

Электронная структура слоистых соединений

Ю. Б. Кудасов¹⁾, А. С. Коршунов

Российский федеральный ядерный центр – ВНИИЭФ, 607188 Саров, Россия

Поступила в редакцию 24 мая 2006 г.

Линеаризованным методом присоединенных плоских волн исследована электронная структура интеркалированных соединений графита XC_6 ($X=Ca, Sr, Ba, Yb, La$). Показано, что электронная структура углеродных слоев в них качественно отличается от структуры двумерного графита. Более низкая критическая температура сверхпроводящего перехода в YbC_6 по сравнению с CaC_6 при более высокой плотности электронов в углеродных слоях может быть объяснена сильной гибридизацией p -состояний углерода и d -состояний иттербия вблизи уровня Ферми. Можно ожидать повышения критической температуры в соединениях XC_6 с металлами третьей группы таблицы Менделеева, например, в LaC_6 .

PACS: 71.20.Tx, 74.25.Jb

Интеркалированные соединения графита представляют собой упорядоченные структуры, состоящие из чередующихся гексагональных углеродных сеток (двумерный графит) и моноатомных слоев внедренных атомов. Поскольку исходный графит является полуметаллом, его интеркалирование приводит к переносу части заряда с внедренных атомов в углеродные плоскости и к их металлизации. Возможность получения слоистых структур с высокими критическими температурами перехода в сверхпроводящее состояние обсуждается уже довольно давно [1]. Первым сверхпроводником, обнаруженным среди интеркалированных соединений графита, был KC_8 [2] с критической температурой $T_c = 0.14$ К. Следует отметить, что ни калий, ни графит сами по себе сверхпроводниками не являются. Затем был получен целый ряд сверхпроводящих веществ на основе графита. Например, в $KT_{1.5}C_4$ критическая температура составила 2.7 К [3]. Технология синтеза под высокими давлениями позволила получить метастабильные фазы интеркалированного графита с высокими значениями критической температуры: 1.9 К в LiC_2 , 3 К в KC_3 и около 5 К в NaC_2 и KC_4 [4, 5]. Наконец, совсем недавно в CaC_6 и YbC_6 были зарегистрированы критические температуры 11.5 К и 6.5 К, соответственно [6, 7]. Критическая температура около 11 К была также зафиксирована в сложном соединении $Li_3Ca_2C_6$ [8], кристаллическая структура которого пока точно не установлена.

В работе [6] отмечалось, что повышение критической температуры в CaC_6 и YbC_6 связано с большой величиной переноса заряда с атомов металла в слой углерода. Однако высокие значения критичес-

кой температуры в CaC_6 и YbC_6 нельзя объяснить только этим обстоятельством, поскольку формально величина переноса заряда, например, в NaC_2 и LiC_2 , больше, чем в CaC_6 . В данном письме исследуются особенности электронной структуры CaC_6 и YbC_6 , а также гипотетических соединений SrC_6 , BaC_6 и LaC_6 , с целью выяснения возможности дальнейшего увеличения критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние в этом классе веществ.

Кристаллическая структура соединений XC_6 состоит из чередующихся слоев $A-\alpha-A-\beta-A-\gamma$, где A обозначает углеродные слои, а α , β и γ – моноатомные слои внедренного металла, причем атомы металла располагаются в одной из трех позиций гексагональной призмы [6]. Расположение углеродного слоя и прилегающих к нему слоев металла схематично показано на рис.1. Данная структура имеет ромбоэдрическую примитивную ячейку и принадлежит группе симметрии $R\bar{3}m$. Для наглядного представления можно также использовать гексагональную элементарную ячейку, объем которой в три раза больше, чем у ромбоэдрической примитивной ячейки.

