

准一维有机超导体 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 的高精度温差电动势研究^{*}

柴一晟¹⁾ 杨宏顺¹⁾ 刘 剑¹⁾ 纪 明¹⁾ 白彦波¹⁾ 曹烈兆¹⁾ J. C. Lasjaunias²⁾

¹⁾ (中国科学技术大学结构分析开放实验室, 物理系, 合肥 230026)

²⁾ (Centre de Recherches sur les Tres Basses Temperatures, Laboratoire associe a

l'Universite Joseph Fourier, CNRS, BP 166 38042, Grenoble Cedex 9, France)

(2003 年 8 月 27 日收到 2003 年 11 月 6 日收到修改稿)

测量了准一维有机超导体 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 单晶 a 方向不同降温速率下的高精度温差电动势 (6—280K). 高温下的温差电动势表现出线性行为, 不能被正常的一维电子能带理论所解释. 在 240K 左右观察到温差电动势斜率发生反常突变. 在 140K 左右温差电动势向下逐渐偏离线性行为, 这与 1D—2D 的维度渡越相关. 对阴离子有序—无序相变温度 T_a ($T_a = 24\text{K}$) 附近的温差电动势结果与比热和电阻率的数据进行了比较. 对于极慢速降温的温差电动势, 求导后可以看到相变的痕迹. 随着通过 T_a 降温速率的增大, 在 T_a 之下的温差电动势数值出现了一个逐渐增大的整体抬高. 对此进行了讨论.

关键词: 低维体系, 输运性质, 温差电动势

PACC: 7215N, 7430F, 7430J

1. 引 言

自从 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 等的有机超导体发现以来, 对准一维有机导体 Bechgaard 盐 $(\text{TM})_2X$ 的研究始终是一个备受关注的课题. 大量深入的研究表明, 该有机导电化合物体系有多种可能的基态和相变: 自旋 Peierls 态、自旋密度波 (SDW) 态、金属态/超导态、场感应自旋密度波态、阴离子有序—无序相变等^[1]. 对于 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, 由于存在阴离子有序—无序相变 (相变温度 $T_a = 24\text{K}$), 从相变温度 T_a 以上快速降温, 基态为 SDW 态 ($T_{\text{SDW}} \approx 6.0\text{K}$); 而对于弛豫态 (极慢速地降温), 基态为金属态/超导态 ($T_c \approx 1\text{K}$)^[2]. 低温下 TMTSF 体系可用费米液体 (Fermi-liquid, 简称 FL) 的强各向异性的能带结构来描述, 其迁移积分的比值约为 $t_a : t_b : t_c \approx 250\text{meV}$ (2900K) : 25meV (290K) : 1meV (13K)^[3]. 与各向异性电阻率的测量结果基本相符合^[4]. 尽管在 a 方向的电导率显示出类金属性行为, 然而多方面的实验结果表明, 高温区金属态的载流子不是正常的 FL 行为^[5]. 第二传

导方向 (b 方向) 等离子边界的发现, 证实了低温下 TMTSF 体系是二维 (2D) 的^[6,7]. 能带理论预言^[8,9], 随着温度上升, 存在一个 2D—1D 的维度渡越, 这种导致链间关联消失的效应, 会导致载流子出现非 FL 态, 甚至是 Luttinger 液体 (Luttinger-liquid, 简称 LL) 态. 在 LL 中, 电子集合起来分别形成电荷和自旋的激发态 (电荷自旋分离)^[5]. 高温区由于维度渡越产生的向非 FL 态的转变可用电子局域化来解释, 产生局域化的原因可能有三: (i) 超过横向耦合的热能量, 即 $k_B T > t_b$ ^[8]; (ii) 低于链间距离的横向自由程, 即 $l_b < b$, 导致链间传输相干性的消失^[10]; (iii) 超过垂直于传导链迁移积分的关联能隙, $E_{\text{gap}} > t_b$ ^[6,11]. 有人认为这些关系可以归结为重整化迁移积分 t_b^{eff} , 它实际上可能小于 t_b ^[12]. 所以实验观测到的局域化温度会低于 290K.

