

研究快讯

MgB₂ 和 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的电阻率与霍尔效应研究*

李慧玲 阮可青 李世燕 莫维勤 樊 荣 罗习刚 陈仙辉 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 5 月 17 日收到, 2001 年 6 月 20 日收到修改稿)

测量了 MgB₂ 和 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的电阻率 $\rho(T)$ 与霍尔系数 $R_H(T)$ 的温度依赖关系. 电阻率的测量结果表明, MgB₂ 和 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的正常态电阻率与温度有平方的依赖关系. MgB₂ 和 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的超导转变温度几乎相同. 霍尔系数的测量结果表明, MgB₂ 和 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的载流子类型为空穴型, 二者的霍尔系数都随温度升高而减小, 且 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的霍尔系数比 MgB₂ 略有减小, 这可能与 Li 掺杂引入空穴有关. 二者的霍尔角都与温度平方呈线性关系.

关键词: 电阻率, 霍尔效应

PACC: 7430F, 7215Y

1 引 言

最近, 超导转变温度为 39K 的 MgB₂ 的发现引起了人们的极大兴趣^[1-6]. 尽管与 MgB₂ 晶体结构类似的其他硼化物中发现过超导电性^[7,8], 但它们的超导转变温度都比较低, 不超过 15K. MgB₂ 是否属于一种新的超导体或其他已知超导体类似, 这是一个重要的问题. 同位素效应^[9]表明, MgB₂ 属于传统的 BCS 超导体. 比较高的德拜温度以及强烈的电声子相互作用导致了较高的转变温度. 高压实验^[10]表明 MgB₂ 的超导转变温度随着加压而降低, 符合 BCS 理论的预言. Rubio-Bollinger^[11]等进行的扫描隧道谱的实验也证明 MgB₂ 属于以电声子相互作用为基础的 BCS 超导体. 但 Hirsch^[12]认为 MgB₂ 和高温氧化物超导体类似, 可用空穴载流子理论来解释 MgB₂ 的超导机理. 最近的 Li 掺杂实验^[13,14]也支持空穴载流子理论. 总之, 对于 MgB₂ 的超导机理还有待于更深入的研究.

最近的霍尔系数测量^[15]表明, MgB₂ 的有效载流子为空穴. 根据 BCS 理论, 如果掺杂引入空穴, 会

增加费米面上的态密度, 有助于提高超导转变温度. 但最近的 Li 掺杂实验^[13,14]表明: MgB₂ 中 Mg 位原子部分被 Li 原子替代, 并没有提高超导转变温度. 这似乎与 BCS 理论矛盾. 测量 MgB₂ 和 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的电阻率与霍尔系数的温度依赖关系, 研究载流子浓度变化, 将有助于理解 MgB₂ 的超导机理.

本文测量了 MgB₂ 和 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的电阻率与霍尔系数的温度依赖关系, 并计算了霍尔角与温度的依赖关系. 电阻率的测量结果表明, MgB₂ 和 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的正常态电阻率与温度有平方的依赖关系. MgB₂ 和 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的超导转变温度几乎相同. 本文对影响超导转变温度的因素进行了讨论. 霍尔系数的测量结果表明, MgB₂ 和 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的有效载流子类型为空穴型, 二者的霍尔系数都随温度升高而减小, 且 Mg_{0.93}Li_{0.07}B₂ 的霍尔系数比 MgB₂ 略有减小, 这可能与 Li 掺杂引入空穴有关. 二者的霍尔角都与温度平方呈线性关系.

2 实验方法

MgB₂ 的多晶样品采用常压烧结反应法制备, 将

* 国家重点基础研究专项经费(批准号: G19990646)资助的课题.

