

# $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 的热电势

郑 萍<sup>1)</sup> 陈兆甲<sup>1)</sup> 王楠林<sup>1)</sup> 王玉鹏<sup>1)</sup> 毛志强<sup>2)</sup> Y. Maeno<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 中国科学院物理研究所极端条件物理实验室, 北京 100080)

<sup>2)</sup> Department of Physics, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan)

(2001 年 7 月 25 日收到, 2001 年 8 月 28 日收到修改稿)

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  是第一个无 CuO 面的层状强关联氧化物超导体. 测量了 9 至 260K 温度范围内  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的热电势, 观测到在此温度范围内其热电势为正值. 用两种载流子模型对实验数据进行了拟合, 并且与 Hall 系数的实验结果进行了比较, 发现低温下两种载流子对热电势和 Hall 系数的贡献比较类似, 但在高温区空穴对热电势的贡献很大而相应地对 Hall 系数的贡献不占主要地位.

关键词:  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , 热电势

PACC: 7215J, 7220P, 7430F

## 1 引 言

高温铜氧化物超导体的出现<sup>[1,2]</sup>对原有的 BCS 超导理论提出了挑战, 需要人们重新认识超导机理和性质. 自从 Maeno 及其小组发现了  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  单晶的 1.5K 超导性质<sup>[3]</sup>以来, 由于它是第一个无 CuO 面的层状的强关联氧化物超导体, 人们针对  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的配对机理、费米面情况, 以及其输运性质的各向异性行为做了大量的工作. 到目前为止, 已经有大量的实验说明这一材料是  $p$  波配对超导体<sup>[4,5]</sup>; 它的费米面由三个柱状费米面组成<sup>[6,7]</sup>, 其中有两个是电子型的, 第三个是空穴型的. 已有的 Hall 效应实验<sup>[8,9]</sup>表明, 和许多有着两种载流子的材料相同, 它的 Hall 系数  $R_H(T)$  有着复杂的温度关系. 在低于 25K 的温度区,  $R_H$  为负值, 并且有强烈的温度依赖关系; 在 25 至 130K 温度范围内,  $R_H$  变成正值, 其温度依赖关系变弱; 当温度升高至 130K 以上,  $R_H(T)$  变成很小的负值, 几乎与温度无关. 热电势测量是研究输运问题的又一个很有用的手段<sup>[16,17]</sup>. 本文测量了  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  单晶片在 9 至 260K 温度范围内  $ab$  面上某方向的热电势, 发现其值一直保持为正值. 这一现象与 Hall 效应结果不同. 文中对此给出了解释.

## 2 实验与结果

本实验所用高质量单晶的制备方法见文献 [10].

样品为一长方形薄片, 其尺寸为  $4\text{mm} \times 1.5\text{mm} \times 0.02\text{mm}$ , 高度方向为  $c$  方向. 由于  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的费米面是沿  $c$  方向延伸的近似圆柱体, 因此  $ab$  面上的费米面横截面可以近似为圆形. 首先在此样品的  $ab$  面上用四端引线法测量了电阻-温度曲线(如图 1). 可以看到, 本样品的电阻-温度关系与文献 [14, 15] 报道的一致: 在  $T < 25\text{K}$  温度范围内,  $R_{ab}(T) \propto T^2$ ; 当  $T > 25\text{K}$ ,  $R_{ab}(T) \propto T$ . 低温下电阻的  $T^2$  关系表明  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的载流子处于费米液体状态. 然后用同一样品测量其  $ab$  面内的热电势(Seebeck 系数)  $S(T)$ . 热电势由公式<sup>[11]</sup>

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

获得, 其中  $\Delta V$  为样品两端的电位差,  $\Delta T$  为样品两端的温差. 测量是在自制的测试设备上进行的. 先将样品的两端放在两块互相绝热、绝缘的纯紫铜块上, 并保证样品与铜块有良好的热接触. 将 NiCr-CuFe 差分热电偶的两端分别贴在两个紫铜块上紧靠样品两端的地方, 用来测量样品两端的温度差  $\Delta T$ . 两根直径为  $25\mu\text{m}$  的铜漆包线被用银胶粘在样品的两端, 用来测量电位差. 用 Lakeshore 340 精确地控制一端的温度  $T_0$ , 然后加热样品另一端的紫铜块, 得到一个温度差  $\Delta T$ , 同时测量样品两端的电位差  $\Delta V$ . 通常我们使  $\Delta T = 0.5\text{K}$ . 图 2 是热电势的测量结果. 显然,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的热电势在 260 至 9K 温度范围内一直保持为正值, 与 Hall 系数不同.

