

M_3C_{60} ($M=K, Rb$) 超导机理研究¹⁾

侯建国

(中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

摘要 综述了近几年来 C_{60} 超导体, 特别是 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 单晶超导体的实验研究结果, 主要包括超导转变温度以上的电阻-温度关系、高温下电阻的饱和现象及超导转变温度、上临界磁场和相干长度等超导性质。上述实验结果可以用传统的电-声子相互作用理论来解释。

关键词 K_3C_{60} 单晶, Rb_3C_{60} 单晶, 超导机理

Abstract A review is presented of recent experimental research on the superconducting properties of C_{60} , especially K_3C_{60} and Rb_3C_{60} monocrystals, including their resistance-temperature relationships above the transition temperature, resistance saturation phenomena at elevated temperature and superconducting properties such as their transition temperature, upper critical magnetic field and coherence length. These results can be explained by using the traditional theory of electron-phonon interaction.

Key words K_3C_{60} monocrystal, Rb_3C_{60} monocrystal, Mechanism of Superconductivity

自 1991 年美国 AT&T 实验室的科学家发现 K 掺杂的 C_{60} 具有异常高的超导温度 ($T_c=19k$) 以来^[1], 科学界对这种新材料进行了大量的实验研究和理论探讨。由于 C_{60} 晶体特殊的晶体结构和电子结构, 在不断获得有关物理性质的答案的同时, 又提出了许多新问题。以 Cu-O 为基础的高温超导体是平面结构, 它的许多物理性质是各向异性的。 C_{60} 晶体是三维各向同性的, 人们相信通过了解其超导机理, 可以发现具有更高超导温度、具有实用价值的 C_{60} 超导体。本文将综述近几年 C_{60} 超导体, 特别是 K_3C_{60} , Rb_3C_{60} 的实验研究结果, 探讨 C_{60} 超导体的超导性质和机理。

1 基本模型

我们先简单看一下 C_{60} 和 M_3C_{60} 的电子和声子结构。从传统的单电子模型出发所进行的能带计算结果表明^[2], 在 C_{60} 晶体中, 被填充

的最高的分子轨道 (HOMO) 充满电子, 而未被填充的最低的分子轨道 (LUMO) 则是空的, 能隙宽度 2.3eV, 为绝缘体。在 M_3C_{60} 中, 当碱金属原子 M(K, Rb) 占据 C_{60} 分子的 fcc 晶胞的二个四面体间隙和一个八面体间隙位置 (图 1) 时, 由于最外层 S 电子的掺杂效应, 形成 M 原子和 C_{60} 分子间的电荷转移, 形成半填充的 LUMO 轨道, 因此 M_3C_{60} 是金属。能带结构的理论计算结果和光谱的实验结果相符合^[3,4]。 C_{60} 固体的声子结构比较复杂, 一般可分为低频的分子间振动模式以及高频的分子内部振动模式。前者又可进一步分为: librational 模, 其德拜温度 T_D 约为 20K; vibrational 模, 其 T_D 约为 100~200K。碱金属原子的振动模, T_D 约为 100~200K。而高频模的 T_D 则约为 500~2000K。以上所讨论的声子模或多或少都有可能对超导理论所需要的电-声子耦

1) 1994 年 9 月 12 日收到。

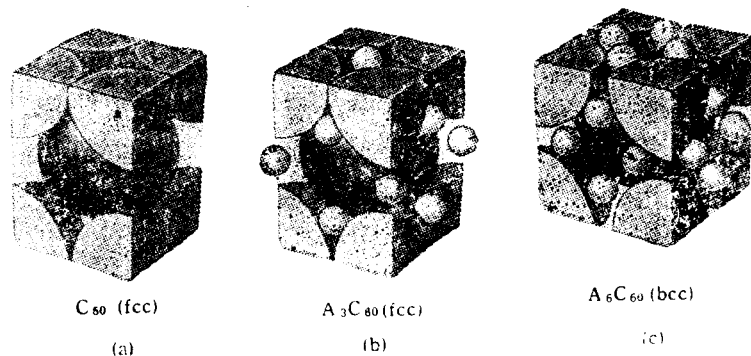


图1 C_{60} 和 A_3C_{60} 的晶胞 (A 是碱金属原子, 以小球表示, C_{60} 分子由大球表示), 密堆系数较小的体心立方 (bcc) C_{60} 晶胞含 6 个碱金属原子