在 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 中这种非费米液体行为已被 ^{77}Se 核自旋弛豫增强效应^[13]、自旋晶格弛豫^[14] 和 ARPES^[15] 等实验结果所证实. Vescoli 等人对很宽的光谱范围内光电导率研究得到了一个令人困惑的结果. 沿分子链 (a 方向) 的直流电导只与约 1% 的载

流子有关,而主要光谱权重处于高于关联能隙 E_{gap} 的高频模式中^[4,6,7],他们认为这与 LL 理论的预言相符合.对 (TMTSF)₂PF₆ 的 Hall 效应的测量结果表明,在 130K 以上的温区,载流子行为也不能用 FL 理论描述^[5],其准传导方向(c^*)的电阻率峰值测量结果同时表明,从低温 FL 到高温 LL 转折温度约为 100K 量级^[9,16].

为了澄清 TMTSF 体系是否存在高温非费米特性、高温区的维度渡越行为和研究 24K 阴离子有序—无序相变对温差电动势的影响,我们对 (TMTSF)₂ClO₄ 样品的 a 方向温差电动势进行了测量,获得了 a 方向温差电动势的高质量数据,温度范围为 6—280K.同时,通过以不同降温速率对 T_a 的温差电动势测量,对阴离子有序—无序相变对温差电动势的影响进行了研究,并且与同一样品的低温比热数据^[17]进行了对比.在 240K 附近观察到反常的斜率变化.随着温度的降低,在 140K 附近曲线向下偏离线性行为,截距逐渐减小,表示样品发生了 1D—2D 的维度渡越行为.在 24K 的阴离子有序—无序相变温度附近,随着降温速率的改变,我们研究了从弛豫态向 SDW 态过渡的过程温差电动势的变化情况.对于极慢速降温的温差电动势结果,对温差电动势求导可以看出斜率的变化,而对于快速降温的结果,随降温速率的增大,ClO₄ 的无序度逐渐提高,对 a 方向输运的散射逐渐增大,在 T_a 温度以下,温差电动势出现了一个逐渐增大的整体抬高,在 1K/s 的降温速率达到饱和值.另一方面,对于比热的测量结果,在此相变附近有明显变化,但不同降温速率之间区别不大,本文对此进行了讨论.

2. 实验方法

采用标准的电化学方法制备 (TMTSF)₂ClO₄ 针状单晶,典型尺寸为 $a \times b \times c = (3\text{mm} \times 0.1\text{mm} \times 0.05\text{mm})$,由法国国家科研中心极低温实验室(CNRS/CRTPI) Lasjaunias 教授提供.在此之前,上述样品已经进行过品质鉴定和 40K 以下的低温比热测量^[17].

本文测量了多个样品在传导易轴 a 轴方向的温差电动势温度依赖关系.不同样品间的数据基本没有差别.由于样品过于脆弱,我们对其中一边的样品台进行了改装,使样品能经受住快速降温过程而不损伤.温差电动势的测量采取传统的微分测量法^[18],并采用温度倒向来消除电极的寄生温差电动

势.采用两层控温屏,在实验中始终用扩散泵抽高真空,以保证样品台温度的高稳定性和均匀性.测量时,程序选定测量的温度.同时在测量装置中采用多个滤波器,过滤掉信号中的高频干扰(主要来自计算机),进一步提高了信号的稳定性.在所有样品的测量过程中,没有观察到文献报道的电阻测量和温差电动势测量中通常所遇到的数据跳跃平台现象(降温时应力变化引起的),这与对样品台的成功改造有关.为了进一步验证数据的可靠性,测量了 40K 以上升温 and 降温过程的温差电动势,数据重合非常好.测量结果中扣除了铜引线的贡献.

3. 结果与讨论

图 1 是 (TMTSF)₂ClO₄ 单晶典型的温差电动势与温度依赖关系曲线,通过 T_a 时的降温速率为 0.0005K/s,这时样品处于弛豫态.如图 1 所示,温差电动势 $S(T)$ 在高温区为良好的线性温度依赖关系,与文献报道的结果相比^[19],高温区的线性行为大体趋势近似,但在低温区有明显差别,这可能是因为测量方法的差异造成的.温差电动势 S 的符号为正,说明载流子为空穴型,这与 Hall 系数的测量结果一致^[3].在 $T^* \approx 240\text{K}$ 附近,温差电动势的斜率存在一个突变,不同样品间的 T^* 略有差别.为了方便数据分析,将 140—280K 范围内的数据以 $T > T^*$ 和 $T < T^*$ 分两部分线性拟合于图 2,两段直线的最佳拟合分别为 $S(T) = A_1 + B_1 T$ ($A_1 = 11.5 \pm 0.3 \mu\text{V/K}$, $B_1 = 0.057$, $T > 235\text{K}$)和 $S(T) = A_2 + B_2 T$ ($A_2 = 13.9 \pm 0.2 \mu\text{V/K}$, $B_2 = 0.0467$, $T < 235\text{K}$).x 射线衍射结果表明, T^* 附近没有任何结构相变^[1], a 方向电阻率也没有观察到明显的变化^[20].类似的现象在 TMTTF 中也观察到^[21].

