

# 不同氧含量 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 单晶电阻率的各向异性\*

余 1)2) 陈仙辉<sup>1)3)</sup> 阮可青<sup>1)</sup> 李世燕<sup>1)</sup>

桂 宙<sup>2)</sup> 张国春<sup>2)</sup> 陈祖耀<sup>2)</sup> 曹烈兆<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

<sup>2)</sup>(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

<sup>3)</sup>(中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

(1998 年 5 月 28 日收到; 1998 年 7 月 27 日收到修改稿)

精确测量了在不同氧压下退火的单晶  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) 样品的 Cu-O 面内和 Cu-O 面外的电阻率  $\rho_c(T)$  和  $\rho_{ab}(T)$ . 发现  $\rho_c(T)$  和各向异性比 ( $\rho_c(T)/\rho_{ab}(T)$ ) 随着载流子浓度增加而迅速下降. 在过掺杂样品中, 高于 120 K 时,  $\rho_c$  随温度线性下降, 而各向异性比与温度仅有微弱的依赖关系.  $\rho_c(T)$  和  $\rho_c(T)/\rho_{ab}(T)$  的值可以用 Alexandrov 和 Mott 建立的双极化子模型很好地加以拟合.

PACC: 7470; 7125

## 1 引 言

高温超导层状铜氧化物有一个与众不同的性质, 就是它们在高于超导转变温度  $T_c$  的正常态时具有非常大的各向异性的电阻率. 在欠掺杂的情况下,  $c$  方向的电阻率显示出非金属性的温度依赖现象, 而铜氧面内的电阻率则为金属性的<sup>[1-3]</sup>. 随着载流子浓度的增加, 电阻率的各向异性比  $\rho_c/\rho_{ab}$  和  $c$  方向的电阻率  $\rho_c$  都系统地减小<sup>[1,4]</sup>. 而在过掺杂的情况下,  $c$  方向的电阻率  $\rho_c$  也表现为金属性的. 一个典型的例子是氧含量很高的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x > 0.93$ ) 中  $c$  方向的电阻率随温度下降而线性下降, 直到发生超导转变<sup>[5,7]</sup>. 在过掺杂样品  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x \sim 0.34$ ) 中, 电阻率的各向异性比是与温度无关的——这与三维各向异性金属的行为一致<sup>[4,6]</sup>. 这些事实明确的揭示出从欠掺杂转变为过掺杂包括一个从二维超导行为到三维金属行为的转换. 然而, 在  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  中, 电阻率的各向异性比  $\rho_c/\rho_{ab}$  比其他层次铜氧化物高得多, 可达  $10^5$  量级<sup>[3,8]</sup>, 即使在过掺杂情况下,  $\rho_c(T)$  都表现为绝缘体行为, 并一直延伸到了 200 K<sup>[9,10]</sup>. 一个重要的问题是过掺杂 Bi2212 样品是否会发生金属行为, 或者说对温度的线性依赖关系. 更深层的问题涉及到层状铜氧化合物的铜氧面外电阻率的本质行为. 目前已提出了许多模型, 但是现在还未

\* 国家超导研究和开发中心资助的课题.

达成共识<sup>[11]</sup>. 近来, 有报道说在 Pb 掺杂 Bi2212 的过掺杂样品中观察到了  $c$  方向电阻率与温度的线性关系, 并且在量级上也减小到与铜氧面内的电阻率相同的地步<sup>[12]</sup>. 如此小的各向异性行为是异常的, 甚至比高氧含量的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  和过掺杂的  $\text{La}_{1.66}\text{Sr}_{0.34}\text{CuO}_4$  都要小. 不过, 对于 Bi 基超导体过掺杂样品  $c$  方向电阻率的工作仍然不多, 这是因为高度过掺杂的样品是难于获得的.