合作出一定的贡献。

现在我们来讨论超导模型。如果认为传统的电-声子相互作用理论在 M_3C_{60} 中仍适用, 则电阻性质和超导性质均来自电子与上述声子模之间的相互作用和 BCS 成对效应^[1]。理论告诉我们: 已知电-声子相互作用函数后, 可计算出它们的相互作用常数。由著名的 Ziman 公式^[6]可求得电阻和温度的关系:

$$\rho(T) = m/\tau n e^2,$$

这里 τ 是散射时间。在 BCS 超导理论中, 决定超导性质的基本常数是电-声子相互作用常数 λ 、库仑排斥势 μ , 以及声子的平均能量 E_D 和费米能 E_F 。当 $\lambda < 1.5$ 时, 超导温度

$$T_c = E_d \exp\left(\frac{1}{\lambda^* - \mu^*}\right),$$

这里

$$\lambda^* = \frac{\lambda}{1 + \lambda}, \mu^* = \frac{1}{\mu} + \ln \frac{E_F}{E_D}.$$

由于 μ 值很难具体计算, 基本上所有适用于 BCS 理论的超导体, μ 均采用估计值。一般 $\mu = 0.1 \sim 0.3$ 。 E_D 和 λ 则根据不同的材料和模型取不同的值。从 BCS 理论出发, Jishi 等 (JD 模型) 强调 M_3C_{60} 低频分子内振动模对电-声子耦合的重要性^[8], $E_D = 500K$, $\lambda = 0.6$; Schlürer 等 (SLNB 模型) 强调所有 H_g 声子的平均贡献^[9], $E_D = 1000K$, $\lambda = 0.6K$; Varmal 等 (VZR 模型)^[10] 则认为只有高频 H_g 模式是重要的, $E_D = 2000 K$, $\lambda = 0.5$ 。

2 电子输运性质

需要从实验上检验这些模型。高纯度 K_3C_{60} 单晶体的制备成功^[11], 使得我们有可能测量这种材料的各种本征性质 (多晶样品的缺陷和晶界效应对各种物理性质的影响很大)。电阻和温度的关系可以决定那一类声子对 λ 的贡献最大。单晶样品的电阻测量结果表明^[11], 从室温 (290K) 到 $T_c(19K)$, $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ 。这里 ρ_0 是剩余电阻, A 是常数。电阻与温度的平方关系很容易让人们认为, 在 K_3C_{60} 中, 电阻来自于电子-电子的散射效应。但需注意的是, 数据是在常压下测得的。而一般理论计算则假设的是等容积条件。因此如果将热膨胀的效应去除, 则 $\rho(T) = \rho'_0 + A'T^{1.83[12]}$ 。用上面所列的 Ziman 电阻公式以不同模型所给出的电-声子相互作用函数对电阻的实验值进行拟合, 我们发现^[12], VZR 和 SLNB 模型与低温数据符合得不好, 说明有另外的低频声子的贡献, 低频 JD 模型则仅在低温范围和实验结果符合得较好。如果在以上三个模型中再加上 E_D 为 150 K 的低频声子 (比三个模型的 E_D 更低), 则结果和实验数据都符合得相当好 (图 2)。

以上讨论的是模型与实验结果相对值的比较。绝对值的估算需要等离子激元频率 ω_p 的数值。从电子能量损失谱和屏蔽的能带结构计算结果给出的数据出发, 我们得到 $\lambda = 0.3 \sim 0.8$

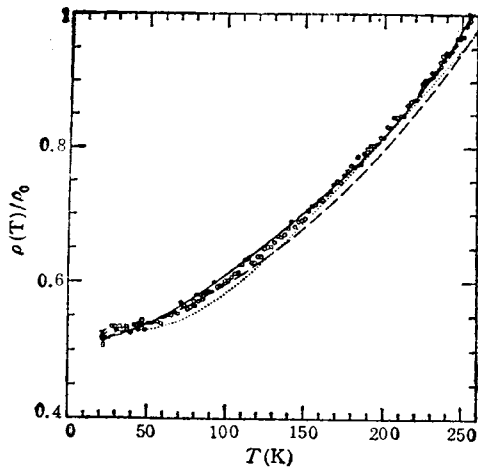


图2 K_3C_{60} 单晶电阻和温度的关系[实验值和不同电-声子散射模型的理论值的比较(点线在低温范围内和实验曲线符合得不好,虚线则仅在低温范围内符合得较好)]

(JD 模型); $\lambda = 0.7-1.6$ (SNLB 模型); $\lambda = 1.4-3.4$ (VZR 模型). 显然 JD 模型的 λ 值太小, 而 VZR 模型的 λ 值则太大. 因此在 K_3C_{60} 中, C_{60} 分子内的声子振动模对超导的贡献最大, 而分子间以及金属原子和 C_{60} 分子间的振动模则只有较少的贡献.