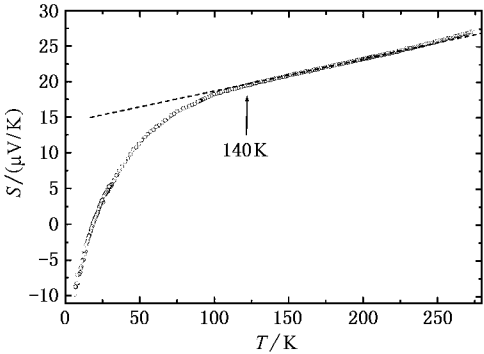


图 1 (TMTSF)₂ClO₄ 金属态 a 方向温差电动势与温度依赖关系
降温速率为 0.0005K/s,140K 为偏离线性的温度

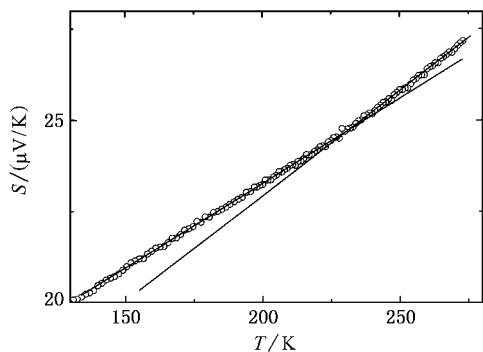


图2 (TMTSF)₂ClO₄ 高温区温差电动势的线性拟合结果

令人惊讶的是,在 $T < 140\text{K}$ 时,温差电动势曲线开始逐渐偏离线性行为,如图1所示.容易注意到,温差电动势偏离线性的温度与1D—2D的维度渡越温度相同.从200—100K,光电子谱实验观察到 b 方向的等离子体边界在此之间逐渐产生^[6],说明100K以下为2D,而200K以上为1D.而且,电子顺磁共振的结果在 b 方向,150K附近观察到一个尖锐的转变^[22],这说明在此温度以下,(TMTSF)₂ClO₄ 的 b 方向突然发生电子自旋关联,从准1D行为转变为2D行为.温差电动势偏离线性与1D—2D的维度渡越有关.热导在高温异常增强说明,140K以上载流子的行为不是FL行为^[23],温差电动势在高温区很大的截距也表明了这一点,详细的讨论将在下面进行.这些与理论预计的2D—1D的维度渡越会导致链间去关联的效应,与载流子出现非FL态相一致.综上所述,我们在温差电动势中观察到的140K偏离线性的行为是1D—2D的维度渡越.这样理论预言的引起维度渡越的重整化迁移积分 t_b^{eff} 应该约为140K,它实际上只有 $t_b = 290\text{K}$ 的1/2.

下面讨论 $T > 140\text{K}$ 的温差电动势行为.

根据固体能带理论,温差电动势一般由两部分组成.载流子扩散温差电动势的Mott表达式为^[24]

$$S_d = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F}, \quad (1)$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数, e 为单位电荷, $\sigma(E)$ 为费米面态密度.对于金属, $S_d \propto T$.在实际金属中,声子与载流子会发生相互作用,产生声子引温差电动势

$$S_g = \frac{\tau_{\text{pe}}^{-1}}{\tau_g^{-1}} \frac{C_g}{3ne}, \quad (2)$$

式中 C_g 为单位体积内的晶格比热, n 为导电电子密

度, τ_g 为平均声子弛豫时间, τ_{pe} 为电声子相互作用中声子的弛豫时间.高温下 $\tau_g^{-1} \propto T$, $\tau_{\text{pe}}^{-1} \propto T^0$ (常数),所以 $S_g \propto T^{-1}$.