为了阐明  $c$  方向的导电性, 我们使用 Montgomery 的方法<sup>[13,14]</sup>, 仔细测量了 20 多个不同氧含量的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  晶体的铜氧面内和面外的电阻率. 我们将要给出欠掺杂 Bi2212 样品的铜氧面内的电阻率在高温下与温度成线性关系, 但在 190 K 左右发生偏离, 这可认为是赝能隙开放的结果. 另外, 过掺杂样品的铜氧面外的电阻率在 120 K 以上呈金属行为, 且各向异性比的温度依赖很弱. 铜氧面外的电阻率和各向异性比可以用 Alexandrov 和 Mott 提出的双极化子模型很好地拟合.

## 2 实 验

高纯的 Bi2212 单晶是使用 CuO 作为自助熔剂生长的. 高纯度的原料  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  和 CuO 充分研磨后在 800℃ 下预烧 12 h, 冷却后重复该过程若干遍, 然后在 1050℃ 下烧结 4 h, 最后缓慢冷却到室温. 从得到的单晶中挑选  $c$  方向最短的进行电阻测量, 典型的大小为  $1.5 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm} \times 50 \mu\text{m}$ .  $c$  方向尺寸利用扫描电子扫描显微镜测量. 将挑选出的单晶在 500℃ 和不同的氧分压 ( $1.01325 \times 10^{-2}$ — $1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$ ) 下退火, 从而获得不同氧含量的晶体. 通过在样品表面镀一层银膜, 将铜导线焊接在银膜上, 从而获得接触电阻小于  $2 \Omega$  的电极. 与 Montgomery 起初的仅在四个角点上电极的方法不同, 我们将电极扩展到样品的整条边以减小  $c$  方向因为接触面积太小带来的误差. 单晶的晶胞参数通过对 Cu K $\alpha$ X 射线衍射结果进行结构精化获得.

## 3 讨 论

X 射线衍射的结果显示出样品为 Bi2212 相, 并且沿  $c$  方向生长, 没有其他相存在. 样品  $c$  方向的晶格参数在表 1 中给出. 从中可以看到它随着退火时氧分压下降而增加. 这是由  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  双层中间隙氧的改变引起的, 在以前的报道中已形成共识<sup>[15,16]</sup>. 由于  $c$  方向晶格参数对氧含量敏感, 它的改变被认为是载流子浓度变化的标志.

图 1 给出了在不同氧分压下退火的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  单晶铜氧面内电阻率  $\rho_{ab}(T)$  与温度的关系曲线. 可以看到,  $T_c$  发生有规律的变化. 随着  $c$  方向晶格参数的增加 (意味着载流子浓度的减小), 样品由欠掺杂转化为过掺杂, 超导转变温度  $T_c$  由 76 K 上升到约 88 K 后降回到约 78 K. 随着退火时的氧分压的提高,  $\rho_{ab}(T)$  的值和斜率  $d\rho_{ab}/dT$  减小, 这意味着载流子浓度增加. 对于在氧分压为  $1.01325 \times 10^{-2}$  和  $10.1325 \text{ Pa}$  退火的样品, 电阻率  $\rho_{ab}$  在一个远高于  $T_c$  的温度  $T^*$  下就偏离了对温度的线性关系. 这两个样品的  $T^*$  分别为 190 K 和 160 K. 这种现象被认为是欠掺杂样品中赝能隙 (或自旋能隙) 的表现, 在一定温度下自旋能隙开放使得自旋散射降低, 从而导致对线性关系的偏离<sup>[17]</sup>. 对于在氧分压为

$1.01325 \times 10^2 \text{ Pa}$  下退火的样品, 可以观察到典型的温度线性关系,  $T_c$  大约为  $90 \text{ K}$ , 这对应着最佳掺杂. 而对于氧分压  $1.01325 \times 10^6 \text{ Pa}$  和  $1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$  退火的样品, 一个可观测的  $T^2$  项意味着样品为过掺杂.

