

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ 晶体中电子局域化

王楠林 邓明 阮可青 种燕 潘国强 曹烈光

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(1994年8月3日收到)

测量了不同 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ 晶体 ab 平面内的电阻率-温度变化关系。发现在体系从金属到绝缘体的变化过程中, 电子导电首先表现出低温下的二维弱局域化行为, 然后逐渐过渡到强局域化的变程跳跃传导行为。依据实验结果对氧化物超导材料在低载流子浓度下的金属-绝缘体转变进行了讨论。

PACC: 7215E; 7470V

1 引言

铜氧化合物高温超导材料的一个重要特征是超导体与磁绝缘体相邻。通过在反铁磁绝缘体中掺杂进载流子, 则体系经过绝缘体-金属转变后即可成为超导体。显然研究这种绝缘体-金属转变本质对认识超导电性起源是有帮助的。

在不同的铜氧化合物超导系列中, 人们已发现在掺杂浓度较低的绝缘体一侧, 电子导电在低温下服从局域态的跳跃式传导规律^[1-4], 但对金属-绝缘体转变过程的细节仍讨论较少, 对这种转变的机制依然存在争议。本文选择 Bi 系 2201 晶体对这一问题进行研究。选择这一体系的优越性在于 Bi-2201 样品的超导转变温度很低, 当载流子浓度较低, 超导电性受到压制时, 能较细致反映出低温区域电子导电行为的变化。实验表明, 在体系从金属到绝缘体的变化过程中, 电子导电首先表现出低温下的二维弱局域化行为, 然后逐渐过渡到强局域化的变程跳跃传导行为。这意味着当载流子浓度低时, 无序效应体现出来。我们依据实验结果对铜氧化合物超导材料的金属-绝缘体转变本质进行了分析和讨论。

2 实验与结果

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ 晶体由自溶方式生长。X 射线衍射证实晶体为 2201 结构。电阻测量用晶体的典型尺寸约为 $3\text{mm} \times (1-2)\text{mm} \times (10-40)\mu\text{m}$ 。测量用标准四端引线方法。为减小接触电阻, 在晶体表面蒸镀银膜电极, 之后用钢焊上铜引线。采用计算机控制 KEITHLEY 220 恒流源, 使得通过样品的电流倒向。样品的电压信号由 KEITHLEY 181 电压表读入, 并经 IEEE 488 接口由计算机采集。

对于生长出的晶体, 即使是同一坩埚不同位置, 其导电行为也不完全相同。显然导致这种差别的原因是由于样品中氧含量不同从而使得 CuO_2 平面中载流子浓度的掺杂程度

不同,但从X射线衍射中已无法区分出其晶体结构的细微区别。实验表明直接生长出的2201晶体,其 ab 平面的电子输运多数在低温下呈半导体行为,而高温下呈金属性。当其在氧(空)气中退火一段时间后可在整个温区呈现金属性。对于金属和超导样品的行为,我们在文献[5]和[6]中进行了讨论。本文主要讨论这种低温下呈半导体类型的样品。由于氧含量不能精确知道,这里将依据电阻率大小和电阻温度行为来定性判断载流子浓度的掺杂程度。

