Sr₂ RuO₄ 的电子相干态:Nernst 效应研究*

许祝安 徐象繁

(浙江大学物理系 杭州 310027)

摘 要 文章首次报道了自旋三重态奇异配对超导体 $\mathrm{Sr_2RuO_4}$ 的 Nernst 效应在正常态呈现出的反常行为. 在 $T < 100\mathrm{K}$ 时 较大的负的 Nernst 信号出现。其绝对值随温度降低而增大,并在 $T^* \approx 20$ —25 K 时出现一个负的最大值,之后随温度线性减小。这样大的 Nernst 信号是与正常态的多带性质相关,而非线性的磁场关系则可能与其中的磁涨落相关。文章作者提出在 T^* 温度以下,在电子型的 γ 带上出现了能带关联的相干态,准粒子的散射受到了抑制,使得在 T^* 温度以下 Nernst 信号快速减弱。同时,热电势在 T^* 附近出现了拐点,Hall 系数开始发散,进一步支持了文章作者提出的观点。

关键词 p-波超导体 Nernst 效应 ,电子相干态

Coherent electronic states in Sr₂ RuO₄ , and the Nernst effect *

XU Zhu-An[†] XU Xiang-Fan

(Department of Physics Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

Abstract We report the first observation of an unusual Nernst effect in the normal state of the odd-parity spin-triplet superconductor Sr_2RuO_4 . Below 100 K , the Nernst signal is negative , and its magnitude increases with decreasing temperature until a maximum is reached around $T^* \approx 20$ —25 K , below which it starts to decrease linearly as a function of temperature. We propose that the large magnitude of the Nernst signal is related to the multiband nature of the normal state and the nonlinearity of the magnetic dependence on magnetic fluctuations. Furthermore , the sharp decrease in the Nernst signal below T^* is due to the suppression of quasiparticle scattering and the emergence of band-dependent normal-state coherence in the γ band. The observation of a sharp kink in the temperature dependence of the thermopower around T^* and the divergence of the Hall coefficient below T^* provide additional support to this picture.

Keywords p-wave superconductor, Nernst effect, coherent electronic state

近年来,对钌氧化物超导体 Sr_2RuO_4 的研究兴趣持续不断 $^{[1-3]}$,特别是近年来利用位相敏感实验 $^{[4]}$ 证实了该超导体的自旋三重态奇异配对,促进了对该超导体的机理的认识. 同属于 Ruddlesden — Popper (RP)系列的 $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$ 另一端的 $n=\infty$ 成员 $SrRuO_3$ 的基态为巡游铁磁体(Ruddlesden 和 Popper 是两个发现者的人名),且磁有序温度随着 RuO_6 八面体层数的降低而逐渐降低,于是早在 1995 年,Rice 和 $Sigrist^{[5]}$ 就曾经提出铁磁涨落可能是 Sr_2RuO_4 自旋三重态配对的先驱物. 非弹性中子散射的确证实了体系中存在着很强的磁性涨落 $^{[6]}$,

但不是理论预言的铁磁涨落,而是为非公度的反铁磁涨落.(Sr,Ca) $_2RuO_4$ 的另一端 Ca_2RuO_4 为反铁磁体,所以 Sr_2RuO_4 中存在着反铁磁涨落也是合理的. 理论计算 $^{[7]}$ 也指出 $_2Sr_2RuO_4$ 中存在着源于一维的 $_{xz,pz}$ 带的非公度反铁磁涨落,且可能会导致自旋单态而非三态超导配对. 于是,磁性涨落是否确实是导致 Sr_2RuO_4 的超导序已成为一个存在争论的问

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10634030,10628408),国家重点基础研究发展计划资助项目

^{2008 - 12 - 18} 收到初稿 2008 - 12 - 30 收到修改稿

[·] 通讯联系人. Email ʻzhuan@ zju. edu. cn

题. 到目前为止,已有基于以下4种机理的理论模型来解释其超导机理:即铁磁涨落^[8]、反铁磁涨落^[9]、自旋轨道耦合^[10]和 Hund's rule 耦合^[11]. 然而到目前为止,还没有一种理论模型得到人们广泛的接受.

