

多晶样品 Sm_xC_{60} 的电子输运性质研究

李世燕¹⁾²⁾ 陈仙辉¹⁾²⁾ 阮可青¹⁾ 桂 宙³⁾ 张国春³⁾ 曹烈兆¹⁾²⁾

1) (中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

3) (中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

(1998 年 4 月 21 日收到)

通过电阻和磁阻的测量, 研究了多晶样品 Sm_xC_{60} 的电子输运性质. 实验发现: Sm_xC_{60} 的输运机制随 x 的不同而发生变化. SmC_{60} 的电阻率-温度关系可用涨落导致的隧道穿透模型解释, 而 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的输运性质则可由弱局域化和电子-电子相互作用解释. $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 的磁阻数据能用弱局域化和电子-电子相互作用模型很好地拟合, 而 SmC_{60} 的磁阻数据则不能.

PACC: 6146; 7410; 7220D

1 引 言

碱金属掺杂的 C_{60} 中超导电性的发现^[1-3], 引起了继氧化物超导体之后, 又一组克服超导转变温度 $T_c = 23 \text{ K}$ 历史极限的材料的研究. 为了弄清这类新导体的超导态和正常态性质, 人们进行了大量的实验和理论工作, 广泛地研究了碱金属掺杂的 C_{60} 的输运性质, 特别是对 A_3C_{60} ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). 其中对 K_3C_{60} 的电阻率温度关系 $\rho(T)$ 的研究, 显示了一个由电子-声子耦合引起的近似 T^2 行为^[4-6]. 然而, 这类导体的单品和薄膜样品在正常态输运性质上有显著不同, 薄膜样品在 T_c 温度以上, 其电阻率-温度系数为负数(半导体行为)^[7,8], 这一性质可用弱局域的三维金属加上强的电子-电子(e-e)相互作用来解释^[8]. 到现在为止, 对碱土或稀土元素掺杂的富勒烯的正常态性质还很少有人研究. 最近, 本文作者之一陈仙辉报道 Sm 能被掺入 C_{60} 的间隙位置形成固溶体 Sm_xC_{60} , 并且 $x = 3$ 的样品在 8 K 附近观察到了超导转变^[9]. 这促成了我们对多晶样品 Sm_xC_{60} 随 Sm 掺杂量 x 变化的正常态电阻率的研究.

本文报道 Sm_xC_{60} 的电阻和磁阻随 Sm 掺杂量 x 变化的测量结果. 这组样品行为上的不同, 反映了不同 Sm 含量以及电子关联在决定样品电性质中的重要作用. 测量结果显示了电阻率随组分和温度的变化. 对较小的 x 值, 样品的载流子输运能被涨落导致的隧道穿透(FIT)模型来拟合, 但是对 x 接近 3 的样品, 则能被伴有强 e-e 相互作用的弱局域化模型来解释.

2 实验方法

与以前报道一样^[9], 样品 Sm_xC_{60} ($x = 1, 2, 2.75$) 用固相反应制备. 将反应物用真空

度为 10^{-3} Pa 的石英管密封, 在 550 到 600 $^{\circ}\text{C}$ 温度下加热数小时. 这样获得的样品用纯铜做电极, 纯铜细丝做引线, 总接触电阻小于 $2\ \Omega$. 电测量中用 Keithley 200 电流源和 Keithley 181 纳伏表, Keithley 200 电流源由一台计算机控制. 通过改变电流方向, 消除了热电势. 样品和电极的制备在氩气氛的手套箱中进行, 箱中氧气和水蒸汽的含量保持在 $1/10^6$ 数量级.

