

高度取向石墨的巨磁电阻效应*

都有为[†] 王志明 倪 刚 邢定钰

(南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

徐庆宇

(中国科学院物理研究所北京电子显微镜实验室, 北京 100080)

(2003 年 6 月 6 日收到, 2003 年 7 月 24 日收到修改稿)

石墨是准二维金属材料, 然而在通常细晶粒、无取向的石墨中并没有发现很大的磁电阻效应. 在高度取向的石墨中发现了巨大的正磁电阻效应, 在 8.15 T 的外磁场中, 4.2, 300 K 温度下的磁电阻分别高达 85300% 和 4950%. 产生这一巨磁电阻效应的机制除正常磁电阻效应外, 可能源于磁场诱导的类金属-绝缘体的转变.

关键词: 磁电阻效应, 石墨

PACC: 7215G, 7220M

1. 引 言

石墨属六方晶系 $P6_3mc-D_6^4h$ 空间群, $a = 0.2450$, $c = 0.6696$. 垂直于 c 轴的平面内, 每一 C 原子 ($2s^2 2p^2$) 与最近邻 C 原子构成 sp^2 键, 剩余的 π 电子在 c 面内呈金属性的电子传导, 而垂直于 c 面呈高电阻. 因此, 石墨可被视为二维导体. 根据其能带结构, 导带与价带能量是简并的, 二简并态的能量差在布里渊区顶角约为 $0.025 \text{ eV}^{[1]}$, 其输运性质介于金属与半导体之间, 属传统的半金属 (semi metal) 类型材料. 这类材料不涉及电子自旋极化问题, 不同于目前备受关注的自旋极化率为 100% 的半金属 (half metal) 磁性材料, 为了避免二者在中文中的混淆, 本文将 semi metal 称为“类金属”. 石墨二维导电的特性至今仍是理论与实验研究的重要对象, 例如在高度取向石墨中发现的铁磁与类超导性^[2], 磁场诱导的超导-绝缘体转变^[3]等. 作为“类金属”材料, 石墨应与一样具有巨磁电阻效应^[4], 本文将报道我们的实验结果.

2. 样品和测量

我们采用高度取向热解的石墨 (highly oriented

pyrolytic graphite, 简称 HOPG) 作为测试样品, 该样品取自原子力显微镜 (AFM) 所用的标准 HOPG (Advance Ceramics 公司产品), 用透明胶纸粘结揭下一层厚约为 5 微米石墨作为试样, 在 x 射线衍射的结果中, 仅显示 (002) (004) (006) 衍射峰, 表明样品平面为 c 平面, 六角结构, 晶格参量 $a = 0.2456 \text{ nm}$. 相应的 AFM 的图像表明在 c 平面内碳原子高度有序排列, 这与电子衍射的结果一致.

我们还采用通用的四探针法 Keithley 2182 纳伏表系统对样品不同温度下的磁电阻和电阻率进行了测量.

3. 实验结果及讨论

我们在研究钴-石墨颗粒膜磁电阻效应时, 发现可获得 16% 的室温正磁电阻效应. 我们知道, 通常铁磁-非磁颗粒膜的磁电阻效应为负值. 为了探索正磁电阻效应的来源, 我们研究了高纯石墨的磁电阻效应, 发现热压制备的多晶石墨样品的正磁电阻效应远高于细晶粒、无取向的石墨试样, 二者的差别就在于晶粒的尺寸. 于是, 我们采用接近单晶体的 HOPG 作为研究对象. 磁电阻效应的测量结果见图 1.

* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: G1999064508), 国家自然科学基金 (批准号: 30374044) 和江苏省纳米技术重点实验室资助的课题.

