

## Структурные и высокочастотные резистивные характеристики $\text{MgB}_2$ в диапазоне частот 0–110 МГц и интервале температур 5–300 К

В.М. Дмитриев<sup>1,2</sup>, Н.Н. Пренцлау<sup>1</sup>, В.Н. Баумер<sup>1</sup>, Н.Н. Гальцов<sup>1</sup>,  
Л.А. Ищенко<sup>1</sup>, А.И. Прохвятилов<sup>1</sup>, М.А. Стржемечный<sup>1</sup>, А.В. Терехов<sup>1</sup>,  
А.И. Быков<sup>3</sup>, В.И. Ляшенко<sup>3</sup>, Ю.Б. Падерно<sup>3</sup>, В.Н. Падерно<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: dmitriev@ilt.kharkov.ua

<sup>2</sup>International Laboratory of High Magnetic Field and Low Temperatures  
95 Gajowicka Str., 53-421, Wrocław, Poland

<sup>3</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина

Статья поступила в редакцию 19 сентября 2003 г., после переработки 7 октября 2003 г.

В интервале температур 5–300 К определены структура и удельное электросопротивление поликристаллического  $\text{MgB}_2$ . В этом же интервале температур исследован его импеданс для частот 9–110 МГц. Показано, что во всем температурном интервале тип решетки и симметрия сверхпроводящей фазы  $\text{MgB}_2$  остаются неизменными. В области температуры сверхпроводящего перехода  $T_c = 39,5$  К наблюдается структурная неустойчивость, которая сопровождается разбросом измеряемых параметров решетки. Сделан вывод о существенно анизотропном характере деформации кристаллов при изменении температуры. При измерениях температурной и частотной зависимостей поверхностного сопротивления  $R_s(T, f)$  в сверхпроводящем состоянии обнаружен переход от пинпардовского нелокального предела при  $T \ll T_c$  к лондоновскому локальному пределу вблизи  $T_c$ . При  $T/T_c < 0,76$  величина  $R_s(T)$  хорошо описывается экспоненциальной зависимостью  $\exp(-\Delta(T)/kT)$  в соответствии с теорией БКШ.

В інтервалі температур 5–300 К визначено структуру та питомий опір полікристалічного  $\text{MgB}_2$ . В цьому ж інтервалі температур досліджено його імпеданс для частот 9–110 МГц. Показано, що у всьому температурному інтервалі тип ґратки та симетрія надпровідної фази  $\text{MgB}_2$  залишаються незмінними. В зоні температури надпровідного переходу  $T_c = 39,5$  К спостерігається структурна нестійкість, яка супроводжується розкиданням вимірюваних параметрів ґратки. Зроблено висновок про суттєво анізотропний характер деформації кристалів при зміні температури. При вимірюванні температурної та частотної залежностей поверхневого опору  $R_s(T, f)$  в надпровідному стані виявлено перехід від пінпардівської нелокальної межі при  $T \ll T_c$  до лондонівської локальної межі поблизу  $T_c$ . При  $T/T_c < 0,76$  величина  $R_s(T)$  добре описується експоненційною залежністю  $\exp(-\Delta(T)/kT)$  згідно з теорією БКШ.

PACS: 74.70.Ad, 74.25.Fy, 74.25.Nf

### Введение

Диборид магния  $\text{MgB}_2$  был синтезирован в начале 50-х годов прошлого столетия [1], однако только в 2001 году в нем была открыта сверхпроводимость

с  $T_c = 39$  К [2], и это сразу вызвало повышенный интерес к новому типу сверхпроводников. В довольно короткий срок были разработаны технологии получения образцов диборида магния в различном виде (поликристаллы, тонкие пленки, порошки, про-

лока, ленты и монокристаллы) и выполнены сотни работ по изучению их характеристик. Значительная часть полученных результатов исследований физических свойств  $MgB_2$  в области  $N$ - $S$ -перехода систематизирована в обзоре [3].