3 实验结果与分析

图 1 给出 $x=1, 2, 2.75$ 的 Sm_xC_{60} 样品的电阻率-温度曲线. 从图 1 可看出, 随 Sm 含量 x 的增加, 样品的电阻率显著降低. 对三个样品, 电阻率-温度系数 (TCR) 均为负数, 并且其绝对值随 x 增加而减小. $x=2.75$ 的样品在 5 K 左右发生了超导转变, 其电阻在转变前有一个极大值, 然而直到 4.2 K 都没有观察到零电阻. 对图 1 中的数据用 FIT 模型进行了拟合 (实线)^[10]:

$$\rho = \rho_0 \exp[T_1/(T + T_0)], \quad (1)$$

其中 ρ_0 , T_1 和 T_0 为拟合常数, 发现名义组成为 SmC_{60} 的样品的数据在 10—300 K 的温度范围内拟合得很好. (1) 式的 FIT 模型是根据这样的假设: 样品中含有大的金属区, 这些金属区被薄的绝缘层隔开. 金属区尺寸很大, 以致载流子能量 $E_c \propto e^2/d$ (d 为金属区尺寸) 与 $k_B T$ (k_B 为玻耳兹曼常数) 相比就很小, 这样 E_c 就可以被忽略, 于是载流子输运由绝缘壁的穿透决定, 穿透概率 (电导率) 由绝缘壁两边的热电势决定. 因此, 从拟合结果可以看出, 样品 SmC_{60} 是金属相和绝缘相的混合体.

在一些报道中, FIT 模型被用于无序金属体系和金属-绝缘体混合体系^[10], 以及 K_4C_{70} 等. Stepniak 等人^[11]报道了 K_xC_{60} 薄膜样品能用颗粒金属体系来描述. 值得指出的是: 颗粒金属体系与 FIT 体系有很大的不同, 在颗粒金属体系中, 载流子能量 E_c 对电荷输运起主要作用^[12], 而在 FIT 体系中则是热涨落起主要作用. 由此看来, 一个真正多相的金属体系行为也许正处在这两个极端情况之间: 在高温下近似于 FIT 体系, 热涨落能量高于载流子能量 E_c , 而在低温下则近似于颗粒金属体系. 在 20 K 以下, 随温度的降低, SmC_{60} 样品电阻率的增长速度比 FIT 模型预言的要慢, 这是由于载流子能量的影响, 因为在低温下, 低电导率样品的金属区更小, 载流子能量的影响也更大. 但这里还存在一个矛盾: 低温下载流子的影响应该增加电阻率, 而在 SmC_{60} 中观察的结果却与此相反, 这意味着低温下电阻率可能还受其他因素的影响. 以上我们看到 SmC_{60} 的电阻率行为与 FIT 模型相一致, 然而, 对 $x=2$ 和 2.75 这两个高电导率的样品, 用 FIT 模型并不能拟合. 这一点与 K_4C_{70} 不同, 在 K_4C_{70} 中, 高电导率样品的电阻率数据被 FIT 模型拟合得更好^[13,14].

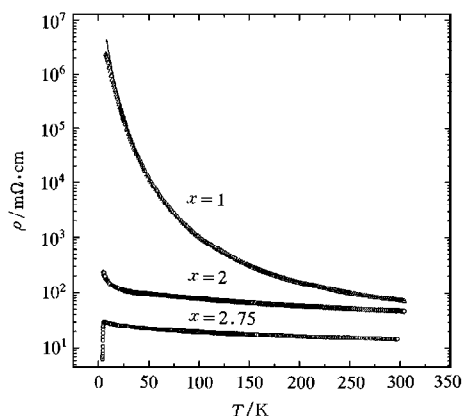


图 1 Sm_xC_{60} ($x=1, 2, 2.75$) 样品的电阻率-温度关系曲线 —— 为 FIT 模型拟合结果

图 2 给出 $x=2$ 和 $x=2.75$ 样品的电导率 $\sigma(T) \equiv 1/\rho(T)$ 对 $T^{1/2}$ 的关系曲线. 如果样品的输运性质是由三维弱局域化(3D-WL)和 e - e 相互作用决定, 那么图 2 中的曲线应呈现线性行为. 图 2 $x=2.75$ 的样品在 T_c 以上显示了线性行为, 而 $x=2$ 的样品则在 45 K 以下偏离了线性. 这表明 $x=2.75$ 的样品是一个伴有强 e - e 相互作用的 3D-WL 体系. 在碱金属掺杂的 C_{60} 中也有类似的报道, 如 Wang 等人^[8]报道了 K_3C_{60} 薄膜的载流子输运能用 3D-WL 和强 e - e 相互作用来描述. 由此可以看出, 随 Sm 含量 x 的增加, Sm_xC_{60} 逐渐从 FIT 体系转变成伴有强 e - e 相互作用的 3D-WL 体系. 应该指出的是: SmC_{60} 样品的电阻率 $\rho(T)$ 数据不能用此模型拟合.

