝導 model が類似している。

NbS_2 , $NbSe_2$ などの未挿入の場合の異方的な層元超伝導性に良く適合する有効質量近似では、gap の k -依存性を取り扱うが温度依存性についてはフェルミ面上同一と考えているので図.3 のように $\Delta(t)-t$ 異常については説明を与えない。

むしろこの問題は、分子挿入によるフェルミ面異方性が更に一桁増大する事実 (前研報、 $\sigma_{xx}(T_c)/\sigma_{xx}(4K) \sim 10^5$, $\mu_{H_2}/\mu_{H_2(4K)} \sim 10$) に起因するとみられる。即ち、このように極端に異方的なフェルミ面上では、やはり超伝導 gap は T_c 直下から全領域で一様で発生成長するのでなく、超伝導に favorable な層面内方向に先行発生を開始し、温度低下とともに gap 巾の成長に伴って発生領域がフェルミ面で拡がり、ついに $t=1$ と想像される。このようにモデルによれば比熱から求まる $\Delta(t)$ はフェルミ面上の $\langle \Delta(t) \rangle_k$ のため $t \lesssim 1$ では gap 発生領域が狭いので小さいが、 $t \sim 0.5$ ではほぼフェルミ面全域に拡大成長するとして図.3 の温度特性が説明される。

またこのように温度低下とともに急激に成長する $\Delta(t)-t$ 依存性は、必然的に $H_2(t)-t$ の大まかな positive curvature 特性を与えてことになり、これが $TaS_2-xSex(PY)_{1/2}$ などにおける KBL theory からの $t \lesssim 1$ での大まかなスリ^(*)に連関している

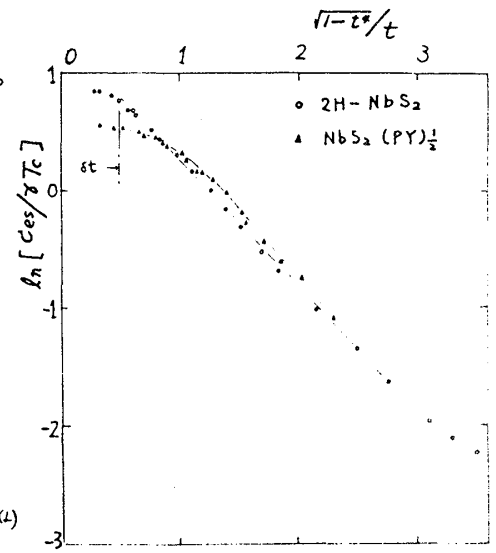


図.2 超伝導電子比熱 C_{es} の $t=T/T_c$ 依存性

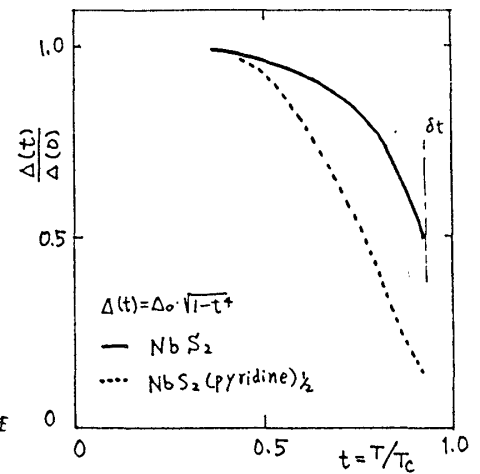


図.3 超伝導エネルギー Δ の温度 (T) 依存性

のことも知らない。

II) 圧力効果

2次元の層状化合物の層間相互作用を制御する方法としては、分子挿入反応の他に圧力印加がある。前者は層間距離が大きく変化するが、同時に電荷移動による層内電子状態、および層間結合力の影響が避けられない。一方、圧力効果は連続的に測定できるがその効果は微小で主に収縮一方向である。

NbS₂ および NbS₂(PY)_{1/2} 単結晶に silicone oil (媒体による静水圧) を加え、室温で C 軸格子定数、および電導度の圧力変化を測定した (図.4)。また試料を粉末としてコイル内に充て、スピンドル油媒体の圧力封止容器内に装填して種々の圧力下の超伝導 T_c と誘導法で測定した (図.5)。これらの結果を表.1 にまとめる。

表.1. 分子挿入による圧力効果の影響

($\times 10^{-3}$ /kbar)	$\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p}$	$\frac{1}{\sigma_{\perp}} \frac{\partial \sigma_{\perp}}{\partial p}$	$\frac{1}{\sigma_{\parallel}} \frac{\partial \sigma_{\parallel}}{\partial p}$	$\frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial p}$
NbS ₂	-2.1	5.6	6.8	<0.5
NbS ₂ (PY) _{1/2}	-1.2	4.4	50.	11.