[†] E-mail: dlyw@nju.edu.cn

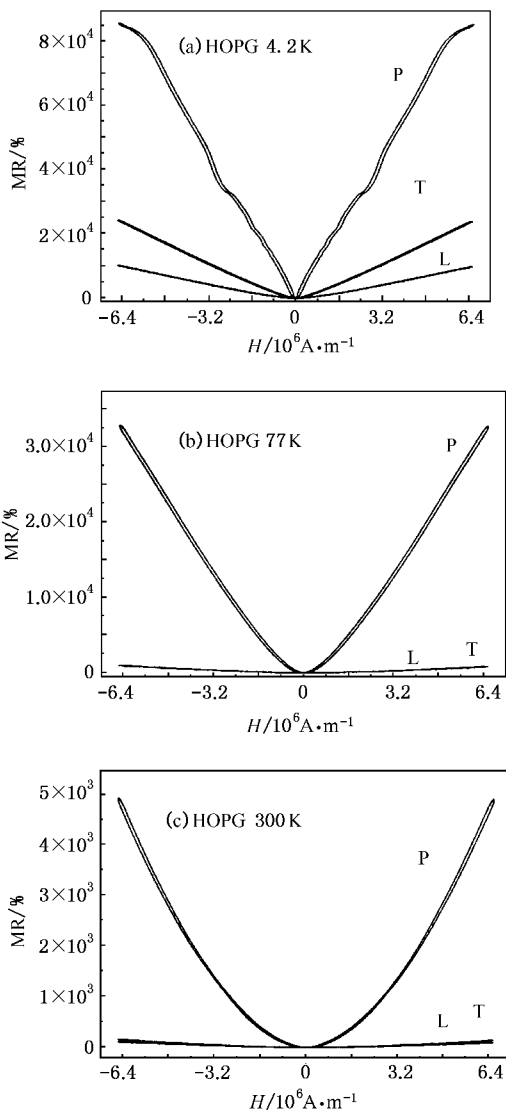


图 1 HOPG 样品的磁电阻效应 P 表示磁场垂直于 c 面, 测量电流在 c 面内; T 表示磁场处于 c 面内, 电流垂直于磁场; L 表示磁场处于 c 面内, 电流平行于磁场. 测量磁场为 8.15 T. (a) 4.2 K, (b) 77 K (c) 300 K

从图 1 中, 我们可以看到, 样品 P 构型的磁电阻效应远大于 T, L 构型, 对于无取向的多晶石墨, 其磁电阻效应应为 P, T, L 三种构型磁电阻效应的统计平均, 加上晶界的散射作用, 从而导致其磁电阻效应远低于高度取向的近单晶体的石墨材料. 在这里, 定义磁电阻效应 MR 如下:

$$MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \times 100\%$$

在 4.2 K 时, P 构型的磁电阻效应值高达 85300%, 室温下还保持 4950%. 并在低磁场下, 磁电阻效应与磁场呈抛物线型, MR 与 H^2 成正比关系. 这意味着该磁电阻效应属于正常磁电阻效应(OMR), 由

洛伦兹力影响载流子运动的轨迹所致. 原则上, OMR 存在于所有的导电材料中, 但对一般金属其值甚小, 通常在磁电阻效应中忽略不计. 然而, 对于“类金属”材料, 由于费米面的非球形对称性、载流子浓度低、有效质量小以及载流子平均自由程长, 从而导致巨磁电阻效应的产生. 对于“类金属”Bi 中所发现的巨磁电阻效应, 文献 [4] 已进行了讨论, 这原则上也适用于石墨. 对于石墨, 载流子浓度为 $n \approx 2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ (多数载流子), $n \approx 2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ (少数载流子), 电导率 $\sigma \approx 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [5], 有效质量 $m^* = 0.004m_0$, m_0 为自由电子质量, 电子平均自由程 $\lambda \approx 10^{-3} \text{cm}$ [6], 磁频率 $\omega_c = eH/m^*c$, 弛豫时间 $\tau = \lambda/v_F = \sigma m^*/ne^2$, 从而可以估计出 $\omega_c \tau \approx 150H(4\text{K})$, 室温值近似为 $1.3H$, 因此, 基本上可以满足产生大的 OMR 效应的条件: $\omega_c \tau \geq 1$. 可是, 我们注意到在低温下的 MR-H 曲线基本上呈线性关系, 并非呈现抛物线关系, 这难以用单纯的 OMR 效应进行合理的解释. 为了对其进行更深入的研究, 我们还测量了 HOPG 的电阻率与温度的关系曲线, 见图 2.

