

カリウム-水素-GICの電子構造

筑波大物質工 水野誠司、中尾憲司

カリウム-水素-GIC (第1ステージ  $C_4KH_x$ , 第2ステージ  $C_8KH_x$ ) の電子状態は、ここ数年、多くの実験によって研究されてきた。(以下では、両者をまとめて  $C_{4n}KH_x$  ( $n$  はステージ数) と表す。) そして、それらの実験から電子構造モデルが提案されているが、2つの全く異なるモデルが提案されている。それらを概略的に示したのが、図1(a),(b)である。縦軸はエネルギー、横軸は状態密度を表している。図には、フェルミ準位近傍のバンド、すなわち、 $\pi$  および  $\pi^*$  バンド、水素の  $1s$  バンド、カリウムの  $4s$  バンドが表してある。モデル(a)は、低温比熱<sup>[1]</sup>、シュブニコフドハース効果<sup>[2]</sup>、および、光学反射スペクトル<sup>[3]</sup>の実験等から提案されたものである。カリウムの  $4s$  バンドは、フェルミ準位より上に位置しており、このバンドから他の占有バンドへの電荷移動は完全である。一方、水素の  $1s$  バンドは、フェルミ準位よりかなり下に位置しており、この  $1s$  バンドへの電荷移動は完全である。この結果は、 $C_{4n}KH_x$  中の水素が局在した電子状態を持つことを示している。一方、モデル(b)は、ごく最近行われたプロトン NMR<sup>[4-6]</sup>、電気伝導度<sup>[7]</sup>、熱電能<sup>[7]</sup>等の実験により提案されているものである。このモデルでは、水素の  $1s$  状態はフェルミ準位を横切って、金属的なバンドを形成している。すなわち、主な問題点は、水素の  $1s$  状態が、フェルミ準位よりずっと下に位置しているのか、あるいはフェルミ準位を横切って金属バンドを作っているのかということである。以下では、 $C_4KH_x$ <sup>[8]</sup> および  $C_8KH_x$ <sup>[9,10]</sup> に対する最初のバンド計算の結果を述べる。

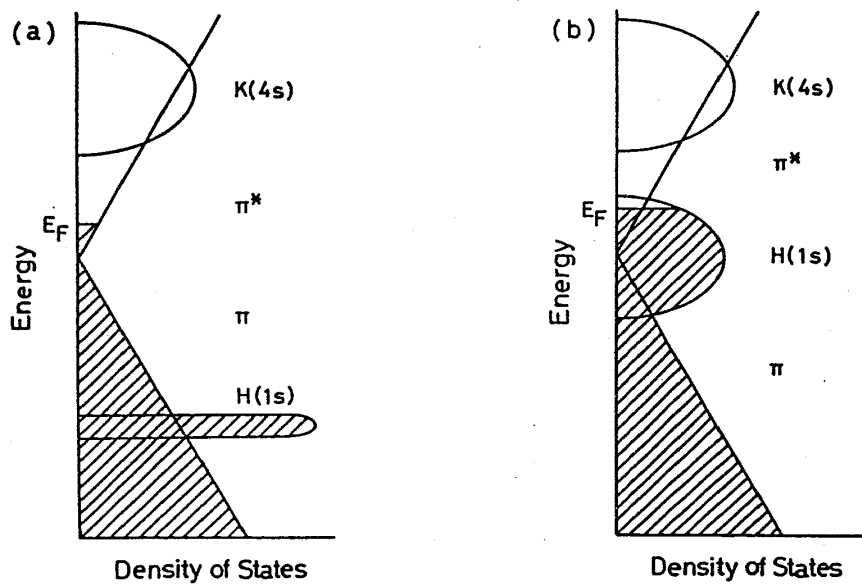


図1.  $C_{4n}KH_x$ の電子構造モデル

$C_4KH_x$  ( $C_8KH_x$ ) は、カリウム—水素—カリウムのサンドイッチ型3重原子層から成るインターカレントをもつ第1(第2)ステージ構造を持っている。すなわち、 $c$ 軸方向の積層構造は $-C-K-H-K-C-(-C-C-K-H-K-C-C-)$ である。一方、面内構造に関しては、カリウム層の構造は $2 \times 2$ の2次元三角格子であることが知られている。しかしながら、水素層の面内構造は現在までのところ、はっきりと定まってなく、いくつかの構造モデルが提案されている。我々は、これらのモデルの中から、 $C_4KH_x$ に対して、単位胞の体積がなるべく小さくなるように(a)  $2 \times 2R0^\circ$ および(b)  $2 \times \sqrt{3}R30^\circ$ 構造を用いることにした。(それぞれ図2(a),(b)に示す。) これらのモデルは、どちらも水素濃度  $x = 0.5$  に対応している。また、 $C_8KH_x$ に対しては、計算機のメモリーおよび計算時間の問題から(a)の  $2 \times 2$  構造のみを用いた。

