

电子型超导体 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.21$) 的 异常热电势与电阻率*

余 杨宏顺 柴一晟 阮可青 李鹏程 李志权 陈兆甲 曹烈兆

(中国科学技术大学结构分析开放实验室, 物理系, 合肥 230026)

(2001 年 3 月 8 日收到, 2001 年 9 月 12 日收到修改稿)

测量了 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.21$) 多晶样品的热电势 S 和电阻率 ρ 的温度依赖关系. 在绝缘体—金属转变边界处, 观测到热电势从绝缘体区明显的弱温度依赖关系到金属区线性温度依赖关系的转变. 当 Ce 的含量由 0.09 增加到 0.21 时, 高温下 S 的斜率发生由负到正的转变, 这是能带的填充能级发生改变时电子型和空穴型载流子的贡献发生竞争的表现, 由电子型向空穴型的过渡发生在 $x = 0.17$ 处. S 和 ρ 在 200K 以下的斜率变化是载流子局域化造成的. $x = 0.06$ —0.21 的样品在 50K 处观察到一个正的曳引峰. 室温下的热电势 $S_{300\text{K}}$ 和 S_0 (高温区热电势线性外推到 0K 的值) 与 Ce 含量在绝缘体、欠掺杂和过掺杂区域有不同的依赖关系. 过掺杂区域很小的 $S_{300\text{K}}$ 和 S_0 意味着一个宽带的费米液体的贡献, 同时 ρ 满足 T^2 关系, 二者相一致.

关键词: 电子型超导体, 输运性质, 热电势

PACC: 7470V, 7430F, 7430J

1 引 言

众所周知, Ce 掺杂和 O 含量在被称为 T' 相的电子型 (n 型) 铜氧化物 $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Eu}$) 中起着重要作用^[1, 2]. n 型铜氧化物的相结构类似于 p 型: $x < 0.08$ 时, 基态为反铁磁相或复合相, 类似于 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$; $x = 0.08$ —0.30 时, n 型超导体表现为金属行为, 超导发生在 $x = 0.15$ 附近一个很窄的区间里; 更进一步地, Fournier 等人发现在 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 最佳掺杂附近低温下存在绝缘体至金属转变^[3], 完全与 p 型超导体类型^[4, 5]; 二者的光学性质也基本相同^[6]. 尽管如此, 两个体系上的差异显而易见. 在超导态, n 型铜氧化物属于 s 波超导^[7, 8], 而 p 型铜氧化物属于 d 波超导^[9, 10]. 最近, Tsuei 的实验结果表明 n 型铜氧化物也属于 d 波超导^[11]. 在最佳掺杂附近, n 型铜氧化物 CuO 面内的电阻率 ρ 满足 T^2 关系, 而 p 型铜氧化物满足 T 线性关系, 表明相对于 p 型铜氧化物, n 型更为“过掺杂化”.

在 Ln_2CuO_4 中, $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ 时 Ln_2O_2 层的

反铁磁有序化温度 T_N 分别为 1.7, 5.9 和 6.6K, 而在 $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}$ 时没有观察到 Ln_2O_2 层的反铁磁有序. 用高价离子 Ce^{4+} 和 Th^{4+} 替代 Ln^{3+} 使得 Ln_2O_2 层的 T_N 降低, 例如, $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 的 T_N 降低到 4.7K. 这种 CuO_2 层的导电电子和 Sm^{3+} 位的局域化电子的强相互作用可能已从磁化和比热测量中观测到^[12]. 阐明 n 型铜氧化物中稀土离子的磁矩在与 d 波超导作用时扮演的角色无论在理论还是实践上都有着重要意义^[13]. 另一方面, T' 结构的畸变也会直接影响到磁有序^[14]. 在 Gd-214 中没有观察到超导可能就是基于这个原因^[15].