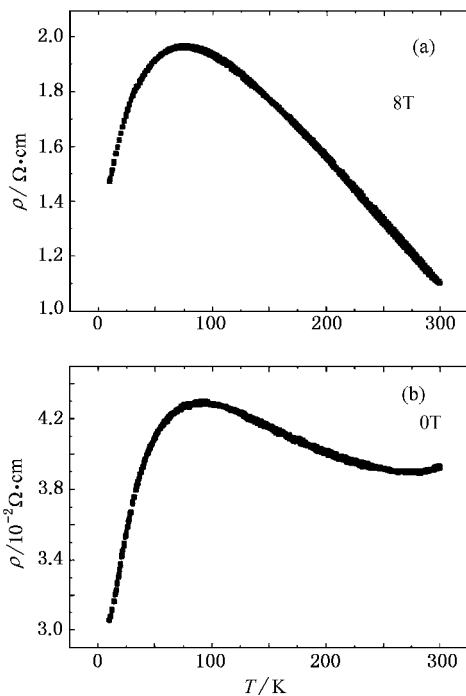


图 2 HOPG 的电阻率与温度的关系曲线 (a) 8 T (b) 0 T

由图 2 中可知, 在低温区, 当 $H = 0$ 时, $R-T$ 曲线呈金属型导电性, $dR/dT > 0$, 而在高温区则呈半导体或绝缘体型导电性, $dR/dT < 0$. 当加外磁场后, 低温区的电阻显著地增加, 从而表现为磁电阻效应.

对于 HOPG 这种准二维“类金属”载流子密度

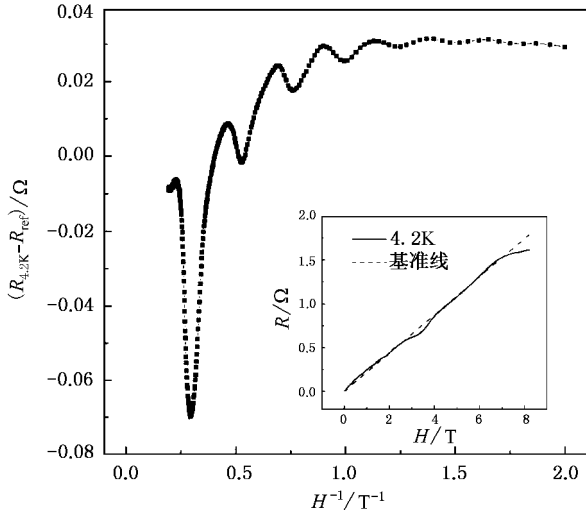


图3 HOPG 样品的 S-dH 效应

低,以致在输运性质中库仑作用十分重要.库仑作用常数 $r_s = 1[(\pi n)^{1/2} a_B]$,其中 a_B 为有效玻尔半径.因此,石墨可被考虑为强关联体系,用磁场诱导的金属-绝缘体转变的机制是对 HOPG 巨磁电阻效应可能的解释^[7].

在图3中 4.2 K 温度下的 P 构型 $R-H$ 曲线上所呈现的起伏现象,实际上反映了 Shubnikov-de Haas (S-dH) 效应.样品所呈现的明显 S-dH 效应,表明了我们所用的 HOPG 样品具有很好的结晶完美性,同时也是 HOPG 费米面存在各向异性的明证.

4. 结 论

在 HOPG 中,我们发现了巨磁电阻效应,在 8.15 T 磁场中 4.2 K 下的磁电阻高达 85000%,室温下也达 4950%.磁场诱导的类金属-绝缘体转变是产生这一巨磁电阻效应的可能机制.

- [1] McClure J W 1957 *Phys. Rev.* **108** 612
 [2] Kopelevich Y *et al* 2000 *J. Low. Tem. Phys.* **119** 691
 [3] Kempa H *et al* 2000 *Solid State Commu.* **115** 539
 [4] Chien C L *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4659
 [5] Obratsov A N *et al* 1999 *MRS 1999 Spring Meeting Symposium C :*

Material Issues in Vacuum Microelectron II (Singapore : World Scientific Publishing Co.)

- [6] Dresselhaus M S , Dresselhaus G 1981 *Adv. Phys.* **30** 139
 [7] Kempa H *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 241101

Huge magnetoresistance effect of highly oriented pyrolytic graphite^{*}

Du You-Wei Wang Zhi-Ming Ni Gang Xing Ding-Yu

(*State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University , Nanjing 210093 , China*)

Xu Qing-Yu

(*Beijing Laboratory of Electron Microscopy , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)

(Received 6 June 2003 ; revised manuscript received 24 July 2003)

Abstract

Graphite is a quasi-two-dimensional semimetal. However , for usual graphite the magnetoresistance is not so high due to its small crystal size and no preferred orientation. Huge positive magnetoresistance up to 85300% at 4.2 K and 4950% at 300 K under 8.15 T magnetic field was found in highly oriented pyrolytic graphite. The mechanism of huge positive magnetoresistance is not only due to ordinary magnetoresistance but also due to magnetic-field-driven semimetal-insulator transition.

Keywords : magnetoresistance , graphite

PACC : 7215G , 7220M

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 1999064508) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10374044) and Jiangsu Provincial Key Laboratory for Nano-Technology.