

La_{2-x}Sr_xCuO₄ 单晶膜的热电势与电阻率*

余 杨宏顺 阮可青 李鹏程 李慧玲 柴一晟 曹烈兆

(中国科学技术大学结构分析开放实验室,物理系,合肥 230026)

(2001 年 7 月 13 日收到)

测量了高质量的单晶膜 La_{2-x}Sr_xCuO₄($x = 0.10, 0.20, 0.25$) 的电阻率和热电势. La_{1.9}Sr_{0.1}CuO₄ 电阻率呈现 S 型行为,表明存在一个无能隙,在无能隙态可以用公式 $\rho = \rho_0 + \beta \exp(-\Delta/T)$ 很好地拟合. 热电势的测量表明,在超导转变前样品的残余热电势值非常小,这是膜的高质量引起的,三个样品在 200K 以上都出现一个宽峰,对其进行了一些理论模型分析,并与电子型超导体热电势结果作了比较.

关键词:薄膜,输运性质,热电势

PACC: 7360K, 7430F, 7430J

1 引 言

La_{2-x}Sr_xCuO₄ 是结构最简单的超导铜氧化合物,它的晶体结构非常简单,每个晶胞只含一个铜氧八面体,没有像 YBa₂Cu₃O_{7-x} 体系中的 Cu-O 链或 Bi 系中的载流子库层等干扰因素的影响,这样,对于 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 体系的研究能够直接反映 CuO₂ 面的本质.这个体系中 CuO₂ 面上的空穴密度与 Sr 的掺杂量 x 的关系非常直观,能够从化学组成上直接得出,而且 Sr 掺杂量 x 可以在非常大的范围内变化(0.00—0.35).这些特点使得这个体系非常适合高温超导的机理研究^[1,2].

系统的研究表明^[3],随 x 增加,La_{2-x}Sr_xCuO₄ 体系由反铁磁绝缘态逐渐过渡到超导态,并最终进入正常金属态,体系的部分相图如图 1 所示.对于母体化合物 La₂CuO₄,其 CuO₂ 面上的 Cu 位电子自旋存在长程的反铁磁关联,为反铁磁相(Neèl 相).当 Sr 掺杂时载流子浓度增加,会破坏 Cu 位电子自旋的反铁磁关联.约在 $x = 0.02$ 时 Neèl 相被破坏,体系在低温下进入一种自旋玻璃态^[4].随 x 进一步增加,空穴浓度也相应增加,体系逐渐由绝缘体向金属相转变.超导相约在 $x = 0.05$ 时出现.对于超导相,温度降低时会发生一个热力学相变^[5],由高温下的四方相转变为低温下的正交相.最佳掺杂为 $x \approx$

0.15,最高临界温度 $T_c \approx 36K$,此时体系为正交相^[6].随 x 进一步增加,(La,Sr)—O 键长和 Cu—O 键长失配减小,CuO 层上 Cu—O—Cu 键所受的压力减小,从而 Cu—O—Cu 扭曲也减小,键角由(180° - ϕ)逐渐趋近于 180°, T_c 也开始下降.在 $x \approx 0.21$ 时体系在 T_c 附近发生四方—正交相转变^[7]. x 进一步增加到约 $x = 0.30$ 时体系失去超导电性,成为正常金属,具有费米液体的某些特征^[8].

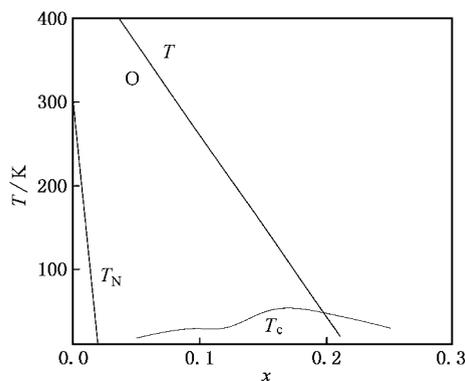


图 1 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 体系的部分相图

对于 La 系材料虽然已经进行了不少研究,但其中仍然有许多不解之谜.由于在多晶甚至单晶样品中,存在一系列缺陷,再加上晶格取向的问题, c 方向的作用可能会对 ab 面有所影响,这样可能会掩盖真正的实验结果.单晶膜中晶格缺陷的作用可以降

* 国家重点基础研究项目(批准号:G19990646)资助的课题.

