

Аномалии теплового расширения MgB_2 при низких температурах

© Н.В. Аншукова, Б.М. Булычев*, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова**, И.Б. Крынецкий*, А.П. Русаков**

Физический институт им П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

** Московский государственный институт стали и сплавов,
117936 Москва, Россия

E-mail: golov@sci.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 31 января 2002 г.)

Проведены измерения коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ MgB_2 при низких температурах как в нулевом магнитном поле H , так и при $H = 36$ кОе. В MgB_2 , как и в оксидных ВТСП, обнаружены область аномального (отрицательного) теплового расширения и эффект сильного влияния магнитного поля на $\alpha(T)$. Результаты указывают на общность аномальных свойств MgB_2 и оксидных ВТСП.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-16395) и Научного совета ГНТП „Актуальные направления в физике конденсированных сред“ (подпрограмма „Сверхпроводимость“).

Недавно [1] была обнаружена сверхпроводимость с критической температурой $T_c = 40$ К в соединении MgB_2 . Новый сверхпроводник весьма перспективен для технических приложений. Имеющиеся на данный момент результаты исследований свойств MgB_2 приводят к противоречивым выводам о природе сверхпроводимости в этом соединении [2–5], т.е. все еще нельзя однозначно утверждать, подобен ли MgB_2 обычным сверхпроводникам или оксидным высокотемпературным сверхпроводникам (ВТСП).

Известно, что оксидные ВТСП проявляют ряд характерных аномалий свойств. В частности, тепловое расширение качественных образцов оксидных ВТСП при низких температурах обнаруживает аномалию — отрицательный коэффициент теплового расширения α [6]. Кроме того, установлено сильное влияние магнитного поля на аномальную температурную зависимость $\alpha(T)$ [7]. Эти аномалии не наблюдаются в обычных сверхпроводниках. Таким образом, измерение этих характеристик в MgB_2 поможет выяснить, к какой группе сверхпроводников принадлежит это соединение, что является актуальным для выяснения механизма его сверхпроводимости.

В данной работе проведены измерения температурной зависимости теплового расширения MgB_2 как без магнитного поля, так и в поле $H = 36$ кОе. Кроме того, при фиксированных температурах измерена зависимость теплового расширения от магнитного поля вплоть до $H \approx 42$ кОе. При низких температурах для $H = 0$ обнаружена область отрицательного теплового расширения, характерного для оксидных ВТСП. Обнаружено также, что магнитное поле уменьшает эту аномалию.

Образцы MgB_2 были получены методом горячего прессования. Исходный диборид магния синтезировался путем взаимодействия металлического магния с элементарным бором по стандартной методике при температуре 950–1000°C в течение 5 h при атмосферном давлении. При этом образовывался однофазный материал,

содержащий более 98% основного вещества. Таблетки MgB_2 спекались под давлением 50 kbar при температуре 950–1000°C. Плотность спеченных образцов составляла 97% от рентгеновской. Рентгенограмма полученного однофазного образца, записанная на дифрактометре ДРОН-4, полностью отвечала значениям, приведенным в картотеке стандартов ASTM. На таких образцах были проведены измерения теплоемкости и других характеристик, обнаружен скачок теплоемкости при переходе в сверхпроводящее состояние при $T \approx 39$ К.

Образец для dilatометрических измерений представлял собой цилиндр диаметром 3 и высотой 4 mm. Измерение длины образца $\Delta L/L$ в dilatометре измерялось тензодатчиком с чувствительностью $\sim 10^{-7}$ [7]. Магнитное поле было направлено параллельно направлению, в котором измерялась деформация. Для калибровки установки проводились многократные измерения температурной зависимости теплового расширения $\alpha(T)$ образцов редкоземельных оксидов. Измерения обнаружили для них нормальный ход $\alpha(T)$ во всей низкотемпературной области, т.е. в этих соединениях коэффициент теплового расширения положителен ($\alpha > 0$) и не меняет знак.

