



Doctoral Thesis

Supraleitende und magnetische Eigenschaften von Chevrel-Verbindungen eine μ SR-Untersuchung

Author(s):

Birrer, Peter

Publication Date:

1992

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000638137> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH Nr. 9636

und Bericht des Instituts für Mittelenergiephysik der ETH Zürich

**Supraleitende und magnetische Eigenschaften
von Chevrel-Verbindungen. Eine μ^+ SR-Untersuchung.**

ABHANDLUNG zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Peter Birrer

dipl. Phys., ETH Zürich

geboren am 25.9.1960

von Hergiswil (LU)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. H.R. Ott Referent

PD Dr. A. Schenck Korreferent

Prof. Dr. Ø. Fischer Korreferent

1991

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Chevrel-Verbindungen $\text{SnMo}_6\text{S}_y\text{Se}_{8-y}$, $\text{PbMo}_6\text{S}_y\text{Se}_{8-y}$, $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ und $\text{Eu}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}\text{Se}_{0.4}$ mittels der zeitdifferenziellen μ^+ SR-Spektroskopie untersucht.

Die beiden erstgenannten Systeme, $\text{SnMo}_6\text{S}_y\text{Se}_{8-y}$ und $\text{PbMo}_6\text{S}_y\text{Se}_{8-y}$ sind supraleitend (Typ-II) mit kritischen Temperaturen zwischen 4 und 14 K. Die aufgrund des Vortextgitters sich ausbildende lokale Feldverteilung ist asymmetrisch, weshalb die vielfach verwendete Auswertungsart gemessener μ^+ SR-Spektren mittels einer symmetrischen Feldverteilung mit einem systematischen Fehler behaftet ist. Deshalb haben wir die gemessenen Frequenzspektren direkt mit berechneten Spektren verglichen, was die Bestimmung der tatsächlichen, magnetischen Eindringtiefe ermöglicht.

Die relative Temperaturabhängigkeit von λ wird ebenfalls angegeben, die Fehler sind jedoch von einer Grösse, die eine eindeutige Zuordnung zu einem der BCS-Modelle verunmöglichen. In beiden Systemen nimmt die kritische Temperatur T_c mit zunehmender Substitution von S durch Se kontinuierlich zu. Ausserdem stellen wir zwischen T_c und λ eine empirische Beziehung der Art $T_c \propto \left(\frac{1}{\lambda^2}\right)^{1/3}$ fest, für deren Erklärung uns aber kein Modell bekannt ist.

Für SnMo_6S_8 konnte mit unserem Wert für $\lambda = 2400 \text{ \AA}$ sowie γ (Sommerfeld-Konstante) aus Messungen der spezifischen Wärme eine Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration, $n_s = 8.1 (1.3) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, und der effektiven Masse der Ladungsträger, $\frac{m^*}{m} = 13 (4)$, vorgenommen werden.

Die Messungen an den Proben $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ und $\text{Eu}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}\text{Se}_{0.4}$ ergeben drastisch andere Messsignale, als die der anderen supraleitenden Systeme und führen zu qualitativ neuartigen Erkenntnissen im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen.

Die Resultate der Analyse aller durchgeführten Messungen (Transversal-, Null- und Longitudinalfeldmessungen) interpretieren wir wie folgt: Die beiden gemessenen Signale werden durch die Eu-4f-Momente dominiert und stammen aus unterschiedlichen Domänen, in denen sich die Fluktuationsraten der Eu-4f-Momente in etwa um eine Grössenordnung unterscheiden. Es wird davon ausgegangen, dass das Myon innerhalb der Mo_6S_8 -Struktur einen Tetraederplatz einnimmt.

Während das Signal #1 der Transversalfeldmessungen durch feldinduzierte Linienverbreiterungen dominiert wird, zeigt das Signal #2 ein sehr interessantes, differenziertes Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Frequenzen als auch der Relaxationsraten lässt auf eine spezielle Art eines magnetischen Phasenüberganges schliessen.