在所有 n 型超导体中, Sm-214 电子比热系数 γ 最大^[16], γ 值的增大和与稀土离子的磁转变相关的熵减小, 意味着有效质量大的巡游电子可能也在磁转变中起作用^[12]. 目前, 相对于 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO), 对 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的系统性研究很少, 对 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 正常态性质进行了研究. 除了 $\text{Ln} = \text{Gd}$ 不超导外, $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 是 n 型超导体中最佳超导转变温度 T_c 最低的 (适于研究低温下的正常态性质), 并将其结果与 NCCO 和 LSCO 体系进行比较, 可以使

* 国家重点基础研究项目(批准号: G19990646)资助的课题.

问题清晰化,有助于理解异常的正常态性质的起因,以及它们与超导机理的关系。

本文报道了 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.21$) 的热电势 S 和电阻率 ρ 的测量数据,实验结果显示超导电性只出现在 Ce 最佳掺杂 $x = 0.15$ 附近的狭窄区域中,这与 NCCO 和 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 类似,最佳掺杂时的 T_c 在 n 型超导体中最低 ($\text{Ln} = \text{Gd}$ 除外),可能与最强的载流子局域化有关.实验观测到在绝缘体—金属态相变边界附近 ($x \approx 0.08$),热电势 S 在 200K 处其斜率发生显著变化.当 Ce 含量由 0.09 增加到 0.21 时,其高温下 S 的斜率由负变正,转变点在 $x = 0.17$ 处.50K 附近观测到一个明显的正曳引峰,表示载流子符号在低温区发生了改变(由电子型变为空穴型).过掺杂区域内的热电势 S 和电阻率 ρ 的测量结果表明是费米液体的宽带贡献。

2 实验方法

$\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 多晶样品 ($x = 0.00, 0.03, 0.06, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15, 0.17, 0.19$ 和 0.21) 采用标准固相化学反应法制备.将高纯度的 Sm_2O_3 , CeO_2 和 CuO 粉末充分混合后于 920°C 预烧 24h, 然后再次充分研磨重新预烧,重复三次后压片,在 1220°C 烧结 72h, 最后直接从炉中取出迅速冷却至室温.电阻率的测量表明最佳 T_c (15.7K) 只出现在 Ce 最佳掺杂 $x = 0.15$ 附近,这说明在本文样品中 Sm_2O_2 面上的间隙氧可忽略不计,因为少量的间隙氧对超导有明显的抑制作用.样品的 X 射线衍射是在室温 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 下,在 Rigaku D/Max- γA 型衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 线, $\lambda = 0.15405\text{nm}$) 上进行,在实验误差范围内,对于所有的样品,没有观测到多晶样品中常出现的 Sm_2O_3 和 CuO 杂相。

高精度的热电势 S 采用与 Goodenough 等人类似的方法测量^[18],采用 200 点平均的方法以减少数据的弥散度.电阻率采取标准四端引线法测量。

3 实验结果与讨论

图 1 以双对数坐标给出电阻率 ρ 的温度依赖关系.从图 1 可以看出,随 Ce 含量增加,室温电阻率 ρ 下降,这说明 Ce^{4+} 替代 Sm^{3+} 提高了载流子浓度.当 Ce 含量在欠掺杂区域时, ρ 下降很明显,而越过最佳掺杂 $x = 0.15$ 后, ρ 下降幅度明显减慢,证明载流

子局域化发生在欠掺杂区域内.最佳掺杂在 $x = 0.15$ 处, $T_c = 15.7\text{K}$.对于所有样品,载流子的局域化都可以清楚观测到,甚至对于 $x = 0.21$ 的样品,在 135K 处 ρ 仍然存在一个极小值.对于 $x = 0.19$ 和 0.17 的样品,该温度分别为 140 和 150K.对于 $0.06 \leq x \leq 0.13$ 的样品,不能直接观测到 ρ 的极小值,但能够观测到双对数坐标图中的斜率变化,大致发生在 180—210K (我们称之为局域化温度 T_1),这个行为与 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜一致^[3],但局域化作用更为强烈,这也许与未退火效应有关.在 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜中 ($T_c = 22\text{K}$),载流子局域化只发生在 $x \leq 0.15$ 且 ρ 最小处的温度比本文的结果低得多. $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中更强的载流子局域化作用可能是导致 T_c 低的原因.载流子局域化对 n 型超导体而言是不利的。