到最低程度. 本文研究了位于欠掺杂区域的 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 和位于过掺杂区域的 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ 与 $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_4$ 单晶膜样品的电阻率和热电势, 对热电势实验结果进行了较为深入的讨论, 并与电子型超导体 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 进行了比较.

2 实验方法

高质量的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 单晶膜样品是作者之一在比利时 Leuven 大学的 Laboratorium voor Vaste-Stoffysica en Magnitisme 使用直流溅射法制备的. 首先制备靶材 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.10, 0.20$ 和 0.25), 然后在流动氧气氛下, 将靶材原子溅射到 (100) 定向的衬底 SrTiO_3 上而获得厚度为 160nm 的单晶膜. 在 120min 的生长过程中, 衬底恒温在 840°C . 生长完成后, 样品在溅射室中通氧条件下于 800°C 退火 20min, 然后在 60min 内冷却到室温. 图 2 给出 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 样品的 X 射线衍射和摇摆曲线, 从中可以看到, 样品的单向性非常好, 单晶膜完全沿着 c 方向生长.

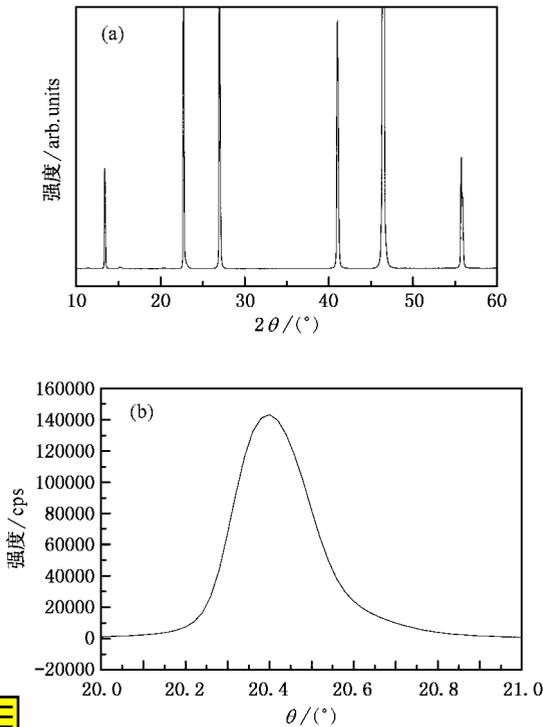


图 2 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 样品的 X 射线衍射和摇摆曲线

电阻率采用标准四端引线法测量. 通过在样品上镀一层银膜, 然后将铜引线焊在银膜上获得接触

电阻很小的电极, 得到的是 ab 面内的电阻率 ρ_{ab} . 热电势采用静态温度倒向法测量. 由于衬底材料 SrTiO_3 具有良好的导热性, 其电极间的温差与样品架间温差有较大差异, 为此我们使用镍铬-康铜热电偶实测样品两端的温差.

3 结果与讨论

图 3 给出 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.10, 0.20$ 和 0.25) 的电阻率 $\rho(T)$ 与温度的关系. 这些数值比文献报道的薄膜和单晶样品的数值略小^[9, 10]. 多晶的电阻率一般要比本文的薄膜大 3 至 4 倍, 本文的剩余电阻率数据略小意味着样品质量更高. 由图中可以看出, 对于所有这三个样品, 温度高于 100K 时都呈现类金属行为 ($d\rho/dT > 0$), 与文献报道一致^[9, 10]. 对于正交相的样品 ($x = 0.10$), 随温度下降, $\rho(T)$ - T 曲线上在约 50K 的地方出现一个最小值, 温度进一步下降时 $\rho(T)$ 略有增加, 最大值出现在约 43K 处, 然后发生超导. $x = 0.20$ 的样品比较接近正交至四方结构相变的临界值 ($x = 0.21$), $T = 35\text{K}$ 以下时 $\rho(T)$ 曲线上仍然能够观察到一个平台, 但随温度下降变化很不明显. 而 $x = 0.25$ 的样品已经是四方相, 可以一直观察到 $\rho(T)$ 的金属性行为从室温直至超导转变温度. 三个样品的超导转变温度 T_c^{mid} 分别为 19, 23 和 20K, 这与图 1 给出的相图一致.