Die temperaturabhängigen Relaxationsraten von Signal #2 können mit einem "critical slowing down" der Fluktuationsraten in der Annäherung eines magneti-

schen Phasenüberganges beschrieben werden (kritischer Exponent $\epsilon = 1.38$ (20)), wobei ein zusätzlicher, temperaturunabhängiger Term eingeführt werden muss. Dies interpretieren wir als Folge zweier unabhängiger Relaxationskanäle. Der temperaturabhängige Kanal mit dem kritischen Verhalten in der Annäherung von T_{krit} könnte aufgrund einer RKKY-Wechselwirkung zustandekommen und würde für $T < T_{krit}$ zu einer magnetischen Ordnung führen, was jedoch durch den zweiten Relaxationskanal, der über den gesamten gemessenen Temperaturbereich konstant ist, unterdrückt wird. Auch aus dem Frequenzverhalten folgt ein Hinweis auf einen speziellen magnetischen Phasenübergang, wie aus der gemessenen, intrinsischen Knight-Shift in beiden Proben für $T < T_{krit}$ und $H < 500$ Oe gefolgert wird. Das Ausbleiben der intrinsischen Knight-Shift für $H \geq 500$ Oe können wir nicht erklären, wobei es zu beachten gilt, dass eine Abhängigkeit vom externen Magnetfeld bei den Relaxationsraten entfällt.

Als Resultat unserer Null- und Transversalfeldmessungen postulieren wir einen speziellen magnetischen Phasenübergang (ev. kurzreichweitige Ordnung und/oder kleine ordnende Momente) für die Probe $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ bei $T_{krit} \cong 100$ K und für $\text{Eu}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}\text{Se}_{0.4}$ bei $T_{krit} \cong 25$ K. Diese Eigenschaften sind unseres Wissens noch nie beobachtet worden. T_{krit} fällt im Falle von $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ sowohl mit der strukturellen Phasenübergangstemperatur als auch mit dem Übergang von einem Leiter- zu einem Halbleiterverhalten zusammen. In $\text{Eu}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}\text{Se}_{0.4}$ hingegen erfolgen keine derartigen Übergänge (aufgrund des Phasendiagramms sollte kein struktureller Übergang auftreten). Die Nullfeldmessungen an $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ zeigen bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen ($T_{min} = 0.04$ K) keinen Hinweis auf eine langreichweitige, magnetische Ordnung, wie sie von verschiedenen Autoren postuliert wird.

Aus den Longitudinalfeldmessungen im Temperaturbereich $0.04 \leq T \leq 4$ K ergibt sich der mit den übrigen Messungen konsistente Schluss, dass nur fluktuierende Momente – es werden keine Entkopplungseffekte beobachtet – vorhanden sind. Für $T \leq 0.8$ K und $H < 1$ kOe interpretieren wir diese Messungen mit der Ausbildung von korrelierten Fluktuationen der Momente in den einzelnen Domänen, die in komplexer Weise von der Stärke des äusseren Magnetfeldes abzuhängen scheinen.

Zusammenfassend postulieren wir ein neuartiges, komplexes, magnetisches Verhalten bei zwei kritischen Temperaturen. Bei $T_{krit,1} \cong 100$ K für $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$, respektive $T_{krit,1} \cong 25$ K für $\text{Eu}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}\text{Se}_{0.4}$, erfolgt ein in der besprochenen Art spezieller magnetischer Phasenübergang, während bei $T_{krit,2} = 0.8$ K das Einsetzen von korrelierten Fluktuationen beobachtet wird.

Ein direkter Nachweis des postulierten Vortex-Antivortex-Überganges mit unserer Methode ist unmöglich, da die gemessenen Signale von den fluktuierenden Eu-4f-Momenten dominiert werden.

Abstract

An investigation of the Chevrel compounds $\text{SnMo}_6\text{S}_y\text{Se}_{8-y}$, $\text{PbMo}_6\text{S}_{y'}\text{Se}_{8-y'}$, $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ and $\text{Eu}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}\text{Se}_{0.4}$ by means of time differential μ^+ SR spectroscopy is presented.

The first two systems, $\text{SnMo}_6\text{S}_y\text{Se}_{8-y}$ and $\text{PbMo}_6\text{S}_{y'}\text{Se}_{8-y'}$, are superconducting (type II) with critical temperatures between 4 and 14 K. The local field distribution due to the vortex lattice is asymmetric, thus the common way of analyzing μ^+ SR spectrums with a symmetric field distribution contains a systematic error. Therefore we have compared the measured frequency spectrums directly with calculated spectrums, which allows the determination of the effective magnetic penetration depth.