Nernst 效应是一种对多带电子结构体系中各带的电子态变化很灵敏的磁热电效应^[15],也是探测超导体中磁通运动的有效手段^[16,17]. 对高温超导体的 Nernst 效应测量发现,在 T_c 以上一段温度区域,存在着超导位相涨落引起的增大的 Nernst 信号^[16,17]. 而对多带超导体 $NbSe_2$ 的 Nernst 效应测量^[15]表明,正常态中两种不同符号的载流子在温度梯度驱动下的对流运动可以导致很大的 Nenrst 效应. 最近对一种重费米子超导体 $CeCoIn_5$ 的 Nernst 效应测量,则发现在进入超导态之前,体系先进入了一种熵非常小的前驱电子态^[18].

下面介绍我们最近发表的 Sr_2RuO_4 体系 Nernst 效应和热电势性质的研究 191. 我们的 Nernst 效应研究表明 ,在 $T^*\approx 20$ —25 K 处 ,准粒子散射受到了抑制 ,在进入超导态之前的正常态出现了轨道相关的相干态.

光学浮区方法制备的高纯单晶样品由美国 Tu-lane 大学毛志强组提供 $^{[20]}$. 我们总共测了三个样品的输运性质和 Nernst 效应 ,分别标记为 214-A ,B ,和 C. 电阻测量采用标准的四引线方法. 热电势测量采用稳态法测量. 所有样品的剩余电阻率均在 0.5 $\mu\Omega\cdot cm$ 以内 ,说明样品的品质非常好 $^{[20]}$. Nernst 效应、热电势和比热测量是在 Quantum Design 公司出品的多功能低温物性测量系统(PPMS -9)上进行.另外 ,我们测量了所有样品的磁化率 ,以保证样品中没有 $SrRuO_3$ 等磁性杂质存在.

所测量的三个样品的 Nernst 信号随外加磁场的变化行为非常一致,图 1 显示了具有代表性的

214 – A 样品在不同温度下 Nernst 信号随磁场的变化关系. 在 100 K 以上 ,Nernst 信号非常小 ,且基本随磁场线性变化 ,表现出典型的正常金属的 Nernst 信号. 但当温度低于 100 K 时 ,信号随着温度的降低而迅速增加. 在 20K 时 ,在 8 T 的磁场下 ,达到了 $-0.43~\mu\text{V/K}$. Nernst 信号在 $T^* \approx 20~-25~\text{K}$ 附近达到负的最大值后 ,然后迅速减弱. 另外一个有趣的特性是 ,在低温下 ,Nernst 信号先随着磁场线性增加 ,达到一定的磁场值后开始随磁场呈非线性变化. 随着温度的降低 ,非线性行为变得越来越明显.

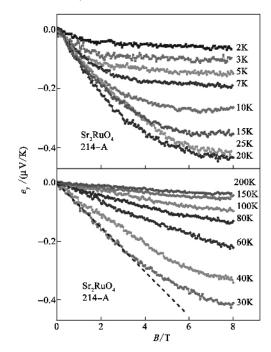


图 1 214 – A 样品在不同的温度下的 Nemst 信号随磁场的变化 关系(30 K 处的虚线是一条作为对照的辅助直线)

图 2 为 6T 磁场下 Nernst 信号与温度的变化关系. 三个样品的数据都画在一起,显示出一致的性质: Nernst 信号在 100 K 以上为比较小的负值,100 K 温度以下开始随着温度的降低而逐渐增加,并在 T^* 附近达到最大值,然后随着温度下降而线性地减小并趋向于零. 低场极限的 Nernst 系数随温度的关系也画在图 2 的插图中. 同样地,低场 Nernst 系数在100 K 以下迅速增加,在 T^* 附近达到最大值,随后线性地减小.

在金属样品中观察到这样大的非线性 Nernst 信号的情况是反常的. 对于常规的单带金属 ,因为 "Sondheimer 抵消"^[21]的存在 ,Nernst 信号通常非常 小. 除了磁通运动引起很大的 Nernst 信号以外 ,目前还已经知道在磁性体系^[22]、重费米子体系^[23]、以

及多能带的一些材料(如 $NbSe_2$ \int_{-15}^{15} 中,会出现比较大的 Nernst 信号. 在铜氧化物超导体中,在 T_c 以上很大的温度区域,则存在着由超导位相涨落导致的 Nernst 信号 [16,17].