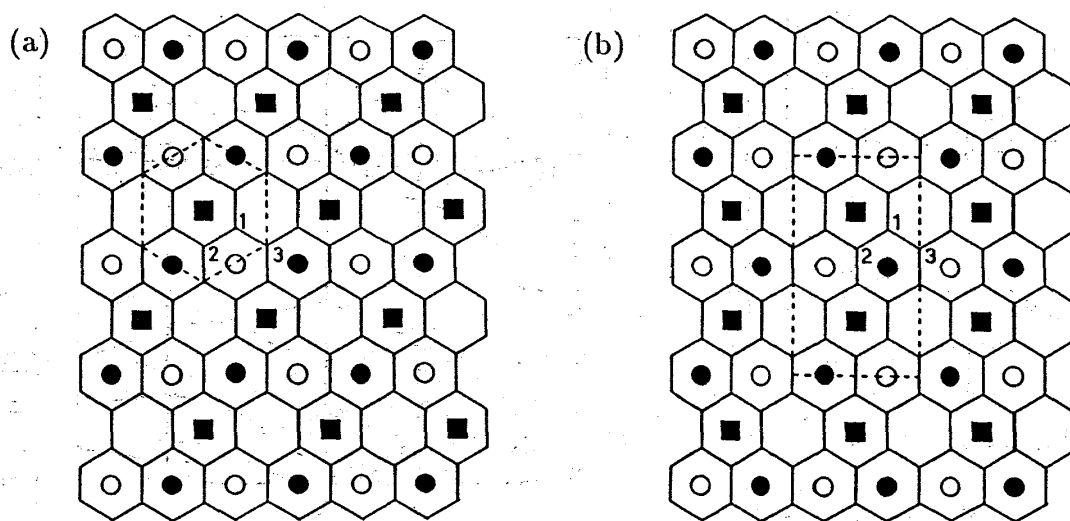


図2. 構造モデル (a)  $2 \times 2R0^\circ$  (b)  $2 \times \sqrt{3}R30^\circ$

$C_{4n}KH_{0.5}$ のバンド構造は、局所密度汎関数法(LDF)に基ずく、数値基底を用いたLCAO法によって、第一原理からセルフコンシステントに求めた。

$2 \times 2$ 構造の場合の $C_4KH_{0.5}$ のバンド構造を図3(a)に示す。全体的なバンド構造は、2次元グラファイトのバンドを $C_4KH_{0.5}$ のブリルアン域に折り返したものに、自由電子的なカリウムの4sバンドおよび水素の1sバンドを重ね合わせた形によく似ている。

カリウムの4sバンド、水素の1sバンド、グラファイトの $\pi$ および $\sigma$ バンドを図中に示す。フェルミ準位は点線で表されている。図から、水素の1sバンドがフェルミ準位を横切っているのがわかる。また、このバンドの分散の大きさは、約0.6 eVである。従って、 $C_4KH_{0.5}$ の中における水素は、弱い金属性を示すということが出来る。また、このバンドは、 $c$ 軸方向にはほとんど分散を持

たない。従って、 $C_4KH_{0.5}$  ( $2 \times 2$  構造) は、フェルミ準位において、2次元的な水素の1sバンドと、やはり2次元的なグラファイトの $\pi$ バンドが共存している系であるということがわかった。

次に、 $2 \times \sqrt{3}$  構造の場合の  $C_4KH_{0.5}$  のバンド構造を図3(b)に示す。単位胞およびブリュアン域の形が変わったために、一見全く異なるように見えるが、2次元グラファイトのバンドを折り返したものに、水素の1sバンドを重ね合わせた形をしている。この場合においても、水素の1sバンドがフェルミ準位を横切っており、分散の大きさも約0.6 eVであり、c軸方向にはほとんど分散を持たない。