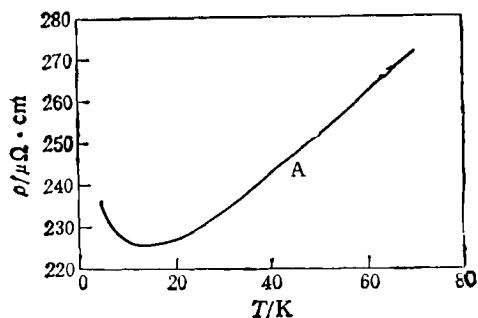


图1 晶体A低温下 ab 平面电阻率随温度变化关系

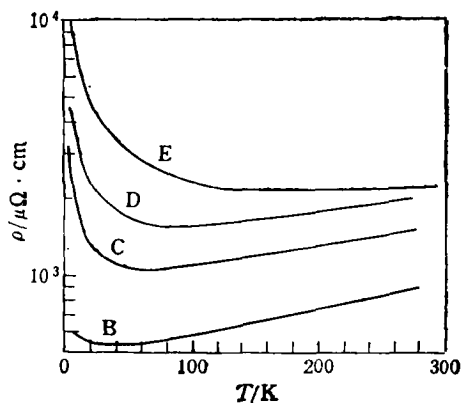


图2 晶体B—E的 ab 平面电阻率随温度变化关系

图1为这种导电行为在低温区域的典型表现,在 ρ - T 曲线上存在一电阻率极小值,相应温度为 $T_{\min}$ 。在高温区($T > T_{\min}$), ρ 与 T 成线性行为,而在低温区($T < T_{\min}$), $d\rho/dT < 0$,即呈类半导体行为。对不同晶体, $T_{\min}$ 不同。一般而言, $T_{\min}$ 高的样品,电阻率大一些。定性上可以认为, $T_{\min}$ 越高的样品,其氧含量越少,因而掺杂的载流子浓度越低。图2为选取的另外四个晶体(B—E)的 ρ - T 曲线,从中可看出这些样品反映出电子导电逐步朝绝缘体变化。上述高温金属性、低温半导体类型的电导行为在不同的超导系列中也均观察到,一般是用Mott的变程跳跃传导(VRH)公式拟合实验数据。

图1和图2中五个样品在低温下的 ρ - T 关系似乎也都可用Mott的VRH公式 $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^\alpha$ ($\alpha = 1/4$)进行拟合,但是对于样品A和B,由拟合得到的 $T_0 < 1\text{K}$ 。注意到在Mott的变程跳跃传导理论中^[7],要求电子跳跃的最可几距离 R_M 大于电子的局域化长度 ξ ,即 $R_M/\xi > 1$ 。由于 $T_0 \approx \frac{16}{k_B N(E_F) \xi^3}$, $R_M = \frac{3\xi(T_0/T)^{1/4}}{8}$,则对样品A和B将导致在拟和温区(4.2—15K)有 $R_M/\xi \ll 1$,这与VRH的初始假定矛盾。这意味着样品A和B中的电子局域化程度并没有达到较强的VRH区域。为了体现局域态下电子的导电规律,图3为把样品A,B和C的 ρ - T 曲线温度轴换成对数坐标作图。可见对样品A和B,低温下 $\rho \propto -\ln T$ 。这是二维电子系统在弱局域化区域的典型行为。而对于图3中的样品C,在低温区域电阻随温度下降的上升程度则比 $-\ln T$ 更快一些,说明其局域化程度增强。

样品C—E的低温 ρ - T 曲线则可由Mott的变程跳跃传导公式拟合。例如图4为样品C和E用 $\alpha = 1/4$ 拟合的结果。结果给出对样品C, $T_0 \approx 172\text{K}$;对样品E, $T_0 \approx$

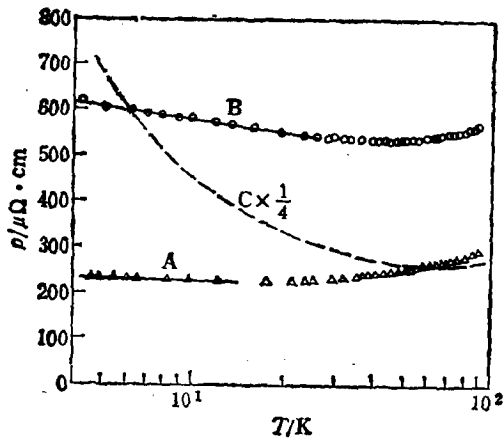


图3 晶体 A、B 和 C 的电阻率-温度关系用半对数坐标作图 可见晶体 A 和 B 在低温区域的导电行为符合弱局域化的 $\rho \propto -\ln T$

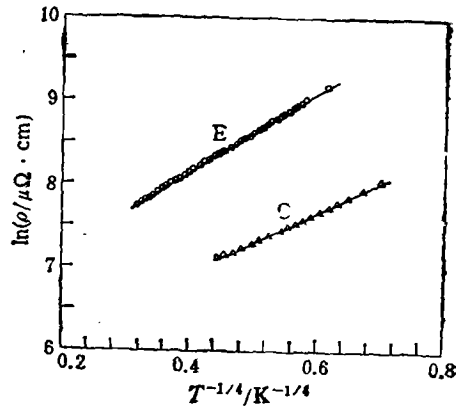


图4 用 VRH 公式 $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/\alpha}$ 拟合晶体 C 和 E 低温区域的电阻率-温度关系