为了更系统地比较载流子局域化的变化情况,我们以半对数坐标重绘了 ρ - T 曲线,如图 2 所示.对于 $0.13 \leq x \leq 0.21$, 80K 以下 ρ - $\log(1/T)$ 为很好的线性关系,这正是二维系统弱局域化所期待的行为^[19]. $x = 0.06$ 和 0.09 样品在 60K 附近偏离线性,可能与极化子的带软化有关,正如 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 在欠掺杂区域表现的那样^[6].

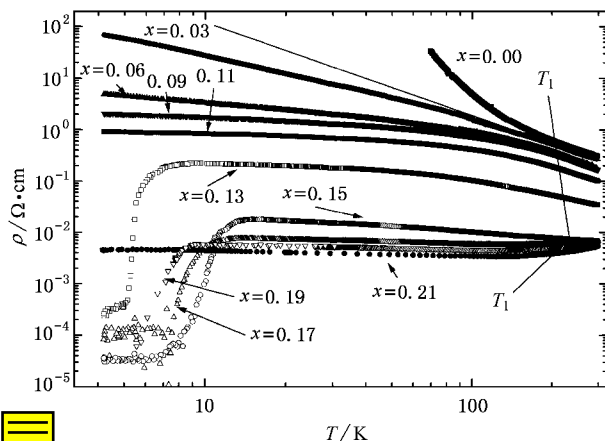


图 1 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 多晶样品的 ρ - T 双对数曲线.从上到下,Ce 含量分别为 $x = 0.00, 0.03, 0.06, 0.09, 0.11, 0.13, 0.15, 0.17, 0.19$ 和 0.21

此外,图 1 显示出随 x 增加,在 T_1 以上的温区,电阻率 ρ 发生从绝缘体 ($d\rho/dT < 0$) 至金属 ($d\rho/dT > 0$) 行为的转变,交叉点约在最佳掺杂 $x = 0.15$ 处,这种倾向在 n 型和 p 型铜氧化物中相似.对于 $x > 0.17$ 的样品,温度高于 T_1 时符合 T^2 关系,表明为电子-电子散射。

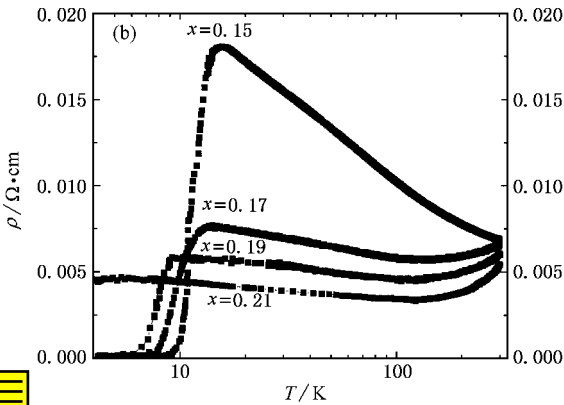
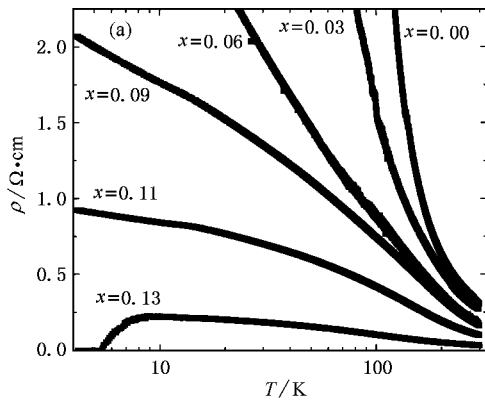


图 2 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.21$) 多晶样品的 ρ - T 半对数曲线 (a) 为 $0.00 \leq x \leq 0.13$ (b) 为 $0.15 \leq x \leq 0.21$