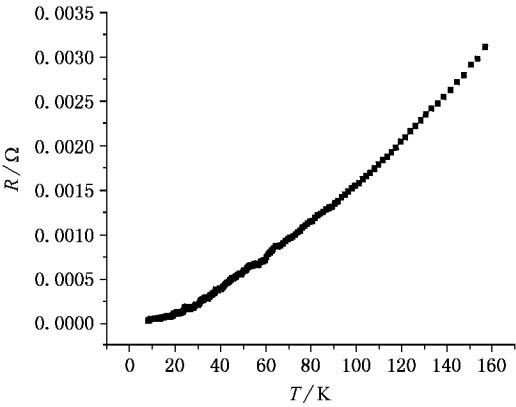


图 1  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$   $ab$  面的电阻

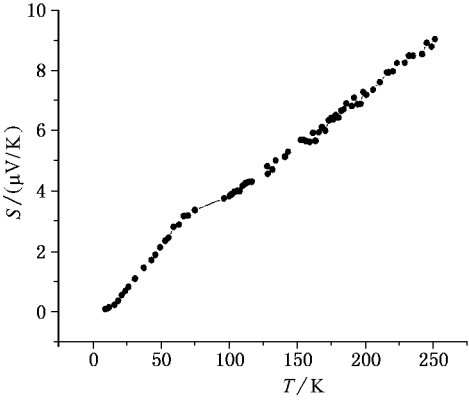


图 2  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$   $ab$  面的热电势

3 分析与讨论

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  单晶的热电势主要由自由载流子的扩散热电势和声子曳引热电势的贡献两部分组成. 由于  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  沿  $ab$  面的费米面横截面近似圆形, 因此采用具有圆形费米面的电子系统中自由电子的扩散热电势表达式<sup>[11]</sup>

$$S_D = - \frac{\pi^2 k^2 T}{|e| E_F}$$

来描述  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  中自由载流子的扩散热电势. 正常声子曳引对热电势的贡献可以写成<sup>[11]</sup>

$$S_g^N = - \frac{c_v}{3N |e|} \frac{\tau_{p,ex}}{\tau_{p,ex} + \tau_{p,ee}},$$

其中  $c_v$  是声子比热,  $\tau_{p,ee}$  是声子-电子相互作用的弛豫时间,  $\tau_{p,ex}$  是声子-所有其他粒子(除了电子以外)的相互作用弛豫时间. 如果  $\tau_{p,ex} > \tau_{p,ee}$ , 则声子的动量将有更大的概率传给电子. 如果  $\tau_{p,ex} < \tau_{p,ee}$ , 则声

子的动量传给除电子以外的其他粒子的概率更大<sup>[11]</sup>. 在低温下 ( $T < 0.07\Theta_D$ ,  $\Theta_D = 410\text{K}$ <sup>[12]</sup> 为  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的德拜温度)  $c_v = -12/5\pi^4 N_0 k (T/\Theta_D)^3$ , 而  $\tau_{p,ex}(\tau_{p,ex} + \tau_{p,ee})$  为常数. 由此可以推得在  $T < 0.07\Theta_D$  的低温下,  $S_g^N \propto T^3$ . 在较高温度时, 声子比热  $c_v$  将偏离  $T^3$  关系, 而在到达更高温度 ( $T > \Theta_D$ ) 时趋于一饱和值. 对于高品质单晶, 可以忽略非磁性或磁性杂质, 所谓的“其他粒子”主要指声子. 在  $0.07\Theta_D < T < \Theta_D$  的温度范围内,  $\tau_{p,ex} \propto \exp(\Theta_D/2T)$ ,  $\tau_{p,ee} \propto 1/T$ , 因此  $\tau_{p,ex}/\tau_{p,ex} + \tau_{p,ee} \propto \exp(-\Theta_D/2T) \cdot \Theta_D/T$ , 故在此温度范围内  $\tau_{p,ex}(\tau_{p,ex} + \tau_{p,ee})$  随温度的升高而剧烈下降. 所以在较高温度范围内正常声子曳引对热电势的贡献将随温度的升高而快速下降<sup>[11]</sup>.