На рис. 1 приведена температурная зависимость величины $\Delta L/L$ (L — длина образца) для соединения MgB_2 , полученная в настоящей работе при $H = 0$. Для сравнения на рис. 1, *b* показаны данные для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [8], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [9], $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.1$) [7] и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($x = 0.13$), полученные ранее [7]. Для MgB_2 величина $\Delta L/L < 0$ в области $7 \leq T \leq 16.5$ К. Коэффициент теплового расширения $\alpha = (1/L)dL/dT$ является отрицательным в области температур, равен примерно 7–11 К. Как видно из рис. 1, *b*, в оксидных ВТСП при низких температурах также наблюдается отрицательное тепловое расширение $\alpha(T)$, т.е. MgB_2 характеризуется таким же аномальным свойством ($\alpha < 0$), как и оксидные ВТСП, данные для которых приведены на рис. 1, *b*.

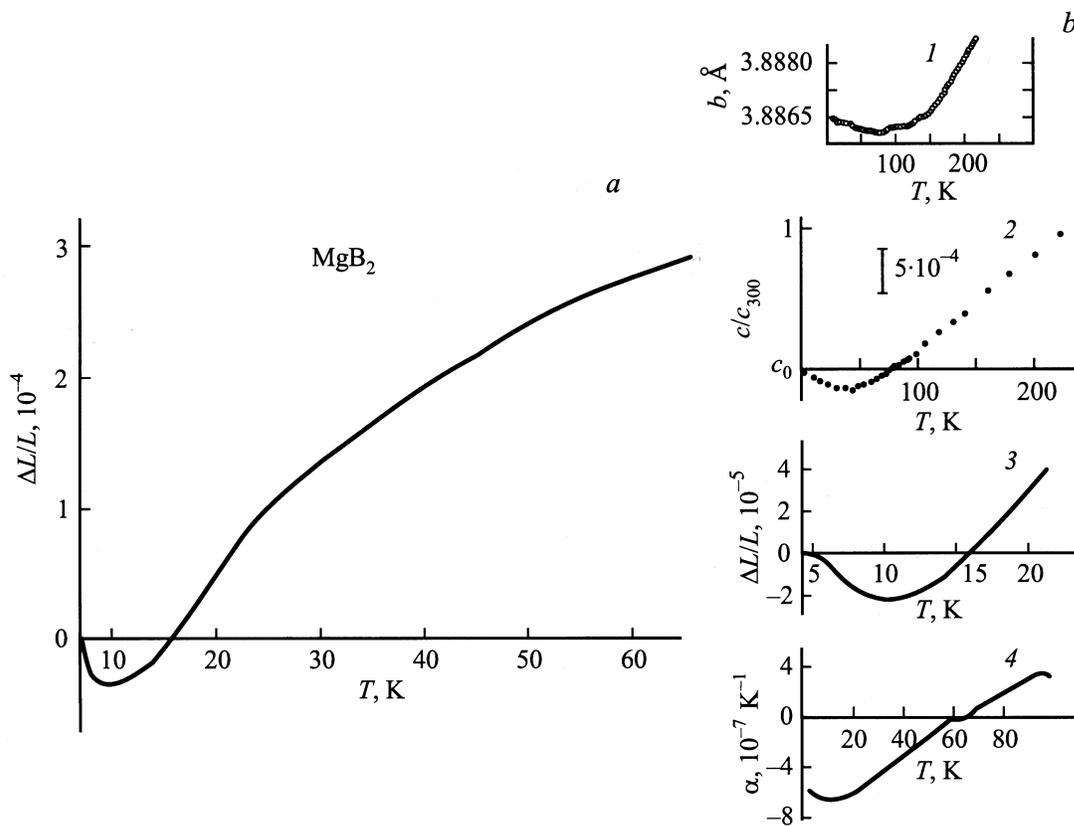


Рис. 1. Температурная зависимость теплового расширения $\Delta L/L$ для MgB_2 (a) и сравнение ее с результатами для других ВТСП (b): 1 — $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (b — постоянная решетки вдоль оси „b“) [8]; 2 — $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (c — постоянная решетки вдоль оси „c“, c_{300} — постоянная решетки при $T = 300$ К) [9]; 3 — $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x = 0.1$, „ab“ — плоскость) [7]; 4 — $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ($x = 0.13$, α — коэффициент теплового расширения) [7].