电子输运性质的另一个重要课题是高温电阻行为. 我们知道, Bloch-Boltzman 输运理论在电子平均自由程接近于格矢距离时失效. 对于每种材料都有一个最短平均自由程 l_{min} 和最小电子散射时间 τ_{min} . 因此实际上电阻可以表示成 $\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{BB}} + \frac{1}{\rho_{sat}}$, 这就是通常的并联电阻模型^[15]. 这里 ρ_{BB} 是 Bloch-Boltzman 电阻, 包括剩余电阻和电-声子散射电阻. 一般温度下, 实际测量到的电阻值比电-声子散射理论值要小一些. 到高温时, 电阻最终将达到一个饱和值 ρ_{sat} . 由于 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 低温的平均自由程很短, 如果其机制是一般电-声子相互作用的话, 就有可能在高温观察到电阻的饱和现象. 反之, 如果是其他机制起主导作用, 如“共振隧道效应”^[16], 那么电阻行为就不需要遵守这一规律. Rb_3C_{60} , K_3C_{60} 单晶样品的高温电阻测量结果表明^[17], 前者的饱和温度为 450K, 后者

则大于 800K. 用上面所讨论的电-声子模型和并联电阻模型对结果进行拟合, 得到 $l_{sat} \sim 0.1$ nm (Rb_3C_{60}), $l_{sat} > 0.15$ nm (K_3C_{60}). 这个距离远小于 C_{60} 分子间距, 基本上等于 C-C 原子的间距. 这也表明, 在 M_3C_{60} 中, 确实是分子内部的振动模起主要作用.

3 超导性质

除了超导温度外, 其他重要的超导性质包括高临界磁场 $H_{c2}(T)$ 、临界电流 J_c 、同位素效应因子, 以及超导温度与晶格常数(或压力)之间的关系 $\left(\frac{\partial T_c}{\partial p}\right)$.

测量高临界 $H_{c2}(T)$ 曲线除了可以决定零温度的上临界场外, 还可以得到 Ginzberg-Landau 相干长度. 这是一个很重要的表示“超导对”大小的量. K_3C_{60} 单晶样品的磁阻数据结果表明^[18], 和传统的超导体一样, 在磁场中, 超导转变并没有明显加宽(图3), 因此可以很准确地确定 $H_{c2}(T)$ 的值. 实验结果表明, $H_{c2}(T) = 17.5$ T, 相干长度为 4.5 nm, 从 Eliashberg 理论出发, 利用 dH_{c2}/dT 的实验值, 可以计算出在 K_3C_{60} 中, 电子散射时间 $\tau = (1-2) \times 10^{-14}$. 结合 τ 和 ω_p 的值, 利用 $\rho = 4\pi/\tau\omega_p^2$ 可以估计出 K_3C_{60} 的剩余电阻为 $\rho(0) = 0.18 \pm 0.06$ m $\Omega \cdot$ cm, 与直接测量值 $\rho(0) \sim 0.5$ m $\Omega \cdot$ cm 基本上符合.

在 Rb_3C_{60} 中^[19], $H_{c2}(0) = 62$ T, 相干长度为 2.6 nm, 仅是 K_3C_{60} 的一半, 同时其超导温度也高于 K_3C_{60} , 因此它在磁场中的行为有明显不同的性质. 如超导转变在磁场中明显变宽, 这一异常行为和高温超导体类似. 但由于 Rb_3C_{60} 是三维体系, 用传统的磁场中超导涨落理论和磁通蠕动理论, 可以很好地解释实验结果. 这也从另一角度说明这一体系还是属于 BCS 理论的范畴.