477K。按照 Mott 的理论,显然样品 E 的局域化长度 ξ 要比样品 C 的更短一些。这意味着样品 E 的局域化程度更强。事实上,样品 C 是处于变程跳跃传导理论能够适用的临界区域,而样品 E 符合强局域化的 VRH 理论更好一些。

值得说明的是在高 T 氧化物的其它体系中,如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ ^[2], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ^[3], $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ^[4], 人们均观察到随着掺杂程度的进一步降低,VRH 公式中的拟合指数 α 逐渐由 $1/4$ 增大到 $1/2$ 。Fiory 等人^[5]在 2201 晶体中观察他们的样品用 $\alpha = 1/3$ 拟合实验数据符合最好。我们相信这种随着掺杂载流子浓度进一步降低, α 从 $1/4$ 到 $1/2$ 的过渡对这些不同高 T 氧化物系列的金属-绝缘体转变是普遍的。

一般地, α 是与体系的维度和 E_F 附近的态密度有关的量。在 Mott 的 VRH 理论中^[7],假定 E_F 附近的态密度是与能量 E 无关的常量,则 α 与维度 D 的关系为 $\alpha = 1/(D+1)$,即 $D=3$, $\alpha = 1/4$; $D=2$, $\alpha = 1/3$; $D=1$, $\alpha = 1/2$ 。然而人们很难相信上述 $\alpha = 1/4$ 到 $\alpha = 1/2$ 的过渡是这种维度的变化造成的。Shklovskii 和 Efros^[8] 则从理论上给出在很低载流子浓度区域,电子间的库仑屏蔽变弱,电子-电子间相互作用将导致态密度在 E_F 附近逐渐趋于零,即 $N(E_F) \propto |E - E_F|^n$, 这时有 $\alpha = (n+1)/(n+D+1)$ 。他们证明对 $D=2$ 体系,有 $n=1$; 而对 $D=3$ 体系,有 $n=2$ 。这样对 $D=2$ 和 $D=3$, 均有 $\alpha = 1/2$ 。我们认为上述从二维弱局域化到 VRH 规律的变化,均是这种二维 CuO_2 平面构成的电子系统在载流子浓度降低、无规势场的效应从弱到强显示出来时所引起的后果。至于 $\alpha = 1/4$ 的拟合是由于无序效应还不是非常强的一种中间程度的体现,并不能简单理解是三维的变程跳跃式电导。

上述从弱局域化到强局域化的金属-绝缘体转变就是所谓的 Anderson 转变,其根源在于势场(杂质)的无序效应。在弱局域化区域,无规势场的影响较弱,电子运动的平均自由程 l 仍远大于电子波长 $\lambda = 2\pi/k_F$, 因而电子在两次碰撞之间的运动还可看成遵从经典的轨道运动。杂质的无序效应并不能束缚住电子,但电子波在杂质处的量子干涉效应对电导的修正则要进行考虑,这使得电子在杂质处停留几率增大。对二维体系,标度

理论和计及量子干涉的量子多体理论均给出这种情况下电导率随温度变化遵从对数关系 $\Delta\sigma \propto \ln T^{[12]}$ 。随着无序效应的进一步增大,以致 $l \simeq \lambda$ 时,电子波函数指数衰减, $|\psi(r)|^2 \propto e^{-|r|/\xi}$, 即电子局域在一个长度为 ξ 的范围内,这就是强局域化。这种情况下电子导电遵从跳跃式传导规律。我们的实验正是观察到了这种从对数标度的弱局域化到指数标度的强局域化的过渡行为。