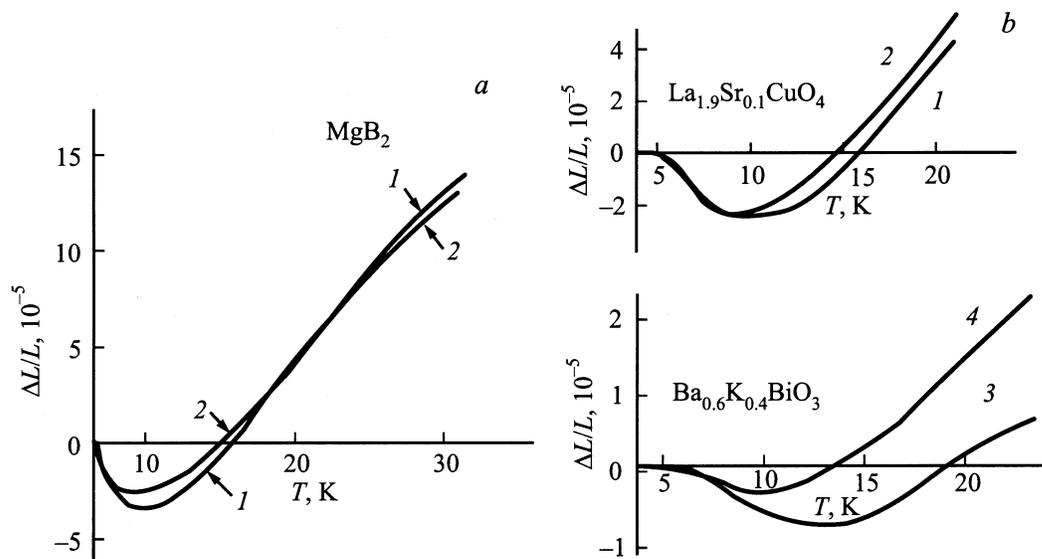


Рис. 2. Влияние магнитного поля на температурную зависимость теплового расширения: a — MgB_2 (1 — $H = 0$, 2 — $H = 36$ kOe); b — $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ (1 — $H = 0$, 2 — $H \approx 4$ Т) и $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ (3 — $H = 0$, 4 — $H = 4$ Т) [7].

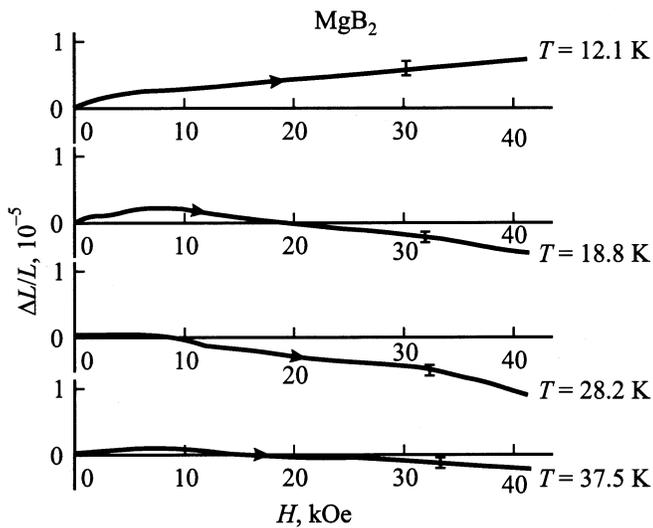


Рис. 3. Зависимость теплового расширения $\Delta L/L$ для MgB_2 от магнитного поля при фиксированных температурах. На графиках указаны температуры измерения. Ошибки измерения указаны в виде вертикальной черты на кривых. Стрелками показано направление изменения магнитного поля.

