

О немонотонной зависимости критической температуры сверхпроводящего перехода от концентрации носителей в фуллерите C_{60}

В. М. Локтев

*Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины
ул. Метрологическая, 14-б, г. Киев, 03143, Украина
E-mail: vloktev@bitp.kiev.ua*

Статья поступила в редакцию 30 января 2001 г.

Предлагается простое качественное объяснение колоколообразной формы функций $T_c(n_f)$ в твердом C_{60} (T_c — критическая температура сверхпроводящего перехода, а n_f — количество носителей (фермионов) — электронов или дырок — на одну молекулу). В основе объяснения лежит многократная вырожденность исходных состояний молекулы фуллерена, из которых формируются зона проводимости и валентная зона, и взаимодействие носителей с ян-теллеровскими внутримолекулярными колебаниями.

Пропонується просте якісне пояснення колоколоподібної форми функцій $T_c(n_f)$ в твердому C_{60} (T_c — критична температура надпровідного переходу, а n_f — кількість носіїв (ферміонів) — електронів або дірок — на одну молекулу). В основі пояснення лежить багатократна виродженість вихідних станів молекули фулерена, з яких формується зона провідності і валентна зона, і взаємодія носіїв з ян-телерівськими внутрішньомолекулярними коливаннями.

PACS: 74.70.Wz

1. В недавно появившейся экспериментальной работе Шена, Клоца и Баттлогга [1] обнаружено достаточно неожиданное поведение критической температуры T_c сверхпроводящего перехода в твердом фуллерите, а именно: величина T_c фуллерита с проводимостью дырочного (p) типа оказалась равной 52 К, что значительно выше (см. обзоры [2,3]), чем в фуллериды A_3C_{60} (A — щелочной или щелочно-земельный металл), имеющих электронную (n) проводимость. По-видимому, достигнутое в [1] значение T_c является наивысшим из известных до сего времени для материалов, не входящих в семейство ВТСП. Более того, те же образцы фуллерита, но с проводимостью n -типа, проявляли сверхпроводящие свойства ниже другой T_c , которая была почти в 5 раз меньше и составляла ≈ 11 К [1].

Изменение знака носителей достигалось в [1] благодаря новой транзисторной методике*, позво-

лявшей инжектировать заряды определенного знака, регулируя тем самым тип проводимости в зависимости от направления приложенного к образцу электрического поля. При этом концентрация n_f «впрыснутых» фермионов определялась величиной последнего. Возможность изменять n_f привела к еще более странному, на первый взгляд, результату: зависимость $T_c(n_f)$ в чистом (т.е. недопированном) фуллерите обнаружила типичную для многих ВТСП колоколообразную форму как для $n_f = n_e$, так и для $n_f = n_h$. Однако отличие от ВТСП состоит в том, что в них, как правило, $n_f \approx 0,1-0,2$ (см., например, обзор [5]), в то время как в твердом C_{60} максимум $T_c(n_e)$ приходится на $n_e \approx 3$, а $T_c(n_h)$ — на $n_h \approx 3,5-4$ носителя на ячейку (или, что то же самое, на молекулу фуллерена).

Анализируя свои, без всяких преувеличений, замечательные измерения, авторы [1] пытались

* Интересно, что с ее помощью этим же авторам удалось добиться металлизации и наблюдать сверхпроводящее состояние во многих классических для физики френкелевских экситонов молекулярных кристаллах ароматического ряда [4].

(исходя из численных расчетов [6,7]) найти возможные причины столь удивительного и разного поведения проводящих кристаллов C_{60} с противоположным знаком носителей. При этом главным, согласно [1], является заполнение соответствующих (вырожденных) зон — зоны проводимости в фуллеридах либо n -фуллерите и валентной зоны в p -фуллерите. Тем не менее их интерпретация не содержала некоторых существенных обстоятельств, на которые сделана попытка обратить внимание в настоящей работе.