Диборид магния имеет гексагональную решетку симметрии  $P6/mmm (D_{6h}^1)$  с одной формульной единицей в ячейке [4]. Структура существенно анизотропна и представляет собой чередование гексагональных сеток бора (типа углеродных сеток в графите) и гексагональных плотноупакованных слоев магния (рис. 1). Согласно первым прецизионным рентгеновским данным [4], параметры решетки  $MgB_2$  при комнатной температуре равны  $a = (3,083 \pm 0,0003) \text{ \AA}$ ,  $c = (3,5213 \pm 0,0006) \text{ \AA}$ . Ближайшие расстояния между соседними атомами в слоях магния составляют  $3,08 \text{ \AA}$ , в слоях бора —  $1,78 \text{ \AA}$ , а между однотипными слоями —  $3,52 \text{ \AA}$ . Кратчайшее расстояние между атомами магния и бора соседних слоев равно  $2,5 \text{ \AA}$ . Считается [3], что столь высокая температура перехода сверхпроводника БКШ типа обусловлена, в основном, квазидвумерностью структуры и существенной анизотропией межатомного взаимодействия в подсистеме бора. В ряде последующих работ [2,5–9] при комнатной температуре были получены близкие, но все же отличающиеся величины параметров решетки (таблица).

Таблица

Параметры гексагональной решетки  $a$ ,  $c$  и  $c/a$  диборида магния

$a$ , \AA	$c$ , \AA	$c/a$	$T$ , К	Работа
3,0834	3,521	1,142	293	[4]
3,083	3,521	1,142	293	[6]
3,086	3,524	1,142	293	[2]
3,08489	3,52107	1,141	297	[8]
3,08230	3,51461	1,140	37	[8]
3,0906	3,5287	1,142	293	[9]
3,08589	3,52122	1,141	293	[10]
$3,086_8$	$3,525_5$	1,141	293	Настоящая
$3,083_7$	$3,516_5$	1,140	5	Настоящая

Различия могут быть связаны не только с погрешностями дифракционных методик, но и с технологическими особенностями синтеза диборида магния в разных работах. В результате этого возможно, например, частичное замещение компонент соединения примесями, нарушение стехиометрии и

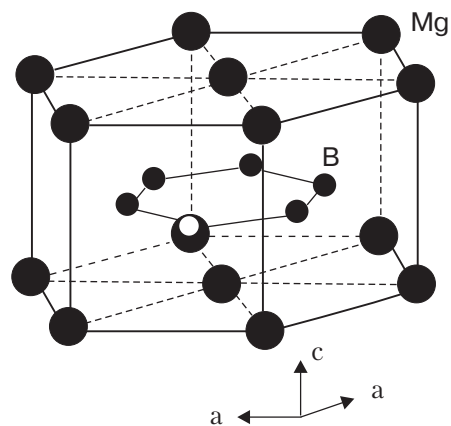


Рис. 1. Кристаллическая структура диборида магния  $MgB_2$  (гексагональная решетка симметрии  $P6/mmm (D_{6h}^1)$ ).

др. В цитируемых в таблице работах в основном рассматриваются структурные характеристики диборида магния. В то же время в литературе мало сведений о высокочастотных потерях  $MgB_2$ , а в известных нам работах в основном приведены данные об электромагнитных свойствах этого соединения в сверхвысокочастотном и оптическом диапазонах. А данные о поверхностном сопротивлении диборида магния в радиочастотном диапазоне в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе приведены следующие экспериментальные результаты.

Во-первых, порошковым методом проведены рентгеновские исследования  $MgB_2$  не только при комнатной температуре, но и в области перехода в сверхпроводящее состояние. Во всем интервале  $5$ – $293$  К получены следующие структурные характеристики: интенсивности, полуширины отражений, параметры, молярные объемы элементарной ячейки, уточнены симметрия решетки и фазовый состав образцов. Проведено сравнение полученных результатов с данными нейтронографических исследований [8] в интервале  $11$ – $297$  К. Особое внимание уделено области температур, охватывающей точку фазового превращения.

Во-вторых, получены и проанализированы результаты экспериментальных исследований в интервале  $5$ – $300$  К омических потерь  $R_s$  прессовок диборида магния в радиочастотном диапазоне  $9$ – $110$  МГц.