依照上面实验结果和分析,是否可以认为在高 T_c 氧化物超导材料发生的金属—绝缘体转变就是 Anderson 转变呢? 下面将讨论这个问题。

3 关于金属—绝缘体的转变

目前已经建立起的较为成熟的讨论金属—绝缘体转变的物理模型有: Wilson 转变、Peierls 相变、Anderson 转变和 Mott 转变。我们把它们与高 T_c 超导材料在低载流子浓度下的金属—绝缘体转变作一比较。前两者显然应从高 T_c 超导材料这种转变的机制中排除掉,因为 Wilson 转变是指用压力效应实现非导体材料价带和导带的重叠。而 Peierls 相变本质上是一种结构相变。它是指一维体系未饱和能带的晶格的排列是不稳定的,原子要发生位移,使得形变后能量降低,形变后新晶格的 Brillouin 区边界与 Fermi 面重合,这时在 Fermi 面上产生一能隙。下面将主要比较 Anderson 转变和 Mott 转变与高 T_c 超导材料中的金属—绝缘体转变之间的联系与差别。

从上面关于 Bi-2201 样品实验结果的分析中可以看出,其电子导电行为的变化形式上与 Anderson 转变一致。但这里必须探究引起 Anderson 转变的原因。正如上面已经提到的 Anderson 转变的根源在于向周期势场中添加了杂质无规势场,当这种无规势场达到一定程度时,体系由金属转变到绝缘体。而对高 T_c 超导材料而言,驱动金属—绝缘体转变的根本因素则是掺杂控制的载流子浓度,而并非杂质引起的势场无序程度的越来越强。我们可从一简单例子看出这一点。对于 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ 而言,随 Sr 含量的减小,体系的载流子浓度(即掺杂程度)逐步降低,伴随着这种降低,体系逐渐由金属向绝缘体转变。但可以相信,随着 Sr 替代 La 格点位置的减少,晶格的有序程度越来越高。在文献 [13] 中,我们曾指出,无论是 CuO_2 平面内的元素替代,还是 CuO_2 平面外的元素替代,引起的超导电性的变化均不能仅由 Anderson 局域化来理解。那么如何来理解电子导电行为与 Anderson 转变的一致性呢? 我们的实验支持下面的图象: 即无序效应存在于 CuO_2 平面为基础的高 T_c 超导材料之中,但当载流子浓度较高时,无规势场似乎是被屏蔽掉了,没有起到明显作用。随着掺杂载流子浓度的不断降低,相对而言,无规势场对电子输运的影响体现出来,且越来越强烈,从而导致弱局域化、强局域化等效应。换言之,在高 T_c 超导材料中,支配体系物理性质变化的是掺杂控制的载流子浓度,而伴随着载流子浓度的变化,无规势场也起着程度不同的作用。

Mott 转变是由于电子关联效应引起的。而我们现在面对的也正是电子关联体系,尤其是母体是具有反铁磁长程序的电荷转移型绝缘体,这是由半满的 Hubbard 模型描述的体系。然而简单地把这里的金属—绝缘体转变归结为 Mott 转变是不正确的。这是因为 Mott 转变是由体系中电子在格点的库仑排斥能 U 与其能带宽度 W 的相对比值决定的,即

当 $U < W$ 时是金属, $U > W$ 时是绝缘体。而在铜氧化物超导材料中, 具有强烈库仑排斥能的是铜位的 d 电子。在母体情形, 正是 $\text{Cu}3d$ 电子构成的能带分裂成上、下 Hubbard 子带。随着掺杂进载流子发生绝缘体—金属转变, 一方面没有任何证据表明 Cu 位 d 电子的库仑排斥能减小, 以致 $U < W$, 另一方面各种光电子能谱实验均表明掺杂进的载流子(空穴)进入 O 的 2p 轨道, 即导电行为是由 O 上空穴所负担。事实上, 非弹性中子散射表明, 即使到了掺杂浓度较高的超导区域, Cu 位 d 电子仍存在一定长度的反铁磁自旋关联^[10]。这说明 Cu 位 d 电子几乎仍然是局域的。

