

Anisotropic Superconducting Gap of Alkaline-earth Intercalated Graphites: CaC_6 and SrC_6

Youngwook Kim^a, Reinhard K. Kremer^b, and Jun Sung Kim^{*a}

^a *Department of Physics, Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea*

^b *Max-Planck-Institut fuer Festkoerperforschung, Heisenbergstrasse 1, Stuttgart, Germany*

(Received 3 March 2011 revised or reviewed 31 March 2011 accepted 4 April 2011)

알칼리토류 금속이 층간삽입된 흑연의 초전도갭 이방성

김영욱^a, Reinhard K. Kremer^b, 김준성^{*a}

Abstract

We have investigated the anisotropy of the superconducting properties for CaC_6 and SrC_6 using upper critical fields (H_{c2}) and specific heat (C_p). From the upper critical fields of CaC_6 at different magnetic field orientations, $H//c$ and $H//ab$, the anisotropy is found to be ~ 5 at low temperatures, much larger than that of SrC_6 . These results are in contrast to the stronger anisotropy in the electronic structure for SrC_6 than for CaC_6 indicating a stronger anisotropy in the superconducting gap in CaC_6 . The findings are confirmed by the temperature dependence of the superconducting specific heat below T_c for CaC_6 and SrC_6 , suggesting the important role of anisotropic electron-phonon coupling in superconducting intercalated graphites.

Keywords : intercalated graphite, upper critical fields, specific heat, anisotropic superconductivity

I. 서론

흑연은 탄소로 이루어진 육각층이 약 3.4 Å 간격을 두고 반데르발스 결합을 통해 약하게 결합되어있는 반면, 평면상으로는 강한 공유결합으로 되어있는 (탄소간 거리 1.4 Å) 독특한 구조를 가지고 있다. 이런 특이한 구조적 특성 때문에 흑연 층 사이에 반응물질을 삽입시켜 층과 층 사이를 넓힌 새로운 화합물인 흑연층

간화합물을 만들 수 있다 [1]. 금속원자가 층간 삽입된 경우 반응전의 흑연 또는 금속의 성질과 다른 새로운 특성이 나타나는 데 그 중 대표적인 것이 초전도 현상이다. 알칼리 금속이 삽입된 흑연층간화합물에서 처음 초전도성이 발견된 이래 [2] 여러 종류의 초전도체가 발견되었고 2005년에는 Ca이 층간 삽입된 흑연에서 11.5 K의 상당히 높은 온도의 초전도성이 발견되어 많은 연구가 진행되었다 [3-16].

흑연이 반응물질과 결합될 때 반응물과 흑연 층 간에 전하이동이 수반된다. 알칼리 또는 알칼리토류 금속이 흑연 내 삽입되면 금속원자에

*Corresponding author. Fax : +82 54 279 5564

e-mail : js.kim@postech.ac.kr

서 흑연 층으로 전하가 주입되어 새로운 전자 밴드인 interlayer 전자 밴드가 유도되고 이 새로운 전자 밴드와 기존의 흑연의 π 전자 밴드간의 전자포논 상호작용으로 초전도성이 발현된다는 것이 밝혀졌다 [6-9]. 이를 바탕으로 Ca 이외에 다른 알칼리토류 금속원자인 Sr과 Ba이 삽입된 흑연층간화합물이 합성되어 초전도성이 연구되었고 이를 통해 초전도 상전이 온도가 흑연층간거리에 상당히 민감하다는 사실이 밝혀졌다 [14]. 이러한 결과는 실제로 외부 압력을 걸어서 흑연층간거리를 작게 했을 때 초전도상전이 온도가 상승하는 것 과도 일치한다 [9, 14]. 따라서 금속이 삽입된 흑연층간화합물에서 전자-포논 상호작용의 크기는 흑연 층간거리 변화와 이로 인한 interlayer 전자 밴드와 탄소 π 밴드의 결합정도가 결정적인 역할을 하는 것으로 여겨진다.