图 3(a) 给出热电势 S 与温度的关系曲线, 其中已扣除 Cu 引线的热电势. 对于 $x = 0.00, 0.03$ 和 0.06 (由于行为完全相似, 图中仅绘出 $x = 0.06$ 样品的曲线作为代表) 的样品, 其行为与 Nd_2CuO_4 类似^[14, 17]. 在绝缘体范围内 ($x < 0.09$), 所有样品的 S - T 行为相似, 只是绝对值随 x 增加而显著减小. 与电阻率测量结果符合很好, S - T 曲线也在约 200K 处发生斜率的改变, 该温度我们称为 T_{cs} .

对于 $0.06 \leq x \leq 0.11$ 的样品, 它们低温下的热电势曲线几乎重合在一起, 同时它们的电阻率 ρ 不满足对数关系. 这说明随 Ce 含量减小, 载流子局域化由二维弱局域化模型转变为二维强局域化模型 (Mott 模型). 在金属—绝缘体转变区域内 ($x = 0.06, 0.09$ 和 0.11), 低温下热电势 S 随 Ce 含量变化不明显, 其原因有待进一步澄清. 80—100K 附近的斜率改变 (该温度我们称为 T_{min}), 完全对应着 ρ - $\ln T$ 曲线上偏离半对数关系的温度 T_1 . 对于 $0.13 \leq x \leq 0.21$ 的样品, S 也能观测到一个最小值 (80—100K), 此时的温度 T_{min} 与 T_1 也一致.

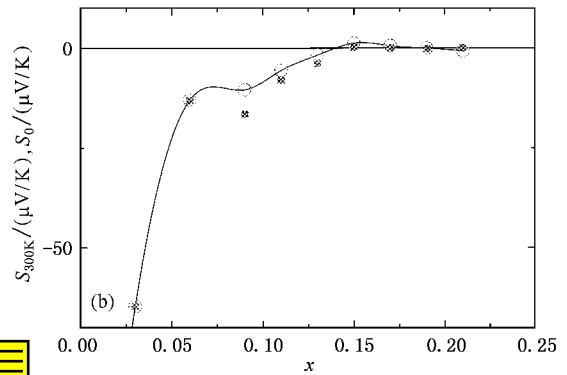
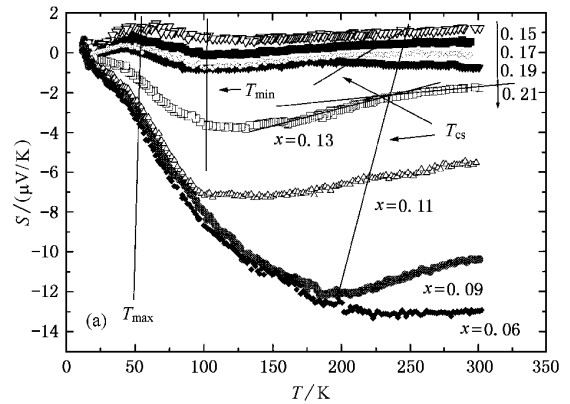


图 3 (a) $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($0.06 \leq x \leq 0.21$) S - T 曲线 (b) Ce 含量 ($0.00 \leq x \leq 0.21$) 与 $S_{300\text{K}}$ (○) 和 S_0 (■) 的关系曲线 横线以供指示

对于所有 $x \geq 0.06$ 的样品, 50K 附近有一个特征峰, 这与 Cu 的峰相似, 正的峰值表明载流子符号在 T_{min} 下发生改变. 目前在 p 型铜氧化物中没有观测到类似现象, 而在 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 单晶和多晶样品观测到痕迹^[17].