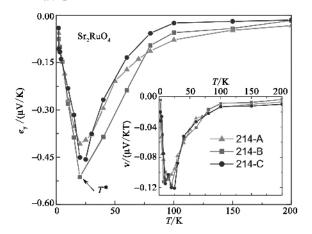


图 2 三个 Sr_2RuO_4 样品在 B=6T 下的 Nernst 信号随温度的变化关系(插图为低场极限下的 Nernst 系数随温度的变化关系)

 ${
m Sr_2RuO_4}$ 为多带导体 其费米面由 3 个带组成,即一个空穴型的 α 带,和两个电子性的 β 和 γ 带。简单的两带(电子和空穴带)模型给出热电势和 Nernst 信号为

$$S = \frac{\sigma_{\rm e} S_{\rm e} + \sigma_{\rm h} S_{\rm h}}{\sigma_{\rm e} + \sigma_{\rm h}} \,, \tag{1}$$

$$e_{y} = \mathcal{K} \frac{\alpha_{xy}^{h} + \alpha_{xy}^{e}}{\alpha_{xx}^{h} + \alpha_{xx}^{e}} - \frac{\sigma_{xy}^{h} + \sigma_{xy}^{e}}{\sigma_{xx}^{h} + \sigma_{xx}^{e}}), \qquad (2)$$

其中 α 是 Peltier 张量 α 是电导率张量 ,上、下标 h和 e 分别代表空穴和电子型载流子. 基于(2)式 ,我们认为 $\mathrm{Sr_2RuO_4}$ 中的 Nernst 信号可能是由多带特性引起的. 同时 ,Nernst 信号和热电势对载流子的散射非常敏感 ,也依赖于不同能带的性质.

对于 $\mathrm{Sr_2RuO_4}$ 样品 ,它的 T_{e} 仅仅为 $1.5\mathrm{K}$,很难想象在高达 $100\mathrm{K}$ 的地方会存在着超导涨落. 而且 ,根据我们的符号定义 ,涨落的磁通涡旋产生的 Nernst 信号总为正值 ,而 $\mathrm{Sr_2RuO_4}$ 的 Nernst 信号总为负值 ,所以在这里可以排除超导涨落的可能性.

我们进而认为 Sr_2RuO_4 中非线性的 Nernst 信号可能是由磁涨落引起的. 有理论文章 [8]提出, Sr_2RuO_4 体系可能在(0,0,0)处出现铁磁涨落, NMR 实验 [24]的确观测到了铁磁涨落的证据,不过该涨落发生在(±0.5 π /a,±0.5 π /a)处,与理论有所偏差. 同时,非弹性中子散射 [6]却在(±0.6 π /a,±0.6 π /a)处观测到非公度反铁磁峰,与相关的理论分析吻合,证实了体系中确实存在着反铁磁涨落.

非公度的反铁磁涨落是由 α 带和 β 带在费米面附近的叠套产生的. 随着磁场的增加 ∞ 反铁磁涨落有可能受到抑制 ,甚至变为铁磁涨落 ,这样就有可能引起非线性的 ∞ Nernst 信号.

Nernst 信号在 T^* 附近出现的负的最大值 ,并在 当 $T < T^*$ 时急剧地减小,说明准粒子之间的散射在 $T < T^*$ 时受到了强烈的抑制,电子状态发生了重要 改变. 根据玻尔兹曼输运公式 "Nernst 系数的大小也 与费米能级附近的散射时间随能量的变化关系相 关. 当然费米面的态密度是否变化也是一个关键因 素. 为了搞清楚这个 Nernst 系数的剧烈变化是否与 费米面附近的态密度变化有关,所以我们测量了同 一样品的比热,示于图 3 的插图中,在 T < 10 K 以 下 C/T 与 T^2 成直线关系 符合费米液体理论 .由公 式计算出的电子比热系数 γ 和声子项系数 β 分别为 43.3 mJ/mol·K² 和 0.209 mJ/mol·K⁴ ,与此之前 的数据吻合. 值得注意的是 在 T* 附近 ,比热没有跳 变或者出现任何反常行为 表明在 T* 附近费米面态 密度没有发生明显的变化. 所以 Nernst 效应的变化 很可能与电子状态的变化有关系.