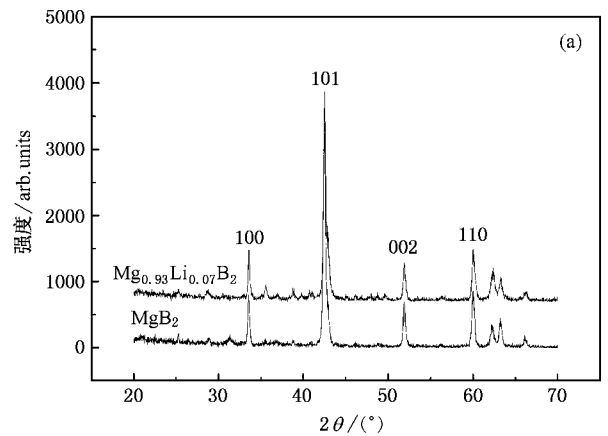
高纯的 Mg 和 B 按 $\text{Mg}:\text{B} = 1:2$ 的比例配置研磨,压片后用 Ta 片包裹,密封在不锈钢反应釜中,在常压 Ar 气氛中 950°C 烧结 2h,再研磨并压片后再烧结一次.样品即成. $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 多晶样品制备方法是高纯的 Mg、Li 和 B 按 $\text{Mg}:\text{Li}:\text{B} = 0.93:0.07:2$ 的比例配置研磨,其他步骤与 MgB_2 的多晶样品制备相同.这样所得到的样品非常致密,有利于输运性质的测量.样品被切成长约 3mm,宽约 1.5mm 的长条形,然后再磨成厚度为 0.8mm 的薄片.为减小接触电阻,把钢压在样品的正面及侧面制成电极,并焊上铜引线.电阻与霍尔电压的测量采用标准的直流六电极法(如图 1(a)插图所示).垂直于样品表面的磁场用超导磁体系统(Oxford Instruments)提供.为了得到一个较大的霍尔信号,采用的测试磁场为 14T,测试电流为 15mA.为消除由于霍尔电极的不对称而引起的纵向电阻对霍尔电压的贡献,在同一温度,我们分别进行了正反向磁场霍尔电压的测量,

$$U_H = [U_H(+H) - U_H(-H)]/2.$$

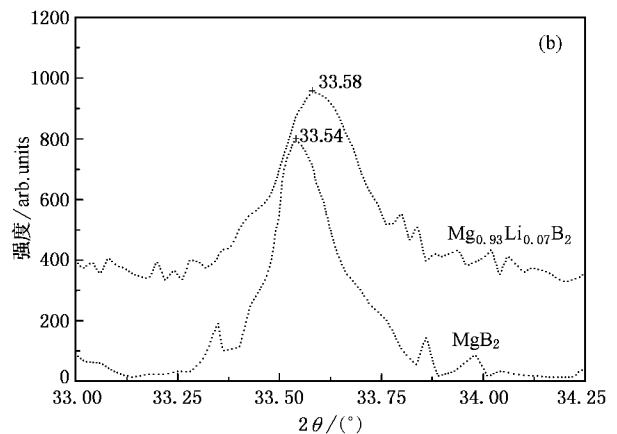
3 实验结果和讨论

图 1(a)为 MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的 X 射线衍射(D/Max-2400, Cu anode)图.由图可见,无杂相峰,这表明样品很好的单相性.随着 Li 的掺入(100)峰(101)峰有向右的移动.图 1(b)显示了(100)峰的改变.而(002)峰几乎没有改变,见图 1(c).这个结果表明 B 原子平面晶格参数 a 随 Li 的掺入有了减小,而相邻 B 原子平面的距离晶格参数 c 几乎没有改变.这种晶格的变化可能是由于 Li^+ (0.06nm)的离子半径略小于 Mg^{2+} (0.065nm)的离子半径,而 Li 的掺入主要影响到 B 原子平面的原子耦合.这种晶格的不对称变化会导致载流子在不同能带之间的转移,例如电子和空穴在 σ 带和 π 带之间的转移,这样会引起有效载流子浓度的改变,从而对样品的超导转变温度产生影响.

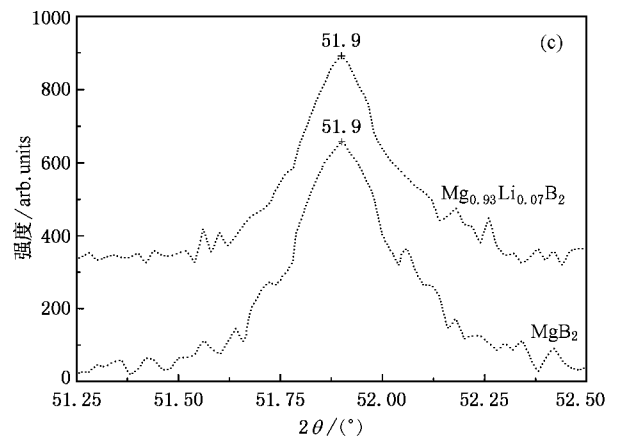
图 2(a)为 MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的电阻率与温度依赖关系.图 2(b)为图 2(a)的超导转变温度附近的放大图.在 40K 到 300K 的温区,将 MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的电阻率数据进行拟合,可得到二者的电阻率都与温度有平方的依赖关系,且两条曲线的形状近似相同. MgB_2 的室温($T = 274\text{K}$)电阻率为 $88.8 \mu\Omega\text{cm}$,开始发生超导转变时的剩余电阻率为 $34.8 \mu\Omega\text{cm}$.二者比值为 2.55,记为 RR_1 . $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的