Расчеты электронной структуры выполнялись полноэлектронным линеаризованным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW) в пакете программ Wien2K [9]. Для визуализации результатов использовалась программа XCrysDen0.9.1 [10]. Расчетная сетка во всех случаях содержала 5000 точек в зоне Бриллюэна (489 точек в ее неприводимой части). Для вычислений использовался обменно-корреляционный потенциал GGA-PBE [11]. Расчеты электронной структуры CaC_6 и YbC_6 выполнялись с известными размерами элементарной гексагональной ячейки: $a = 5.17$ Å и $c = 13.57$ Å [6, 7]. Параметр c соответствует расстоянию между тремя

¹⁾e-mail: kudasov@ntc.vniief.ru

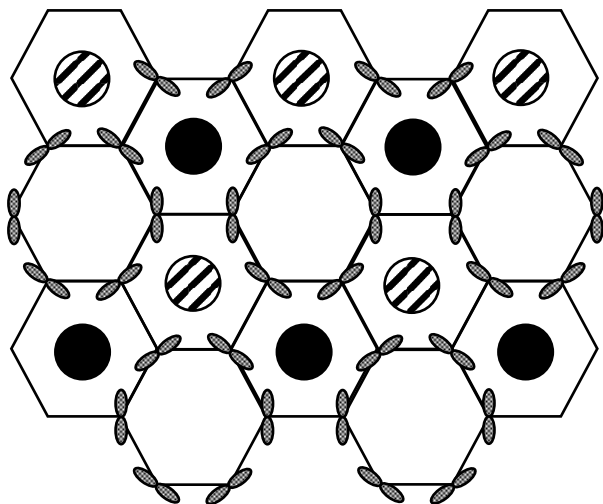


Рис.1. Схематичное изображение структуры углеродной сетки (сплошные линии) и прилегающих моноатомных слоев внедренного металла в соединениях XC_6 . Темные кружки – атомы металла под углеродной сеткой, штрихование – над ней. На сетке показаны ориентации p_x -орбиталей углерода

слоями графита. Для гипотетических соединений SrC_6 , BaC_6 и LaC_6 предварительно проводилась оптимизация межслойного расстояния. Для них были получены равновесные значения параметра ячейки c , равные 13.95 Å, 14.27 Å и 13.38 Å, соответственно. Соединение YbC_6 содержит f -электроны, а в LaC_6 f -состояния находятся хоть и выше уровня Ферми, но довольно близко к нему. Поэтому при расчетах электронной структуры в YbC_6 и LaC_6 было включено спин-орбитальное взаимодействие во вторичной вариационной процедуре.

На рис.2 и 3 показаны результаты расчета электронной структуры CaC_6 . Плотность состояний (DOS) имеет узкую щель примерно на 1.7 эВ ниже уровня Ферми (E_F). Состояния ниже и выше щели вблизи уровня Ферми образованы p -состояниями углерода. Таким образом, подвижные носители заряда находятся в углеродных плоскостях, как этого и следовало ожидать. В то же время, электронная структура углеродных плоскостей в CaC_6 сильно отличается от структуры двумерного графита [12]. Как видно из частичных DOS на рис.2, sp^2 -гибридизация в CaC_6 отсутствует, состояния вблизи щели образованы p_x -орбиталью углерода, а p_y - и p_z -состояния имеют широкую щель около 5 эВ. Эта особенность наблюдалась во всех исследованных соединениях XC_6 и связана с низкой симметрией локального окружения атомов углерода. Схематично ориентация p_x -орбиталей показана на рис.1. На рис.3 показана зонная структура

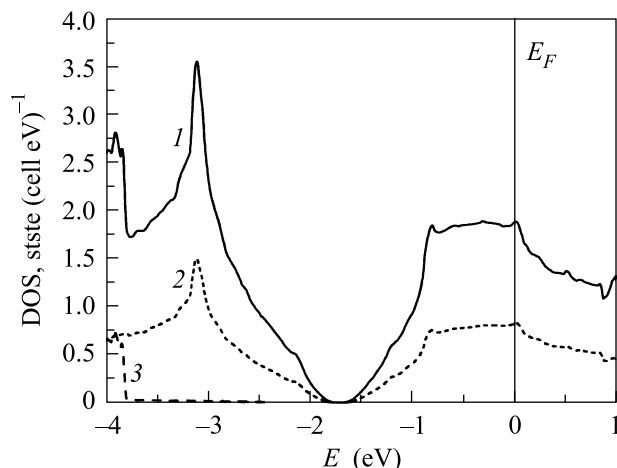


Рис.2. Плотность состояний в CaC_6 : полный DOS – кривая 1, p_x -состояния в МТ-сфере углерода – кривая 2, сумма плотностей p_y - и p_z -состояний в МТ-сфере углерода показаны кривой 3