C_{60} 分子间声子相互作用的模型也可以从测量超导温度 T_c 对晶格常数的关系中得到一定程度的验证. 具体的实验可以测量 T_c 和压

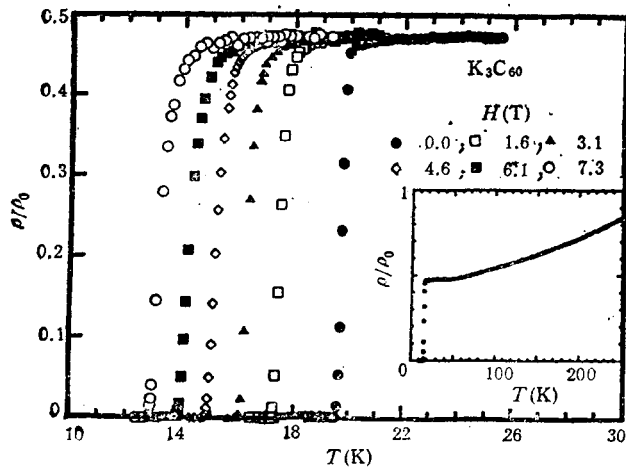


图3 K_3C_{60} 单晶体的磁阻曲线

力的关系,也可以用不同直径的碱金属原子做替换掺杂,以改变晶格常数。在 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 中, $\frac{\partial T_c}{\partial p} \sim 0.8K/kbar^{[20]}$ 。这是因为压力使得电子波函数的重叠增加,从而减少了费米面附近的态密度函数 $N(E_F)$ 。如果用较大的碱金属替换,使晶格常数增加,降低能隙宽度,增加态密度,从而使 T_c 上升。如在 M_3C_{60} 中,当晶格常数从 $1.4253nm$ 增加到 $1.4431nm$ 时, T_c 从 $9K$ 提高到 $30K$ 。理论计算的态密度函数 $N(E_F)$ 和测量到的超导温度有较好的线性关系^[21]。

当相互作用函数取某些特定值时,这一结果和 BCS 理论还是相符合的。

观察超导温度的同位素效应对于理解超导机制有很重要的意义。在 BCS 理论中,超导温度 $T_c \sim M^{-\alpha}$, α 为同位素系数。在传统的金属超导体如 Hg 中, $\alpha = 0.5$ 。当 $\alpha \leq 0.5$ 时,可以表示为电-声子相互作用以及库仑相互作用的函数: $\alpha = 0.5 \left[1 - \left(\frac{\lambda^*}{\lambda^* - \mu^*} \right) \right]$ 。不同的研究小组用 ^{13}C 取代 ^{12}C , 测量了 α 的值^[22-25]。这些结果相差很多,最小的 α 值为 0.22 , 最大的为 1.42 。仔细分析具体的实验方案,可以发现最合理的值为 $\alpha = 0.3 \pm 0.06^{[25]}$ 。因为在这一实验中,哈佛大学的研究人员所用的样品 ^{13}C 的含量大于 94% , 而其他研究小组则只是用 ^{13}C

部分取代了 ^{12}C , 这样在实验中有可能存在由于晶格常数不同而引起的误差。如果 $\alpha = 0.3 \sim 0.4$, 那么就上面所讨论的电-声子相互作用引起的成对机制相符合。例如 $\alpha = 0.37$, $T_c = 30K$, 当平均声子频率为 $1000K$ 时, $\lambda = 0.81$, $\mu^* = 0.19$; 而当声子频率为 $200K$ 时, $\lambda = 2.5$, $\mu^* = 0.31$ 。也就是说低频声子需要更强的耦合和更大的 μ^* 。最新的 Rb 金属同位素效应的实验结果^[26]显示, $\alpha_{Rb} \sim 0$, 这表明在 Rb_3C_{60} 中, 碱金属原子和 C_{60} 分子间的光学声子对超导的贡献很小。这和上面我们所讨论的结论是一致的。

另外一个很重要的问题是通过研究 $T > T_c$ 时的超导涨落行为来决定 C_{60} 超导体的维数。对 K_3C_{60} 、 Rb_3C_{60} 单晶样品超导涨落电导的研究结果表明^[27], 实验与理论所预言的三维涨落现象一致。值得注意的是, 虽然早已从理论上预言了三维涨落现象, 但在传统的三维超导体中由于相对长的相干长度, 这种现象只发生在很窄的温度范围内 ($< 10^{-7}K$) 而无法观察到。由于 K_3C_{60} 、 Rb_3C_{60} 很短的相干长度和相对很高的超导温度, 使我们有可能首次在实验中直接观察到这种现象。从涨落电导实验结果还可以推算出 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 的剩余电阻 ρ_0 分别为 $0.12m\Omega \cdot cm$ 和 $0.23m\Omega \cdot cm$ 。这一结果和用其它方法所得到的数值相差不多。

4 其他模型

以上从传统的 BCS 电-声子相互作用理论出发, 讨论了 M_3C_{60} 超导体的一些理论模型和相应的实验结果。但一些研究者认为适用于一般金属和半导体的理论不能用来解释这一类很特殊的新材料。电子-电子相互作用和关联有可能在这里起重要作用。

事实上电阻 ρ_0 的 T^2 行为似乎表明在 M_3C_{60} 中, 电阻来自于电子-电子散射作用。而且在 K_3C_{60} 中, C_{60} 分子的直径和晶格的最近邻距离都为 $1nm$ 左右。当一个分子具有两个或