### Образцы и методика измерений

Методика приготовления порошка и спеченных прессовок диборида магния подробно описана в работе [11]. Здесь мы только отметим, что порошок был получен твердотельным синтезом из элементов Mg (чистота 98 %) и B (чистота 99,5%) в среде аргон-

на. Образцы для измерений поверхностного электро-сопротивления в виде прессованных цилиндров диаметром 5,5 мм и высотой 6 мм pripravивали предварительным обжатием порошка в камере высокого давления при давлениях до 1,3 ГПа и последующим спеканием. После спекания образцы охлаждали со скоростью 100 град/с под давлением, а затем давление снижали до обычного со скоростью 0,5 ГПа/с.

Рентгеновские исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3М, оснащенный гелиевым криостатом, позволяющим проводить измерения в области температур 5–293 К. Погрешность измерения и стабилизации температуры образцов была не хуже 0,05 К, а интенсивности дифракционных отражений и параметров решетки 1 и 0,02 % соответственно.

Удельное электросопротивление  $\rho$ , а также полное сопротивление  $Z$  в температурном интервале 5–300 К измеряли четырехконтактным методом, используя контакты из бериллиевой бронзы. Поверхностное сопротивление  $R_s$  в частотном диапазоне 9–110 МГц и температурном интервале 5–300 К измеряли резонаторным методом [12]. В качестве эталона использовали медь. Температуру образца с точностью до 0,1 К регулировали и стабилизировали с помощью описанного в [13] устройства. Температуру начала перехода соединения в сверхпроводящее состояние определяли по началу влияния постоянного магнитного поля на сопротивление при четырехконтактном методе измерения и по началу влияния постоянного магнитного поля на добротность измерительного колебательного контура с расположенным в нем образцом при измерении  $R_s$  резонаторным методом.

Температурные зависимости  $\rho(T)$  и  $R_s(T)$ , а также их абсолютные величины были получены в результате усреднения нескольких измерений.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

### 1. Рентгеноструктурные исследования

Для определения качества полученных по описанной выше методике образцов  $MgB_2$  были проведены рентгеновские исследования при комнатной температуре. Типичная дифрактограмма представлена на рис. 2. Наряду с отражениями от гексагональной решетки существуют дополнительные рефлексы. Основываясь на результатах [14], где показано, что при синтезе  $MgB_2$  в качестве примеси в порошках возможно появление оксида магния  $MgO$ , и опираясь на данные структурных работ по исследованию чистого  $MgO$  [15,16], нам удалось с достаточной надежностью идентифицировать до-

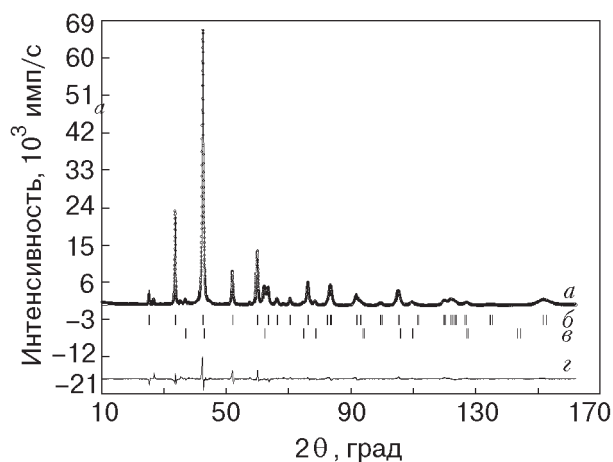


Рис. 2. Типичная рентгеновская дифрактограмма одного из исследованных образцов диборида магния при комнатной температуре (а), штрих-рентгенограммы чистых фаз  $MgB_2$  (б) и  $MgO$  (в), величины отклонения теоретической дифрактограммы, рассчитанной с учетом двух фаз в образце, от экспериментальной (з).

полнительные линии на дифрактограммах как отражения от кубической структуры  $MgO$ .

