



**HAL**  
open science

# CHALCOGÉNURES TERNAIRES DE MOLYBDÈNE : UNE CLASSE DE MATÉRIAUX SUPRACONDUCTEURS AVEC DES PROPRIÉTÉS EXCEPTIONNELLES

Ø. Fischer, M. Decroux, M. Sergent, R. Chevrel

► **To cite this version:**

Ø. Fischer, M. Decroux, M. Sergent, R. Chevrel. CHALCOGÉNURES TERNAIRES DE MOLYBDÈNE : UNE CLASSE DE MATÉRIAUX SUPRACONDUCTEURS AVEC DES PROPRIÉTÉS EXCEPTIONNELLES. Journal de Physique Colloques, 1978, 39 (C2), pp.C2-257-C2-260. 10.1051/jphyscol:1978243 . jpa-00217398

**HAL Id: jpa-00217398**

**<https://hal.science/jpa-00217398>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## CHALCOGÉNURES TERNAIRES DE MOLYBDÈNE : UNE CLASSE DE MATÉRIAUX SUPRACONDUCTEURS AVEC DES PROPRIÉTÉS EXCEPTIONNELLES

Ø. FISCHER, M. DECROUX

Département de Physique de la Matière Condensée  
Université de Genève, 24, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4, Suisse

M. SERGENT et R. CHEVREL

Laboratoire de Chimie Minérale B (\*)  
Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35000 Rennes, France

**Résumé.** — Dans la classe des chalcogénures ternaires de molybdène ( $M_xMo_6X_8$  avec  $M = Cu, Ag, Pb, Sn, La, \dots$  et  $X = S, Se, Te$ ) on trouve un très grand nombre de supraconducteurs, presque tous caractérisés par des champs critiques très élevés ( $H_{c2,max} \approx 600$  kG).

L'existence de la supraconductivité dans  $(TR)Mo_6S_8$  (TR = terre rare magnétique) indique la possibilité de voir coexister magnétisme et supraconductivité.

Nous présentons une discussion générale sur ces nouveaux composés, qui doivent leurs propriétés exceptionnelles à une structure cristalline particulière.

**Abstract.** — Many high critical field ( $H_{c2,max} \approx 600$  kG) superconductors have been found in the serie of ternary molybdenum chalcogenides ( $M_xMo_6X_8$ ,  $M = Cu, Ag, Pb, Sn, La, \dots$  and  $X = S, Se, Te$ ).

The finding of superconductivity in  $(RE)Mo_6S_8$  (RE = rare earth) suggests the possibility of coexistence between magnetism and superconductivity. The outstanding properties of these compounds are due to a particular crystalline structure. A general discussion of these new compounds is presented.

Depuis quelques années, il est connu que les chalcogénures ternaires de molybdène du type  $M_xMo_6X_8$  ( $M = \text{métal}; X = S, Se, Te$ ) synthétisés en premier par Chevrel, Sergent et Prigent [1] ont des propriétés supraconductrices remarquables [2, 3]. Depuis la découverte de la supraconductivité dans ces phases [4] et de leurs très hauts champs critiques [5, 6] beaucoup de publications ont paru et ces travaux ont mis en évidence d'autres propriétés exceptionnelles. Nous discutons ici quelques-unes de ces propriétés.

La structure de ces composés comporte une unité de base :  $Mo_6X_8$  [7-13]. Ces unités se présentent sous forme de cubes avec une légère déformation rhomboédrique. Les 8 chalcogénures X sont situés aux sommets de ce cube tandis que les 6 molybdènes se trouvent approximativement aux centres des faces, formant ainsi un octaèdre (cluster). Ces unités sont empilées dans un réseau rhomboédrique de façon à laisser apparaître de larges canaux vides dans la direction des axes cristallins (Fig. 1). L'élément M vient se loger dans ces canaux. Pour  $X = S, Se$ , une quarantaine d'éléments M permettent de former la phase. La position cristalline de l'élément M et sa concentration  $x$  dépendent de son rayon ionique.

(\*) Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 254.