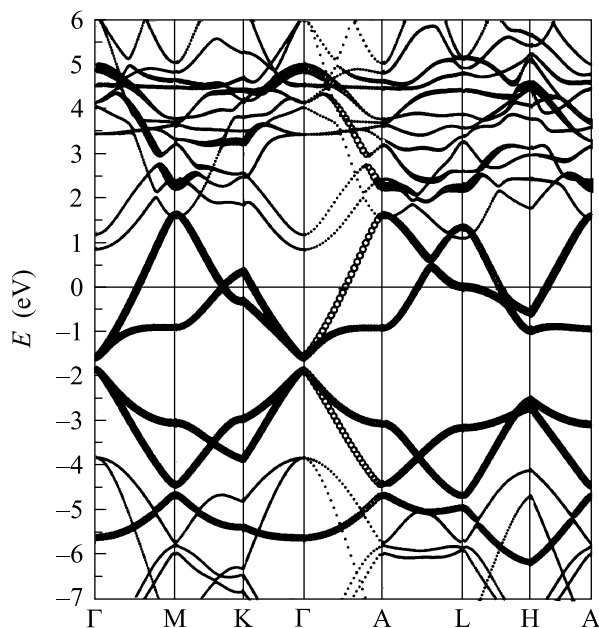


Рис.3. Зонная структура CaC_6 для гексагональной элементарной ячейки. Размер кружков пропорционален весу p_x -состояний углерода

ра CaC_6 для гексагональной элементарной (непримитивной) ячейки. Видно, что шесть ветвей вблизи щели образованы p_x -орбиталями. Выше уровня Ферми происходит частичная гибридизация p_x -состояний с узкой d -зоной кальция.

Электронная структура YbC_6 оказалась в целом сходной с CaC_6 (см. рис.4а) Узкий пик в DOS, отвечающий f -состояниям, находился на 8 эВ ниже уровня Ферми. Щель в спектре состояний находится ни-

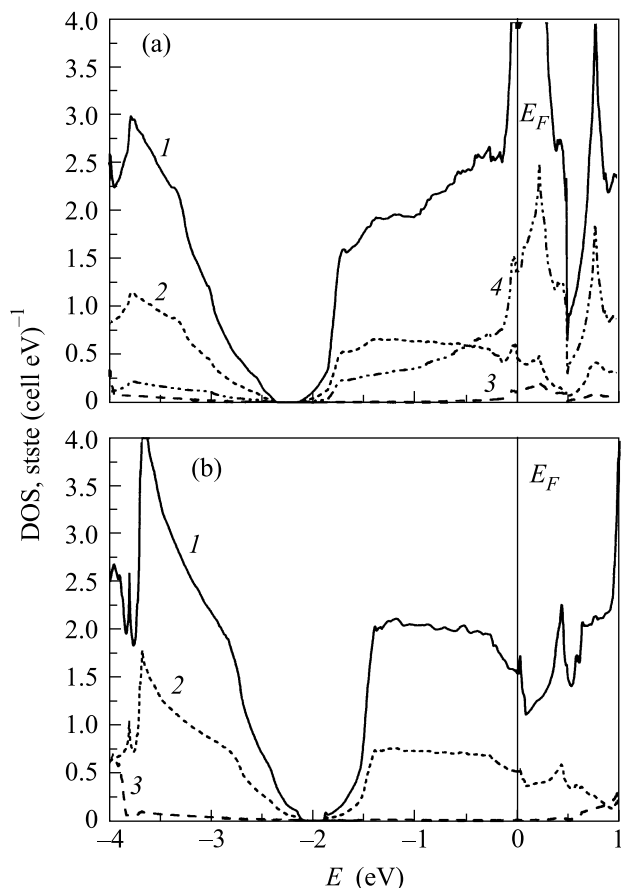


Рис.4. Плотность состояний в YbC_6 (a) и LaC_6 (b): полный DOS – кривая 1, p_x -состояния в МТ-сфере углерода – кривая 2, сумма плотностей p_y - и p_z -состояний углерода показаны кривой 3, d -состояния иттербия – кривой 4

же, чем в CaC_6 , то есть степень допирования углеродных плоскостей в YbC_6 заметно выше. В то же время, d -зона иттербия, сильно гибридизованная с p_x -зоной проводимости, попадает на уровень Ферми. Иначе говоря, электроны проводимости в углеродных плоскостях YbC_6 испытывают сильное рассеяние на ионах иттербия. Этим можно объяснить более низкое значение критической температуры в YbC_6 по сравнению с CaC_6 при более высокой концентрации электронов проводимости и более высокой плотности состояний на уровне Ферми.