(a) MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的 X 射线衍射图



(b) MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的 (100) 衍射峰



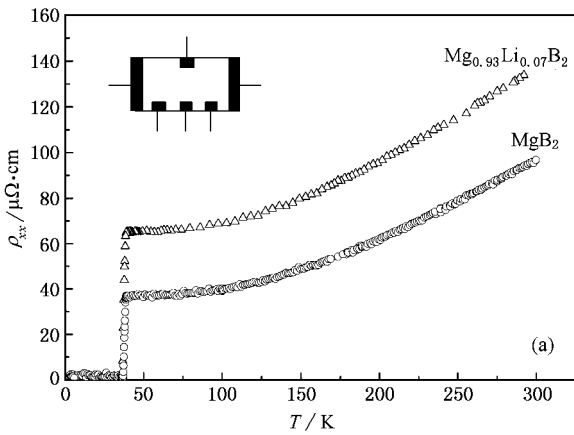
(c) MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的 (002) 衍射峰

图 1

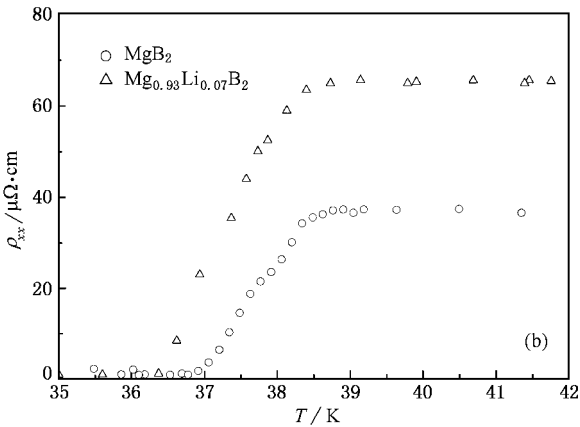
室温电阻率为 $125.16 \mu\Omega\text{cm}$,开始发生超导转变时的剩余电阻率为 $63.5 \mu\Omega\text{cm}$,二者比值为 1.97,记为

RR_2 . 由于 Li 的掺杂, 会增加杂质的散射, 使得 $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 的剩余电阻大于 MgB_2 的剩余电阻, 且 RR_1 大于 RR_2 .

由图 α (b) 可见, 二者超导转变温度 (开始转变温度) 几乎相同. 由于 Li 的掺杂效应, 使得 $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 的超导转变温区略有展宽. 如果只考虑 Li 掺杂引入空穴, 费米能级应该向高态密度处移动. 根据 BCS 理论, 这将导致超导转变温度的提高, 而这与实验结果矛盾. 因而可能存在其他因素如晶格常数的变化, 使得超导转变温度降低. 两种因素共同作用的结果使得 $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 的超导转变温度与 MgB_2 几乎相同.



(a) MgB_2 和 $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 的电阻率与温度依赖关系



(b) 图 α (a) 的超导转变温度附近的放大图

图 2

图 3 为 MgB_2 和 $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 正常态的霍尔系数与温度依赖关系. MgB_2 的霍尔系数和已有实验报道较为一致^[10], 在 T_c 到 300K 的温度区间, 霍尔系

数为正值, 且随着温度的升高, 其霍尔系数减小. 在 T_c 到 150K 的温区, 其霍尔系数减小较快, 在 150K 到 250K 的温区, 其霍尔系数减小很慢. 掺 Li 后, $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 的霍尔系数的温度依赖关系与 MgB_2 近似相同, 但 $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 的霍尔系数略有减小. $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 的霍尔系数比 MgB_2 略有减小, 这可能与 Li 掺杂引入空穴, 使得载流子浓度略有增大有关. 二者载流子类型为空穴型.