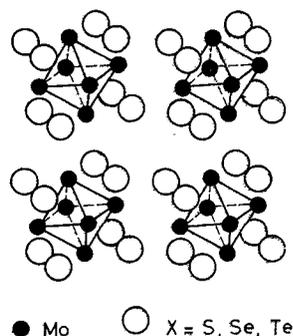


FIG. 1. — Structure de base ( $Mo_6X_8$ ) des composés  $M_xMo_6X_8$ .

De grands cations comme  $Pb, Sn$  sont situés à l'origine de la cellule élémentaire rhomboédrique et sont entourés par 8 unités  $Mo_6X_8$ . De petits cations tels que  $Fe, Ni, Cu$  sont distribués statistiquement sur 12 positions (par cellule élémentaire). Dans le premier cas le domaine d'existence de la phase est très étroit et la composition proche de  $MMo_6X_8$ . Par contre, pour de petits cations il existe un large domaine d'existence ( $Cu_xMo_6S_8 : 2 \leq x \leq 4$ ).

Il est remarquable que sur une centaine de composés ternaires connus, les 2/3 sont des supraconducteurs

TABLEAU I

Température critique  $T_c$ , champs critique  $H_{c2}$ , pentes initiales  $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$  et densité d'état de bande  $N_{BS}(0)$  pour quelques composés du type  $M_xMo_6X_8$ .

Composé	$T_c$	$dH_{c2}/dT$ (kgauss/K)	$H_{c2}$ (kgauss)	$N_{BS}(0)$ Etat/eV atome spin
SnMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	11,8	47	340	0,60
PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	12,6	58	~ 500	0,64
Gd <sub>0,2</sub> PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	14,3	58	~ 600	
LaMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	5,8	15	54	0,20
YMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	2,1	3,3		0,12
Mo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	6,25	23	110	0,35
PbMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	3,8	22	~ 38	0,26
LaMo <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	10,8	75	445	0,4

sans aucune relation évidente avec les propriétés supraconductrices de l'élément M. La plus haute température critique est située autour de 15 K pour PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>. Le tableau I donne quelques exemples de températures critiques.

Le champs critique de la plupart de ces composés est très élevé. Pour PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> il se situe aux environs de 600 kG [2, 14, 15] ce qui est de loin le plus haut champs critique connu aujourd'hui. La figure 2 montre la dépendance en température du champs critique de quelques composés. Nous avons également inclus dans le tableau I quelques valeurs de  $H_{c2}(T=0)$  et de  $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$ . Cette dernière quantité est maximale pour LaMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> avec 75 kG/K [16, 17].

Une autre caractéristique de ces phases, est la possibilité de remplacer l'élément M par des Terres-Rares magnétiques sans influence importante sur  $T_c$  [2, 18, 19]. Les composés (TR)Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (TR = Terre Rare) possèdent un réseau régulier de ions magnétiques permettant l'état supraconducteur. (Exemples de températures critiques : GdMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> :  $T_c = 1,4$  K ; GdMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> :  $T_c = 5,9$  K). A cause de cette distribution régulière des ions magnétiques, ces composés sont idéaux pour la recherche d'une coexistence éventuelle entre ferromagnétisme et supraconductivité. Ceci sera traité plus loin.

Comment pouvons-nous expliquer ces différentes propriétés ? L'indépendance des propriétés supraconductrices ( $T_c$ ,  $H_{c2}$ ) de ces composés, par rapport à celles de l'élément M, phénomène particulièrement mis en évidence lorsque M est une terre rare, suggère que les électrons de conduction sont ceux du molybdène [2, 18]. En effet dans les (TR)Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, la terre rare est située très loin des molybdènes (~ 4 Å) et par conséquent on peut s'expliquer que l'interaction entre les moments localisés et les électrons supraconducteurs soit faible. La cause des grands champs critiques est vraisemblablement liée à l'arrangement très particulier des motifs Mo<sub>6</sub>X<sub>8</sub>, où la distance Mo-Mo intercluster est grande par rapport à la distance Mo-Mo intracluster qui est typiquement celle du Mo-métal. Nous avons alors proposé que ces composés sont constitués de clusters Mo<sub>6</sub> faiblement couplés ce qui donne des bandes électroniques étroites, donc des vitesses de Fermi faibles et par conséquent des champs critiques élevés [2, 13, 18].