Для уточнения структуры и определения количества наблюдаемых фаз использован метод полнопрофильного анализа Ритвельда [15–17]. Для расчета интенсивностей дифракционных отражений наблюдаемых фаз брались координаты атомов и начальные значения параметров решетки, представленные в [2]. В результате нескольких циклов уточнения были получены минимальные коэффициенты достоверности структуры фаз:

$$R = \frac{\sum [F_o(hkl) - F_c(hkl)]}{\sum F_o(hkl)}, \quad (1)$$

где  $F_o(hkl)$  и  $F_c(hkl)$  – наблюдаемые и рассчитанные структурные амплитуды. Для диборида магния коэффициент  $R$  оказался равным 1,9 % в рамках пространственной группы симметрии  $P6/mmm$ . Этот результат еще раз подтверждает большую достоверность симметрии  $P6/mmm$  для кристаллов  $MgB_2$  в сравнении с предложенной в работе [6] группой  $P622$ . В предположении пространственной группы симметрии  $P622$  фактор достоверности структуры оказался заметно хуже. В результате процедуры уточнения структуры были получены значения параметров элементарных ячеек наблюдаемых фаз. Для  $MgB_2$  уточненные величины параметров гексагональной ячейки при комнатной температуре приведены в таблице, для кубической ячейки  $Fm\bar{3}m$  окиси магния получено значение  $a = 4,216_3$  Å. Минимальные расхождения расчетных и экспериментальных интенсивностей наблюдаются в  $MgO$  до 14%. На рис. 2, кроме экспериментальной дифрак-

тограммы, приведены штрих-рентгенограммы фаз  $\text{MgB}_2$  и  $\text{MgO}$ , а также величины отклонения экспериментальной дифрактограммы от теоретической. Полученные в настоящей работе параметры гексагональной решетки диборида магния удовлетворительно согласуются с данными работ [2,8–10]. Наблюдаемые незначительные расхождения могут быть обусловлены отличиями в методике приготовления образцов или в их примесном составе и др.

Охлаждение образцов в область  $T < T_c$  вплоть до 5 К не привело к изменению ни типа решетки, ни перераспределения интенсивности отражений от  $\text{MgB}_2$ . Проведенный полнопрофильный анализ Ритвельда данных при 5 К позволил заключить, что сверхпроводящая фаза  $\text{MgB}_2$  имеет ту же симметрию  $R\bar{6}/mmm$ , что и при комнатной температуре. Значения параметров решетки низкотемпературной фазы при 5 К приведены в таблице.

Особый интерес представляет поведение структурных параметров в области перехода в сверхпроводящее состояние. Йоргенсен и др. [8] исследовали температурное поведение параметров и объема решетки диборида магния с помощью нейтронографии на поликристаллических образцах в интервале температур 11–297 К с подробным проходом по температуре в области ниже 100 К. В высокотемпературной фазе при подходе к температуре фазового перехода в интервале 48–41 К они обнаружили, что после обычного спада при понижении температуры можно увидеть небольшое увеличение параметра  $a$  и объема  $V$  решетки примерно на  $0,001 \text{ \AA}$  и  $0,0025 \text{ \AA}^3$  соответственно. Хотя, в принципе, теория [18] предсказывает такой эффект для параметра решетки в слоистых ВТСП, но увеличение объема вызывает удивление (по крайней мере другие случаи увеличения объема при переходе в сверхпроводящую фазу с понижением температуры нам не известны).

С целью проверки наблюдаемого Йоргенсеном и др. [8] эффекта и установления поведения структурных характеристик вблизи  $T_c$  нами проведены подробные по температуре (с шагом 0,1–0,3 К) исследования параметров и объема решетки  $\text{MgB}_2$  в области 35–45 К. В пределах погрешности измерений мы не обнаружили каких-либо особенностей на температурных зависимостях параметров  $a$ ,  $c$  и объема  $V$  решетки, а также ширины и интенсивности отражений. Систематически отмечалось только увеличение разброса измеряемых величин в указанном интервале (рис. 3). Возможно, наш образец был недостаточно чистым и однородным для однозначной верификации результата Йоргенсена и др. Мы, например, не исключаем наличие нестехиометрически избыточного атомного магния, который замещает позиции бора, либо позиционного беспорядка