从图 3 可以看出, $x = 0.10$ 的样品 $\rho(T)$ 并不是简单的线性温度依赖关系. 随温度升高, $\rho(T)$ 的斜率发生了改变, 呈现出“S”形行为. 为了清晰起见, 将该样品的 $\rho(T)$ 对温度的微分曲线示于图 4. 从图 4 中可以明显看到 $\rho(T)$ 的斜率变化情况, 约在 240K 处 $d\rho/dT$ 达到最大值. 这与 Tagagi 等人对 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 单晶和多晶的研究结果相符合^[9], 不过本文的样品发生转变的温度低于 Tagagi 等人的值. 类似的现象在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 薄膜的研究中也观察到^[11-13].

这种 $d\rho/dT$ 出现极大值的现象被有些作者解释为电阻率的饱和^[9, 14], 但实际上电阻率饱和要在高得多的温度下才发生. 我们认为这种电阻率斜率的改变是由于低温下的弱局域行为与高温下赝能隙打开所引起的. ARPES 实验^[15]和许多其他实验以及理论分析^[16]表明, 欠掺杂样品中存在一个赝能隙, 该赝能隙在某个高于 T_c 的温度 T^* 下打开 ($x = 0.10$ 时, $T^* = 600\text{K}$), 这样会导致电阻率的 S 形行为. 在赝能隙态 (从略高于 T_c 直至 T^*), 电阻率可

用公式 $\rho = \rho_0 + \beta \exp(-\Delta/T)$ 表示^[16]. 本文使用该公式对 $x = 0.10$ 的实验数据进行了拟合, 得到拟合参数 $\rho_0 = 1.484 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $\Delta = 455 \text{ K}$, 拟合曲线示于图 3, 可以看到拟合效果非常好, 雁能隙的宽度 $2\Delta = 910 \text{ K}$.

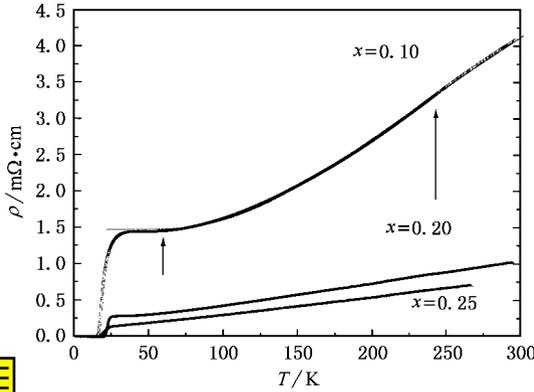


图 3 La_{2-x}Sr_xCuO₄ ($x = 0.10, 0.20, 0.25$) 样品的电阻率 ρ 与温度的关系

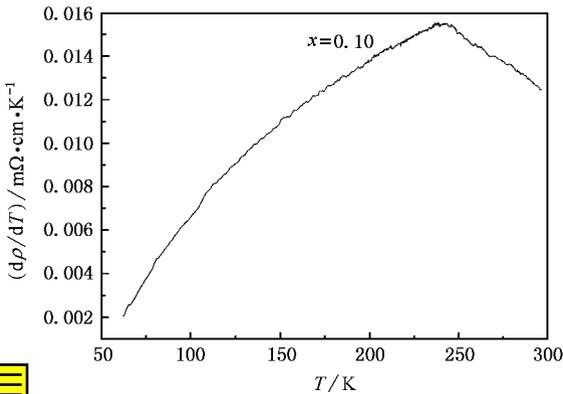


图 4 La_{1.9}Sr_{0.1}CuO₄ 样品的电阻率微分 $d\rho/dT$ 与温度的关系

对于 $x = 0.20$ 和 0.25 的过掺杂样品, 电阻率可用公式 $\rho = \rho_0 + \alpha T^n$ 拟合, 这两个样品 n 分别为 1.07 和 1.14, 都略大于 1, 这也是体系位于过掺杂区域的表现.

图 5 给出样品的热电势与温度的关系曲线. 从图中可以看到, 在超导转变温度之前, 这三个样品的热电势值已经很小, 只有几个 $\mu\text{V/K}$, 而对于同样组分的多晶样品而言, 在超导转变温度之前仍然约有 $15 \mu\text{V/K}$ 残余值^[17]. 这种残余热电势是多晶中位错、晶界等晶格缺陷影响的结果. 在本文的样品中, 这些缺陷带来的效应被极大地减弱, 从而能够观察到较小的热电势值.