Deux calculs de bandes sont maintenant publiés pour PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> [20, 21]. Ces travaux confirment essentiellement l'image décrite ci-dessus. Les bandes situées près de la surface de Fermi sont très étroites et dérivent des niveaux d du cluster Mo<sub>6</sub> isolé.

Des mesures de chaleur spécifique [22, 23, 28] et de susceptibilité [24, 25] ont permis de déterminer la densité d'état au niveau de Fermi pour plusieurs

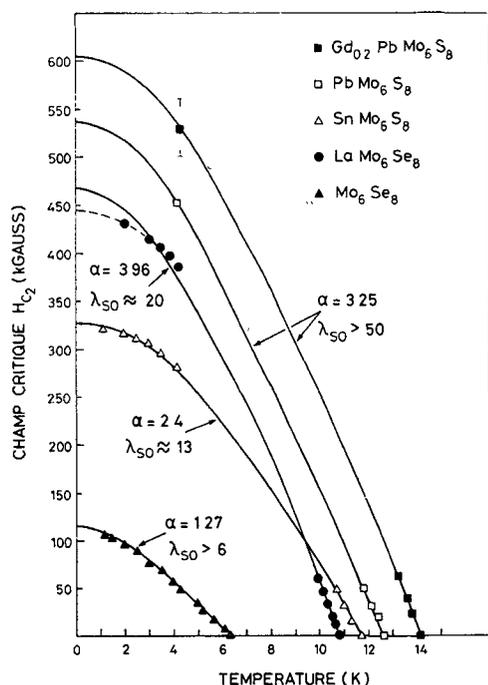


FIG. 2. — Champs critiques en fonction de la température pour quelques composés  $MMo_6X_8$ .

composés. Ces résultats, inclus dans le tableau I, montrent que  $N_{BS}(0)$  (densité d'état de bande) est typiquement 2 à 3 fois plus faible que dans les supraconducteurs du type A-15. Les mesures de chaleur spécifique montrent aussi une importante contribution phononique à basse température indiquant la présence de modes mous dans le spectre de phonons. Ceci est confirmé par des mesures de densité d'état phononique par diffraction neutronique sur poudre et de plus ces mesures montrent une densité très riche en structure [22, 26, 27]. On peut en première approximation considérer le spectre phononique de ces phases comme celui d'un composé moléculaire de molécules M et  $Mo_6X_8$  possédant des modes internes durs et des modes externes relativement mous. Il a été suggéré que l'interaction électron-phonon est importante surtout pour les modes externes : pour tous les composés cette interaction est située autour de  $\langle \omega \rangle \simeq 12$  meV [22, 28]. Les variations de  $T_c$  entre différents composés doivent donc être essentiellement liées aux modifications de la densité d'état  $N_{BS}(0)$ . Le tableau I montre que ceci est au moins qualitativement vérifié.

Mais quelles sont les origines des variations de la densité d'état d'un composé à l'autre ? Pour comprendre ceci, comparons  $PbMo_6S_8$  et  $LaMo_6S_8$ . Ces deux composés possèdent une structure cristalline très voisine et l'on s'attend à trouver la même structure de bande proche du niveau de Fermi, qui est déterminée par les motifs  $Mo_6S_8$ . Il y a cependant deux manières d'influencer  $N_{BS}(0)$  par l'élément M.

i) La différence du rayon ionique entre  $Pb^{2+}$  et  $La^{3+}$  modifie essentiellement la distance Mo-Mo intercluster qui détermine la largeur des bandes d et par conséquent la densité d'état.

ii) Les effets de transfert de charges jouent un rôle important dans ces composés. Un changement de valence de + 2 à + 3 pour l'élément M va fortement modifier la position du niveau de Fermi [29, 30].

Pour illustrer ceci, nous donnons sur la figure 3 la densité d'état (idéalisée) de la bande  $E_g$ , qui est d'après réf. [20] la bande de conduction de ces phases.