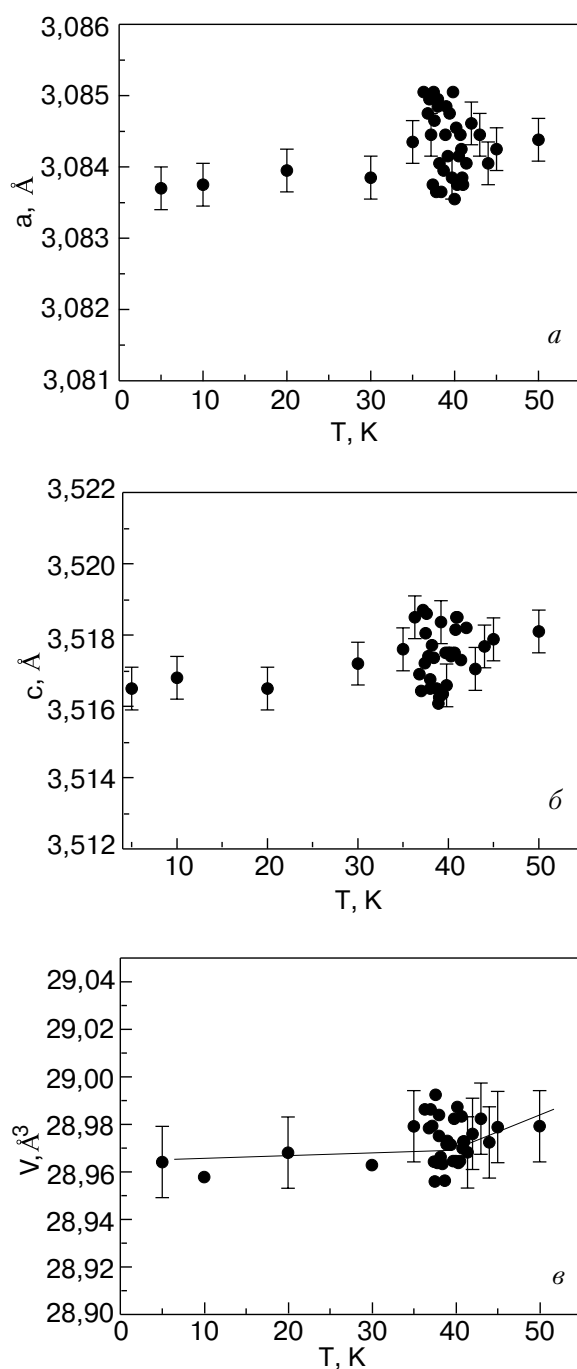


Рис. 3. Температурные зависимости параметров  $a$  (а),  $c$  (б) и объема (в) гексагональной решетки  $\text{MgB}_2$  в области перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 39,5 \text{ К}$ .

$\text{Mg-B}$ . Однако можно надежно утверждать, что наши данные говорят о заметной структурной неустойчивости кристаллов диборида магния вблизи перехода, что, в частности, должно свидетельствовать о довольно сильной электронной связи.

Опираясь на известные термодинамические соотношения [18], можно утверждать, что для N–S-перехода, который является переходом второго рода, скачок объема (и параметров решетки) наблюдаться не должен. Величинами, претерпевающими разрыв,



являются, в частности, коэффициент объемного теплового расширения  $\beta = \partial \ln V / \partial T$ , а также все коэффициенты линейного расширения (КЛР)  $\alpha_i = (1/a_i) \partial a_i / \partial T$ , где  $a_i$  — параметр решетки в направлении  $i$ . Скачок КЛР при  $N$ - $S$ -переходе можно представить в виде [18]

$$\Delta \alpha_i = (\alpha_i)_n - (\alpha_i)_s = -\Delta C_V \sum_j s_{ij} \frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial a_i} a_i. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta C_V = C_n - C_s$  — скачок теплоемкости (в данной формуле — на единицу объема) при сверхпроводящем переходе с критической температурой  $T_c$ ;  $s_{ij}$  — тензор податливости (обратный тензору упругих модулей  $c_{ij}$ ). Выражение (2) можно преобразовать к более удобному виду, если воспользоваться определением коэффициента объемного теплового расширения  $\beta = \sum_i \alpha_i$ :

$$\Delta \beta = -\Delta C_V \frac{1}{T_c} \frac{\partial T_c}{\partial P}. \quad (3)$$