На рис. 2, *a* показано влияние магнитного поля $H = 36$ кОе на температурную зависимость $\Delta L/L$ для MgB_2 . Для сравнения на рис. 2, *b* показано влияние магнитного поля на зависимость $\Delta L/L$ для образцов $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ и $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$, найденное ранее в работе [7]. Видно, что магнитное поле $H \approx 40$ кОе аномально сильно влияет на величину $\alpha(T)$ при низких температурах в этом классе веществ.

На рис. 3 показаны зависимости $\Delta L/L$ для MgB_2 от магнитного поля H при разных температурах. Видно, что зависимость $\Delta L/L$ от H при $T = 12.1$ К, т.е. в области отрицательных значений $\Delta L/L$ ($T \leq 16.5$ К), качественно отличается от зависимостей при $T > 16.5$ К (для примера приведены лишь три кривые: при $T = 18.8, 28.2$ и 37.5 К). Ход кривых при $T > 16.5$ К может быть объяснен влиянием магнитострикции, в то время как знак изменения $\Delta L/L$ от H при $T = 12.1$ К противоположен. Поэтому такое изменение нельзя объяснить эффектом магнитострикции. Эффект магнитострикции недавно был подробно изучен при $T < T_c$ для ВТСП соединения $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ [10]. В этой работе было показано, что с ростом магнитного поля до 5 Т при фиксированной температуре образцы сжимаются, т.е. величина $\Delta L/L$ отрицательна и растет по модулю. Полученные нами зависимости $\Delta L/L$ от H полностью соответствуют этой картине для температур $16.5 \text{ К} < T < T_c$. Таким образом, зависимости $\Delta L/L$ от H на рис. 3 для $T = 18.8, 28.2$ и 37.5 К можно объяснить эффектом магнитострикции. Однако при более низких температурах (например, кривая для $T = 12.1$ К на рис. 3) наблюдается противоположный знак зависимости $\Delta L/L$ от H по сравнению со знаком магнитострикции, т.е. $\Delta L/L > 0$ и растет с ростом H . Таким образом, для MgB_2 дополнительно

к эффекту магнитострикции существует эффект противоположного знака, который становится более сильным при $T < 16.5$ К. Оба эти эффекта наблюдаются и в ряде других ВТСП [7].

При $T > T_c$, т.е. в нормальном состоянии MgB_2 , зависимости $\alpha(T)$ и $\alpha(H)$ напоминают зависимости для обычных металлов. Такими же свойствами обладают и образцы системы $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ с металлической проводимостью при $x > 0.4$ [11].

Как в MgB_2 , так и в оксидных ВТСП системах эффект аномального (отрицательного) теплового расширения может быть объяснен влиянием волн зарядовой плотности (ВЗП) на устойчивость кристаллической решетки [12]. Однако детальный микроскопический анализ эффекта отрицательности $\alpha(T)$ не проведен до сих пор не только для ВТСП, но даже и для более простых веществ типа тетраэдрических полупроводников (например, Si, Ge и др.), где также наблюдается $\alpha < 0$ при низких температурах. Существующие феноменологические расчеты, основанные только на учете ангармонизма с большим числом подгоночных параметров, не объясняют, почему в таких материалах, как Si с температурой Дебая $\theta \approx 600$ К, величина α отрицательна в области гелиевых температур, т.е. в области, где заведомо справедливо гармоническое приближение [13]. Оказывается, что без учета дополнительного кулоновского взаимодействия зарядов в связях (аналог ВЗП) в тетраэдрических полупроводниках или ВЗП в ВТСП с ионной решеткой кристаллическая структура этих систем неустойчива, т.е. частота поперечных акустических фононов ω_{TA} на границе зоны Бриллюэна стремится к нулю. Взаимодействие зарядов на связях в тетраэдрических полупроводниках или ВЗП в ВТСП с ионной решеткой приводит к тому, что частота ω_{TA} на границе зоны Бриллюэна становится положительной ($\omega_{TA} > 0$), что является необходимым условием устойчивости кристаллической решетки [12,13]. Таким образом, в веществах с $\alpha < 0$ при низких температурах (при $T \ll \theta$), таких как ВТСП, тетраэдрические полупроводники или MgB_2 , устойчивость кристаллической решетки обусловлена неоднородным распределением электронной плотности в кристалле.