实际上,以前的一些实验探测也在 T^* 附近观测到了异常的现象. 在 NMR 的实验 $[^{24}]$ 中,作者将自旋磁化率分为 χ_{xy} 和 χ_{yz} 共 两部分,分别来自于 d_{xy} 和 d_{yz} 共 随温度的变化非常小,而 χ_{xy} 随温度的变化非常小,而 χ_{xy} 随温度的降低而增加,并且在 40 K 附近出现了最大值,之后,随着铁磁涨落被抑制而逐渐降低,与 Nernst 信号随温度的变化类似. 同时,在 $T < T^*$ 的温区,面内和面间的电阻率温度关系均出现了费米液体行为. 因此我们提出,在 $T < T^*$ 的温区,电子可能进入了带相关的相干态,费米液体行为得到恢复. Oganesyan 等人也从理论上指出,费米液体的 Nernst 系数在温度趋于零时应该单调地下降到零 $[^{25}]$.

由简单的两带模型的热电势公式(1)可知,不同带上的散射时间发生变化,必定引起不同带的电导率 $\sigma_{\rm c}(\sigma_{\rm h})$ 发生变化,从而导致了热电势的变化.也就是说,多带体系的热电势对轨道相关的散射时间非常敏感.如果 γ 带的电子在 T^* 附近进入了一个相干态而使得散射时间发生了变化,这必定导致在 T^* 附近热电势 S 的明显变化.图 3(a)为我们测量的三个样品的热电势.热电势在 300K 时大概为 $28\mu V/K$ 随着温度的降低而降低,在整个温区呈现金属性.在 T^* 附近,确实看到了热电势出现了一个拐点.热电势的导数与温度的变化曲线上这个拐点变得更加显著 dS/dT 在 T^* 附近出现了一个最小

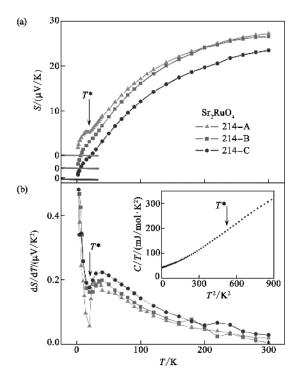


图 3 (a)三个样品的热电势(S)随温度的变化关系;(b)热电势的温度导数 $\mathrm{d}S/\mathrm{d}T$ 随温度的变化关系,其插图则为其中一个样品的比热 C/T 与温度 T^2 的关系(为了在一张图上能清楚地看到三个样品的热电势行为(a)图中我们将 214-B 和 214-C 样品的 S 数据分别向下平移了 3 μ V/K 和 6 μ V/K. T^* 为 Nernst 信号出现反常峰时的温度)

值 ,见图 3(b). 热电势在 T^* 附近的这种变化在以前的文献中也有过报道 [26] ,但是其他文献中报道的拐点没有我们的样品这么明显 ,我们认为这可能是因为我们的样品纯度更高的缘故. 样品纯度越高 ,轨道相关的散射表现得越明显 ,热电势的拐点就越明显.这个结果支持了在 T^* 以下正常态的电子进入轨道相关的相干态的图像.

多带体系的 Hall 效应也会受到不同带的散射时间的极大影响. 比如在 $NbSe_2$ 体系中 ,大约在 32K时打开一个电荷密度波(CDW)能隙 ,电子带的平均自由程急剧增加 ,引起 Hall 系数在这个温度附近急剧变化 ,从正变为负 $^{[27]}$. 实际上 Sr_2RuO_4 的 Hall 系数温度关系也有类似的变化 ,在大约 30K 以下时急剧变化并改变了符号. 图 4 的插图中给出了一个 Sr_2RuO_4 样品(214-A)的 Hall 系数随温度的变化关系 ,与以前的报道一致 $^{[28]}$. 在高温下 ,Hall 系数为正 表明空穴起主导作用 ,随着温度的降低 ,在 50K以下开始变小 ,最后大约在 T^* 附近变成负的 ,并继续向负值方向发散. 根据两带模型 ,如果认为费米面附近的态密度随温度变化不太 ,则可以猜测出电子

型载流子的平均自由程在 T^* 以下时急剧增大 表明在某些电子型的能带(可能是 γ 带)中 ,其他激发对电子的散射受到了抑制 ,弛豫时间增加 $^{[28]}$.