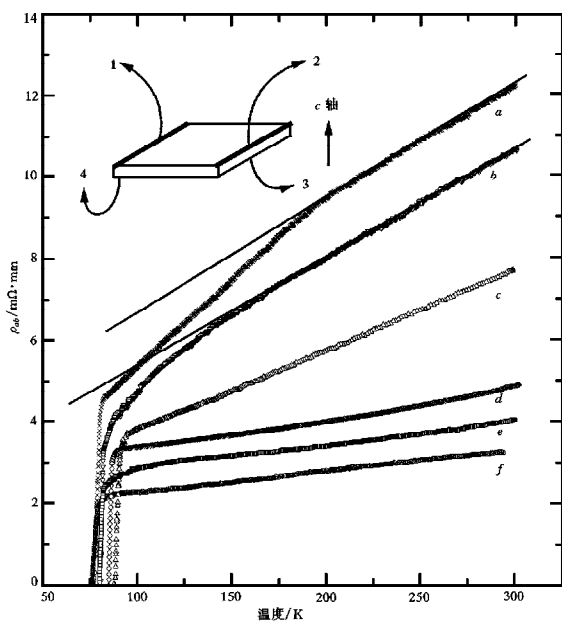


图 1 不同氧压下退火的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  单晶铜氧面内电阻率  $\rho_{ab}(T)$  的温度依赖关系  
 a 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ; b 为退火氧分压为  $1.01325 \text{ Pa}$ ; c 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^2 \text{ Pa}$ ; d 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ; e 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^6 \text{ Pa}$ ; f 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$ . 左上角绘制了样品电极的接法

图 2 是不同氧分压下退火的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  单晶铜氧面外的电阻率  $\rho_c(T)$  与温度的关系曲线, 为了更清楚地观察在氧分压  $1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$  下退火的样品, 我们把它放大画在了图的右上角. 从图中可以看到随着退火时氧分压的下降,  $\rho_c$  的数值迅速增加. 对于最佳掺杂和欠掺杂的样品而言, 在从超导转变温度  $T_c$  到  $300 \text{ K}$  的整个温度范围内, 斜率  $d\rho_c(T)/dT$  是负的; 而过掺杂样品在高温下斜率  $d\rho_c(T)/dT$  为正, 在低温下才为负, 在中间的某个温度  $T_{\min}$  下  $\rho_c(T)$  最小, 在氧分压  $1.01325 \times 10^7 \text{ Pa}$  下退火的样品中,  $T_{\min}$  大约为  $120 \text{ K}$ .

图 3 是这些样品电阻率各向异性比  $\rho_c/\rho_{ab}$  与温度的关系曲线. 这些比值都相当的大, 与以前的报道一致<sup>[3]</sup>. 对于所有的样品, 各向异性比  $\rho_c/\rho_{ab}$  都随着温度下降而迅速增大, 这意味着决定沿铜氧面和垂直铜氧面的输运性质的机制是不同的. 样品的各向异性比的温度依赖随着退火时氧分压的提高而变弱, 这与设想的一致, 发生了从二维超导体向三维金属转变. 在  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x \sim 0.34$ ) 过掺杂进入非超导时也有类似现象<sup>[4,6]</sup>.

目前已有几种理论模型试图解释  $c$  方向的电阻率  $\rho_c(T)$  的温度依赖关系<sup>[11]</sup>. 例如, 层间散射或杂质声子加强的隧道效应; Anderson 提出的“禁闭”理论<sup>[18]</sup>. 在参考文献[10]