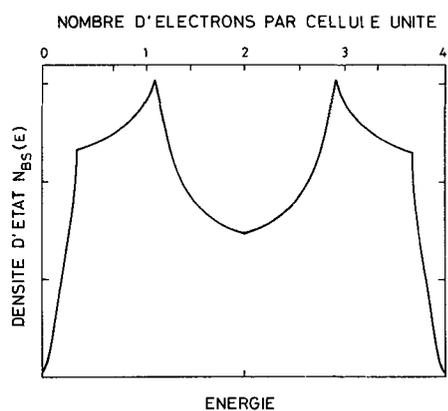


FIG. 3. — Densité d'état électronique de la bande  $E_g$  (d'après [20]).

Cette bande peut contenir 4 électrons par unité  $M_xMo_6X_8$ . Dans la référence [20] on trouve que pour  $PbMo_6S_8$ , le niveau de Fermi est situé proche du premier maximum de  $N_{BS}(E)$ . Si l'on remplace Pb par un élément trivalent, on rajoute un électron par cellule unité dans la bande  $E_g$  et ainsi  $E_F$  se déplace vers le minimum dans la figure 3.

En résumé, la discussion ci-dessus montre qu'un changement de valence ou un changement de concentration de l'élément M peut fortement modifier la densité d'état et donc les propriétés physiques de ces phases.

Dans le cas des sulfures l'accord est qualitativement bon. En effet, les composés où M est trivalent ont un  $N_{BS}(0)$  et un  $T_c$  plus faible que les composés où M est divalent. Par contre ceci ne se vérifie pas avec les sélénures.

Nous pouvons donc qualitativement comprendre la raison de ces hauts champs critiques. L'étroitesse des bandes électroniques (vitesse de Fermi faible) entraîne que  $N_{BS}(0)$  est relativement élevée, malgré un nombre très faible d'électrons de conduction. Le tableau I met en évidence la corrélation entre les pentes initiales  $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$  et  $N_{BS}(0)$ . La théorie des supraconducteurs sales montre que  $(dH_{c2}/dT)_{T=T_c}$  et  $\rho N_{BS}(0)$  sont proportionnels ( $\rho$  : résistivité dans l'état normal). En utilisant cette relation, nous trouvons que la plupart des composés indiqués dans le tableau I ont une résistance résiduelle d'environ 0,2 mΩcm. Ces estimations très élevées de  $\rho$  ont récemment été confirmées par des mesures de résistivité sur monocristaux [32]. Les hauts champs critiques sont donc un effet combiné d'une vitesse de Fermi faible et d'un libre parcours moyen très court.

Précédemment nous avons vu que les composés contenant des terres rares pourraient éventuellement conduire à une coexistence entre un ordre magnétique et un état supraconducteur. Récemment plusieurs groupes ont cherché cette coexistence. La chaleur spécifique de  $GdMo_6Se_8$  [33] montre une transition de phase à 3 K sans que l'état supraconducteur soit modifié. Il n'est cependant pas clair si cette transition

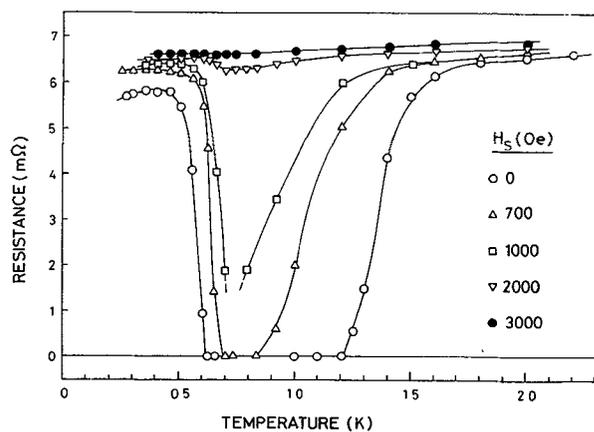


FIG. 4. — Résistivité en fonction de la température pour différents champs magnétiques pour  $HoMo_6S_8$ .

est de nature magnétique. Dans la série  $\text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ , une étude par effet Mössbauer met en évidence un ordre à courte portée en dessous de 0,5 K sans modification sur l'état supraconducteur [34]. Contrairement à ces deux systèmes, nous avons trouvé dans le composé  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  que la supraconductivité était détruite lorsque s'établissait l'ordre magnétique [35]. Sur la figure 4 nous montrons les deux transitions résistives de l'échantillon  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$ . Le composé devient supraconducteur à 1,2 K puis transite vers l'état normal à 0,65 K.