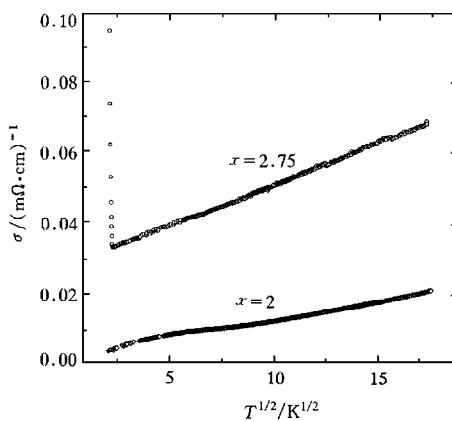


图 2 Sm_xC_{60} ($x=2, 2.75$) 样品的电导率 $\sigma(T)$ 对 $T^{1/2}$ 关系曲线. 若载流子输运符合 3D-WL 和 e - e 相互作用模型, 则曲线呈线性行为

许多实验显示 K_3C_{60} 的单晶和薄膜样品在正常态性质上有很大不同, 如文献[6]所述, 将薄膜在足够高的温度退火, 会出现类似高质量单晶样品的金属性温度行为, 而与此相反, 在文献[8, 13, 14]中, 薄膜样品并没有显示出良好的金属性温度依赖关系. 这表明 K_3C_{60} 的正常态性质在很大程度上依赖于样品的状态. 同样, 对于 Sm_xC_{60} 样品, 也可能存在这样的问题. 因此, 为了研究 Sm_xC_{60} 的正常态性质, 必须提高制备技术, 以获得高质量的薄膜样品, 很可能会在其中发现类似于 K_3C_{60} 的薄膜样品中电子输运性能提高的现象.

图 3 给出不同温度下 Sm_xC_{60} 样品的磁阻(MR)测量结果. 可以看出, $x=2.75$ 样品的磁阻行为与 $x=1$ 样品不同. 对 $x=2.75$ 的样品, 其磁阻在低温下为正数, 在高温下为负数, 而在 $x=1$ 的样品中却没有观察到正的磁阻. 这不同于 K_3C_{60} 和 K_4C_{70} 的薄膜样品, 它们在低温下的磁阻都为正数. 从磁阻的变化上看, $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 与 K_3C_{60} 和 K_4C_{70} 的薄膜样品相似, 在这两类样品中, 负磁阻的绝对值随温度升高而减小. 当温度高到 186 K 时, 温度对磁阻的影响非常小. 我们知道, 负磁阻是 WL 体系中量子相干性的体现, 随温度 T 升高, 负磁阻的绝对值减小, 这是简单的 WL 和 e - e 相互作用模型的结果. Wang 等人^[8, 13, 14]用 WL 和 e - e 相互作用来解释 K_3C_{60} 和 K_4C_{70} 的载流子输运行为. 这里我们也用 WL 模型拟合了 $x=1$ 和 $x=2.75$ 样品的磁阻数据. 磁阻 $\Delta\rho(H)/\rho$ 包含两项, 一项是 WL 贡献, $\Delta\rho_L(H)/\rho$, 另一项是 e - e 相互作用贡献, $\Delta\rho_I(H)/\rho$. Wang 等人给出如下公式^[13, 14]:

$$\Delta\sigma(H)/\sigma = \Delta\sigma_L(H)/\sigma + \Delta\sigma_I(H)/\sigma, \quad (2)$$

其中 WL 贡献为

$$\frac{\Delta\sigma_L(H)}{\sigma} = k_1 \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \left(\frac{eH}{c\hbar} \right)^{1/2} f_3 \left(\frac{4eD\tau_i H}{c\hbar} \right), \quad (3)$$

e - e 相互作用贡献为

$$\frac{\Delta\sigma_I(H)}{\sigma} = -k_2 \frac{e^2}{4\pi^2 \hbar} \left(\frac{k_B T}{2\hbar D} \right)^{1/2} g_3 \left(\frac{g\mu_B H}{k_B T} \right), \quad (4)$$