根据已有的报道<sup>[6,7]</sup>,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  中有空穴和电子两种载流子. 一般地, 有两种载流子的材料的总热电势应该写成<sup>[13]</sup>

$$S_T = \frac{\sum \sigma_i (S_{Di} + S_{gi})}{\sum \sigma_i} = \frac{\sum \mu_i (S_{Di} + S_{gi})}{\sum \mu_i},$$

其中  $\mu_i$  是载流子的迁移率,  $\sigma_i$  是电导率. 从电阻曲线(图 1)看出, 25K 以下温度范围内电阻与温度是  $T^2$  关系. 电阻与迁移率成正比. 因此本文参照 Hall 系数的处理办法<sup>[8]</sup>, 假定空穴的迁移率  $\mu_h = (10 + 0.2T^2)^{-1}$ , 电子的迁移率  $\mu_e = (5 + 0.4T^2)^{-1}$ , 因此扩散热电势为

$$S_{DT} = S_{Da} + S_{D\beta} + S_{D\gamma} \\ = \frac{\pi^2 k^2 T}{|e| (\mu_\alpha + \mu_\beta + \mu_\gamma)} \left( \frac{\mu_\alpha}{E_{Fa}} - \frac{\mu_\beta}{E_{F\beta}} - \frac{\mu_\gamma}{E_{F\gamma}} \right).$$

由低温下 de Haas-van Alven 实验结果<sup>[6]</sup>可以得到,  $k_{Fa} = 3.02\text{nm}^{-1}$ ,  $k_{F\beta} = 6.21\text{nm}^{-1}$ ,  $k_{F\gamma} = 7.5\text{nm}^{-1}$  而  $m_{ea}^* = 3.4(m_e)$ ,  $m_{e\beta}^* = 6.6(m_e)$ ,  $m_{e\gamma}^* = 12.0(m_e)$ , 这里  $\alpha$  代表空穴,  $\beta$  和  $\gamma$  代表另两个费米面上的电子. 因为在  $T = 0\text{K}$  费米能

$$E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m_e^*,$$

所以总扩散热电势

$$S_{DT} = \frac{\pi^2 k^2 T}{|e| ((10 + 0.2T^2)^{-1} + 2(5 + 0.4T^2)^{-1})} \\ \cdot \left( \frac{2m_{ea}^*}{\hbar^2 k_{Fa}^2 (10 + 0.2T^2)} - \frac{2m_{e\beta}^*}{\hbar^2 k_{F\beta}^2 (5 + 0.4T^2)} \right. \\ \left. - \frac{2m_{e\gamma}^*}{\hbar^2 k_{F\gamma}^2 (5 + 0.4T^2)} \right) \\ = \frac{2\pi^2 k^2 T m_e}{|e| \hbar^2 k_{Fa}^2 (25 + 0.8T^2)}$$

$$\cdot [-18.0727 + 0.6585T^2].$$

正常声子曳引贡献为

$$\begin{aligned} S_{\text{gT}} &= (S_{\text{ga}} + S_{\text{gb}} + S_{\text{g}\gamma}) \frac{\tau_{\text{p}\alpha x}}{\tau_{\text{p}\alpha x} + \tau_{\text{p}\beta e}} \\ &= \frac{12\pi^4 R}{15N|e|} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{\mu_\alpha - \mu_\beta - \mu_\gamma}{\mu_\alpha + \mu_\beta + \mu_\gamma} \frac{\tau_{\text{p}\alpha x}}{\tau_{\text{p}\alpha x} + \tau_{\text{p}\beta e}} \\ &= \frac{12\pi^4 R}{15N|e|} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{15}{25 + 0.8T^2} \frac{\tau_{\text{p}\alpha x}}{\tau_{\text{p}\alpha x} + \tau_{\text{p}\beta e}}. \end{aligned}$$

对于本文所用的高质量单晶样品,杂质散射可以忽略,因此  $\tau_{\text{p}\alpha x}$  主要指声子的作用 ( $\tau_{\text{p}\alpha x} = \tau_{\text{p}\beta e}$ ),故  $\tau_{\text{p}\alpha x}(\tau_{\text{p}\alpha x} + \tau_{\text{p}\beta e}) = \tau_{\text{p}\beta e}(\tau_{\text{p}\alpha x} + \tau_{\text{p}\beta e})$ . 在  $T < 0.07\Theta_D$  的温度范围内,  $\tau_{\text{p}\beta e}/\tau_{\text{p}\alpha x} = -176\exp(-\Theta_D/2T) \cdot (\Theta_D/T)$  变得非常小,趋近于零,故  $\tau_{\text{p}\beta e}(\tau_{\text{p}\alpha x} + \tau_{\text{p}\beta e}) \rightarrow 1^{[11]}$ . 这样  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的总热电势为

$$\begin{aligned} S_T &= S_{\text{DT}} + S_{\text{gT}} \\ &= \frac{2\pi^2 k^2 T m_e}{|e| \hbar^2 k_{\text{Fa}}^2 (25 + 0.8T^2)} \\ &\quad \cdot [-18.0727 + 0.6585T^2] \\ &\quad + \frac{12\pi^4 R}{15N|e|} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{15}{25 + 0.8T^2}. \end{aligned}$$

