

新型超导体 MgB_2 和 $MgCNi_3$ 热、电输运性质研究^{*}

吴柏枚 李 波 杨东升 郑卫华 李世燕 曹烈兆 陈仙辉

(中国科学技术大学结构分析开放实验室, 物理系, 合肥 230026)

(2003 年 4 月 24 日收到, 2003 年 5 月 26 日收到修改稿)

报道了两种新型超导体 MgB_2 , $MgCNi_3$ 和氧化物高温超导体 $Bi_2Sr_2Ca_{0.9}Ce_{0.1}Cu_2O_{8+y}$ 的热导率-温度关系和电阻率-温度关系. 实验发现氧化物高温超导体在进入超导态后热导有所上升, 出现极大值后再下降, 而 MgB_2 和 $MgCNi_3$ 则单调下降. 由 Wiedemann-Franz 定律分别计算了它们在正常态的电子热导和声子热导. 由于共有化电子的非局域性, 在 MgB_2 和 $MgCNi_3$ 中电子热导的贡献占据相当大的成分. 对电子热导的分析结果表明, 在 MgB_2 和 $MgCNi_3$ 的电子热导中静态缺陷对电子的散射占主导地位.

关键词: 热导率, 超导体, MgB_2 , $MgCNi_3$

PACC: 7215E, 7430F

1. 引 言

近几年, 两种新型超导体 MgB_2 ^[1] 和 $MgCNi_3$ ^[2] 的发现引起人们的极大兴趣. 简单的二元金属间化合物 MgB_2 具有相对高的超导转变温度 ($T_c = 39$ K), 远高于此前的金属化合物 Nb_3Ge ^[3] 和金属硼碳化物^[4]. 轻元素导致的高频声子被认为是产生高 T_c 的关键. 同位素效应研究显示, MgB_2 与声子中介的 BCS 超导机制相符^[5]. 但在许多方面又与传统的 BCS 模型有偏差, 如比热、拉曼散射、光电发射等实验都显示 MgB_2 的双能隙结构^[6-9]. MgB_2 引人注意的另一特点在于其应用价值, 因为它的结构简单, 易于加工. 三元金属间化合物 $MgCNi_3$ 的 T_c 虽然比 MgB_2 要低得多 ($T_c = 8$ K), 但它的三维简单立方钙钛矿结构和高的 Ni 元素含量颇引人关注^[10]. Mg, C 和 Ni 分别对应钙钛矿材料 $SrTiO_3$ 中的 Sr, Ti 和 O, 有可能成为联结两大超导材料(金属化合物和钙钛矿结构氧化物)的纽带.

每一种新型材料的发现都会促使人们对其进行实验和理论上的研究. 热导用于研究超导体时显示了其独特的优越性, 在超导体的各种输运性质中, 无论体系处于正常态或超导态热导率都不为零. 从而为载流子和声子乃至磁子之间的相互作用提供重要

的信息^[11-15]. 本文研究了这两种金属间化合物超导体的热导率-温度关系和电导率-温度关系, 分析了电子热导和声子热导的贡献. 特别关注超导转变前后热导的变化, 并与钙钛矿结构的氧化物超导体进行比较, 对三者超导转变过程中热导率所呈现的异同进行了讨论.

2. 样品及实验结果

2.1. MgB_2 超导体的热导率

多晶 MgB_2 样品采用固态反应法制备. 高纯度的 Mg 和 B 粉末按化学配比混合, 研磨后压片, 包在薄的金属 Ta 片内并密封于不锈钢反应器中, 通氩气, 在 950 °C 灼烧 4 h. 重复以上过程几次后, 得到高密度的块状样品. x 射线衍射结果显示体系内无杂相. 热导率测量采用稳态热流法, 在自制的装置中进行^[16,17]. 电导率测量采用常规的四引线法.

MgB_2 的热导率-温度关系示于图 1, 所测温区为 4.2—300 K. 热导率值的量级为一般的合金材料量级. 在低温端, 热导率 K 随温度升高呈单调增加, 极大值出现在 100 到 150 K 之间, $K_{max} = 16.4$ W/m·K. 随后热导率随升温逐渐减小. 在 T_c 附近没有观察到明显的热导变化. MgB_2 的电阻率-温度关系的实

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10174070)和国家重点基础研究专项基金(批准号: G19990646)资助的课题.

验结果也表示在图 1 中.