層間距離 c は NbS₂ ($c=12 \text{ \AA}$), NbS₂(PY)_{1/2} ($c=24 \text{ \AA}$) とともに $p=10 \text{ kbar}$ 加圧により $\Delta c = 0.3 \text{ \AA}$ 程度、僅かに縮む。6 \AA 程度の (PY) が挿入された後も Δc が同程度であることから分子自体はあまり圧縮しないと考えられる。

注目すべき点は、表.1 で $\frac{1}{\sigma_{\parallel}} \frac{\partial \sigma_{\parallel}}{\partial p}$ および $\frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial p}$ が分子挿入により、元の NbS₂ に比べて約1桁増大していることである。一方、層内電導度の $\frac{1}{\sigma_{\perp}} \frac{\partial \sigma_{\perp}}{\partial p}$ はともに小さくなることから、層内電子状態の加圧による変化は分子挿入にかかわらず無視できると考えられる。

この分子挿入による層間電導度 σ_{\parallel} の著しい圧力効果は、単純に層間収縮による電子波動関数の重なり積分の増大には帰せられない。それは挿入前の NbS₂ でも同程度の層間圧縮 $\frac{\partial c}{\partial p}$ が生じていることから妥当ではない。

むしろ別の事実として、(PY) 挿入によりデバイ温度が30%も低下しており、ラーマン分光からそのソフト化モードは層間振動の E_{2g} mode 以外には考えられない (前研報) という結果を考慮すれば、この $\frac{\partial \sigma_{\parallel}}{\partial p}$ の増大は分子挿入によるソフト化は E_{2g} mode が加圧による層間結合 (K) の強化により、再び硬化 ($\frac{\partial \omega}{\partial p} > 0$) して電子-フォノン散乱が加圧とともに抑制されるためではないかと考えられる。

このようにフォノン散乱を伴う電導機構は一般に電導度の

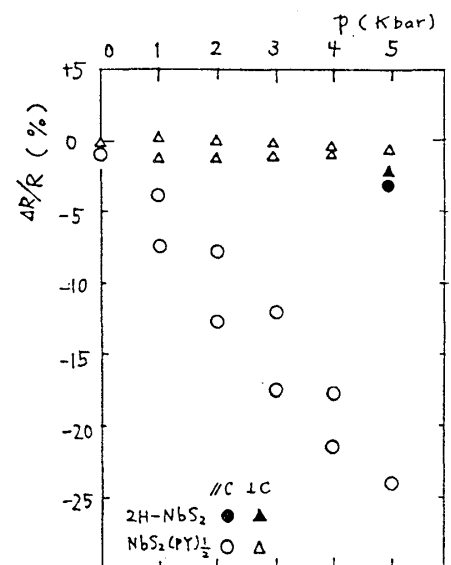


図.4 電気抵抗 R の圧力 p による変化

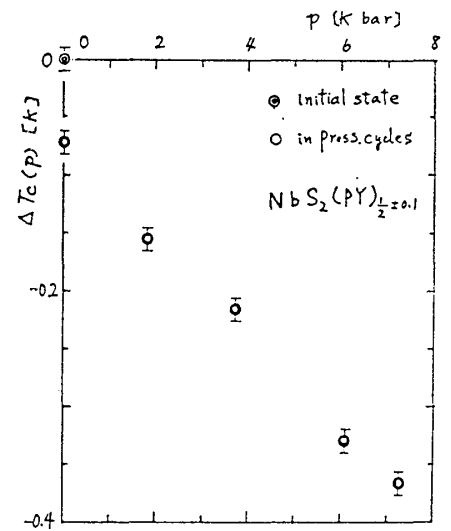


図.5 圧力 p による超伝導転移温度の変化 ΔT_c

は弾性係数 k と含む y の方向の音速 S_i を用いて次のように表わされる⁵⁾

$$\sigma_i \propto (M/T) \cdot S_i^2, \quad S_i = \omega / |k_i| \quad (2)$$

もう一つの著しい圧力効果である超伝導臨界点の $\partial T_c / \partial p$ についても T_c の振動数 ω の圧力変化 $\partial \omega / \partial p$ が大きな影響を持つことが以下のようにして判った。