이러한 흑연층간화합물의 전자-포논 상호작용은 상당한 이방성을 띠는 것으로 예상되고 따라서 초전도성에도 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. 실제로 Ca이 삽입된 흑연층간화합물의 초전도 갭이 강한 이방성을 가지고 있다는 것이 이론/실험적으로 제안되었고 [13, 14], 따라서 이와 같은 전자-포논 상호작용의 이방성 및 이에 대한 초전도성질 변화는 흑연층상구조에서의 물리현상을 이해하는 중요한 단서를 제공할 수 있을 것이다. 본 논문에서는 CaC_6 와 SrC_6 의 초전도갭 이방성을 비교 분석하였다. 합성된 CaC_6 와 SrC_6 의 임계자기장, 비열을 측정하여 얻은 초전도성갭의 이방성이 전자구조의 이방성과 달리 SrC_6 에서 더 작다는 것을 확인하였고, 이런 현상을 전자-포논 상호작용의 이방성으로 설명하였다.

II. 실험방법

CaC_6 와 SrC_6 는 HOPG (highly oriented pyritic graphite)에 금속원자를 삽입하여 합성하였다. CaC_6 의 경우는 Ca과 Li를 Ca:Li = 1:6의 성분비로 섞고 HOPG를 넣은 후 고온으로 가열하여 용액상에서 Ca의 층간 삽입이 이루어지게 하였다 [5]. 반응온도는 섭씨 350도로 고정하고 반응시간은 15일이었다. SrC_6 , BaC_6 의 경우는 증

기반을 사용하였다. HOPG 조각과 Sr, Ba 금속 조각을 석영관에 넣은 후 고진공 ($P \sim 10^{-5}$ Torr) 상태에서 봉합하고 섭씨 450-500도로 4주간 반응시켰다. X선 회절 실험은 봉합된 유리모세관을 이용하여 진행하였고, 자화율과 비열측정은 각각 Quantum Design 사의 MPMS와 PPMS장비를 이용하여 헬륨과 진공상태에서 진행하였다.

III. 결과 및 토의

Fig. 1의 상단에 있는 삽화는 AC_6 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 시료 격자구조를 개략적으로 보여주는 그림이다. 금속원소가 층간 삽입되는 경우 흑연 층 위에 세가지 다른 자리 α, β, γ 에 놓이게 되는데, 놓이는 위치의 순서에 따라 적층구조가 결정된다. 예를 들어 금속 원자가 α, β, γ 자리를 번갈아가면서 채우는 구조는 $\alpha\beta\gamma$ 적층구조라고 하고 α, β 를 번갈아 채우는 경우는 $\alpha\beta$ 적층구조라고 한다 [1].

Fig. 1에서 합성된 AC_6 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)의 X선 회절결과를 나타내었다. 모든 시료의 경우 Bragg 조건에 맞은 예상 각도위치에서 X선 회절곡선의 봉우리가 관측되었다. 금속의 내부적층 구조를 보다 자세히 비교하기 위해 $\alpha\beta\gamma$ 구조와 $\alpha\beta$ 구조에 따라 다른 Bragg 조건을 만족하는 각도 영역을 확대해서 분석을 하면 CaC_6 의 경우는 $\alpha\beta\gamma$ 구조를 가지는 반면 SrC_6 과 BaC_6

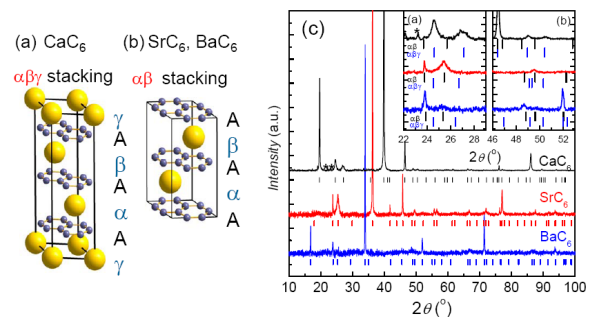


Fig. 1. (a,b) Crystal structures of CaC_6 (a) and SrC_6 (b) Stacking sequence for each crystal structure is also noted. (c) X-ray diffraction patterns for AC_6 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) The short bars below the XRD patterns indicate the Bragg positions. The inset shows the magnified XRD patterns with the Bragg positions for $\alpha\beta\gamma$, and $\alpha\beta$ stackings.