2. Как известно (см. [1–3]), зона проводимости фуллерита формируется из трехкратно вырожденного состояния t_{1u} молекулы C_{60} , а валентная — из пятикратно вырожденного ее состояния h_u . В кубическом кристаллическом поле они ведут себя по-разному [8]: триплетное состояние остается неизменным (если не учитывать сдвиг терма), т.е. вырожденным, а h_u -состояние распадается на дублет $e_u \equiv \{\epsilon_u, \theta_u\}$ и триплет t_{2u} (интересно, что первое из них не расщепляется и тригональной компонентой кристаллического поля, способной вызвать в то же время слабое искажение сферической формы фуллерена до одноосного эллипсоида). Это расщепление в каждой молекуле может быть не малым, поскольку обусловлено кулоновским полем окружающих ее в среднем одинаково заряженных молекул. По существу, ситуация подобна расщеплению (также пятикратно вырожденного) $3d$ -состояния ионов переходных металлов в электрическом поле лигандов. Только в фуллерите в роли лигандов выступают те же ионизированные молекулы, заряд которых (в отличие от заряда лигандов) не постоянен и определяется приложенным к образцу электрическим полем. При этом в полях разных направления и величины заряд может изменяться от 0 (отсутствие поля) до -3 (полное заполнение t_{1u} -состояний) либо $+10$ (полное опустошение h_u -оболочки). Несколько случаев заполнения дырками основных (с учетом правила Хунда) состояний ионизированного фуллерена показаны на рис. 1, на котором по аналогии с переходными металлами предполагается, что нижним из расщепленных в кристалле состояний оказывается триплетное*.

Постепенное заполнение дырочных состояний соответствует некоторому направлению внешнего электрического поля, которое можно было бы назвать *акцепторным*. В противоположном — *донорном* — поле электроны заполняют зону прово-

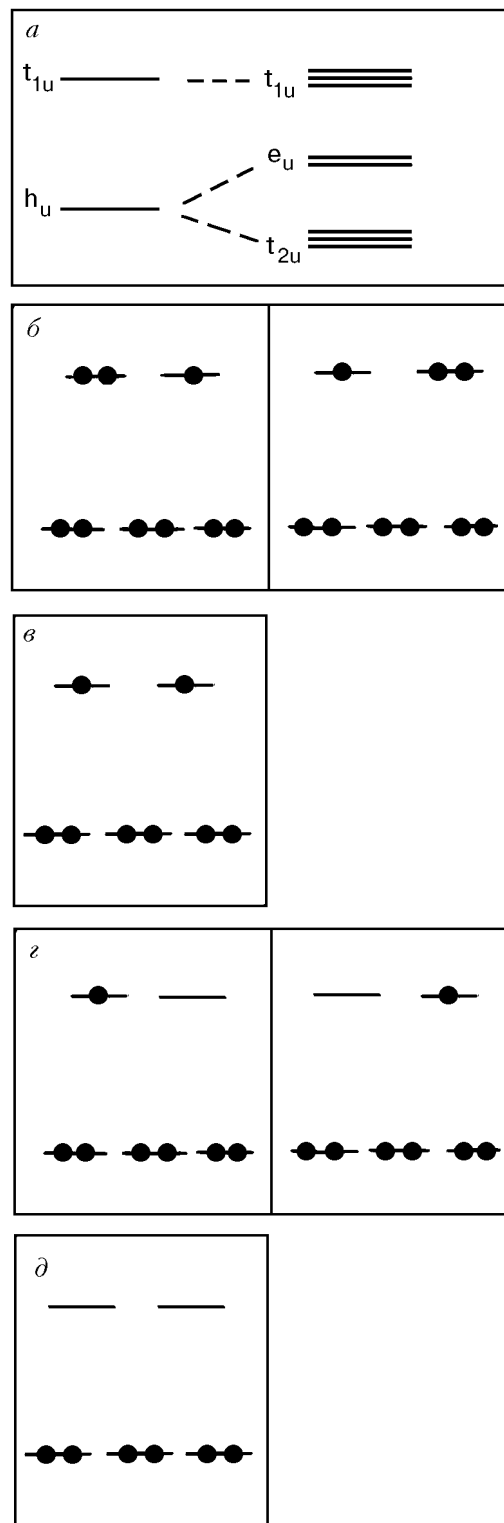


Рис. 1. Качественная картина расщепления молекулярного h_u -терма в кубическом кристаллическом поле фуллерита (а) и некоторые состояния фуллерена, соответствующие его разной валентности: б — 1 дырка в e_u -состоянии (орбитальный дублет, конфигурация h_u^9); в — 2 дырки (синглет, h_u^8); г — 3 дырки (дублет, h_u^7); д — 4 дырки (синглет, h_u^6).