The relative temperature dependence of λ is also determined. However, the errors are so great that it is not possible to make a definite relation to one of the BCS models. In both systems the critical temperature T_c increases continuously by substituting S through Se. Moreover, we ascertain between T_c and λ an empirical relation which is described by $T_c \propto \left(\frac{1}{\lambda^2}\right)^{1/3}$, to explain this no model is known.

For SnMo_6S_8 , we determined with our value of $\lambda = 2400 \text{ \AA}$ and γ (Sommerfeld constant) from specific heat measurements the carrier concentration, $n_s = 8.1 (1.3) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, and the effective mass, $\frac{m^*}{m} = 13 (4)$.

The measurements on $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ and $\text{Eu}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}\text{Se}_{0.4}$ showed completely different signals than the ones from the other superconducting systems, and yield qualitatively novel features with respect to their magnetic properties.

The results of the analysis of all performed measurements (transversal, zero and longitudinal field measurements) are interpreted in the following way. Both of the measured signals are dominated by the Eu 4f moments and originate from different domains, within which the fluctuation rates of the Eu 4f moments are distinguished by about one order of magnitude. It is thought that the muon is located at a tetrahedral site within the Mo_6S_8 structure.

While the signal #1 of transverse field measurements is dominated by field induced line broadening, the signal #2 shows an interesting and different behaviour. The temperature dependence of the frequencies, and the relaxation rates indicate a special kind of a magnetic phase transition.

The temperature dependent relaxation rate of signal #2 can be described by a critical slowing down of the fluctuation rates approaching a magnetic phase transition (critical exponent $\epsilon = 1.38 (20)$), in which case an additional, temperature independent term has to be considered. This is interpreted as a consequence of two independent relaxation channels. The temperature dependent channel with the critical behaviour in approaching T_{crit} could be due to an RKKY interaction, and this

would lead to a magnetic ordering for $T < T_{crit}$. This is nevertheless suppressed by the second relaxation channel, which is temperature independent over the whole temperature range. Also the frequency behaviour points to a special magnetic phase transition, as can be seen by the measured, intrinsic Knight shift in both samples for $T < T_{crit}$ and $H < 500$ Oe. The absence of the intrinsic Knight shift for $H \geq 500$ Oe cannot be explained, but it should be noted that the relaxation rates are not field dependent.

As a result of our zero and transverse field measurements we postulate a special kind of magnetic phase transition (possibly short range ordered and/or small ordering moments) for the sample $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ at $T_{crit} \cong 100$ K and at $T_{crit} \cong 25$ K for the sample $\text{Eu}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}\text{Se}_{0.4}$. These properties were, to our knowledge, never before observed. T_{crit} for $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ corresponds to the temperature of the structural phase transition as well as to the transition from a conducting to a semiconducting behaviour. In $\text{Eu}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}\text{Se}_{0.4}$ no such transitions occur (due to the phase diagram no structural phase transition should occur). The zero field measurements at $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ yield no indication of a long range magnetic order down to the lowest measured temperatures ($T_{min} = 0.04$ K) in contrast to the hypothesis of various authors.

From longitudinal field measurements in the temperature range $0.04 \leq T \leq 4$ K it follows, in agreement with the other measurements, that only fluctuating moments are present, no decoupling effects are observed. For $T \leq 0.8$ K and $H < 1$ kOe these measurements are interpreted as a development of correlated fluctuations of the moments in the separate domains, which seem to depend on the strength of the external magnetic field.

In summary, we postulate a novel, complex magnetic behaviour at two critical temperatures. At $T_{crit,1} \cong 100$ K for $\text{EuMo}_6\text{S}_{7.5}\text{Se}_{0.5}$ and $T_{crit,1} \cong 25$ K for $\text{Eu}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Mo}_6\text{S}_{7.6}\text{Se}_{0.4}$ a special magnetic transition takes place in the discussed manner, whereas at $T_{crit,2} = 0.8$ K the onset of correlated fluctuations is observed.

A direct proof of the postulated vortex-antivortex transition is not possible with our method, because the measured signals are dominated by the fluctuating Eu 4f moments.