Dans les deux premiers cas cités ci-dessus, aucun ordre à longue portée n'a été trouvé alors que pour le dernier exemple il n'est pas encore établi si la transition magnétique coïncide exactement avec la disparition de la supraconductivité. La question d'une coexistence d'un ordre magnétique à longue portée et de la supraconductivité dans ces phases, reste donc ouverte.

L'intérêt technologique de ces nouvelles phases est évident, notamment pour la fabrication de bobines supraconductrices à hauts champs. Récemment nous avons obtenu des fils composés d'un noyau de M entouré d'une gaine de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  [36]. Ces fils sont complètement supraconducteurs et ils ont (actuelle-

ment) des densités de courant critique de l'ordre de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>. Le fait que ces fils sont faciles à préparer est encourageant, mais pour obtenir un supraconducteur technologiquement utilisable, il faudra augmenter la densité de courant d'au moins un ordre de grandeur et en améliorer leurs propriétés mécaniques.

Pour conclure ajoutons quelques remarques :

— Nous avons toujours écrit des formules stœchiométriques (ex.  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ ). Il est cependant connu que ces phases sont en réalité non stœchiométriques, mais la nature de cette non-stœchiométrie et son influence sur les propriétés physiques sont encore assez mal connues.

— Le  $T_c$  et le  $H_{c2}$  dépendent de la méthode de préparation. (Le  $T_c$  de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  varie entre 11 K et 15 K et son champ critique entre 300 kgauss et 600 kgauss.) Ces variations sont probablement liées avec la non-stœchiométrie citée ci-dessus.

— Certains composés (ex.  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) [37] montrent une transformation cristalline à basse température. Il n'est pas connu s'il y a une relation directe entre les propriétés supraconductrices et cette transformation.