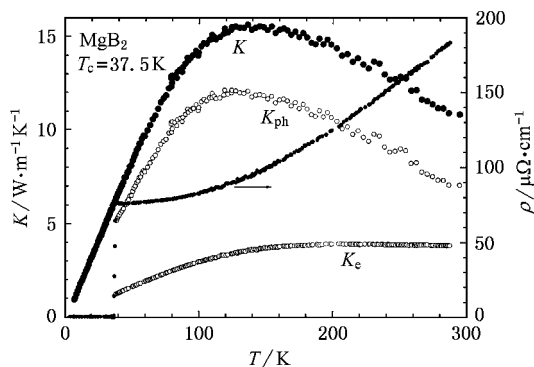


图 1 MgB_2 的热导率和电阻率与温度关系 K_e 为电子热导, K_{ph} 为声子热导

一般而言,热导率 K 可表示为电子热导 K_e 和晶格热导 K_{ph} 之和,即 $K = K_e + K_{ph}$. 利用 Wiedemann-Franz 定律^[18]

$$K_e(T) = \frac{L_0 T}{\rho(T)}, \quad (1)$$

我们采用电阻率的实验数据对正常态的电子热导上限进行估算,从而分离两部分的贡献. 其中洛伦兹常数为 $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$. 由(1)式计算所得的电子热导-温度关系和从总热导率中减去电子贡献的部分,得到晶格贡献的声子热导-温度关系也分别示于图 1 中. 比较两者的贡献,在正常态电子热导约占总热导的 25%—30%. 接近 T_c , 声子热导的权重增加.

2.2. MgCNi_3 超导体的热导率

MgCNi_3 多晶样品是通过将高纯单质的 Mg 粉、 C 粉和 Ni 粉在密封条件下进行固态反应制备的. 由于 Mg 的挥发性,初始原料中 Mg 粉过量 20%, C 粉过量 40% 以得到具有最佳超导性的样品. 粉末混合后略微研磨并压片,包在薄的金属 Ta 片内并密封于不锈钢反应器中,通氩气,在 600°C 反应 30 min,升温至 900°C 反应 1 h 后随炉冷却. 重复以上过程,得到高密度的块状样品. x 射线衍射结果显示样品的单相性很好. 电导率和热导率测量方法同上.

MgCNi_3 的热导率和电导率的测量结果示于图 2. 在低温端,热导率随温度升高而增加,在 210 K 以上基本不再随温度改变了. 热导率值的量级比硼碳化合物^[19]大,比 MgB_2 要小. 在进入超导态后, MgCNi_3 的热导率呈单调下降,与 MgB 相似.

类似于上述对 MgB_2 的处理,将 MgCNi_3 的总热

导率分离成电子和声子两部分的贡献,得到电子热导-温度关系和声子热导-温度关系均示于图 2. 电子热导的行为类似于 MgB_2 , 但所占比例更高. 在很大温度范围内达到 50% 以上,室温下甚至达到 80%. 除了 T_c 附近,在很大的温度范围内 MgCNi_3 电子对热导的贡献大于声子的贡献.

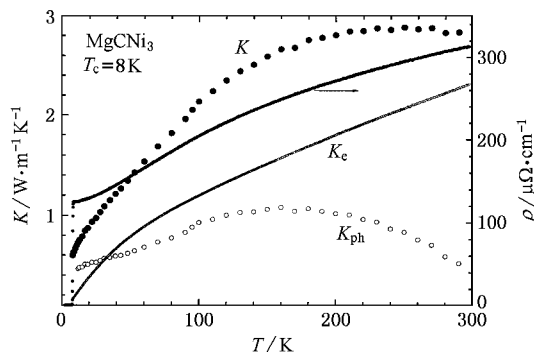


图 2 MgCNi_3 的热导率和电阻率与温度关系 K_e 为电子热导, K_{ph} 为声子热导

2.3. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 超导体的热导率

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 通过常规的固态反应法合成. Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CeO_2 和 CuO 按比例在玛瑙研钵中研磨,充分混合. 混合粉末先在 800°C 温度下煅烧 13 h 后重新研磨,压成直径 10 mm 厚 1.5 mm 的薄片. 这些薄片在空气中分别在 820°C , 840°C 和 860°C 温度下煅烧 8, 12.5 和 15 h, 每两次煅烧之间都重新研磨压片^[19, 20]. x 射线衍射结果显示样品的单相性很好. 电导率和热导率测量方法同上.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 的热导率和电导率的测