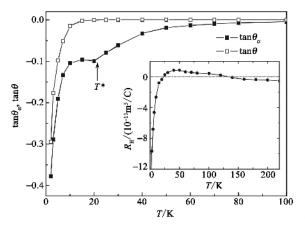


图 4 样品 A 在 B=6T 下的 $\tan\theta$ 和 $\tan\theta_{\alpha}$ 随温度的变化关系(插图给出了 Hall 系数 $R_{\rm H}$ 随温度的变化行为)

实际上 Nernst 信号中既包含非对角的 Peltier 电流,也包含通常的霍尔电流的贡献项,即:

 $e_y = \rho \alpha_{xy} + \rho_{xy} \alpha_{xx} = S(\tan \theta_{\alpha} - \tan \theta)$, (3) 其中 e_y 为 Nernst 电场 ρ 为 ab 平面内的电阻率 ρ_{xy} 为 Hall 电阻率 α_{xx} 为 Peltier 张量的对角分量(即通常的 Peltier 系数) α_{xy} 为 Peltier 张量的非对角分量, $\tan \theta$ 为霍尔角, $\tan \theta_{\alpha}$ 则可称为"热霍尔角",定义为 $\tan \theta_{\alpha} = \alpha_{xy}/\alpha_{xx}$. 我们已经独立地测量出电阻率、热电势和霍尔电阻率的温度关系,由(3)式就可以计算出非对角的 Peltier 电流的贡献,即 $\rho \alpha_{xy}$ 随温度的变化关系,结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出,Hall角 $\tan \theta$ 在高温下随温度的变化很小,而"热霍尔角" $\tan \theta_{\alpha}$ 则在 100 K以下时明显增大,所以 100K以下时的 Nernst 信号增大,主要来自于"热霍尔角" $\tan \theta_{\alpha}$ 的变化. $\tan \theta_{\alpha}$ 在温度为 T^* 时则明显地出现一个拐点,对应着电子相干态的出现. 一般认为 $\tan \theta$ 对准 粒子的散射时间敏感 ,而 $\tan\theta_{\alpha}$ 则依赖于散射时间 的能量关系. 总之 γ 带建立电子相干态带来的影响 在这两个物理量上都有显著的反映.

基于以上的分析 ,当 $T < T^*$ 时 , γ 带上出现了电 子相干态,这个相干态的出现是否是由于赝能隙的 打开?也确实有基于红外光电导谱的实验而提出赝 能隙观点的报道. Pucher 等人[30]仔细研究了 Ti 掺 杂的 $Sr_2Ru_{1-x}Ti_xO_4(x=0,0.001,0.05)$ 样品沿 c轴方向的红外光导谱,发现母体和掺杂为0.001的 样品的光电导率和散射率在正常态时出现了反常, 他们用公式拟合了散射率随温度的关系曲线 发现 了一个大小约为 6.3 meV 的赝能隙. 另外 "Jin 等 人[31]测量了 Sr_2RuO_4 正常态的 ρ_{ab} 和 ρ_c 的磁阻 ,发 现在 T_c 至 100 K 的温度范围内 ,两者随平行于 c 轴 的磁场呈线性增加 非常反常 作者提出这是由于自 旋赝能隙的打开. 同时, 电阻率温度关系测量发现, 在高温不符合费米液体行为,直到 T < 25K 时电阻 率才与 T² 成正比,满足费米液体行为.该费米液体 行为似乎与赝能隙的打开的物理图象冲突. 但是 如 果赝能隙的打开是轨道相关的,只在某些带上打开, 其他带则可以保留其费米液体行为,也就是说,赝能 隙和费米液体行为两者在多带的情况下是可能共存 的.

 γ 带在 T_c 以上温度时出现的电子相干态应该与 Sr_2RuO_4 的 p 波超导电性存在联系. 理论上曾经预言 $^{[14]}\gamma$ 带是对超导起主要作用的能带 ,在这个带上超导能隙最大. 我们自然就要问 , γ 带在 T_c 以上的温度时出现的电子相干态是否是超导态的先驱?另外 ,如果该电子相干态是一个隐藏的有序态 ,那么它也可能与超导态起着相互竞争的作用 ,也许这就是 Sr_2RuO_4 的超导临界温度 T_c 这么低的原因. 值得指出的是 ,在另外一个 RP 系列钌氧化物 $Sr_3Ru_2O_7$ 中存在着铁磁与反铁磁共存和竞争的现象 $^{[32]}$.