의 경우는 $\alpha\beta$ 구조를 가지는 것을 확인 할 수 있다 (Fig. 1(c)의 inset). 흑연 층간거리는 삽입된 금속원소의 크기가 Ca, Sr, Ba 순으로 커지면서 각각 4.525 Å, 4.95 Å, 5.25 Å로 늘어나는 것으로 나타났다.

초전도 성질의 이방성을 관측하기 위해서 임계자기장의 이방성에 대해 먼저 조사하였다. SrC₆의 경우 $H_{c2}(H//ab)$ 와 $H_{c2}(H//c)$ 의 비율로 정의한 임계자기장의 이방성이 2 정도로 관측되었다 [14]. CaC₆의 임계자기장 이방성은 Fig. 2에서 보는 것과 같이, 자기장의 방향을 흑연층의

수직 또는 수평인 방향으로 바꾸어 가면서 자화율을 측정하여 얻었다. 또한 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 자기장에 따른 저항곡선을 측정하여 임계자기장을 저항이 0이 되는 점으로 결정하였다. Fig. 2(c)는 임계자기장의 온도 의존성을 그린 것이다. SrC₆과 마찬가지로 임계자기장의 크기는 자기장이 흑연 층에 수직인 경우에 더 크게 나타났다. $H_{c2}(H//ab)$ 와 $H_{c2}(H//c)$ 의 비율로 정의한 이방성의 크기는 약 5 정도임을 확인하였다. 또한 기존의 초전도체의 임계자기장을 잘 기술하는 이론 곡선과 비교해 보았을 때 [17] (파란색 실선) 차이가 나는 것을 알 수 있고 또한 이방성 $H_{c2}(H//ab)/H_{c2}(H//c)$ 가 온도의 의존성을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 초전도 갭의 이방성을 시사하는 결과이다.

초전도 임계자기장의 이방성은 대략 두 가지의 원인을 생각해 볼 수 있는데 하나는 전자구조의 이방성, 즉 페르미 속도의 이방성에 기인한 것이고 다른 하나는 초전도 갭의 이방성에 의한 것이다. 전자구조 계산에 의하면 CaC₆의 페르미 속도의 이방성은 약 2 정도로 실험치에 비해 많이 작다는 것을 알 수 있다. 같은 결론을 SrC₆ 경우와 비교해서도 얻을 수 있는데, SrC₆의 경우 임계자기장의 이방성이 약 2 정도로 CaC₆ 보다 낮은 수준이다. 앞서 격자구조에서 논의 한대로 CaC₆가 SrC₆에 비해서 층간거리가 작고 전자구조의 이방성도 더 작게 나타나는데, 임계자기장의 이방성은 예상과 달리 CaC₆에서 더 크게 보인다. 따라서 CaC₆의 상대적으로 높은 임계자기장의 이방성은 등방성의 초전도 갭으로는 설명할 수가 없다.

보다 직접적으로 초전도갭의 이방성을 확인하기 위해서 비열측정 결과를 초전도 갭모델 결과와 비교하였다. Fig. 3 (a), (b)는 CaC₆와 SrC₆에 대해 자기장이 없는 경우와 임계자기장 이상의 자기장이 걸린 경우에 대한 비열의 온도의 의존성을 그린 그림이다 [8, 14]. 자기장이 없는 경우 상전이 온도에서 초전도 상전이에 따른 비열의 급격한 증가가 관측되었다. 임계자기장 이상의 자기장이 인가되었을 경우는 초전도상이 사라진 보통의 금속의 비열곡선이 관측되었다. 이 두 곡선의 차를 통해 초전도 상전이 고유의 비열 곡선을 얻을 수 있고 이를 CaC₆와 SrC₆에 대해 각각 Fig. 3 (c), (d)에 나타내었다.