Для выяснения возможности дальнейшего повышения критической температуры сверхпроводящего перехода в соединениях XC_6 нами были выполнены расчеты нескольких гипотетических соединений. Прежде всего, мы заменили атомы Ca на Sr и Ba, также находящиеся во второй группе таблицы Менделеева, но с более высокой степенью металличности. Электронная структура SrC_6 и BaC_6 оказалась прак-

тически идентичной структуре CaC_6 . При замене Ca на Sr и Ba несколько увеличилась щель в DOS с 0.1 эВ (CaC_6) до 0.15 эВ (SrC_6) и 0.25 эВ (BaC_6), что можно объяснить уменьшением слабого перекрытия между p -орбиталями углерода соседних слоев при увеличении межплоскостного расстояния. Форма DOS и концентрация подвижных носителей заряда в углеродных слоях остались практически неизменными. Таким образом, ионы кальция в CaC_6 находятся практически в состоянии Ca^{2+} , и замена кальция на другие атомы второй группы не приводит к повышению концентрации подвижных носителей заряда. Поэтому не следует ожидать заметного повышения критической температуры в SrC_6 и BaC_6 по сравнению с CaC_6 .

Согласно эмпирическим наблюдениям, критическая температура сверхпроводящего перехода в соединениях XC_6 увеличивается с повышением концентрации электронов в углеродных слоях [6]. Дальнейшего увеличения концентрации можно добиться, заменив кальций металлом из третьей группы таблицы Менделеева. В качестве примера такого соединения мы рассматривали LaC_6 . Полная и частичная плотности состояний для LaC_6 приведена на рис.4б. Уровень Ферми оказывается заметно выше в зоне проводимости, чем в CaC_6 , что приводит к увеличению плотности электронов в углеродных слоях примерно на 40%. В то же время d - и f -состояния лантана находятся выше уровня Ферми примерно на 2 эВ и почти не участвуют в образовании зоны проводимости, в отличие от соединения YbC_6 .

Подводя итоги, отметим, что нами исследована электронная структура соединений XC_6 , в которых наблюдаются рекордные значения критической температуры сверхпроводящего перехода среди интеркалированных соединений графита. Электронная структура углеродных слоев в XC_6 качественно отличается от структуры двумерного графита. Валентная зона и зона проводимости, где лежит уровень Ферми, образованы p_x -орбиталями углерода. Мы не рассматривали конкретные механизмы сверхпроводимости в XC_6 и исходили из предположения, что увеличение плотности подвижных носителей заряда в углеродных плоскостях должно привести к повышению критической температуры. Косвенно оно подтверждается высокой критической температурой в $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$. Мы ожидаем дальнейшего повышения критической температуры в соединениях XC_6 , где X – металл третьей группы таблицы Менделеева, например, в LaC_6 .

Работа частично поддержана проектом ИНТАС # 03-51-4778.

1. В. Л. Гинзбург, *ЖЭТФ* **47**, 2318 (1964).
2. N. V. Hanney, T. H. Geballe, B. T. Matthias et al, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 225 (1965).
3. R. A. Wachnik, L. A. Pendys, F. L. Fogel, and P. Lagrange, *Solid State Comm.* **43**, 5 (1982).
4. В. В. Авдеев, О. В. Жариков, В. А. Налимов и др., *Письма в ЖЭТФ* **43**, 376 (1986).
5. I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov, and A. V. Pal'nichenko, *Synth. Met.* **36**, 283 (1990).
6. N. Emery, C. Herold, M. d'Astuto et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 87003 (2005).
7. T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena et al., *COND-MAT/0503570*.
8. N. Emery, C. Herold, J.-F. Maréché et al., *COND-MAT/0512114*.
9. P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 339 (1990).
10. T. Kokalj, *J. Mol. Graphics Modelling* **17**, 176 (1999).
11. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
12. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.