比热测量的实验结果表明,(TMTSF)₂ClO₄ 的Debye温度只有约210K^[17],140K以上声子引对温差电动势的贡献可以忽略不计,而且 S 在高温区的线性行为本身即表示基本没有声子引的影响,只有扩散温差电动势的贡献.有报道表明 a 方向的高温电阻率在150K以上为 T 的线性关系,150K以下直至 $T_a = 24\text{K}$ 为 T^2 关系(典型的电子-电子散射行为)^[25].但是传统的一维金属能带理论似乎不能解释高温温差电动势($T > 140\text{K}$)的结果.因为扩散温差电动势在高温下给出 $S_d \propto T$.无法解释 $S(T)$ 中存在的巨大截距 A_1, A_2 .如果只考虑 S 的线性行为,根据电阻率的结果,150K以上电子-电子散射的贡献很小,忽略掉散射项,由一维紧束缚能带理论,可给出扩散温差电动势 $S = -\pi^2 k_B^2 2\sqrt{2} T/3eW$,其中 e 为电荷单位, W 为能带宽度($=4t_a$), t_a 为 a 方向的交换积分,得 W 约为0.6eV,远低于紧束缚能带理论的预言和光学的测量结果(约为1eV).说明能带理论不能解释温差电动势的温度依赖关系.

我们认为(TMTSF)₂ClO₄ 的高温温差电动势和电阻率的结果,可以用掺杂Mott绝缘体理论定性说明:一方面, a 方向上的载流子由于电子间的关联而被局域于链方向上,成为Mott绝缘体.另一方面, b 方向的电荷激发, a 方向的倒逆散射和电子-电子相互作用对 a 方向长链的微扰,一起产生掺杂的效果,使 a 方向成为一掺杂Mott绝缘体^[12].它的输运性质可以与高温超导体的欠掺杂区间相类比.电阻率的类金属行为,温差电动势的高温线性行为伴随很大的截距,都与La系高温超导体欠掺杂区间(典型的掺杂Mott绝缘体)的输运行为非常类似^[26].理论分析进一步指出,在高温区,TMTSF中载流子的Mott绝缘体行为,在 b 方向的迁移积分 t_b 足够大时,变为LL态((TMTSF)₂ClO₄ 的情况正是如此)^[12].Vescoli等人^[6,27]对(TMTSF)₂ClO₄ 的光学实验证实, a 方向存在一个约200cm⁻¹的明显的能隙结构 E_{gap} ($\approx 288\text{K}$)和一个零频模,两个模式的谱权重的和与已知的载流子浓度 $n = 1.4 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以及与电子质量非常接近的能带质量相符合.零频模只占全部权重的1%.但它与非常大的金属电导率直接相关^[6],这暗示了载流子的LL特征.根据LL理论^[28],局域

化的电子产生自旋电荷分离,自旋能带不存在能隙. 电荷部分由于很强的电荷关联产生能隙,可以理解为光电导结果里的 E_{gap} 部分. 高温区自旋子与空穴子的相互作用很小,不会对温差电动势产生贡献. 这样,零频模和 E_{gap} 之下的另一模式在输运性质中均产生贡献. 既然零频模产生的是金属电导,可以认为它对温差电动势的贡献也是线性的. 而对于 E_{gap} 之下的另一模式,能隙结构通常会在温差电动势中产生一个很大的常数项^[24]. 两种贡献合在一起,就可以解释(TMTSF)₂ClO₄ 高温温差电动势的结果. 至于 240K 附近反常的温差电动势斜率变化,在 TMTTF 中也观察到,它在电导率的结果中同样并不明显,还需要进一步的实验才能确定这一反常的斜率变化的物理解释. 总之,正常的 1D 能带理论无法解释我们在高温区测得的数据. 温差电动势在高温区的结果倾向于支持非 FL 理论. 而 140K 左右发生的维度渡越引起了从非 FL 向 FL 的转变,又因为这一转变存在过渡行为(从 100 到 10K)^[9],是支配 140K 以下温度的温差电动势行为的重要因素.

图 3 为同一单晶样品以不同速率通过 T_a 时测得的温差电动势结果. 在约 26K 以下,不同降温速率的温差电动势数值逐渐分离. 对于慢速降温,温差电动势在通过 24K 时相变的痕迹不明显. 对 40K 以下温差电动势随温度变化的弛豫态曲线光滑以后求导,可以看出相变前后斜率的变化,见图 4. 而对于快速降温的结果,随降温速率的增大,在 26K 开始随之逐渐上翘,在 1K/s 的速率下不再增大,相当于在慢速降温结果上叠加了一个基本不随温度变化的附加项. 直到接近 6K 附近,此附加项才逐渐增大,这是由于快速降温过程在低温下发生了金属—绝缘