Все величины, входящие в (3), хорошо известны. Величина производной  $\partial T_c / \partial P_c$  варьируется в зависимости от качества и морфологии образца. Типичной можно считать  $\partial T_c / \partial P_c = 1 \text{ К/ГПа}$  [19]. Скачок удельной (на моль) теплоемкости  $\Delta C_m$  традиционно выражается с учетом определения направления скачка в (2) в виде [20]

$$\Delta C_m = -1,09 \gamma_n T_c, \quad (4)$$

где  $\gamma_n = 2,7 \text{ мДж/(моль}\cdot\text{К}^2)$ . Величина  $\Delta C_V$ , фигурирующая в (2), имеет вид  $\Delta C_V = \Delta C_m / V_m$ , где  $V_m = 17,35 \text{ см}^3/\text{моль}$  — молярный объем  $\text{MgB}_2$  при 39 К, согласно нашим данным по параметрам решетки. Подставляя численные значения параметров в (3), окончательно получаем расчетное значение  $\Delta \beta = 0,17 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Экспериментальное изменение теплового расширения  $\Delta \beta$  при переходе, по оценкам из нашего эксперимента, несколько больше, но в пределах того же порядка. Из данных [8] следует величина  $\Delta \beta$  примерно на порядок больше.

Из полученных нами данных о температурном изменении параметров решетки во всем исследованном интервале следует вывод о существенно анизотропном характере деформации кристаллов. Температурное изменение гексагональной решетки  $\text{MgB}_2$  вдоль оси  $c$  значительно больше, чем в базисной плоскости (таблица). Средние значения коэффициентов линейного теплового расширения в интервале 5–293 К оказались равными  $\alpha_a = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ,  $\alpha_c = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Этот результат удовлетворительно согласуется с полученным в [8] температурным изменением параметров решетки. Вблизи комнатной температуры авторами [8] были получены следующие

величины коэффициентов линейного теплового расширения:  $\alpha_a \approx 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ,  $\alpha_c \approx 11,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Средние значения  $\alpha$  в интервале от гелиевой до комнатной температуры, по нашим оценкам исходя из данных [8], равны  $\alpha_a \approx 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ,  $\alpha_c \approx 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .

## 2. Удельное электросопротивление

На рис. 4 представлена температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  соединения  $\text{MgB}_2$  в температурном интервале 5–300 К. На вставке к рис. 4 приведен в увеличенном масштабе фрагмент в интервале 30–45 К. Видно, что  $T_c = 39,5 \text{ К}$  — температура начала перехода в сверхпроводящее состояние, а  $\rho = 0$  при  $T_0 = 36 \text{ К}$ .

Из рисунка следует, что в температурном интервале 39,5–300 К зависимость  $\rho(T)$  имеет линейный характер. При этом  $\rho(300 \text{ К}) = 107 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ,  $\rho(40 \text{ К}) = 89 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , крутизна  $\partial \rho / \partial T = 7 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}\cdot\text{м/К}$ . Анализ температурной зависимости  $\rho(T)$  показал, что в диапазоне 39,5–300 К она может быть описана уравнением

$$\rho(T) = \rho_0 (1 + \alpha_p T), \quad (5)$$

где  $\rho_0 = 86 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ,  $\alpha_p = 8 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ .

В некоторых работах (например, [2]), посвященных  $\text{MgB}_2$ , наблюдается линейная зависимость  $\rho(T)$ . В ВТСП материалах линейная зависимость  $\rho \sim T$  обобщается в рамках двухзонной модели проводников [21,22]. При этом соединение рассматривается как твердый раствор с примесями. Возможно, что  $\text{MgB}_2$ , как двухзонный проводник [23], также может рассматриваться в рамках таких представлений.