* Хотя «лигандные» молекулы в фуллерите заряжены положительно и, казалось бы, расщепление должно иметь обратный знак, электронные функции фуллерена многочастичны и нечетны, а их матричные элементы пока не рассчитывались. Кроме того, принятое расположение термов более правдоподобно отвечает наблюдаемой картине (см. ниже).

димости. Оба заполнения имеют место, как отмечалось, без какого-либо использования допантов.

3. Следует сказать, что аналогия с $3d$ -состояниями, вообще говоря, не является полной. Прежде всего d -электроны, как правило, остаются локализованными (во всяком случае, для целочисленной валентности), а соответствующие вещества — магнитными неметаллами. Их переход в металлическое состояние сопряжен с добавлением в исходное диэлектрическое состояние лишних зарядов, чтобы «обойти» сильное внутриатомное отталкивание, которое учитывается, например, в модели Хаббарда. Фуллерен — не точечный объект, и несколько лишних валентных электронов (дырок) в его оболочках (при наличии 60-ти «посадочных» мест) могут занимать π -состояния на разных атомах C, избегая прямого контакта между собой. Поэтому хаббардовские корреляции в C_{60} , будучи, возможно, и не малыми, не препятствуют металлизации фуллерита при любых n_f , если соответствующие зоны заполнены не полностью.

На рисунке показано, что валентная зона будет формироваться из состояний e_u -дублета, пока $n_h \leq 4$. При этом (при прочих равных условиях) она должна быть несколько уже триплетной, что само по себе способствует усилению возможной сверхпроводимости ввиду увеличения соответствующей плотности дырочных состояний [9]. Но не это главное. Важнее, что однократно (и положительно) заряженное состояние (см. рис. 1,б) — орбитальный дублет, подверженный ян-теллеровскому (ЯТ) искажению. А дублетные состояния (подобные, например, $3d^9$ в Cu^{2+}), как хорошо известно [8], наиболее сильно взаимодействуют с понижающими симметрию деформациями фуллерена. Таковыми (т.е. ЯТ) для дырочных состояний являются C_{60}^+ и C_{60}^{3+} , когда начинают себя проявлять динамический эффект ЯТ, описываемый гамильтонианом [10]

$$H_{JT} = \sum_{\mathbf{n}, \sigma} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \chi_{\mathbf{n}}^{\lambda_1 \lambda_2} a_{\mathbf{n} \lambda_1 \sigma}^+ a_{\mathbf{n} \lambda_2 \sigma} u_{\mathbf{n}}^{\lambda_1 \lambda_2} \quad (1)$$

и относящийся к каждой молекуле. В (1) $\chi_{\mathbf{n}}^{\lambda_1 \lambda_2}$ — матричный элемент, смешивающий разные компоненты $\lambda_1 \neq \lambda_2$ ($= \epsilon_u, \theta_u$) e_u -дублета; $u_{\mathbf{n}}^{\lambda_1 \lambda_2}$ — координата нормального ЯТ колебания (в принципе, таких колебаний может быть несколько [2,10,11]); $a_{\mathbf{n} \lambda \sigma}^+$ — оператор рождения дырки в состоянии λ со спином σ на молекуле \mathbf{n} . Использование (1) как оператора связи носителей с ЯТ фононами оправдано и тем, что ширины электронных зон в

фуллерите не настолько велики, чтобы константа $\chi_{\mathbf{n}}^{\epsilon_u \theta_u}$ могла считаться малой.

Следует сказать, что если ширина и структура зоны проводимости фуллерита рассчитывались и в достаточной мере известны (см. [12–15]), то о его валентной зоне пока таких сведений нет, если иметь в виду присутствие дублет-триплетного расщепления исходного h_u -мультиплета. Однако на качественном уровне можно утверждать, что по мере увеличения концентрации дырок n_h , контролируемой химическим потенциалом, молекула C_{60} будет самосогласованно заряжаться, переходя из одного валентного состояния в другое. Если при этом оператору (1) соответствуют внутримолекулярные процессы, то оператору перескоков — межмолекулярные, и наиболее сильное искажение формы молекулы (а следовательно, максимального значения константы $\chi_{\mathbf{n}}^{\epsilon_u \theta_u}$) следует ожидать при ее переходе из ЯТ (орбитально вырожденного) в не ЯТ состояние. По существу, такой вывод подтверждается экспериментально [1].