Для качественного объяснения аномальной температурной зависимости $\alpha(T)$ перечисленных выше материалов, включая MgB_2 , рассмотрим модельный фононный спектр двухатомного металла, упрощенная схема которого приведена на рис. 4. Для MgB_2 экспериментальная зависимость частоты ω от волнового вектора \mathbf{Q} нам не известна. Для иллюстрации взяты типичные дисперсионные зависимости $\omega(\mathbf{Q})$ в направлении высокой симметрии (рис. 4, *a*). Эта схема может иллюстрировать спектр MgB_2 только в области низких частот (акустические ветви).

При нагревании, начиная с $T = 0$, возбуждаются вначале только низкочастотные ветви фононного спектра $\omega \approx kT/h$. Для наиболее низкочастотной фононной ветви ω_{TA} вблизи границы зоны Бриллюэна (частота ω_{TA}^*) реализуется большая плотность фононных

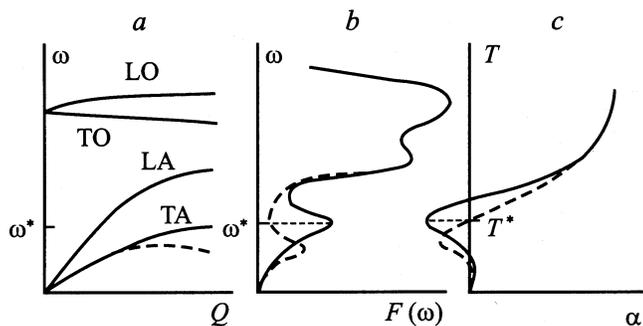


Рис. 4. Схематическое изображение связи между дисперсией фононов $\omega(\mathbf{Q})$ (a), фононным спектром $F(\omega)$ (b), аномальной температурной зависимостью коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ (c) и влияния магнитного поля на эти характеристики (сплошные линии — $H = 0$; штриховые линии — $H \neq 0$). Для простоты изображены лишь четыре фононные ветви для модели двухатомного металла в направлении высокой симметрии: LO — продольные оптические, TO — поперечные оптические, LA — продольные акустические, TA — поперечные акустические фононы. Величина ω^* — частота поперечных акустических фононов на границе зоны Бриллюэна, T^* — температура, соответствующая максимальному по модулю отрицательному значению $\alpha(T)$.

состояний (низкочастотный пик $F(\omega)$ на рис. 4, b). Основной вклад в частоту ω_{TA}^* вблизи границы зоны Бриллюэна обусловлен взаимодействием ВЗП с ионной решеткой [12,13]. Волна зарядовой плотности, например, в кислородной подрешетке ВТСП систем, возникает из-за учета влияния на рассеяние электронов границ зон Бриллюэна. Электрон-фононное взаимодействие с учетом такого влияния приводит к расходимости диэлектрической восприимчивости и к отрицательности диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega, \mathbf{Q})$ для волновых векторов \mathbf{Q} , связывающих такие границы [12]. Поэтому при возбуждении фононов с такими \mathbf{Q} и ω кристалл должен сжиматься, так как $\varepsilon(\omega^*, \mathbf{Q}) < 0$. Этой области частот ω^* соответствует температура $T^* = h\omega^*/k$, в окрестности которой и должно наблюдаться отрицательное значение α (рис. 4, c). При дальнейшем нагреве возбуждаются фононы других ветвей спектра с более высокими частотами. Для них $\varepsilon(\omega, \mathbf{Q}) > 0$, что приводит к нормальному поведению $\alpha(T)$, т. е. $\alpha > 0$.