其中 g 为朗德 g 因子, μ_B 为玻尔磁子, D 为扩散系数, τ_i 为非弹性散射时间, f_3 和 g_3 为由 Kawabata^[15] 和 Lee^[16] 分别给出的两个函数, k_1 和 k_2 为两个弱温度依赖性的系数. 对于简单金属, 扩散系数 D 不依赖于温度 T , 但为了提高拟合效果, 假设 D 依赖 T , 温度依赖关系 $D(T)$ 如图 3 中插图所示. 拟合结果如图 3 中的实线, 发现 $x=2.75$ 样品的实验数据能被模型很好地拟合, $x=1$ 样品的数据则拟合得不好, 这表明 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 是一 WL 体系, 而 SmC_{60} 则不是. 可以看出这个结果与前面的电阻率结果一致, 即 SmC_{60} 属于 FIT 体系, $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 属于 WL 体系.

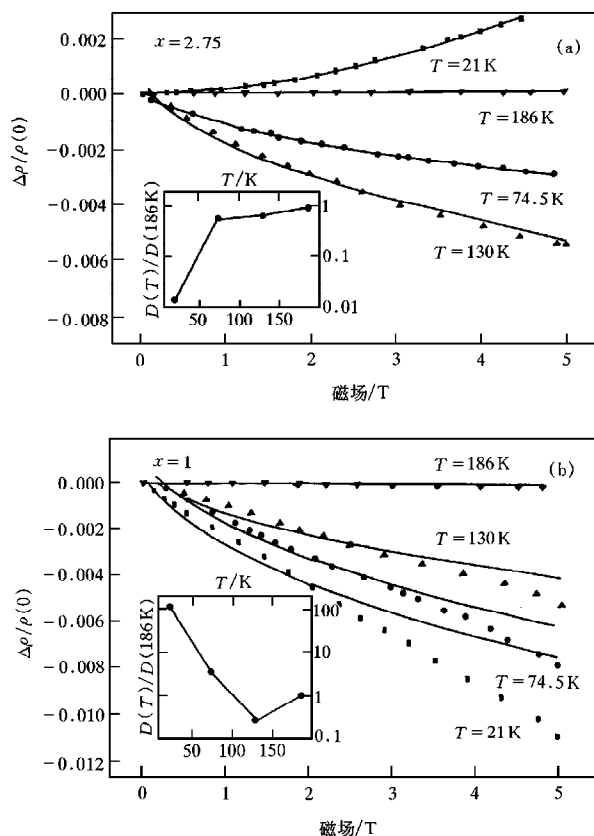


图 3 不同温度下 Sm_xC_{60} ($x=1, 2.75$) 样品的磁阻曲线 —— 为 3D-WL 和 e-e 相互作用模型拟合结果, 内插图为约化了的扩散系数 $D(T)/D(186\text{ K})$ 随温度的变化

注意到 SmC_{60} 与 K_4C_{70} 是两种不同的情形, 在 K_4C_{70} 中, 虽然载流子输运性质由 FIT 模型拟合, 但它的磁阻却能用 WL 模型有效地解释. 对这两种不同情形的一个可能的解释是: K_4C_{70} 中金属区的行为不同于 SmC_{60} 中金属区的行为.

还应当注意到, SmC_{60} 样品的磁阻异乎寻常地大, 这仅靠样品金属区内部的改变一般不可能. 一种解释是如此大的磁阻来源于样品的绝缘层. 绝缘层的形成可能有以下两个原因, 一是样品的不均匀性 (如不同 Sm 含量的颗粒), 另一是 Sm_xC_{60} 具有像碱金属掺杂的 C_{60} 一样的线性相, 即 SmC_{60} 有可能是由未反应的 C_{60} 和 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 组成. 对大磁阻的另一种

解释是:如果样品的金属区呈细丝状,那么由于这一特殊几何因素的影响,可能导致大块样品中大电阻率的出现,结果金属细丝中一个小的电阻率改变,就会引起总的电阻率的巨大变化.