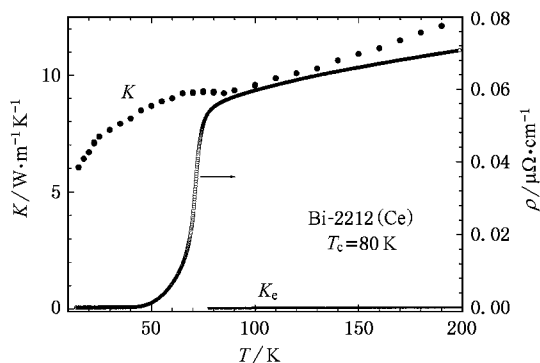


图 3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 的热导率和电阻率与温度关系 K_e 为电子热导

量结果示于图 3. 在 T_c 以上, 热导率随着温度的降低而单调地减小. 在 T_c 以下, 热导率随温度的下降而上升. 随着温度的进一步降低, 热导率又单调地减小. 用类似上述方法, 我们对热导分离为电子和声子的贡献, 得到了样品的电子热导和声子热导. 与一般多晶氧化物超导体情况相同, 在正常态电子热导占总热导的比重很小(1% 以下), 可认为总热导完全是声子的贡献.

3. 讨 论

为了比较金属间化合物超导体与氧化物高温超导体在超导转变过程中热导率-温度关系变化的异同, 我们将这两类超导体在超导转变前后热导率的变化汇总于图 4, 高温超导铜氧化物 $Hg_{0.9}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$ 的热导率^[14]也示于图 4. 一个明显的区别是, 在新型超导体 MgB_2 和 $MgCNi_3$ 中观察不到氧化物超导体中所特有的 T_c 以下的热导峰. $Hg_{0.9}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$ 和 $Bi_2Sr_2Ca_{0.9}Ce_{0.1}Cu_2O_{8+y}$ 在进入超导态后热导有所上升, 出现极大值后再下降. 迄今, 对热导峰起因比较公认的解释为: 由于进入超导态后超导体内正常态电子密度急剧减少, 参与热运输电子的平均自由程增长, 电子热导率增加. 随着温度的进一步降低, 超导体中热传导的电子数减少, 导致超导体的导热能力下降. 而 MgB_2 和 $MgCNi_3$ 的热导率在 T_c 附近呈单调下降. 一般而言, 在超导态情况下, 随着温度降低正常态电子数减少, 电子热导减小; 与此同时, 声子被电子散射的概率减少, 声子热导增加. 两者作用的相对大小决定了超导转变温度处热导的行为 $K(T)$. 由 BCS 理论计算 $K(T)$ 可以给出有关超导能隙函数的信息. 常规超导体通常只具有一个各向同性的 S 波超导能隙, 但对 MgB_2 热导实验结果的定量计算指出^[15], 用传统的单能隙 BCS 理论不能得到合理的拟合结果, 在双能隙模型下, 基于 BCS 的 BRT 热导模型能很好地解释实验结果. 双能隙结构对 MgB_2 的超导性质起着重要的作用, 其中电子热导中主要的贡献来源于较大的能隙, 而声子热导中主要的散射来源于较小的能隙. 对 MgB_2 的热导研究指出, 带内散射的弛豫时间与样品的无序程度有关^[21]. 在下面的计算中我们将看到, MgB_2 和 $MgCNi_3$ 两种超导体中静态缺陷对电子的散射都占相当主导的地位, 于是在 T_c 附近难

以观察到热导率的明显变化. 同时, 热导的实验结果也反映了输运性质上的两带效应,

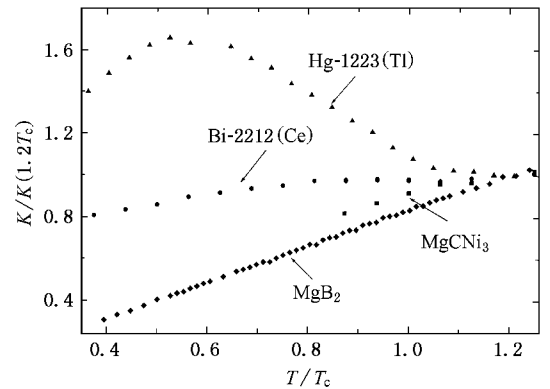


图 4 MgB_2 , $MgCNi_3$ 与高温超导铜氧化物 $Bi_2Sr_2Ca_{0.9}Ce_{0.1}Cu_2O_{8+y}$ 以及 $Hg_{0.9}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$ 在超导转变过程中热导变化的比较

两种新型超导体 MgB_2 和 $MgCNi_3$ 中, 电子热导占总热导的权重分别达 25% 和 50% 以上, 说明电子热导占有重要的贡献. 但是在氧化物高温超导体中, 电子热导占总热导的比例都非常低, 一般可忽略不计. 比较 MgB_2 , $MgCNi_3$ 和 $Bi_2Sr_2Ca_{0.9}Ce_{0.1}Cu_2O_{8+y}$ 样品中电子热导的权重如图 5 所示.