对于这三个样品, 随掺杂量 x 增加, 热电势 S

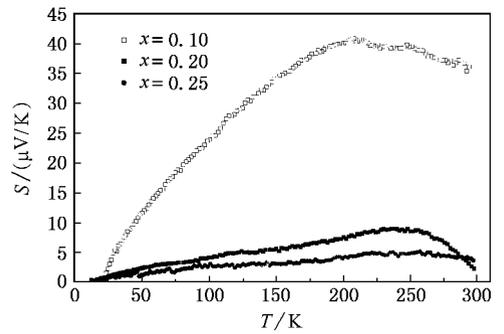


图 5 La_{2-x}Sr_xCuO₄ ($x = 0.10, 0.20, 0.25$) 样品的热电势 S 与温度的关系

值显著减小, 这是符合掺杂规律的. 每个样品均有一个宽峰, 随 x 增加, 峰的位置 T_{max} 由 210 K 移至 260 K , 并且峰越来越平缓. 从形状上看, 这个宽峰有点像某种曳引机理引起, 但是超 200 K 的 T_{max} 难于解释.

目前对于铜氧化物超导体的热电势行为, 一般都是采用费米液体理论来解释^[18]. 在费米液体模型中, 电子扩散热电势 S_d 可以使用 Mott 公式 $S_d = \frac{\pi^2 k}{3e} kT \frac{\partial \ln \rho(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_F}$ 描述. 该公式适用于 E_F 附近态密度没有明显改变的情况. 同时, 必须考虑各种曳引 (特别是声子曳引) 的贡献 S_g , 因而其正常态热电势可由 $S = S_d + S_g$ 描述.

电-声子相互作用是一种常见的解释, 由于声子曳引作用在高温下正比于 T^{-1} , 而在低温下则由于声子的密度关系而正比于 T^3 , 这种温度依赖关系会导致 $S-T$ 曲线上出现一个宽峰. 但是, 根据理论计算^[19], 这个峰应该位于 $T_{\text{max}} = 0.2-0.3 \Theta_D$ (Θ_D 为德拜温度) 附近, 本文的实验结果给出的 $T_{\text{max}} > 200 \text{ K}$ 显然太高. MacDonald 指出^[19], 电-声子相互作用有两种机理, 小动量的声子和电子之间产生正常电-声子作用, 而大动量声子和电子之间产生 Umklapp 过程. 在温度远低于德拜温度时, 体系中不存在大动量声子, 因此没有后者的贡献, 而当温度达到能够与德拜温度相比拟的程度时, 大动量声子产生的作用不可忽略. Umklapp 过程对热电势产生的贡献与正常电-声子作用的贡献相反, 因此此时随温度升高, 总热电势值将迅速下降, 直至某个温度 T_{anh} (anharmonicity temperature) 后, Umklapp 过程的贡献开始减小, 体系热电势值开始增加, 并随声子曳引作用削弱, 逐渐恢复为 Mott 公式给出的线性温度依赖关系. 典型金属

Cu 的热电势曲线就是这样,约 50K 的峰值过后,随温度增加,热电势值开始减小,直至约 120K 后才又开始增加,整个 $S-T$ 曲线表现为一个 U 字形,因此该现象称为 U 形转弯.然而,在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 体系中从未观测到类似的转弯现象,峰值过后热电势值只是缓缓减小,Goodenough 等人^[5]报道 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 样品直至 800K 仍然未观测到 Mott 公式描述的线性温度依赖行为.实验结果表明,电-声子相互作用不能正确描述 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 体系的热电势行为.

磁子也能产生类似的曳引作用,并且磁子的特征温度很高($J_{//}$ 约为 1600K),能够避免上面讨论的声子模型的困难^[20].但是,注意到在过掺杂样品中仍然存在着这样的一个峰,而在过掺杂样品中自旋涨落已被压制;并且在电阻率曲线中与 T_{max} 对应的位置并没有发现异常行为.这些事实表示,磁子-电子相互作用似乎也不是这个峰的解释.

文献 [17] 报道的多晶样品也存在一个热电势峰,但是位置在 140K 附近.作者对一些理论模型进行了分析,认为这些模型均难以解释实验现象,在这些基础上作者提出了一种极化子模型,认为随掺杂引入 CuO_2 面的空穴载流子会形成强关联极化子,高温下极化子形成一种极化子气体,而在低温下极化子凝聚成为极化子液体.