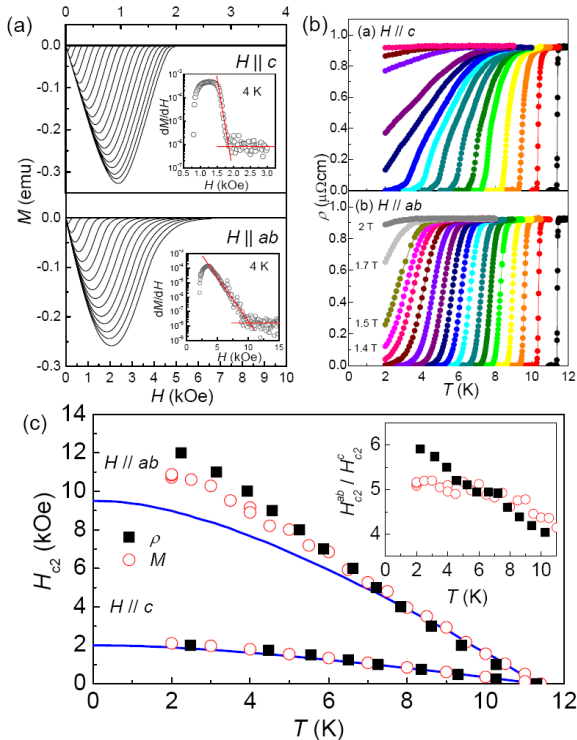


Fig. 2. (a) Magnetic field dependence of magnetization ($M(H)$) of CaC₆ with $H//c$ and $H//ab$ at different temperatures from 10 K (top) to 2 K (bottom) with $\Delta T = 0.5$ K. The $H_{c2}(T)$ was determined at the kink of the susceptibility χ (dM/dH) in a logarithmic scale as e.g. 4 K as shown in the inset. (b) Temperature dependence of the resistivity with $H//c$ (top) and $H//ab$ (bottom) at different magnetic fields from 0 to 13 kOe with a step of 1 kOe. The higher fields for $H//ab$ were also noted. (c) The temperature dependence of the upper critical fields for $H//c$ and $H//ab$ determined from magnetization (open) and resistivity (solid). The anisotropy of H_{c2} , H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c is shown in the inset.

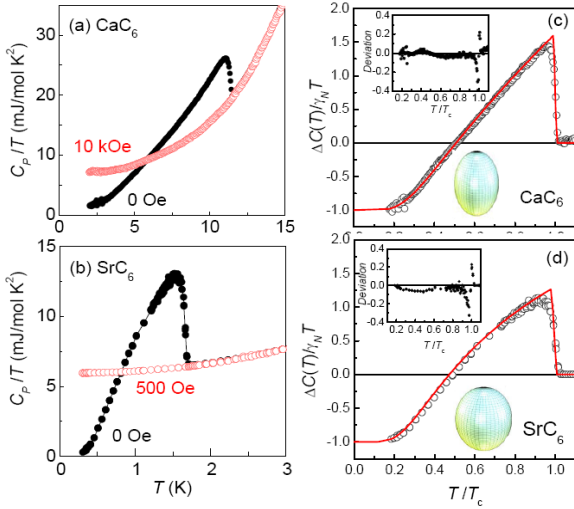


Fig. 3. Temperature dependence of specific heat (C_p) for CaC₆(a) and SrC₆(b) with and without magnetic fields. The $C_p(T)$ for the superconducting state for CaC₆(c) and SrC₆(d). The red curves are the best fit for the anisotropic superconducting model. The difference between experimental and calculated data is shown in the inset.

초전도상태의 비열의 온도 의존성은 초전도 쌍이 열에너지에 의해 준입자로 여기되면서 결정되기 때문에 초전도갭의 크기와 모양에 직접적으로 관련을 가진다. 초전도갭의 온도 의존성은 아래와 같은 식으로 표현된다 [18].

$$C = 2N\beta k_B \int_k -\frac{\partial f_k}{\partial E_k} \left(E_k^2 + \frac{1}{2}\beta \frac{d\Delta^2}{d\beta} \right) \quad (1)$$

여기서 N 은 페르미 준위에서의 상태밀도이고, $\beta = 1/k_B T$, $E_k = (\xi^2 + \Delta^2)^{1/2}$, $f = (1 + e^{\beta E_k})^{-1}$ 이다. 이방성을 가지는 초전도 갭은 타원형으로 가정하였고 이때, 모멘텀 공간에서 초전도 갭의 각도의 존성은 식 (2)로 표현된다.

$$\Delta(T, \theta) = \frac{\Delta_{\max}(T)}{\sqrt{1 + \varepsilon \cos^2(\theta)}} \quad (2)$$

여기서 변수 ε 은 이방성의 크기를 나타내게 된다. 위의 식 (1), (2)를 이용하여 곡선을 fitting 하여 얻은 곡선은 Fig. 3 (c), (d)의 빨간 색 실선으로 표시하였다. 그림에서 보듯이 실험과 계산

결과가 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 실험결과와 계산결과의 차이는 5% 이하로 매우 작았다.