令  $A = 2\pi^2 k^2 m_e / |e| \hbar^2 k_{\text{Fa}}^2$ ,  $B = 12\pi^4 R / 15N|e| \Theta_D$ , 用公式  $S = S_{\text{DT}} + S_{\text{g}}^N = AT(-18.0727 + 0.6585T^2) / (25 + 0.8T^2) + BT^3 / (25 + 0.8T^2)$  来拟合 25K 以下的  $S(T) - T$  实验曲线. 图 3 是拟合结果,其中  $A = 0.01211$ ,  $B = 0.00007$ ,由此可以算出  $k_{\text{Fa}} = 3.91\text{nm}^{-1}$ ,  $\Theta_D = 332\text{K}$ ,与文献报道的结果<sup>[12,13]</sup>接近.

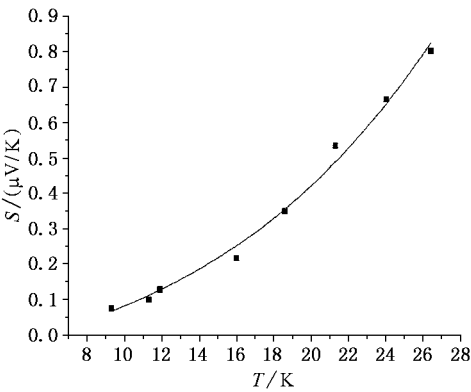


图3 25K 以下用公式  $S = AT(-18.0727 + 0.6585T^2) / (25 + 0.8T^2) + BT^3 / (25 + 0.8T^2)$  对热电势实验数据的拟合  $A = 0.01211$ ,  $B = 0.00007$

用两种载流子模型可以较好地描述本文的实验数据,这说明在  $9\text{K} < T < 0.07\Theta_D$  的低温下,虽然热电势的符号与 Hall 系数的符号不同,但是这两个

参量都受到了两种载流子的影响. 因为  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  含两种载流子,所以不能观察到单纯某一种载流子对热电势的贡献. 总的热电势受到两种载流子之间的迁移率和费米能的竞争的影响. de Haas-van Alven 振荡实验结果<sup>[6]</sup>表明,电子费米能大于空穴费米能. 如果参照 Hall 系数的分析,假定空穴迁移率  $\mu_h = (10 + 0.2T^2)^{-1}$  而电子迁移率  $\mu_e = (5 + 0.4T^2)^{-1}$ ,则在高温下空穴迁移率大于电子迁移率,在低温下则反之. 在这两种竞争关系的共同作用下,当较大的空穴迁移率的影响占主要地位时,会导致一个正的总热电势;反之,将观测到一个负的总热电势. 实验证明,在测量的温度范围内,空穴迁移率的影响起了主要作用. 值得注意的是,热电势与 Hall 系数的分析过程中用了同样的假定,而反映在热电势和 Hall 系数的温度关系上却不相同. 我们认为这是由于迁移率对这两个参量的影响不同<sup>[13]</sup>,对热电势而言,  $S = \sum_i \sigma_i S_i / \sum_i \sigma_i$ ,而对 Hall 系数,则  $R_H = \sum_i \sigma_i^2 S_i / \sum_i \sigma_i^2$ . 当然,按照以上解释,应该在某个更低的温度下观测到负的热电势.

另一点值得注意的是:在高于 100K 的高温区,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的热电势是正值,并且与温度是线性关系. 我们认为这也是受迁移率的影响. 根据  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的电阻曲线,高温区电阻正比于  $T$  一次方,因此迁移率反比于  $T$  一次方. 故两种载流子的扩散热电势的总和与温度线性相关. 由于任何声子曳引都会造成热电势数据偏离线性<sup>[11]</sup>,因此本文的实验表明:在高温区基本没有声子曳引影响,而只有扩散热电势的贡献. 热电势为正值的原因有两种可能:1)在此温区空穴对  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的热电势贡献为主. 2)费米面积  $A$  随能量  $E$  的提高而下降 ( $\partial A / \partial E < 0$ , 如同金属 Li),由  $S_D = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|} \left[ \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial E} + \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial E} \right]_{E=E_F}$  (其中  $l$

为平均自由程,通常  $\partial l / \partial E > 0$ ),当  $\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial E} + \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial E} < 0$  将得到正的扩散热电势. 由于  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  电子型费米面的柱体上起伏较小,它导致正的扩散热电势的可能性较小. 根据  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  三个费米面<sup>[6,7]</sup>情况:电子型费米面在布里渊区中部,  $\partial A / \partial E > 0$ ,因而  $S_D < 0$ ;空穴型费米面在布里渊区的四角,为高能区,且  $\partial A / \partial E < 0$ ,将导致  $S_D > 0$ . 实验结果在高温区为正的热电势,因此在高温区,空穴对热电势的

贡献为主.