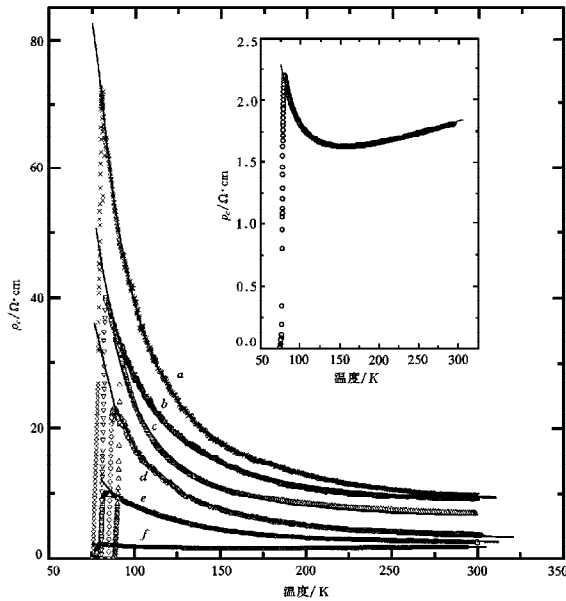


图2 不同氧压下退火的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  单晶铜氧面外电阻率  $\rho_c(T)$  的温度依赖关系 a 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^{-2}$  Pa; b 为退火氧分压为 1.01325 Pa; c 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^2$  Pa; d 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^5$  Pa; e 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^6$  Pa; f 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^7$  Pa. 实线为使用(3)式的拟合曲线, 附图放大绘制了退火氧分压为  $1.01325 \times 10^7$  Pa 的样品的曲线

中, Watanabe 等讨论了这些理论. 这里, 我们使用 Alexandrov 和 Mott 提出的双极化子理论<sup>[19,20]</sup>来解释我们的实验数据. 在这个理论中, 极化子在中间温度和高温下支配着  $c$  方向的运输, 这是因为在  $c$  方向它们比双极化子轻的多; 而同时又由于密度比双极化子低, 它们对铜氧面内的运输的影响很小. 正常态下电阻率由公式给出<sup>[19,20]</sup>:

$$\frac{\rho_c(T, x)}{\rho_{ab}(T, x)} = Ax^{1/2} e^{\frac{\Delta(T, x)}{2T}}. \quad (1)$$

这里  $A$  为常数,  $x$  为掺杂的量,  $\Delta$  为双极化子束缚能级.

$$\rho_{ab}(T) = \frac{m^2 C_{V0}}{4e^2} \frac{T + \sigma_b T^2}{n - n_L + bn_L T}. \quad (2)$$

这里  $C = C_{ac} + n_L C_{im}$ ,  $\sigma_b = ae^2 bn_L / m^2 C$  为玻色-玻色散射交叉项,  $n_L$ ,  $n$  分别为局域化玻色子数和每单胞玻色子数. 从而我们得到  $\rho_c(T)$  的表达式:

$$\rho_c(T) = B e^{\frac{\Delta(T, x)}{2T}} \frac{T + \sigma_b T^2}{1 + cT}. \quad (3)$$

这里  $B = Ax^{1/2} m^2 C_{V0} / 4e^2 (n - n_L)$  且  $c = bn_L / (n - n_L)$ .

我们使用这些公式分别拟合了图2和图3实验数据  $\rho_c(T)$  和  $\rho_c(T) / \rho_{ab}(T)$ , 拟合曲线以实线画在图2和图3中, 拟合参数在表1中给出. 在拟合中, 我们认为  $\Delta$  是与温度无关的. 我们可以看到, 实验数据与理论符合得很好. 用(1)式拟合  $\rho_c(T) / \rho_{ab}(T)$  得到的  $\Delta$

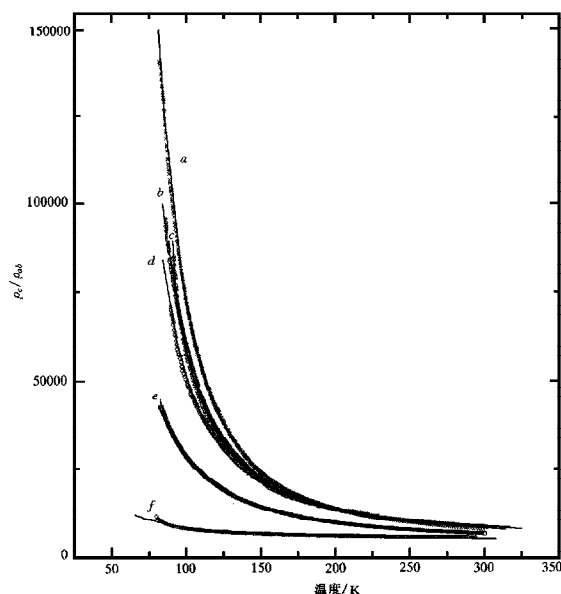


图3 不同氧压下退火的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  单晶各向异性比  $\rho_c(T)/\rho_{ab}(T)$  的温度依赖关系 a 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^{-2}$  Pa; b 为退火氧分压为 1.01325 Pa; c 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^2$  Pa; d 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^5$  Pa; e 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^6$  Pa; f 为退火氧分压为  $1.01325 \times 10^7$  Pa. 实线为使用(1)式的拟合曲线