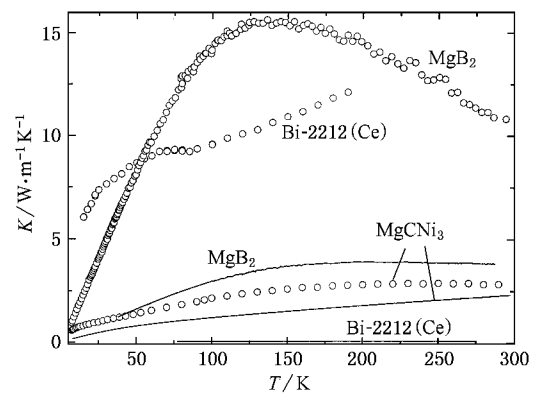


图 5 MgB_2 , $MgCNi_3$ 和 $Bi_2Sr_2Ca_{0.9}Ce_{0.1}Cu_2O_{8+y}$ 电子热导的权重, 空心圆点代表总热导, 直线代表电子热导

MgB_2 的晶体结构为六边形的 $A1B_2$ 结构, Mg 原子层和 B 原子层交替, 能带计算表明^[22-24] MgB_2 中 Mg 充分离子化了, 但除了离子键外还存在强的 B—B 共价键. $MgCNi_3$ 为简单立方钙钛矿结构, 但 Ni—C 之间可能存在很强的共价相互作用. 共有化电子的非局域性使两体系中电子热导占据相当大的成分, 正如上述结果所示.

根据 Matthiessen 定律, 电子导热受到来自静态缺陷和声子两方面的散射, 将这些散射过程表示为

相应的热阻率, 则电子热阻率 $W_e(T)$ 可以表示为^[18]

$$\frac{1}{K_e(T)} \equiv W_e(T) = W_{e,0}(T) + W_{e,ph}(T) \\ = \frac{A}{T} + BT^2, \quad (2)$$

式中下标(e,0)和(e,ph)分别表示导热电子与静态缺陷及热激发声子之间的相互作用. 用(2)式对

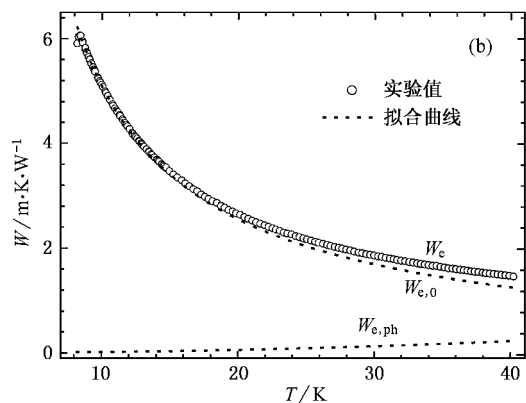
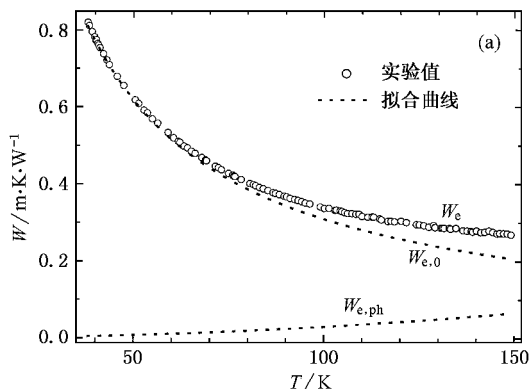


图6 MgB_2 (a) 和 $MgCNi_3$ (b) 的电子热阻率及由(2)式所得的拟合曲线

MgB_2 和 $MgCNi_3$ 正常态电子热导率分别进行拟合, 拟合结果如图6所示. 拟合参数列于表1. 图6中电子热阻率的拟合结果表明, MgB_2 和 $MgCNi_3$ 超导体中静态缺陷对电子的散射都占相当主导地位, 于是在 T_c 附近难以观察到热导率的明显变化. 从表1的拟合参数看, 相对于占主导地位的静态缺陷散射, 电子受热激发声子的散射项在 $MgCNi_3$ 中的作用比 MgB_2 稍强.