最近的能带计算表明^[16], MgB_2 具有十分复杂的费米面, 它包括 σ 能带的空穴形成的费米面, π 能带的电子和空穴形成的费米面. MgB_2 的霍尔系数 R_H 可能为两种载流子 (电子和空穴), 两个能带 (σ 能带和 π 能带) 贡献的结果. MgB_2 具有十分复杂的费米面导致了它的霍尔系数随温度的变化.

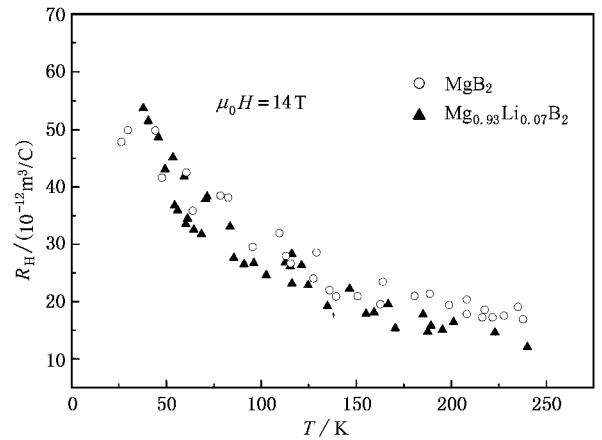


图 3 MgB_2 和 $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 正常态的霍尔系数与温度依赖关系

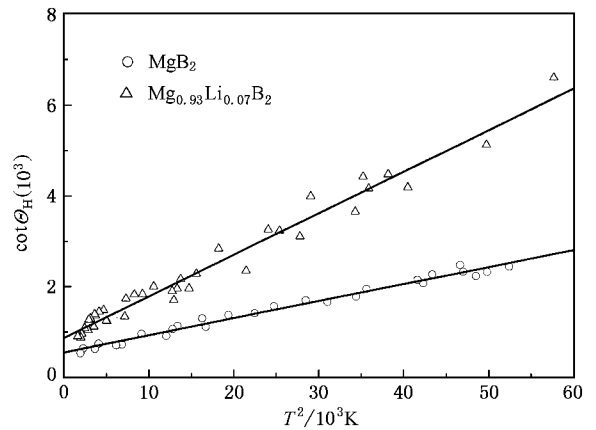


图 4 MgB_2 和 $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 的霍尔角与温度平方的依赖关系

图 4 为 MgB_2 和 $Mg_{0.93}Li_{0.07}B_2$ 的霍尔角与温度平方的依赖关系. 霍尔角定义式为 $\cot \Theta_H = \rho_{yx} / \rho_{xx}$,

ρ_{xx} 为纵向电阻率, ρ_{yx} 为霍尔电阻率. 由图可见, MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的霍尔角与温度平方有着线性依赖关系. 将数据线性拟合后得到如图所示的直线. 两条直线的斜率 k 分别为 0.038 (MgB_2) 和 0.092 ($\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$). 对高温超导体中多个体系的运输测量表明, 霍尔角与温度的平方有着线性依赖关系. 在高温超导体中, 霍尔角对温度平方的线性依赖关系可用安德森理论解释^[17]. 安德森模型中有两种不同类型的准粒子, 有自旋无电荷的自旋子和有电荷无自旋的空穴子. 对电阻有贡献的是自旋子-空穴子相互作用, 类似于通常的费米子-玻色子散射, 散射时间 τ_{tr} 正比于 $1/T$, 给出电阻率随温度的线性变化关系. 在外加磁场作用下, 横向弛豫时间 τ_H 取决于自旋子之间的散射, 具有费米子-费米子散射的 $1/T^2$ 温度特征关系. 从霍尔角定义式 $\cot\Theta_H = \rho_{yx}/\rho_{xx}$ 出发, 易于将霍尔角写成 $\cot\Theta_H = 1/(\omega_c\tau)$ 的形式, 这里 $\omega_c = eB/m^*$ 是回旋频率. 按照安德森理论, 这里涉及的 τ 应该是 τ_H , 意味着霍尔角对温度有平方的依赖关系, 即

$$\cot\Theta_H = 1/(\omega_c\tau_H) = \alpha T^2 + C,$$

其中, α 是比例常数, 依赖于自旋子的带宽; C 类似于马西森定则中的附加项, 来源于磁性杂质对自旋子的散射. 虽然 MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的霍尔角与温