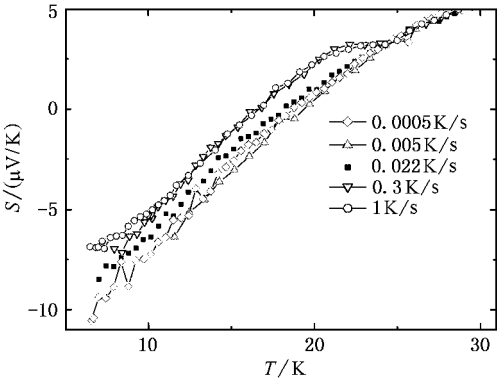


图 3 (TMTSF)₂ClO₄ 以不同速率通过 T_a 的温差电动势与温度依赖关系 降温速率为 0.0005—1K/s

体转变,电子凝聚为 SDW 基态前,出现的自旋涨落. 根据文献[29]报道,电阻率随降温速率的变化类似于温差电动势的结果. 但是,对于同一样品不同降温速度的比热结果(见图 5,为同一样品扣除背底后,相变引起的比热改变.),不同速率下都会观察到 17—28K 间明显的相变过程,但比热变化的幅度和形状基本一致,不同于降温速率对温差电动势的影响.

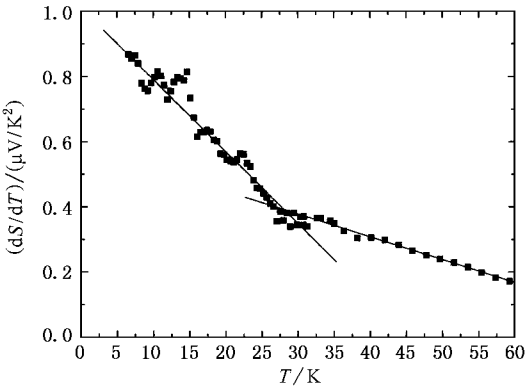


图 4 (TMTSF)₂ClO₄ 弛豫态温差电动势与温度的导数随温度的变化 降温速率为 0.0005K/s

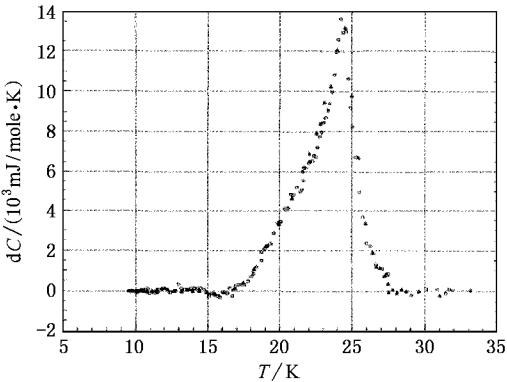


图 5 阴离子有序—无序相变产生的比热改变 ○为慢速降温(0.5K/h),▲为快速降温(3.3K/s)

一方面,对慢速降温在 b 方向形成的 $(0,1/2,0)$ 周期结构,将费米面平分两个相同的部分,但是根据文献[30]的报道,劈裂后的两个费米面与原费米面的形状基本相似,所以根据(1)式,费米面态密度随能量的变化率变化不大, a 方向温差电动势变化不会很明显. 而且弛豫态的样品在 24K 前后,大的费米面的总自由面积基本上刚好等于两个劈裂的费米面总自由面积之和. 因为电导率与费米面总自由面积成正比,所以弛豫态样品的 a 方向电阻率会在

相变后仍然保持金属性^[29]. 另一方面, 对于快速降温, 长轴方向两侧的 ClO_4^- 离子排列无序, 对 a 方向的扰动相当于无规势散射, 所以对费米面态密度的影响较大, 可以在温差电动势上观察到明显的改变. 而对于比热的结果^[17], 它反映的是三维的体性质. 在 24K 左右, 晶格比热与电子比热相比占最主要贡献, 所以比热改变主要是反映晶格比热改变. 晶格结构本身在相变前后变化很小, 晶格比热改变的主要部分为阴离子有序—无序相变产生的熵变. 而对于不同的降温速率, 它们在相变后都只有惟一确定的状态, 从状态数的变化来看, 它们的熵变都应该相同. 所以比热改变所围的面积 (代表熵变) 应该是一样的. 又因为比热测量同时涉及数百个小单晶, 是一种平均效应. 在确定的降温速率下, 它会把不同单晶的比热改变与温度依赖关系的差别抹掉, 所以比热变化的幅度和形状基本不变.

从电阻率和温差电动势的结果来看, 相变后的

数值相当于在弛豫态上叠加了一与温度基本无关的附加项, 降温速率越快, 附加项越大. 所以可以认为相变后的 b 方向无规势对 a 方向输运性质的影响基本与温度无关. 直至 6K 的 SDW 相变, 电阻率和温差电动势的结果才随降温速率的增加而上翘, 这反映了不断增强的自旋涨落对输运性质的影响.