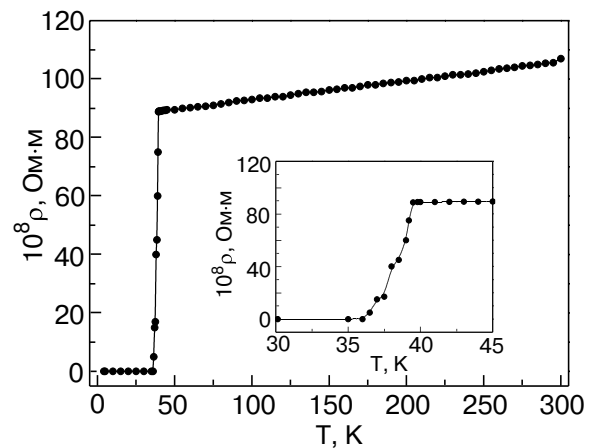


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho$   $\text{MgB}_2$  в температурном интервале 5–300 К. На вставке — та же зависимость в окрестности температур перехода  $\text{MgB}_2$  в сверхпроводящее состояние в увеличенном масштабе.

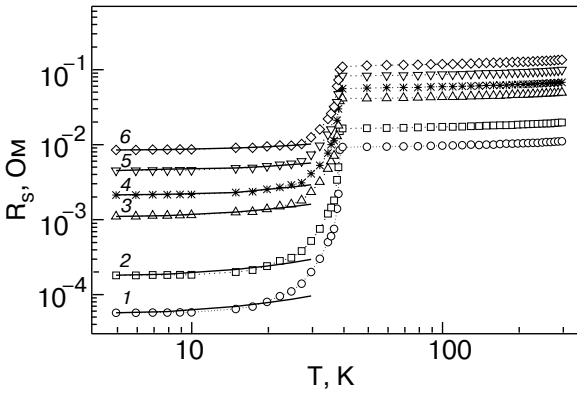


Рис. 5. Экспериментальные температурные зависимости поверхностного сопротивления  $R_s$  MgB<sub>2</sub> на частотах, МГц: 9 (1), 16 (2), 40 (3), 55 (4), 80 (5) и 110 (6) в температурном интервале 5–300 К. Сплошные линии — расчет по формуле (7).

### 3. $R_s$ MgB<sub>2</sub> в нормальном состоянии

На рис. 5 приведены температурные зависимости поверхностного сопротивления  $R_s$  соединения MgB<sub>2</sub> в температурном интервале 5–300 К, измеренные на различных частотах.

Из рисунка следует, что в нормальном состоянии ( $T > 39,5$  К) зависимость  $R_s(T)$  линейна и, следовательно, на всех частотах измерений  $R_s(T) \sim \rho(T)$ . Крутизна  $\partial R_s / \partial T$  при этом оказывается независящей от частоты, хотя само  $R_s$  и является функцией частоты. На рис. 6 представлены частотные зависимости  $R_s(f)$  для двух температур: 300 и 50 К. Эти зависимости могут быть описаны выражением

$$R_s(T, f) = A \rho(T) f, \quad (6)$$

где  $A = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \cdot \text{Гц}^{-1}$ .

Важно отметить, что линейные зависимости  $R_s(T)$  и  $R_s(f)$  не соответствуют стандартным представлениям о том, что в металлах  $R_s \sim (\rho f)^{0,5}$  [24].

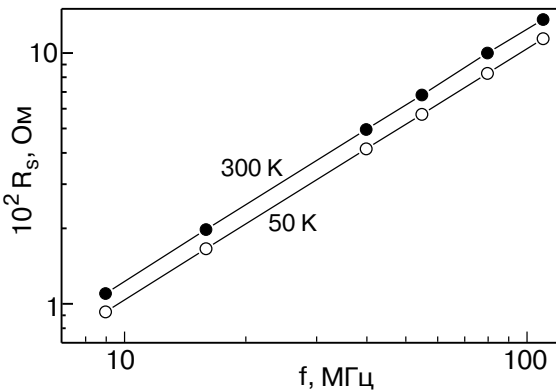


Рис. 6. Экспериментальные частотные зависимости поверхностного сопротивления MgB<sub>2</sub> при 300 и 50 К.