总之 ,我们仔细地研究了三个 Sr_2RuO_4 单晶样品的磁热电效应和 Hall 系数. 对样品的 Nernst 测量发现 ,在 T < 100K 时 ,Nernst 信号逐渐向负的方向增加 ,并在 $T^* \sim 20$ —25 K 时出现一个负的极大值 ,然后其绝对值随温度线性地减小. 我们提出 ,这么大的 Nernst 信号是由费米面的多带性质引起的 ,而 Nernst 信号随磁场的非线性变化可能是由轨道相关的磁涨落引起的. Nernst 效应、热电势以及 Hall 效应的数据都表明 ,在 $T < T^*$ 时 γ 带电子进入了某种相

干态 ,对 γ 带电子的散射受到了显著的抑制. 这个图像与中子散射、红外谱以及 NMR 谱的结果是相符的.

参考文献

- [1] Mackenzie A P , Maeno Y. Rev. Mod. Phys. , 2003 , 75 : 657
- [2] Xia J , Maeno Y , Beyesdorf P T $\it et~al.$ Phys. Rev. Lett. ,2006 , 97 :167002
- [3] Kidwingira F , Strand J D , Van Harlingen D J et al. Science , 2006 , 314 : 1267
- [4] Nelson K D , Mao Z Q , Maeno Y et al. Science , 2004 , 306 : 1151
- [5] Rice T M , Sigrist M. J. Phys. : Condens. Matter , 1995 , 7 : L643
- [6] Sidis Y , Braden M , Bourges P et al. Phys. Rev. Lett. , 1999 , 83 : 3320
- [7] Mazin I I , Singh D J. Phys. Rev. Lett. , 1999 , 82 : 4324
- [8] Monthoux P , Lonzarich G G. Phys. Rev. B , 1999 , 59 : 14598
- [9] Kuwabara T , Ogata M. Phys. Rev. Lett. , 2000 , 85 : 4586
- [10] $\,$ Ng K K , Sigrist M. Europhys. Lett. ,2000 ,49 :473
- [11] Baskaran G. Physica B , 1996 , 223 & 224 : 490
- [12] Oguchi T. Phys. Rev. B , 1995 , 51 : 1385
- [13] Mackenzie A P , Julian S R , Diver A J et al. Phys. Rev. Lett. , 1996 , 76 : 3786
- [14] Agterberg D F , Rice T M , Sigrist M. Phys. Rev. Lett. ,1997 , 78:3374
- [15] Bel R , Behnia K , Berger H. Phys. Rev. Lett. , 2003 , 91 : 066602
- [16] Xu Z A , Ong N P , Wang Y Y $\it et~al.$ Nature , 2000 , 406 :486
- [17] Wang Y , Xu Z A , Kakeshita T et al. Phys. Rev. B ,2001 ,64 : 224519
- [18] Onose Y , Li L , Petrovic C *et al*. Europhys. Lett. , 2007 , 79 : 17006
- [19] Xu X F , Xu Z A , Liu T J *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2008 ,101 : 057002
- [20] Mao Z Q , Mori Y , Maeno Y. Phys. Rev. B , 1999 , 60 : 610
- [21] Sondheimer E H. Proc. Roy. Soc. (London), 1948, Ser. A 193:484
- [22] Lee W L , Watauchi S , Miller V L et al. Phys. Rev. Lett. , 2004 .93 : 226601
- [23] Bel R , Behnia K , Nakajima Y et al. Phys. Rev. Lett. , 2004 , 92 :217002
- [24] Imai T , Hunt A W , Thurber K R et al. Phys. Rev. Lett. , 1998 ,81 : 3006
- [25] Oganesyan V , Ussishkin I. Phys. Rev. B , 2004 , 70 :054503
- [26] Yoshino H , Murata K , Shirakawa N et al. J. Phys. Soc. Jpn. , 1996 , 65 : 1548
- [27] Li L J , Xu Z A , Shen J Q et al. J. Phys. : Condens. Matter , 2005 , 17 : 493
- [28] Mackenzie A P , Hussey N E , Diver A J et al. Phys. Rev. B , 1996 ,54 :7425
- [29] Braden M , Sidis Y , Bourges P et al. Phys. Rev. B ,2002 ,66 : 064522
- [30] Pucher K , Loidl A , Kikugawa N $et\ al.$ Phys. Rev. B , 2003 , 68:214502
- [31] Jin R, Liu Y, Lichtenberg F. Phys. Rev. B, 1999, 60:10418
- $[\ 32\]$ Liu Y , Jin R , Mao Z Q $et\ al.$ Phys. Rev. B , 2001 ,63 :174435