В самом деле, в n -проводящих образцах последовательность от одного до пятиэлектронного заполнения проходит по такой цепочке валентных молекулярных состояний: триплет–триплет–синглет–триплет–триплет, а в p -проводящих (см. рис. 1) — дублет–синглет–дублет–синглет (если иметь в виду лишь e_u -дублет). Другими словами, в первом случае наиболее сильные сверхпроводящие свойства должны иметь образцы с концентрациями в окрестности $n_e \approx 3$, при которых срабатывает динамический эффект ЯТ, а во втором — практически с любыми концентрациями: и $n_h \approx 1-2$, когда происходит и наблюдается наибольший рост $T_c(n_h)$, и $n_h \approx 3-4$, когда достигается максимум и начинается ее спад вследствие заполнения зоны. Интересно, что в обоих случаях $T_c(n_f)$ не повторяет зависимость плотности состояний квазичастичных зон, а значит, не она несет основную ответственность за поведение $T_c(n_f)$. Расчет самой величины критической температуры для разных n_f может строиться по теории, развитой в [10] и учитывающей другие механизмы увеличения T_c в фуллерите.

4. Разумеется, высказанные соображения нельзя рассматривать как теорию сверхпроводимости в фуллерите C_{60} с p -проводящей подсистемой носителей. Можно лишь говорить, что изучение электронных состояний этого кристалла следует основывать на молекулярном подходе, как, например, в теории экситонов малого радиуса, поскольку такие состояния в молекулярных кристаллах в значительной степени формируются из

состояний отдельных (невзаимодействующих) молекул. Кроме того, необходимо использовать псевдоспиновые тензорные операторы (см. [16,17]), чтобы в наибольшей степени учесть многоэлектронный характер термов, возможность орбитального упорядочения и взаимодействие носителей с ЯТ колебаниями. Такой подход предполагается развить в отдельной работе. С этой точки зрения было бы интересно экспериментально исследовать p -проводящий фуллерит в более сильных акцепторных полях, чтобы подтвердить (или опровергнуть) предположение о расщеплении h_u -терма и существовании валентной зоны, формирующейся из более глубоких, триплетных, состояний (при $n_h > 4$).

Работа поддержана грантом NATO CR/UN/19/C/2000/PO и проведена в Центре физики университета г. Порто (Португалия), координатору которого проф. Ж. Лопеш душ Сантушу (J. Lopes dos Santos) я хотел бы выразить признательность за внимание и гостеприимство.

1. J. H. Schön, Ch. Kloc, and B. Battlogg, *Nature* **408**, 549 (2000).
2. В. М. Локтев, *ФНТ* **18**, 217 (1992).
3. O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575 (1997).
4. J. H. Schön, Ch. Kloc, and B. Battlogg, *Nature* **406**, 704 (2000).
5. В. М. Локтев, *ФНТ* **22**, 3 (1996).
6. I. I. Mazin, S. N. Rashkeev, V. P. Antropov, O. Jepsen, A. I. Lichtenstein, and O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **B45**, 5114 (1992).
7. R. C. Haddon, T. Siegrist, R. M. Fleming, P. M. Bridenbaugh, and R. A. Laudise, *J. Mater. Chem.* **5**, 1719 (1995).

8. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon, Oxford (1970).
9. S. Erwin, in: «*Backminsterfullerenes*», W. E. Billups and M. A. Ciufolini (eds.), VCH, New York (1992), p. 217.
10. В. М. Локтев, Э. А. Пашицкий, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 465 (1992); *ЖЭТФ* **103**, 594 (1993).
11. M. Schlüter, M. Lannoo, M. Needels, and A. Baraff, *Preprint ATT Bell Labs*, New York (1992).
12. M. L. Stanton and M. D. Newton, *J. Chys. Chem.* **92**, 2141 (1989).
13. Y. Huang, D. F. R. Gilson, and I. S. Butler, *J. Phys. Chem.* **95**, 5723 (1991).
14. J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, and N. Troullier, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1741 (1991).
15. S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
16. В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 271 (2000).
17. Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000).

On nonmonotonic dependence of superconducting transition critical temperature on carrier density in fullerite C₆₀

V. M. Loktev

A simple qualitative explanation is proposed for the bell-shape form of functions $T_c(n_f)$ in solid C₆₀ (T_c is the superconducting transition critical temperature, and n_f is the number of carriers (fermions) — electrons or holes — per molecule). The explanation proceeds from the multifold degeneracy of the initial fullerene molecule states, of which the conduction and valent bands are formed, and the interaction between carriers and Jahn-Teller intramolecular vibrations.