#### Bibliographie

- [1] CHEVREL, R., SERGENT, M. et PRIGENT, J., *J. Solid State Chem.* **3** (1971) 515.
- [2] FISCHER, Ø., *Proc. Coll. Phys. Champ. Mang. Intenses*, Grenoble (Coll. Int. CNRS N° 242) 1974, p. 79.
- [3] Voir p. ex. FISCHER, Ø., *Proc. LT 14 Helsinki*, Ed. M. Krusius et M. Vuorio (North-Holland, Amsterdam) 1975, Vol. 5, p. 172.
- [4] MATTHIAS, B. T., MAREZIO, M., CORENZWIT, E., COOPER, A. S. et BARZ, H. E., *Science* **175** (1972) 1465.
- [5] FISCHER, Ø., ODERMATT, R., BONGI, G., JONES, H., CHEVREL, R. et SERGENT, M., *Phys. Lett.* **45A** (1973) 87.
- [6] ODERMATT, R., FISCHER, Ø., JONES, H. and BONGI, G., *J. Phys. C* **7** (1974) L13.
- [7] BARS, O., GUILLEVIC, J., GRANDJEAN, D., *J. Solid State Chem.* **6** (1973) 48.  
BARS, O., GUILLEVIC, J., GRANDJEAN, D., *J. Solid State Chem.* **6** (1973) 335.
- [8] GUILLEVIC, J., BARS, O., GRANDJEAN, D., *J. Solid State Chem.* **7** (1973) 158.
- [9] MAREZIO, M., DERNIER, P. D., REMEIKI, J. P., CORENZWIT, E. et MATTHIAS, B. T., *Mater. Res. Bull.* **8** (1973) 657.
- [10] GUILLEVIC, J., BARS, O. et GRANDJEAN, D., *Acta Crystallogr. B* **32** (1976) 1338.
- [11] GUILLEVIC, J., LESTRAT, H. et GRANDJEAN, D., *Acta Crystallogr. B* **32** (1976) 1342.
- [12] CHEVREL, R., SERGENT, M. et PRIGENT, J., *Mater. Res. Bull.* **9** (1974) 1487.
- [13] YVON, K., PAOLI, A., FLÜKIGER, R. et CHEVREL, R., *Acta Crystallogr. B* **33** (1977) 3066.
- [14] FONER, S., MCNIFF, E. J. et ALEXANDER, E. J., *Phys. Lett.* **49A** (1974) 269.
- [15] FISCHER, Ø., JONES, H., BONGI, G., SERGENT, M. et CHEVREL, R., *J. Phys. C* **7** (1974) L 450.
- [16] FONER, S., MCNIFF, E. J., SHELTON, R. N., MCCALLUM, R. W., MAPLE, M. B., *Phys. Lett.* **57A** (1976) 345.
- [17] DECROUX, M., données non publiées.
- [18] FISCHER, Ø., TREYVAUD, A., CHEVREL, R. et SERGENT, M., *Solid State Commun.* **17** (1975) 721.
- [19] SHELTON, R. N., MCCALLUM, R. W. et ADRIAN, H., *Phys. Lett.* **56A** (1976) 213.
- [20] ANDERSEN, O. K., KLOSE, W. et NOHL, H., A paraître dans *Phys. Rev.*
- [21] MATTHEISS, L. F. et FONG, C. F., *Phys. Rev. B* **15** (1977) 1760.
- [22] BADER, S. D., KNAPP, G. S., SINHA, S. K., SCHWEISS, P., RENKER, B., *Phys. Rev. Lett.* **37** (1976) 344.
- [23] PAOLI, A., à paraître.
- [24] MORTON, N., BOOTH, J. G., WOODHEAD, C. F., *J. Less-Common Met.* **34** (1974) 125.
- [25] TREYVAUD, A., communication privée.
- [26] SCHWEISS, B. P., RENKER, B., SCHNEIDER, E. et REICHARDT, W., *2nd Rochester Conference on superconductivity in d- and f-band Metals* Ed. D. H. Douglass (Plenum Press N. Y.) 1976, p. 189.
- [27] BADER, S. D., SINHA, S. K. et SHELTON, R. N., *2nd Rochester Conference on superconductivity in d- and f-band Metals* Ed. D. H. Douglass (Plenum Press N. Y.) 1976, p. 209.
- [28] FRADIN, F. Y., KNAPP, G. S., BADER, S. D., CINADER, G., KIMBAL, C. W., *2nd Rochester Conference on superconductivity in d- and f-band Metals* Ed. D. H. Douglass (Plenum Press N. Y.) 1976, p. 297.
- [29] SERGENT, M., FISCHER, Ø., DECROUX, M., PERRIN, C., CHEVREL, R., *J. Solid State Chem.* **22** (1977).
- [30] YVON, K. et PAOLI, A., *Solid State Commun.* **24** (1977) 41.
- [31] Voir p. ex. WERTHAMER, N. R., HELFAND, E. et HOHENBERG, P. C., *Phys. Rev.* **147** (1966) 295.
- [32] FLÜKIGER, R., DEVANTAY, H., JORDA, J. L., MULLER, J., *IEEE Trans. Mag.* **13** (1977) 818.
- [33] MCCALLUM, R. W., JOHNSTON, D. C., SHELTON, R. N., MAPLE, M. B., *2nd Rochester Conference on superconductivity in d- and f-band Metals* Ed. D. H. Douglass (Plenum Press N. Y.) 1976, p. 265.
- [34] BOLZ, J., CREDELIUS, G., MALETTA, H. et POBELL, F., *J. Low Temp. Phys.* **28** (1977) 61.
- [35] ISHIKAWA, M. et FISCHER, Ø., *Solid State Commun.* **23** (1977) 37.
- [36] DECROUX, M., FISCHER, Ø. et CHEVREL, R., *Cryogenics* **17** (1977) 291.
- [37] FLÜKIGER, R., JUNOD, A., BAILLIF, R., SPITZLI, P., TREYVAUD, A., PAOLI, A., DEVANTAY, H. et MULLER, J., *Solid State Commun.* **23** (1977) 699.