更多电子时,可以预期它们之间有很强的相互关联。另外,能带计算结果表明,即使认为电荷分布于分子之间,能带宽度也很窄,而窄能带意味着可能的强关联。但如上所述,修正热膨胀的效应后, $\rho(T)$ 并不是很好 T^2 关系。而且高温电阻的测量结果表明在 K_3C_{60} 中,从 50K 到 800K, $\rho(T)$ 的等压曲线都是很好的 T^2 关系。把高温的 T^2 关系也解释为电子-电子散射效应是很牵强的,因为从理论上,当温度超过 $0.1\theta_D$ (德拜温度)时,这种效应就应当消失。

某些光谱实验结果也对传统的能带模型提出了疑问。一种解释^[29]是碱金属掺杂时并没有形成半填充的 LUMO 轨道,而仅仅是形成电荷的转移。另一模型^[30]认为掺杂的 C_{60} 是一种和高温超导体一样的高关联系统。一些研究者还认为关联效应和大的费米面态密度将导致大的 μ 和 μ^* 值,因此不能再用传统的 μ 值来解释 M_3C_{60} 的超导性质。

总之到目前为止,以传统的电-声子相互作用理论为出发点建立起来的 M_3C_{60} 超导模型,基本上能解释多数的实验结果。在这一模型中,电子主要由 C_{60} 分子内的声子所激发和散射,其超导行为和正常态性质与一般的 BCS 超导体的行为基本一致。

参 考 文 献

[1] A. F. Hebard et al., *Nature (London)*, **359** (1991), 600. R. C. Haddon et al., *ibid*, **359** (1991), 320.
 [2] S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991), 2637.
 [3] K. Prassides et al., *Nature (London)*, **354**(1991), 462.
 [4] M. G. Mitch, S. J. Chose, and J. S. Lamin, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 883.
 [5] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **106** (1957), 162; **108** (1957), 1175.

[6] G. Grimvall, *The Electron-phonon Interaction in Metals*, North-Holland Publishing Company, (1991), 210.
 [7] W. L. Mcmillarn, *Phys. Rev.*, **167** (1968), 331.
 [8] R. A. Jishi and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **45** (1992), 2597.
 [9] M. Schiuter, M. Lannoo, M. Neededs et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1992), 526.
 [10] C. M. Varma, J. Zaanen and K. Raghachar, *Science*, **254** (1991), 989.
 [11] X. D. Xiang, J. G. Hou, W. A. Vareka et al., *Science*, **352** (1992), 1900.
 [12] V. H. Crespi, J. G. Hou, X. D. Xiang et al., *Phys. Rev. B*, **45**, (1992), 12064.
 [13] E. Sohmen, J. Fink, and W. Kratschmer, *Europhys. Lett.*, **17** (1992), 51.
 [14] S. C. Erwin and W. E. Pickett, *Science*, **254** (1991), 842.
 [15] P. B. Allen, *Superconductivity in d-and f-band Metals*, Academic Press, New York, (1980), 291.
 [16] A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, R. C. Haddon et al., *Phys. Rev. B*, **48**, (1993), 9745.
 [17] J. G. Hou, Lu Li, Vincent H. Crespi et al., to be published.
 [18] J. G. Hou, Vincent H. Crespi, X. D. Xiang et al., *Solid State Commun.*, **86** (1993), 643.
 [19] J. G. Hou, X. D. Xiang, Vincent H. Crespi et al., *Physica C*, **228** (1994), 175.
 [20] G. Sparn et al., *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 1228.
 [21] A. Oshiyama and S. Saito, *Solid State Commu.*, **82** (1991), 41.
 [22] T. W. Ebbeson et al., *Nature (London)*, **355** (1992), 620.
 [23] A. A. Zakhidov et al., *Phys. Lett. A*, **164**(1992), 355.
 [24] A. P. Ramirez et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1992), 1058.
 [25] C.-C. Chen and C. M. Limber, *Science*, **257** (1993), 655.
 [26] B. Burk, V. H. Crespi, A. Zettl et al., *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994), 3706.
 [27] X. D. Xiang, J. G. Hou, Vincent H. Crespi et al., *Nature (London)*, **361** (1993), 55.
 [28] L. G. Aslamasov and A. I. Larkin, *Phys. Lett*, **26A** (1968), 238.
 [29] T. Takahashi et al., *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1232.
 [30] R. W. Lot et al., *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 3924.

(上接第 527 页)

Rev. B, **45** (1992), 8116; *ibid*, **46** (1992), 14095; *ibid*, **47** (1993), 11905; *ibid*, **48** (1993), 524; *ibid*,

49 (1994), 9778; *ibid*, **50** (1994), in press.
 [17] 孙 鑫, *物理学进展*, **13**(1993), 92.