表1 MgB_2 和 $MgCNi_3$ 的超导转变温度 T_c 、转变宽度 ΔT 及由(2)式得到的拟合参数

样品	T_c/K	ΔT	$A/mK^2 \cdot W^{-1}$	$B/m \cdot W^{-1} K^{-1}$	A/B
MgB_2	37.5	< 1K	30.87	2.9×10^{-6}	1.05×10^{-7}
$MgCNi_3$	8.0	< 0.3K	51.02	1.6×10^{-4}	3.19×10^{-4}

4. 结 论

测量了两种新型超导体 MgB_2 和 $MgCNi_3$ 以及氧化物高温超导体 $Bi_2Sr_2Ca_{0.9}Ce_{0.1}Cu_2O_{8+y}$ 的热导率-温度关系和电阻率-温度关系. 进入超导态后, MgB_2 和 $MgCNi_3$ 的热导没有观察到明显的变化, 而 $Bi_2Sr_2Ca_{0.9}Ce_{0.1}Cu_2O_{8+y}$ 的热导出现高温超导体中共有的热导峰. 分别计算了这三种超导样品正常态下的电子热导和声子热导, 结果表明金属间化合物超导体中共有化电子的非局域性使 MgB_2 和 $MgCNi_3$ 中电子热导的贡献占相当大的成分. 对电子热导的分析结果表明, MgB_2 和 $MgCNi_3$ 中静态缺陷对电子的散射占相当主导地位.

[1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T et al 2001 *Nature* **410** 63
 [2] He L, Huang Q, Ramirez A P et al 2001 *Nature* **411** 54
 [3] Gavalier J R, Janocko M A, Jones C 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 3009
 [4] Cava R J, Takagi H, Batlogg B et al 1994 *Nature* **367** 146
 [5] Bud'ko S L, Lapetot G, Petrovic C et al 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1877
 [6] Wang Y, Plackowski T, Junod A 2001 *Physica C* **355** 179
 [7] Bouquet F, Fisher R A, Phillips N E et al 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 47001
 [8] Szabo P, Samuely P, Kacmarcik J et al 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 137005
 [9] Chen X K, Konstantinovic M J, Irwin J C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 157002
 [10] Huang Q, He T, Regan K A et al 2001 *Physica C* **363** 215

[11] Lorenz T, Hofmann M, Gruninger M et al 2002 *Nature* **418** 614
 [12] Uher C, 1990 *J. Supercond.* **3** 337
 [13] Wu B M et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1147 (in Chinese) [吴柏枚等 1999 物理学报 **48** 1147]
 [14] Wu B M et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 267 (in Chinese) [吴柏枚等 2000 物理学报 **49** 267]
 [15] Yang D S, Wu B M, Li B et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 683 (in Chinese) [杨东升、吴柏枚、李波等 2003 物理学报 **52** 683]
 [16] Wu B M, Yang D S et al 2003 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **25** (Suppl.) 248 (in Chinese) [吴柏枚、杨东升等 2003 低温物理学报 **25** (增刊) 248]
 [17] Yang D S, Wu B M 1999 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **21** 156 (in Chinese) [杨东升、吴柏枚 1999 低温物理学报 **21** 156]
 [18] Berman R 1976 *Thermal Conduction in Solids* (London: Oxford Uni-

- versity Press) 64505
- [19] Li B *et al* 2002 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **24** 193 (in Chinese) [22] Kortus J , Mazin I I , Belashchenko K D *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4656
- [李 波等 2002 低温物理学报 **24** 193]
- [20] Jin H *et al* 1995 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **17** 639 [金 华等 1995 低温物理学报 **17** 639] [23] Kong Y , Dolgov O V , Jepsen O *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 20501
- [21] Putti M , Braccini V E , D 'Aglia G *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **67** [24] An J M , Pickett W E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4366

The thermal/electronic transport properties of new superconductor MgB_2 and MgCNi_3 *

Wu Bai-Mei Li Bo Yang Dong-Sheng Zheng Wei-Hua Li Shi-Yan Cao Lie-Zhao Chen Xian-Hui

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

(Received 24 April 2003 ; revised manuscript received 26 May 2003)

Abstract

The temperature dependence of thermal conductivity and electronic conductivity in superconductor MgB_2 , MgCNi_3 and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ are presented. The thermal conductivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ shows a peak under T_c observed in cuprates , but those of MgB_2 and MgCNi_3 decrease monotonously. We calculate the electron thermal conductivity and the phonon thermal conductivity by Wiedemann-Franz law. The electrons contribute a large fraction to the thermal conductivity in normal state of MgB_2 and MgCNi_3 because of the non-localization of mutual effect of electrons. The analysis on electronic thermal conductivity indicates that the scattering by impurities prevails in electronic thermal resistance of both samples.

Keywords : thermal conductivity , superconductor , MgB_2 , MgCNi_3

PACC : 7215E , 7430F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174070) and the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China (Grant No. G19990646).