正如 Wang 等人在文献[14]中所指出,实验中出现的大的正磁阻的起源还不清楚.有许多机制可以产生正的磁阻,如自旋-轨道散射、 e-e 相互作用、经典轨道运动等等.对于碱金属掺杂的 C_{60} ,由于 C 原子的 p 电子的自旋-轨道耦合很小,以至可以忽略,对碱金属离子的散射也不依赖于自旋,所以自旋-轨道散射机制可以不予考虑.但是 Sm_xC_{60} 体系不同于碱金属掺杂的 C_{60} 体系,因为 Sm 离子有 4f 电子,所以自旋散射的贡献应该考虑在内.与 K_3C_{60} 和 K_4C_{70} 比较,我们认为 Sm_xC_{60} 的正磁阻也起源于 e-e 相互作用,其 e-e 相互作用包含轨道项和自旋项.但在 SmC_{60} 中并没有观察到正磁阻,这表明 e-e 相互作用并不存在于 SmC_{60} 的金属相中,并且 4f 电子自旋的贡献也不重要.

4 结 论

对超导的 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 样品,正常态的电子输运性质由 WL 和强 e-e 相互作用决定. SmC_{60} 样品的电阻率温度关系 $\rho(T)$ 能用 FIT 模型拟合.根据 FIT 模型, SmC_{60} 由被绝缘层隔开的金属区组成,磁阻主要是由金属区性质决定.然而,与 K_4C_{70} 情形不同, SmC_{60} 的磁阻不能用 WL 和 e-e 相互作用来解释,在 K_4C_{70} 中,磁阻能被 WL 和 e-e 相互作用解释,尽管它的电子输运性质是用 FIT 模型来解释的.另外, SmC_{60} 样品的大的磁阻不能用金属区的改变解释,可能是由绝缘层引起的.然而,如果此大磁阻确实是由磁场在 SmC_{60} 的金属区部分引起,那么 SmC_{60} 金属区中的电子态将会不同于超导的 $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ 金属区中的电子态.

- [1] A. F. Hebbard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy *et al.*, *Nature (London)*, **350**(1991), 600.
- [2] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2830.
- [3] R. C. Haddon, A. F. Hebbard, M. J. Rosseinsky *et al.*, *Nature (London)*, **350**(1991), 320.
- [4] X. D. Xiang, J. G. Hou, G. Briceno *et al.*, *Science*, **256**(1992), 1190.
- [5] V. H. Crespi, J. G. Hou, X. D. Xiang *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 12064.
- [6] A. F. Hebbard, T. T. M. Palstra, R. C. Haddon *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 9945.
- [7] T. T. M. Palstra, R. C. Haddon, A. F. Hebard *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1054.
- [8] Z. H. Wang, A. W. P. Fung, G. Dresselhaus *et al.*, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 15354.
- [9] X. H. Chen, G. Roth, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 15534.
- [10] P. Sheng, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 2180.
- [11] F. Stepniak, P. J. Benning, D. M. Poirier *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 1899.
- [12] P. Sheng, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 34.
- [13] Z. H. Wang, K. Ichimura, M. S. Dresselhaus *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 10657.
- [14] Z. H. Wang, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 15890.
- [15] A. Kawabata, *Solid State Commun.*, **34**(1980), 431.
- [16] P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 4009.

STUDIES OF ELECTRONIC TRANSPORT PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE Sm_xC_{60}

LI SHI-YAN¹⁾²⁾ CHEN XIAN-HUI¹⁾²⁾ RUAN KE-QING¹⁾ GUI ZHOU³⁾

ZHANG GUO-CHUN³⁾ CAO LIE-ZHAO¹⁾²⁾

1) (*Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

2) (*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

3) (*Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

(Received 21 April 1998)

ABSTRACT

The electrical transport of polycrystalline samples Sm_xC_{60} has been investigated by resistivity and magnetoresistance (MR) measurements. The transport mechanism is different for the samples with different x in Sm_xC_{60} system. The temperature-dependent resistivity can be explained by the fluctuation-induced-tunneling model for the sample SmC_{60} . The transport properties for the sample $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ appear to be dominated by weak localization and electron-electron interactions. The MR data of the sample $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ can be fitted by a weak-localized model with strong electron-electron interactions, but that of the sample SmC_{60} cannot.

PACC: 6146; 7410; 7220D