度平方的线性依赖关系与高温超导体行为十分类似, 但它们正常态电阻的行为很不相同. 高温超导体正常态电阻与温度有线性的依赖关系, 正如安德森理论所指出的, 但是 MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的正常态电阻率与温度有平方的依赖关系. 此外, 越来越多的证据表明, MgB_2 属于以电声子相互作用为基础的 BCS 超导体, 与高温超导体材料的性质有很大的不同. MgB_2 的霍尔角与温度平方的线性依赖关系需要更深入的实验和理论研究.

4 结 论

通过研究 MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的电阻率与霍尔系数以及霍尔角的温度依赖关系, 得到的结论为: MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的正常态电阻率与温度有平方的依赖关系. $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的超导转变温度与 MgB_2 几乎相同, 认为 Li 掺杂引入空穴与晶格变化的效应相抵消, 使得二者超导转变温度几乎相同. MgB_2 和 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的有效载流子类型为空穴型, 二者的霍尔系数都随温度的升高而减小. $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 的霍尔系数比 MgB_2 略有减小, 这与 Li 掺杂引入空穴使得 $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ 中空穴浓度略有增大有关. 二者的霍尔角与温度平方呈线性关系.

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature*, **410** (2001), 63.
 [2] S. C. Li *et al.*, *Chinese Physics*, **10** (2001), 338.
 [3] H. S. Yang *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, **50** (2001), 1197 (in Chinese) [杨宏顺等, *物理学报*, **50** (2001), 1197].
 [4] S. Y. Zhang *et al.*, *Chinese Physics*, **10** (2001), 550.
 [5] Z. W. Zhao *et al.*, *Chinese Physics*, **10** (2001), 340.
 [6] L. H. He *et al.*, *Chinese Physics*, **10** (2001), 343.
 [7] A. S. Cooper *et al.*, *Proc. National Acad. Sci. USA*, **67** (1970), 313.
 [8] L. Leyarovska, E. Leyarovski, *J. Less Common Metals*, **67** (1979), 249.
 [9] S. L. Bud'ko *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001), 1877.
 [10] B. Lorenz, R. L. Meng, C. W. Chu, High Pressure Study on

MgB_2 cond-mat/0102264 (2001).

- [11] Rubio-Bollinger, H. Suderow, S. Vieira, arXiv cond-mat/0102242.
 [12] Hirsch J E, Hole superconductivity in MgB_2 : a high T_c cuprate without Cu. Con-mat/0102115 (2001).
 [13] Y. G. Zhao *et al.*, Effect of Li doping on structure and superconducting transition temperature of $\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{B}_2$ cond-mat/0103077 (2001).
 [14] J. Zhang *et al.*, *Chinese Physics*, **10** (2001), 443
 [15] Kang, C. U. Jung *et al.*, Hole carrier in MgB_2 characterized by Hall Measurements, cond-mat/0102313.
 [16] J. Kortus, I. I. Mazin *et al.*, Superconductivity of metallic boron in MgB_2 , cond-mat/0101446.
 [17] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991), 2092.

STUDY ON THE RESISTIVITY AND HALL EFFECT OF MgB_2 AND $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ *

LI HUI-LING RUAN KE-QING LI SHI-YAN MO WEI-QIN FAN RONG LUO XI-GANG CHEN XIAN-HUI CAO LIE-ZHAO

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

(Received 17 May 2001 ; revised manuscript received 20 June 2001)

ABSTRACT

The temperature dependences of resistivity and Hall coefficient of MgB_2 and $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ were measured , and the temperature dependence of $\cot\Theta_{\text{H}}$ was calculated. The result of resistivity indicates that MgB_2 and $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ nearly have the same transition temperature. The possible effect on transition temperature has been discussed. The measurement of Hall coefficient suggests the type of charge carriers is hole , and the Hall coefficient of $\text{Mg}_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{B}_2$ becomes a little smaller compared with that of MgB_2 which is attributed to Li doping . Both the decrease with increasing temperature and the temperature dependence of cotangent of Hall angle are proportional to the square of temperature.

Keywords : resistivity , Hall effect

PACC : 7430F , 7215Y

* Project supported by the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. G19990646).