值得注意的是,本文的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 实验结果与电子型超导体 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 有相似之处^[21],后者热电势也约在 100K 附近有一个宽峰.考虑到这两个体系结构上的相似性,两者均只有铜氧层而没有载流子库层,差别仅仅在氧的排布不同,一个是铜氧

八面体,另一个是铜氧正方形.因此,我们认为,一个模型应该能同时解决这两个体系的问题.这两者实验上的相似性可能能够揭示铜氧层的本质.但是目前尚无理论模型能够同时解释这两个体系的问题.与 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 相比, $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 体系的热电势值明显较小,300K 下在 $x = 0.09, 0.15, 0.19$ 处分别只有 $-12, 1.1$ 和 $-0.7\mu\text{V/K}$,这些差别用极化子模型难于解释.按照该模型,极化子也应该在 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 体系中形成,而这样就会导致欠掺杂区域内很大的热电势值,这与实验结果不相符.既然极化子模型不适用于 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 体系,那么它也很可能不适用于 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 体系, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 体系的热电势仍然有值得研究之外,顶点氧可能发挥了很大作用,因为 LaO 层内的振动可能会通过顶点氧而耦合到 CuO 面中.澄清实验现象的本质还需进一步工作.

4 结 论

通过对单晶膜 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.10, 0.20, 0.25$) 电阻率数据分析,发现 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ 中表明存在一个赝能隙,在赝能隙打开后电阻率可以用公式 $\rho = \rho_0 + \beta \exp(-\Delta/T)$ 拟合,赝能隙宽度 $2\Delta = 910\text{K}$.三个样品的热电势曲线在 200K 以上都出现一个宽峰,与电子型超导体 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 有相似之处,对此电-声子相互作用、磁子-电子相互作用和极化子模型都很难做出满意的解释.

- [1] Wang F Z et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1541 (in Chinese) 汪凤中等 2000 物理学报 **49** 1541
- [2] Chen L, Huang Y Z, Zhou F, Dong C, Che G C and Zhao Z X 2000 *Chin. Phys.* **9** 624
- [3] Takagi H, Ido T, Ishihashi S, Uto M, Uchida S and Tokura Y 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2254
- [4] Cho J H, Borsa F, Johnston D C and Torgeson D R 1992 *Phys. Rev. B* **46** 3179
- [5] Goodenough J B, Zhou J S and Chan J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 5275
- [6] Radaelli P G, Hinks D G, Mitchell A W, Hunter B A, Wagner J L, Dabrowski B, Vandervoort K G, Viswanathan H K and Jorgensen J D 1994 *Phys. Rev. B* **49** 4163
- [7] Takagi H et al 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3777
- [8] Devaux F, Manthiram A and Goodenough J B 1990 *Phys. Rev. B* **41** 8723
- [9] Takagi H et al 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 2975
- [10] Balakirev F F et al 1998 *Phys. Rev. B* **57** R8083
- [11] Wuyts B et al 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9418
- [12] Wang Z H et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 154 (in Chinese) 王智河等 1999 物理学报 **48** 154
- [13] Liu J H et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2017 (in Chinese) 刘景和等 2000 物理学报, **49** 2017
- [14] Fish Z and Webb G W 1976 *Phys. Rev. Lett.* **36** 1084
Gurvitch M 1985 *Physica* (Amsterdam) **135B** 276
- [15] Norman M R et al 1998 *Nature* **392** 157
- [16] Li J X, Wu W C and Lee T K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 3629
- [17] Zhou J S and Goodenough J B 1995 *Phys. Rev. B* **51** 3104
- [18] Trodahl H J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 6175
- [19] MacDonald D K C 1962 *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles* (New York: Wiley)

[20] Kumar D 1993 *J. Phys. :Condens. Mat.* **5** 8277

2002 物理学报 **51** 674]

[21] Yu M *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 674 [in Chinese] 余 等

Study of resistivity and thermopower of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ thin films^{*}

Yu Min Yang Hong-Shun Ruan Ke-Qing Li Peng-Cheng Li Hui-Ling Chai Yi-Sheng Cao Lie-Zhao

(*Structure Research Laboratory, Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 13 July 2001)

Abstract

The resistivity and thermopower for $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.10, 0.20, 0.25$) thin film were measured. An S-shape behaviour was found in resistivity of the $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ sample, indicating a pseudogap. In the pseudogap state, the value of resistivity can be fitted well by formula $\rho = \rho_0 + \beta \exp(-\Delta/T)$. The magnitude of thermopower became very small before the superconducting transition, which means the high quality of the thin films. All the samples showed a hump above 200K. The results are analyzed with some theoretical models and compared with the data of electronic superconductor.

Keywords : thin film, transport property, thermopower

PACC : 7360K, 7430F, 7430J

^{*} Project supported by the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G19990646).