超伝導 T_c の表現 (前研報の式) から y の圧力依存性は

$$\frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial p} = \frac{\partial \ln \langle \omega \rangle}{\partial p} - \varphi(\lambda, \mu) \frac{\partial \ln \lambda}{\partial p} \quad (3)$$

のようには T_c の振動数平均 $\langle \omega \rangle$ と、電子-フォノン結合係数 λ の圧力変化に帰する。

層状化合物内の λ については金属の場合と異なり tight binding 近似の取り扱いが必要で、Barisic の計算結果⁶⁾ を基にして Jeromè et al は $\partial T_c / \partial p$ の解析を試みている⁷⁾。 y の λ は $[\gamma_0 / M \langle \omega^2 \rangle] \cdot \exp[-2q_0 \cdot a]$ のように d -波動関数の拡がり range $|a_0|$ を用いて表わされ、Nb の d -state については $q_0 = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$ と与えられている。

この拡がり a は層間方向 (z) の電子-フォノン結合の寄与はとて E 期待値 $\langle E \rangle$ の $q_0 \cdot a \rightarrow 2q_0 a$ の F_3 に層内相互作用のみを採用して

$$\frac{\partial \ln \lambda}{\partial p} = -2 \frac{\partial \ln \langle \omega^2 \rangle}{\partial p} - 2q_0 \frac{\partial a}{\partial p} \quad (4)$$

を得る。但しここで用いた $\langle \omega^2 \rangle \approx 1.2 \langle \omega \rangle^2$ の関係は Dynes の超伝導ト: 本特性の測定データ⁸⁾ により多くの金属元素について成立していることが知られる。(3) と (4) から結局 T_c の圧力変化は

$$\frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial p} = [1 - 2\varphi(\lambda)] \frac{1}{\langle \omega \rangle} \frac{\partial \langle \omega \rangle}{\partial p} - 2\varphi(\lambda) q_0 a \cdot K_a$$

と表わされる。層内方向の圧縮率 $K_a \equiv -\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial p}$ は小さく、実際に Jones et al の NbS_2 についてのデータ⁹⁾ を用いると $q_0 a K_a = 0.5 \times 10^{-3} / \text{kbar}$ と estimate され、左辺に用いた表 1 の測定結果より 1桁小さいので無視できることができて結局、第1項の T_c の圧力変化 $\frac{\partial \langle \omega \rangle}{\partial p}$ が T_c の圧力感応性の主要機構と見られる。なお係数 $2\varphi(\lambda)$ は前研報で estimate され、 NbS_2 の F_3 NbS_2 (PY) $_{1/2}$ の λ を用いて 1.5 ~ 2.5 程度の大まかである。

結論として、層状化合物の分子挿入により生じた層間電導度おの超伝導 T_c の大まかな圧力依存性の原因は共通であり、分子挿入によりソフト化して rigid layer フォノンが抑制されると考え定性的に理解される。

[参考文献]

- 1) 中野田義博, 渡辺隆, 青木亮三 「有機分子: フォノン: フォン NbS₂ stacking の影響」 (本研学会報告)
- 2) 青木亮三, 渡辺秀昭, 藤田修, 中村俊三郎 「有機分子: フォノン: フォン NbS₂ の特性」 (本研学会報告書 (S.56 Nov.)) p.52.
- 3) R. Toki, O. Fujita, S. Wada and S. Nakamura; *Physica* **105B** (1981) 209.
- 4) D.E. Prober, R.E. Schwall, and H.R. Beasley; *Phys. Rev.* **B21** (1980) 2717.
- 5) J.M. Ziman 「Principles of the Theory of Solids」 (Cambridge Univ. Press 1965) p.7.55
- 6) S. Barisic; *Phys. Rev.* **B5** (1971) 932.
- 7) D. Jeromè, C. Berthier, P. Molinè, and J. Rouxel; *J. de physique* **37** (1976) C4-125.
- 8) R.C. Dynes; *Solid State Commun.* **10** (1972) 615.
- 9) R.E. Jones, Jr., H.R. Shanks, and D.K. Finnemore; *Physical Review* **B6** (1972) 835.