모델링으로 얻은 초전도 갭의 크기는 CaC₆의 경우는 최대 $\Delta_{\max} = 2.07(5)$ meV, 최소 $\Delta_{\min} = 1.38(3)$ meV ($\varepsilon = 1.3(2)$) 이었다. 이는 점접촉분광법(Point Contact Spectroscopy)으로 얻은 결과와 잘 일치하였다 [15]. 이는 이론 계산에서 얻은 초전도 갭의 분포인 $1.2 \text{ meV} \leq \Delta(0) \leq 2.2 \text{ meV}$ 와도 잘 맞는 결과이다 [13]. 이에 반해 SrC₆의 경우는 $\Delta_{\max} = 0.25(1)$ meV, $\Delta_{\min} = 0.20(3)$ meV ($\varepsilon = 0.50(4)$)로 CaC₆에 비해 훨씬 작은 이방성을 가지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 앞서 Ca의 임계자기장의 이방성이 SrC₆ 보다 더 크게 관측되는 것과 일치하는 결과이다. 따라서 흑연층간화합물에서 보이는 초전도의 이방성은 격자구조나 전자구조의 이방성에 의해 결정되지 않고 다른 요인에 의해 결정된다는 것을 알 수 있다.

CaC₆와 SrC₆의 전자-포논 상호작용에 대한 이론 계산결과에 따르면 초전도성을 유도하는 전자-포논 상호작용은 세가지 다른 포논모드, 즉 삽입된 금속의 평면방향의 포논 모드, 탄소층의 수직방향의 포논모드, 탄소층의 평면방향 포논모드에 의해 주로 결정된다 [7, 9]. 특히 상대적으로 낮은 에너지영역에 속하는 금속평면모드와 탄소층수직모드가 중요하다. 이 흑연층의 수직포논모드는 층간 전자밴드와 탄소 π 전자밴드의 전자 밴드간 상호작용을 일으키는 주된 원인이므로 π 밴드의 페르미 표면의 초전도갭 세기를 결정하는 중요한 요인이 된다. 상대적으로 보다 3차원적인 성질을 가지는 층간 밴드에 비해 π 전자밴드는 2차원 성질을 가지므로 초전도갭의 이방성은 π 전자표면의 초전도갭의 크기에 의해 영향을 많이 받게 된다. 앞서 X선 회절실험결과에서 보듯이 Ca에서 Sr으로 삽입 금속의 크기가 증가하면 흑연층간 거리가 늘어나게 되므로 흑연층의 수직방향 포논모드의 전자-포논 상호작용의 세기는 금속의 평면방향 포논모드에 비해 훨씬 심하게 감소하게 된다 [14]. 따라서 상대적으로 SrC₆의 경우 π 밴드의 초전도갭의 기여가 작게 되고 보다 이방성이 작은 층간밴드의 초전도갭의 기여가 크게 되므로 전체 초전도성질의 이방성은 낮게 관측되는 것으로 이해된다. 이러한 연구결과를 통해 흑연층

간화합물의 초전도현상, 특히 초전도갭의 이방성이 단순히 전자구조의 이방성에 의해 결정되는 것이 아니라, 전자-포논상호작용의 이방성에 의해 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

IV. 결론

최근의 각분해 광전자 분광법(angle-resolved photo-emission spectroscopy)을 통해 얻어진 CaC_6 의 초전도 갭은 층간밴드에 기인한 페르미 표면에서는 약 2 meV의 초전도 갭을 가지는 반면, 탄소 π 밴드로 이뤄진 페르미 표면에서는 0.2 meV의 매우 작은 초전도갭이 관측되는 것으로 나타났다. 그러나 본 실험에서 얻은 비열 결과에 따르면 초전도 갭의 크기는 최대 2.0 meV, 최소 1.2 meV정도가 되는 것으로 나타났다. 이러한 실험결과는 각분해 광전자 분광법에서 구한 결과와는 잘 맞지 않지만, 기존의 다른 실험 및 이론 결과와 잘 일치한다고 할 수 있다. 따라서 CaC_6 의 초전도 형성에는 삽입된 금속에 의한 층간 밴드의 전자-포논 상호작용 뿐만 아니라 흑연의 π 밴드의 전자-포논 상호작용이 중요한 역할을 한다고 할 수 있다.