这里我们比较另一种强关联电子系统 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 中发生的金属—绝缘体转变的行为, 这有助于认识强相关电子系统的复杂性和高温超导材料的特殊性。在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 体系中^[15-17], $x = 0$ 的 LaTiO_3 也是反铁磁绝缘体。由于 Ti 位 3d 电子的强烈库仑排斥, 也使得半满的 3d 带分裂成上、下 Hubbard 子带。而当 $x \approx 0$ 时, 几乎立即成为金属。与高 T_c 材料显著不同的是, 随着 Sr 含量 x 的增加, 导电电子数目明显减少。对该体系光导谱和比热实验结果的分析表明, 这里发生的金属—绝缘体转变是由于 $x \rightarrow 0$ 时电子有效质量 m^* 发散 ($m^* \rightarrow \infty$) 引起的。这是理论上^[18]已经研究过的由于 m^* 趋于无穷大引起的金属到 Mott-Hubbard 绝缘体转变的典型例子。显然它与高温超导材料中载流子浓度降低驱动的从金属到电荷转移型绝缘体的转变十分不同。可见在强关联电子系统中, 引起金属—绝缘体转变的机制多种多样。

总之, 在高温超导材料中发生的由金属到电荷转移型绝缘体的转变是由载流子浓度变化驱动的, 伴随载流子浓度的变化, 还有复杂的无序效应的影响。

- [1] R. C. Budhani *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36** (1988), 8873.
- [2] B. Ellman, H. M. Jaeger, D. P. Katz, T. F. Rosenbaum, A. S. Cooper and G. P. Espinosa, *Phys. Rev.*, **B39** (1989), 9012.
- [3] P. Mandal, A. Poddar, B. Ghosh and P. Choudhury, *Phys. Rev.* **B43** (1991), 13102.
- [4] D. Mandrus, L. Forro, C. Kendziora and L. Mihaly, *Phys. Rev.* **B44** (1991), 2418.
- [5] N. L. Wang, K. Q. Ruan, L. M. Yang, C. Y. Wang, L. Z. Cao, Z. J. Chen, W. B. Wu, G. E. Zhou and Y. H. Zhang, *Phys. Rev.* **B48** (1993), 14005.
- [6] 王楠林、潘国强、邓明、种燕、阮可青、周为、汪成友、陈兆甲、曹烈光, *物理学报*, **44**(1995), 128.
- [7] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. (Oxford University Press, London 1979).
- [8] C. Quitmann, D. Andrich, C. Jarchow, M. Fleuster, B. Beeschoten, G. Guntherodt, V. V. Moshchalkov, G. Mante and R. Manzke, *Phys. Rev.*, **B46** (1992), 11813.
- [9] Wu Jiang, J. L. Peng, J. J. Hamilton and R. L. Greene, *Phys. Rev.* **B49** (1994), 690.
- [10] A. T. Fiory, S. Martin, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, *Phys. Rev.*, **B41** (1990), 2627.
- [11] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, in *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, eds. by M. Cardona, P. Fulde and H. J. Queisser (Springer, Berlin, 1984); 亦可参阅文献[8].
- [12] 参见, 例如, C. P. Enz, *A Course on Many-Body Theory Applied to Solid State Physics* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore 1992).
- [13] 王楠林、张其瑞, *低温物理学报*, **14**(1992), 26.
- [14] S.-W. Cheong, G. Aeppli, T. E. Mason, H. Mook, S. M. Hayden, P. C. Canfield, Z. Fisk, K. N. Clausen and J. L. Martinez, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991), 1791.
- [15] Y. Fujishima, Y. Tokura, T. Arima and S. Uchida, *Phys. Rev.*, **B46** (1992), 11167.
- [16] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai and Y. Iye, *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993), 2126.
- [17] K. Kumagai, T. Suzuki, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima and Y. Tokura, *Phys. Rev.*

B48 (1993), 7636.

[18] W. F. Brinkman and T. M. Rice, *Phys. Rev.*, B2 (1970), 4302.

LOCALIZATION OF ELECTRONS IN $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ CRYSTALS

WANG NAN-LIN DENG MING RUAN KE-QING CHONG YAN

PAN GUO-QIANG CAO LIE-ZHAO

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

(Received 3 August 1994)

ABSTRACT

The ab -plane resistivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ crystals as a function of temperature has been measured. In the process of metal-insulator transition, the crystals at low temperature exhibit the two-dimensional weak localization behavior at first, and cross over to the variable-range-hopping conduction of the strong localization regime gradually. Discussions on the nature of the metal-insulator transition are presented based on the experimental results.

PACC: 7215E; 7470V