在 T_{cs} 以上, 对于所有的样品 ($0.00 \leq x \leq 0.21$) 都满足线性温度依赖关系. 光发射实验^[22] 和价带计算^[23, 24] 表明高温超导体中 CuO_2 面上似乎出现一个近似柱状的费米面. 这样的—个带导致—个线性的温度依赖贡献 S_d , 可由 Mott 公式表示:

$$S_d = \frac{\pi^2}{3e} k^2 T \left. \frac{\partial \ln \sigma_E}{\partial E} \right|_{E_F} \quad (1)$$

这一项对弛豫时间、费米面和载流子浓度很敏感. 与 $x = 0.06$ 的样品相比, $x \geq 0.09$ 的样品在 T_{cs} 处斜率的改变表示 T_{cs} 以下载流子为局域化的, 而 T_{cs} 以上则为自由的. 因此, T_{cs} 为局域化温度. T_{cs} 与组分 x 满足线性关系, 以 $x = 0.15$ 分界, $x \leq 0.15$ 和 $x > 0.15$ 时比例系数不同, 如图 3(a) 中实线所示. 对于 $x = 0.09$ 的样品, T_{cs} 以上斜率为正, 说明载流子为 n

型,正如(1)式给出的.当 x 从 0.09 增加到 0.21 时, T_{cs} 以上斜率逐渐减小,在 $x = 0.17$ 时等于零,并进而变负.这意味着 O 带(空穴)和 Cu 带(电子)之间存在竞争,当 x 增加时 O 带的贡献增加.这种载流子符号改变的现象,在 NCCO 系统中,当 $x > 0.16$ 时也从霍尔系数的测量中观察到^[24,25].

令人惊奇的是, $x = 0.15$ 样品的热电势值始终很小,并且在整个温区范围内(8—300K)为正,整个形状与典型贵金属 Cu 相似,不过二者之间仍存在明显差异,特别地,在 200K 附近该样品存在一个明显的斜率变化.

在绝缘体区域($x < 0.09$),室温下 S 值迅速增加,而在欠掺杂区域($0.06 \leq x \leq 0.15$), S 值增加幅度明显放慢,最佳掺杂 $x = 0.15$ 处时达到零,最后当 $x > 0.15$ 时, S 值又开始缓慢减小,如图 3(b)所示.热电势 S_0 (高温区热电势线性外推到 0K 的值)表现出类似的规律.从图中可以看出, S 与 Ce 掺杂量表现为三种不同的关系:1) $x < 0.09$ 的绝缘体区域, $S_{300\text{K}}$ 和 S_0 值随 Ce 含量增加而迅速减小;2) 在 $0.06 \leq x \leq 0.15$ 的欠掺杂区域, $S_{300\text{K}}$ 和 S_0 值平缓地增加;3) 在 $x > 0.15$ 的过掺杂区域, $S_{300\text{K}}$ 和 S_0 值与 Ce 的含量表现为很弱的关系,而且数值很小,意味着这是来自费米液体的宽带贡献^[21],这与满足 T^2 关系电阻率实验结果一致.

总之, $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的热电势值小于 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$,而与 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 类似^[17].这可能与 n 型

铜氧化物没有顶点氧的特殊结构有关. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的顶点氧的振动可能会耦合到 CuO_2 面中,从而对其热电势产生额外的贡献.因为目前得到的 NCCO 数据精度不够,定量地比较 LCCO 与 NCCO 尚无法进行.值得指出的是,SCCO 的热电势值在金属—绝缘体转变边有约 $10\mu\text{V/K}$,而 LSCO 中的典型值约为 $50\mu\text{V/K}$,这表明顶点氧在 LSCO 的热电势中起着重要作用.

4 结 论

系统地研究了 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的热电势 S 和电阻率 ρ ,超导转变只出现在最佳掺杂 $x = 0.15$ 附近,此时的 T_c 是 n 型超导体中最低的,这可能与最强的载流子局域化作用有关.当 $0.09 < x < 0.21$ 时,热电势 S 中观察到一个电子和空穴载流子的竞争,交点在 $x = 0.17$ 处, S 和 ρ 在低于 200K 处斜率发生改变,这与载流子局域化有关. $0.06 < x < 0.21$ 样品在 50K 观察到一个曳引峰,表明载流子符号在 T_{min} 下发生改变. $S_{300\text{K}}$ 和 S_0 值在 Ce 掺杂为绝缘体、欠掺杂和过掺杂区域的表现不同.过掺杂区域内小而弱 Ce 依赖的 $S_{300\text{K}}$ 和 S_0 值表明贡献主要来自于费米液体的宽带贡献.最后比较了 SCCO, NCCO 和 LSCO 体系,顶点氧可能在 La_2O_2 和 CuO_2 的层间耦合中起重要作用.