したがって、少なくともこの2つの構造に関しては、電子状態の、構造依存性は非常に小さいといえることができる。

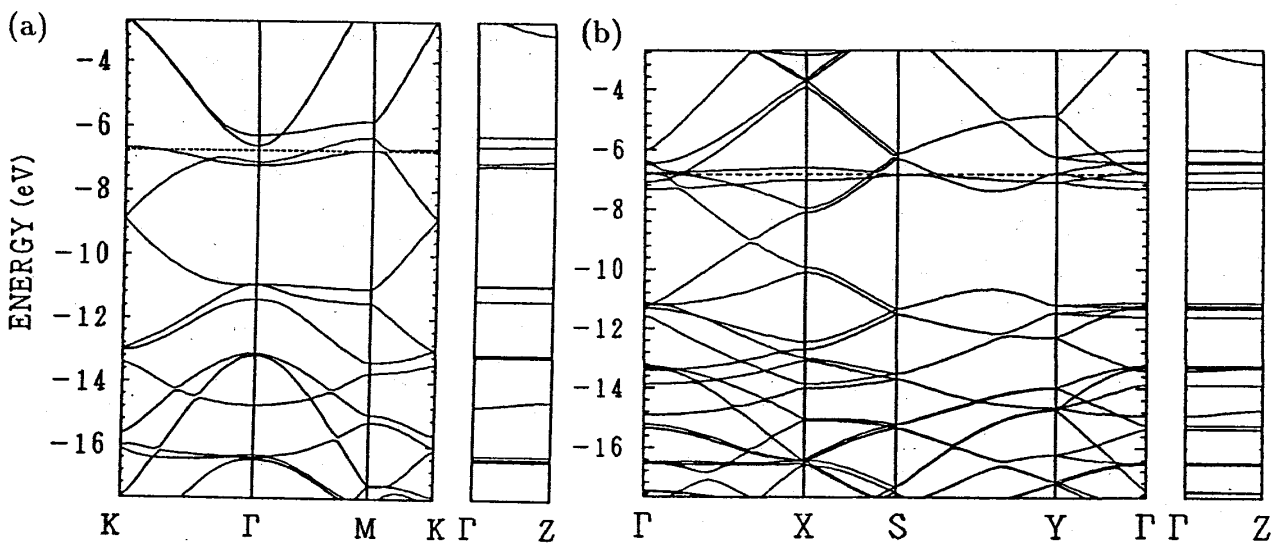


図3.  $C_4KH_x$  のバンド構造

(a)  $C_4KH_{0.5}$  ( $2 \times 2$  構造), (b)  $C_4KH_{0.5}$  ( $2 \times \sqrt{3}$  構造)

次に、 $2 \times 2$  構造の場合の第2ステージ  $C_8KH_{0.5}$  のバンド構造を図4に示す。全体的な形は図3(a)によく似ている。ただし、単位胞中に2枚のグラファイト層を含んでいるために、折り返された $\pi$ および $\sigma$ バンドがそれぞれ2枚存在している。このことを除けば、そのほかの特徴は図2(a)の場合とほとんど同じである。つまり、電子構造のステージ依存性は小さいといえることができる。

従って、少なくともLDFの範囲で行ったバンド計算の結果は、電子構造モデル図1(b)を支持している。

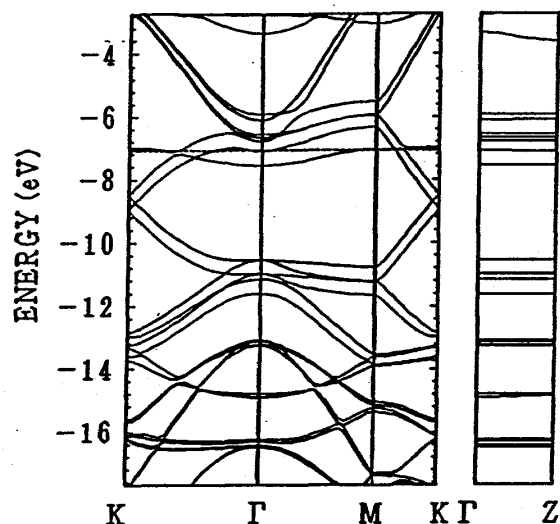


図 4.  $C_8KH_x$  のバンド構造 ( $2 \times 2$  構造)

参考文献

- [1] T. Enoki *et. al.*, Phys. Rev. B, **32** (1985) 2497.
- [2] T. Enoki *et. al.*, Phys. Rev. B, **33** (1986) 1292.
- [3] G.L. Doll *et. al.*, Phys. Rev. B, **35** (1987) 9790.
- [4] K. Nomura *et. al.*, Solid State Commun., **63** (1987) 1059.
- [5] S. Miyajima *et. al.*, Phys. Rev. B, **37** (1988) 3246.
- [6] T. Saito *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **58** (1989) 269.
- [7] T. Enoki *et. al.*, Phys. Rev. B, **35** (1987) 9399.
- [8] S. Mizuno and K. Nakao, submitted to Phys. Rev. B.
- [9] S. Mizuno and K. Nakao, to be published in Phys. Rev. B, **40** (1989) (15 September).
- [10] S. Mizuno and K. Nakao, to be published in J. Phys. Soc. Jpn., **58**(1989) No. 10.