值和用(3)式拟合  $\rho_c(T)$  得到的基本相同,但是对在  $1.01325 \times 10^7$  Pa 氧分压下退火的过掺杂样品而言,用(1)式拟合得到的  $\Delta$  值是用(3)式拟合得到的  $\Delta$  值的两倍多.这说明我们的实验结果在欠掺杂和最佳掺杂样品的情况下与双极化子理论一致.在表1中还可以看到,在  $1.01325 \times 10^5$  Pa 氧分压下退火的样品的拟合参数比起其他样品来有些异常;其他样品的参数  $Ax^{1/2}$  都随着退火时的氧分压提高而增加.该参数的意味着载流子浓度增加,而这正是我们所预料的.参数  $\Delta$  随着退火时的氧分压的提高而减小,这就是说,双极化子束缚能级随着载流子浓度的降低而移向高温.在这一点上,双极化子束缚能级与“自旋能隙”温度  $T^*$  一致.在文献[20]中,  $\Delta$  被认为是正常态能隙或者是自旋能隙(在自旋磁化率中),但我们得到的  $\Delta$  值并不等于自旋能隙温度  $T^*$ .这说明双极化子束缚能级可能不同于自旋能隙.在表1中,随着掺杂程度增加,参数  $c$  减小了,这是与  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  不同的,在后者中,局域化玻色子数和扩展玻色子数随着掺杂程度增加都增加,但  $bn_L/(n - n_L)$  减小<sup>[19]</sup>.

文献[10]提出的拟合公式为

$$\rho_c(T) = (a/T)\exp(\Delta/T) + bT + c. \quad (4)$$

其中  $a, b, c$  和  $\Delta$  是拟合参数.

我们的欠掺杂和最佳掺杂样品的实验数据也可以用(4)式很好的拟合,并且参数  $b$  可以设置为0.但是过掺杂样品在设置  $b=0$  时不能拟合.而利用双极化子理论,使用(3)式,我们能够在整个掺杂范围内拟合  $\rho_c(T)$ .

表 1

样品	c 轴长度/nm	B	$\sigma_b/K^{-1}$	$c/K^{-1}$	$\Delta_1/K$	$Ax^{1/2}$	$\Delta_2/K$
$1.01325 \times 10^7$ Pa	3.058	0.112	0.1443	4.463	310.7	4100.6	152.4
$1.01325 \times 10^6$ Pa	3.061	0.615	0.0026	0.768	409.6	3510.4	416.2
$1.01325 \times 10^5$ Pa	3.072	0.054	0.0203	0.161	638.0	3097.1	580.4
$1.01325 \times 10^2$ Pa	3.092	0.111	0.0007	0.080	501.4	3798.2	507.7
1.01325 Pa	3.098	0.027	0.0018	0.008	540.2	3320.6	571.3
$1.01325 \times 10^{-2}$ Pa	3.109	0.029	0.0016	0.009	619.4	2809.4	646.7

注:表中给出利用(3)式拟合  $\rho_c(T)$  的参数 B,  $\sigma_b$ , c 和  $\Delta_1$ , 利用(1)式拟合  $\rho_c(T)/\rho_{ab}(T)$  的参数  $\Delta_2$  和  $Ax^{1/2}$ . 第一列给出退火的氧分压, 第二列给出 c 轴的晶格参数.