- [1] Tokura Y *et al* 1989 *Nature* **337** 345
- [2] Takagi H *et al* 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1197
- [3] Fournier P *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4720
- [4] Ando Y *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4662
Ando Y *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2065
Ando Y *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** R8530
Ando Y *et al* 1996 *J. Low Temp. Phys.* **105** 867
- [5] Boehinger G S *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 5417
- [6] Lupi S *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4852
- [7] Wu D H *et al* 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 85
- [8] Stadlober B *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4911
- [9] Anddreon A *et al* 1994 *Phys. Rev. B* **49** 6392
- [10] Alff L *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 11197
- [11] Tsuei C C and Kirtley J R 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 182
- [12] Cho B K *et al* 2000 *con-mat/0008181*
- [13] Dong Z C 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2357 [in Chinese] 董正超 1999 物理学报 **48** 2357]
- [14] Oseroff S B *et al* 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1934
- [15] Maple M B *et al* 1990 *Transport Properties of Superconductors* (Singapore: World Scientific) p538
- [16] Wang Y G *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 548 [in Chinese] 王勇刚等 2000 物理学报 **49** 548]
- [17] Xu X Q, Hangen S J, Jiang W, Peng J L, Li Z Y and Greence R L 1992 *Phys. Rev. B* **45** 7356
- [18] Goodenough J B, Zhou J S and Chan J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 5275
- [19] Lee P A and Ramakrishnan T V 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 287
- [20] Crusellas M A *et al* 1991 *Physica* (Amsterdam) C **180** 313
- [21] Seng P *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **52** 3071
- [22] Marshall D S *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4841
- [23] Yu J, Massida S and Freeman A J 1988 *Physica C* **152** 273
- [24] Pickett W E 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 433
- [25] Wei Y C *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 680

Anomalous thermopower and resistivity of the electron-doped superconductor

$$\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4 (0.00 \leq x \leq 0.21)^*$$

Yu Min Yang Hong-Shun Chai Yi-Sheng Ruan Ke-Qing Li Peng-Cheng Li Zhi-Quan Chen Zhao-Jia Cao Lie-Zhao

(*Structure Research Laboratory, Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 8 March 2001; revised manuscript received 12 September 2001)

Abstract

The temperature-dependence of thermopower S and resistivity ρ for $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ polycrystalline samples with $0.00 \leq x \leq 0.21$ has been measured. A definite change of thermopower from weakly temperature-dependent to the linearly temperature-dependent above 200K is observed on the insulator-metal transition border. The slope of the high-temperature thermopower changes from negative to positive when the Ce concentration increases from 0.09 to 0.21, suggesting a competition between electron-type and hole-type contributions for charge carriers when the filling level in the energy band is changed. The crossover of charge carriers from electron-type to hole-type occurs at $x = 0.17$. The change of slope of thermopower and resistivity below about 200K is corresponding to the localization of carriers. A positive excitation-drag contribution for thermopower near 50K is observed in samples with $0.06 \leq x \leq 0.21$, indicating that the sign of the carriers is changed. The room-temperature and zero-offset thermopowers present three different Ce concentration relationships in the insulator underdoped and overdoped regions, respectively. The small value and the weak Ce content dependence of $S_{300\text{K}}$ and S_0 in the overdoped region indicate that the contribution is from a wide band contribution of the Fermi-liquid, which is supported by the resistivity result (obeying T^2 law in the overdoped region).

Keywords : electronic superconductor, transport properties, thermopower

PACC : 7470V, 7430F, 7430J

* Project supported by the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G19990646).