4. 结 论

测量了准一维有机超导体 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 金属态 a 方向的高精度温差电动势. 高温区的温差电动势用铜氧化物高温超导体的掺杂 Mott 绝缘体理论做了定性解释. 观察到 240K 附近的反常相变. 根据温差电动势结果中偏离线性的行为, 得到了 1D—2D 相变的直接证据和约 140K 的温度. 讨论了在阴离子有序—无序相变温度附近, 降温速率对温差电动势、电阻率和比热结果的影响.

-
- [1] Jerome D and Schulz H J 2002 *Advan. Phys.* **51** 293
 - [2] Pouget J P and Ravy S 1996 *J. Phys. I France* **6** 1501
 - [3] Mihaly G *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2670
 - [4] Henderson W *et al* 1999 *Eur. Phys. J. B* **11** 365
 - [5] Moser J *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2674
 - [6] Vescoli V *et al* 1998 *Science* **281** 1181
 - [7] Dressel M *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 398
 - [8] Bourbonnais C *et al* 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1532
 - [9] Bourbonnais C and Jerome D 1998 *Science* **281** 1155
 - [10] Clarke D G *et al* 1998 *Science* **279** 2071
 - [11] Suzumura Y *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 15040
 - [12] Giamarchi T 1997 *Physica B* **230-232** 975
 - [13] Takahashi T, Jerome D and Bechgaard K 1984 *J. Phys. (Paris)* **45** 945
 - [14] Caretta P *et al* 1995 *Proc. of the Int. Conference on High Magnetic Field Phenomena-II Talahassee* (New Jersey: World Scientific) p328
 - [15] Zwick F *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3982
 - [16] Moser J *et al* 1998 *Eur. Phys. J. B* **1** 39
 - [17] Yang H S *et al* 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 7183
 - [18] Li P C *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 282 (in Chinese) [李鹏程等 2002 *物理学报* **51** 282]
 - [19] Choi E S *et al* 2001 *Synth. Met.* **120** 1069
 - [20] Bechgaard K *et al* 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 852
 - [21] Coulon C and Parkin S S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 3583
 - [22] Lee C E *et al* 1999 *Solid State Commun.* **109** 69
 - [23] Lorenz T *et al* 2002 *Nature* **418** 614
 - [24] MacDonald D K C 1962 *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles* (New York: Wiley)
 - [25] Biskup N *et al* 1993 *Synth. Met.* **56** 1762
 - [26] Yu M *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 674 (in Chinese) [余 等 2002 *物理学报* **51** 674]
 - [27] Vescoli V *et al* 2000 *Eur. Phys. J. B* **13** 503
 - [28] Biermann S *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 276405
 - [29] Schwenk H *et al* 1984 *Phys. Rev. B* **29** 500
 - [30] Behnia K *et al* 1999 *Synth. Met.* **103** 2030

Study on the high-resolution thermoelectric power of metallic state quasi-one-dimensional organic superconductor of $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ salt^{*}

Chai Yi-Sheng¹⁾ Yang Hong-Shun¹⁾ Liu Jian¹⁾ Ji Ming¹⁾ Bai Yan-Bo¹⁾ Cao Lie-Zhao¹⁾ J. C. Lasjaunias²⁾

¹⁾ (Structure Research Laboratory and Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

²⁾ (Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier, CNRS, BP 166 38042, Grenoble Cedex 9, France)

(Received 27 August 2003 ; revised manuscript received 6 November 2003)

Abstract

We investigate the high-resolution thermoelectric power of Bechgaard salt $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ in temperatures between 6 and 280K for metallic state with different cooling rates through the anion-ordering transition $T_a = 24\text{K}$. There is a linear temperature-dependent thermoelectric power at high temperatures, which cannot be explained by conventional one-dimensional (1D) electron band theory. A sudden change of the slope at about 240K is observed for the first time. Below 140K, the curve deviates from linear behavior and goes down all the way through, which is attributed to a 1D—2D crossover. Comparing with the results of specific heat and resistivity with different cooling rates through the anion-ordering transition at 24K, no clear trace of anion-ordering transition can be spotted in thermoelectric power by the slowest cooling process unless we take differentiation of the data and we found a gradual rise in thermoelectric power with increasing cooling rate through the T_a for the first time. The influence of anion-ordering transition is discussed.

Keywords : low dimensional system, transport property, thermoelectric power

PACC : 7215N, 7430F, 7430J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10374082).