## 4 结 论

对在不同氧分压下退火的单晶样品  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  的各向异性进行了透彻的研究. 在铜氧面内的电阻率曲线中观察到自旋能隙随着载流子浓度的变化而改变.  $\rho_c(T)$  和各向异性比  $\rho_c(T)/\rho_{ab}(T)$  可以用 Alexandrov 和 Mott 提出的双极化子理论很好的拟合.  $\rho_c(T)$  和  $\rho_c(T)/\rho_{ab}(T)$  都随着载流子浓度的增加而减小. 对于过掺杂样品,  $\rho_c(T)$  存在一个极小值, 在高温下  $\rho_c(T)-T$  有正的斜率, 而且各向异性比  $\rho_c(T)/\rho_{ab}(T)$  的温度依赖很弱, 这也是与双极化子模型预言一致的.

- [1] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido and S. Uchida, *Nature*, **350**(1991), 596.
- [2] S. W. Tozer, A. W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 1768.
- [3] S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 2194.
- [4] H. L. Kao, J. Kwo, H. Takagi and B. Batlogg, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 9925.
- [5] T. A. Friedmann, M. W. Rabin, J. Gianpitzakis, J. P. Rice and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 6217.
- [6] Y. Nakamura and S. Uchida, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 8369.
- [7] L. Forro, V. Ilakovac, J. R. Cooper, C. Ayache and Y. Herry, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 6626.
- [8] S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 846.
- [9] Y. F. Yan, P. Matl, J. M. Harris and N. P. Ong, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 751.
- [10] T. Watanabe, T. Fujii and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.*, **79**(1997), 2113.
- [11] S. L. Cooper and K. E. Gray, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, edited by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1994), p. 61.
- [12] L. Winkler, S. Sadewasser, B. Beschoten, H. Frank, F. Nouvertne and G. Guntherodt, *Physica*, **C256**(1996), 194.
- [13] H. C. Montgomery, *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 2971.
- [14] B. F. Logan, S. O. Rice and R. F. Wick, *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 2975.
- [15] D. B. Mitzi, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik and R. D. Jacowitz, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 6564.
- [16] J. H. P. Emman, S. K. J. Lenzowski, J. H. J. Dalderop and V. A. M. Brabers, *J. Cryst. Growth*, **118**(1992), 477.
- [17] T. Ito *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 3995.
- [18] P. W. Anderson and Z. Zou, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 132; P. W. Anderson, *Science*, **256**(1992), 1526.
- [19] A. S. Alexandrov, A. M. Bratkovsky and N. F. Mott, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 1173.
- [20] A. S. Alexandrov, V. V. Kabanov and N. F. Mott, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 4796.

# ANISOTROPIC RESISTIVITIES OF SINGLE CRYSTAL $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ WITH DIFFERENT OXYGEN CONTENTS

YU MIN<sup>1)2)</sup> CHEN XIAN-HUI<sup>1)3)</sup> RUAN KE-QING<sup>1)</sup> LI SHI-YAN<sup>1)</sup>

GUI ZHOU<sup>2)</sup> ZHANG GUO-CHUN<sup>2)</sup> CHEN ZHU-YAO<sup>2)</sup> CAO LIE-ZHAO<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

<sup>2)</sup> (Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

<sup>3)</sup> (Structural Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 28 May 1998; revised manuscript received 27 July 1998)

## ABSTRACT

The in-plane resistivity  $\rho_{ab}(T)$  and the out-of-plane  $\rho_c(T)$  have been extensively measured for pure single crystal  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) annealed at different oxygen pressures. The  $\rho_c(T)$  and anisotropy ( $\rho_c(T)/\rho_{ab}(T)$ ) decrease rapidly with increasing carrier concentration. It is found that the out-of-plane resistivity decreases linearly with decreasing temperature down to about 120 K for the overdoped sample, its resistivity anisotropy is of weak temperature dependence. The data of  $\rho_c(T)$  and  $\rho_c(T)/\rho_{ab}(T)$  are well fitted by the bipolaron theory proposed by Alexandrov and Mott.

PACC: 7470; 7125