Влияние магнитного поля на аномалию теплового расширения MgB_2 и других ВТСП [14] легче обсудить на примере модельного диэлектрического состояния. При синглетном спаривании электронов и дырок, образующих ВЗП, сильное магнитное поле будет разрушать эти пары. Тем самым оно будет уменьшать амплитуду ВЗП. Это приведет к уменьшению фононных частот ω_{TA}^* вблизи границы зоны Бриллюэна, как показано на рис. 4, a штриховой линией. При этом пик плотности фононных состояний уменьшается по величине и смещается в область низких частот (пунктирная линия на рис. 4, b). Это в свою очередь приведет к понижению температуры T^* (температуры минимума

$\alpha(T)$), уменьшению температурной области, где $\alpha < 0$, и уменьшению абсолютного значения отрицательного α (пунктирная линия на рис. 4, c).

Такое уменьшение T^* с ростом H качественно согласуется с результатами измерений, показанных на рис. 2, a для MgB_2 и на рис. 2, b для других ВТСП соединений. Для количественного микроскопического анализа этого эффекта необходимо знать экспериментальные фононные дисперсионные кривые $\omega(\mathbf{Q})$, которые в настоящее время для MgB_2 отсутствуют [15].

Таким образом, в настоящей работе обнаружено, что MgB_2 при низких температурах характеризуется отрицательным коэффициентом теплового расширения α ($\alpha < 0$), как и оксидные ВТСП. Как и в ВТСП системах, обнаружено также сильное влияние магнитного поля на аномалию теплового расширения $\alpha(T)$ при низких температурах, которое нельзя объяснить одним лишь эффектом магнитострикции. Все эти данные указывают на то, что природа аномалий свойств в MgB_2 подобна природе аномалий в оксидных ВТСП.

Авторы выражают благодарность Я.Г. Пономареву за содействие в проведении данных исследований.

Список литературы

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Nuranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [2] S.L. Li, H.H. Wen, Z.W. Zhao, Y.M. Ni, Z.A. Ren, G.C. Che, H.P. Yang, Z.Y. Liu, Z.X. Zhao. *Phys. Rev. B* **64**, 9, 094522 (2001).
- [3] S.L. Bud'ko, C. Petrovic, G. Lapertot, C.E. Cunningham, P.C. Canfield, M.-H. Jung, A.H. Lacerda. *Cond-mat/0102413* (2001).
- [4] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, А.П. Русаков. *УФН* **167**, 8, 887 (1997).
- [5] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashchenko, V.P. Antropov, L.L. Boyer. *Cond-mat/0101446* (2001).
- [6] N.V. Anshukova, A.I. Golovashkin, L.I. Ivanova, I.B. Krinetskii, A.P. Rusakov. *Intern. J. Modern Phys. B* **12**, 29–31, 3251 (1998).
- [7] Н.В. Аншукова, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова, А.П. Русаков. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 9, 550 (2000).
- [8] H. You, U. Welp, Y. Fang. *Phys. Rev. B* **43**, 4, 3660 (1991).
- [9] Z.J. Yang, M. Yewondwossen, D.W. Lawther, S.P. Ritcey. *J. Supercond.* **8**, 223 (1995).
- [10] В.В. Еременко, В.А. Сиренко, Г. Шимах, А. Набялек, С.Н. Барило, В.И. Гатальская, С.В. Ширяев. *ФТТ* **40**, 7, 1199 (1998).
- [11] N.V. Anshukova, A.I. Golovashkin, Yu.V. Bugoslavskii, L.I. Ivanova, A.P. Rusakov, I.B. Krinetskii. *J. Supercond.* **7**, 2, 427 (1994).
- [12] Л.Н. Булаевский, В.Л. Гинзбург, Г.Ф. Жарков, Д.А. Киржница, Ю.В. Копаев, Е.Г. Максимов, Д.И. Хомский. *Проблема высокотемпературной сверхпроводимости / Под ред. В.Л. Гинзбурга и Д.А. Киржница. Наука, М. (1977). 400 с.*
- [13] H. Wendel, R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **19**, 10, 5251 (1979).
- [14] А.И. Головашкин, А.П. Русаков. *УФН* **170**, 2, 192 (2000).
- [15] C. Buzea, T. Yamashita. *Cond-mat/0108265* (2001).