CaC_6 와 SrC_6 의 임계자기장, 비열 측정결과를 비교하여 초전도갭의 이방성이 CaC_6 의 경우 SrC_6 에 비해 더 크다는 것을 확인하였다. 이를 통해 초전도갭의 이방성이 전자구조의 이방성에 의해 결정되는 것이 아니라 전자-포논 상호작용의 이방성, 특히 흑연의 π 밴드와 강하게 상호작용하는 흑연층의 수직방향의 포논모드의 기여 정도에 크게 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 상대적으로 초전도 온도가 낮은 SrC_6 의 전자-포논 상호작용의 이방성을 이해하는 것이 CaC_6 의 전자-포논 상호작용의 이방성을 이해하는데 중요한 비교물질이 될 수 있다는 것을 시사한다고 하겠다.

Acknowledgments

This work was supported by the National Research Foundation through Basic research program (2009-0076700) and by the POSTECH Basic Science

Research Institute Grant.

References

- [1] For a review, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, "Intercalation compounds of graphite", *Adv. Phys.* **51**, 1 (2002).
- [2] N. B. Hannay *et al.*, "Superconductivity in Graphitic Compounds", *Phys. Rev. Lett.* **14**, 225 (1965).
- [3] T. E. Weller, *et al.*, "Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca ", *Nat. Phys.* **1**, 39 (2005).
- [4] G. Csanyi, *et al.*, "The role of the interlayer state in the electronic structure of superconducting graphite intercalated compounds", *Nat. Phys.* **1**, 42 (2005).
- [5] N. Emery, *et al.*, "Superconductivity of Bulk CaC_6 ", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087003 (2005).
- [6] I. I. Mazin, "Intercalant-Driven Superconductivity in YbC_6 and CaC_6 ", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 227001 (2005).
- [7] M. Calandra and F. Mauri, "Theoretical Explanation of Superconductivity in C_6Ca ", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237002 (2005).
- [8] J. S. Kim *et al.*, "Specific Heat of the Ca-Intercalated Graphite Superconductor CaC_6 ", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 217002 (2006).
- [9] J. S. Kim, *et al.*, "Effect of pressure on superconducting Ca-intercalated graphite CaC_6 ", *Phys. Rev. B.* **74**, 214513 (2006).
- [10] G. Lamura, *et al.*, "Experimental Evidence of s-Wave Superconductivity in Bulk CaC_6 ", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107008 (2006).
- [11] N. Bergeal, *et al.*, "Scanning Tunneling Spectroscopy on the Novel Superconductor CaC_6 ", *Phys. Rev. Lett.* **97**, 077003 (2006).
- [12] A. Gauzzi *et al.*, "Enhancement of Superconductivity and Evidence of Structural Instability in Intercalated Graphite CaC_6 under High Pressure", *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067002 (2007).
- [13] A. Sanna, *et al.*, "Anisotropic gap of superconducting CaC_6 : A first-principles density functional calculation", *Phys. Rev. B* **75**, 020511(R) (2007).
- [14] J. S. Kim, *et al.*, "Superconductivity in Heavy Alkaline-Earth Intercalated Graphites", *Phys. Rev.*

- Lett. **99**, 027001 (2007).
- [15] R.S. Gonnelli, *et al.*, “Evidence for gap anisotropy in CaC₆ from directional point-contact spectroscopy”, Phys. Rev. Lett. **100**, 207004 (2008).
- [16] K. Sugawara *et al.*, “Fermi-surface-dependent superconducting gap in C₆Ca”, Nat. Phys. **5**, 40 (2009).
- [17] N. R. Werthammer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, “Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2}. III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects”, Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
- [18] M. Thinkham, “Introduction to Superconductivity”, 2ed, McGraw-Hill (1996).