## 4 结 论

本文测得  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  单晶的热电势实验数据. 从

实验结果分析,可以得到以下结论:1)在低温下两种载流子的扩散热电势和声子曳引热电势都有贡献. 2)与 Hall 效应不同,在高温区空穴对  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  的热电势起主要作用.

[ 1 ] Wang W H , Zhou Y Q , Zheng P , Chen Z J , Wang N L and Wang Y P 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2047 ( in Chinese )[ 王文虎、周玉琴、郑 萍、陈兆甲、王楠林、王玉鹏 2000 物理学报 **49** 2047 ]

[ 2 ] Zhang B , Tian M L and Zhang Y H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2221 ( in Chinese )[ 张 波、田明亮、张裕恒 2001 物理学报 **50** 2221 ]

[ 3 ] Maeno Y , Hashimoto H , Yoshida K , Nishizaki S , Fujita T , Bednorz J G and Lichtenberg F 1994 *Nature* **372** 532

[ 4 ] Rice T M and Sigrist M 1995 *J. Phys. : Condens. Mat.* **7** 1543

[ 5 ] Ishida K , Mukuda H , Kitaoka Y , Asayama K , Mao Z Q , Mori Y and Maeno Y 1998 *Nature* **396** 658

[ 6 ] Mackenzie A P , Julian S R , Diver A J , McMullan G J , Ray M P , Lonzarich G G , Maeno Y , Nishizaki S and Fujita T 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3786

[ 7 ] Oguchi T 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1385

[ 8 ] Singh D T 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1358

[ 9 ] Shirakawa N , Murata K , Nishihara Y , Nishizaki S , Maeno Y , Fujita T , Bednorz J G , Lichtenberg F and Hamada N 1995 *J. Phys. Soc. Jap.* **64** 1072

[ 10 ] Nishizaki S and Fujita T 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7425

[ 11 ] Lichtenberg F , Catana A , Mannhart J and Schlom D G 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 1138

[ 12 ] Barnard R D 1972 *Thermoelectricity in Metals and Alloys* ( New York :London and Halsted Press )

[ 13 ] Nishizaki S , Maeno Y , Farmer S , Ikeda S and Fujita T 1998 *J. Phys. Soc. Jap.* **67** 560

[ 14 ] Chaikin P M 1990 *Organic Superconductivity* ed V Z Kresin and W A Little ( New York :Plenum )

[ 15 ] Hussey N E , Mackenzie A P , Cooper J R , Maeno Y and Nishizaki S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 550

[ 16 ] Guo Z C *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1824 ( in Chinese )[ 郭忠诚等 2001 物理学报 **50** 1824 ]

[ 17 ] Zhang L M , Shen Q , Li J G , Wang G M , Tu R and Chen L Z 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2334 ( in Chinese )[ 张联盟、沈 强、李俊国、王国梅、涂 溶、陈立志 1999 物理学报 **48** 2334 ]

[ 18 ] Yoshino H , Murata K , Shirakawa N , Nishihara Y , Maeno Y and Fujita T 1996 *J. Phys. Soc. Jap.* **65** 1548

## Thermoelectric power of $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

Zheng Ping<sup>1)</sup> Chen Zhao-Jia<sup>1)</sup> Wang Nan-Lin<sup>1)</sup> Wang Yu-Peng<sup>1)</sup> Mao Zhi-Qiang<sup>2)</sup> Y. Maeno<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*(Laboratory of Extreme Condition Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )*

<sup>2)</sup>*(Department of Physics , Kyoto University , Kyoto 606-8502 , Japan )*

( Received 25 July 2001 ; revised manuscript received 28 August 2001 )

### Abstract

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  is the first non-CuO plane layered strong-correlated oxide superconductor. We have measured the thermopower on a  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  single crystal slab. The value keeps to be positive from room temperature to 9K. We used the two-carrier model to analyse the data and found both the electrons and holes have similar effect on the thermopower and Hall effect at low temperatures. But at high temperatures , the thermopower is mainly affected by the holes , which , however , are not the dominated contributor to the Hall effect.

**Keywords :**  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  , thermopower

**PACC :** 7215J , 7220P , 7430F