Вблизи  $N$ - $S$ -перехода в температурном интервале 39,5–45 К на зависимостях  $R_s(T)$  наблюдаются незначительные увеличения  $R_s$  (рис. 7), в то время как на зависимости  $\rho(T)$  они не проявляются (рис. 7,а). При этом с повышением частоты амплитуда аномального увеличения  $R_s$  снижается. Это видно из сравнения рис. 7,б и в, на которых показаны зависимости  $R_s(T)$ , измеренные на частоте 9 и 110 МГц соответственно. При этом отметим, что амплитуда повышения  $R_s$  перед температурой перехо-

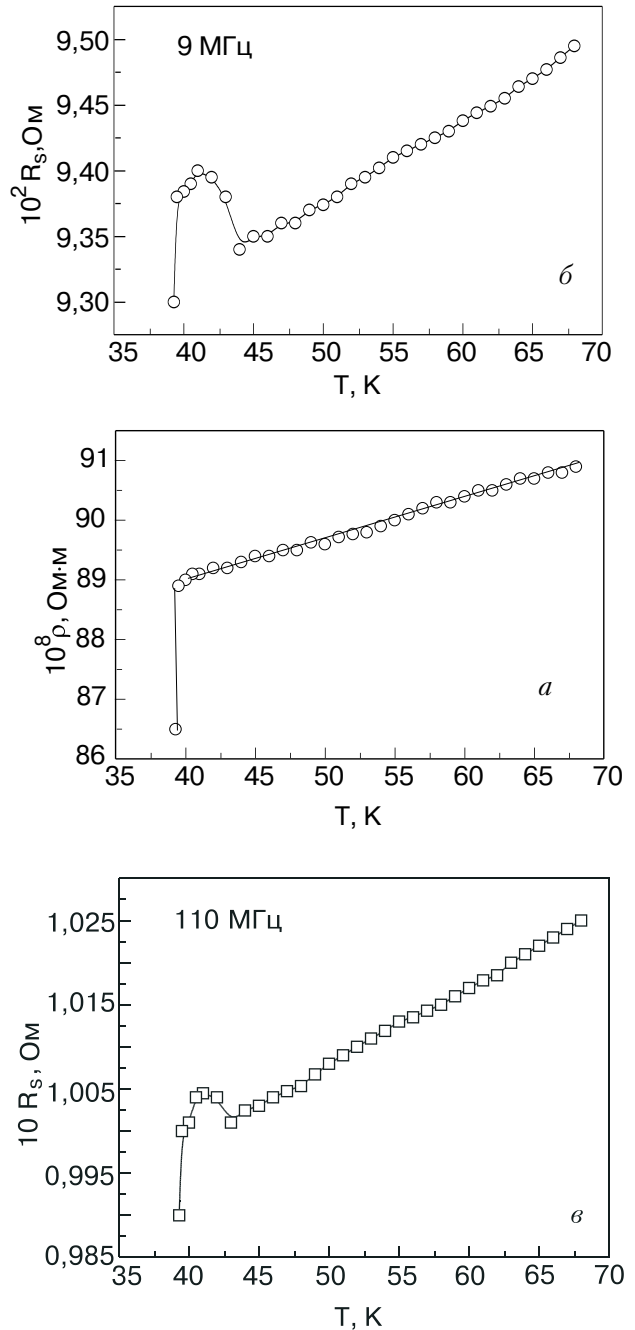


Рис. 7. Экспериментальные температурные зависимости удельного сопротивления (а) и поверхностного сопротивления MgB<sub>2</sub> на частотах 9 (б) и 110 (в) МГц в температурном интервале 35–70 К.

да  $T_c$  не зависит от величины внешнего постоянного магнитного поля (в пределах 0–3 кЭ).

Наблюдаемый эффект, на наш взгляд, можно объяснить либо размерным эффектом, либо структурной неустойчивостью  $\text{MgB}_2$  вблизи фазового перехода из нормального в сверхпроводящее состояние.

Однако размерный эффект возникает при  $T \leq T_c$  благодаря проявлению при  $N$ – $S$ -переходе эффекта Мейсснера на частотах, при которых глубина проникновения электромагнитного поля соизмерима с размерами образца (или с размерами кристаллитов). Поэтому если в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля  $R_s$  при  $T \leq T_c$  увеличивается (эффект Фишера – Као [25]), то в магнитном поле поверхностное сопротивление снижается. В наших же экспериментах  $R_s$  от магнитного поля не зависит.

Кроме того, эффект наблюдается и при температурах несколько выше  $T_c$ .

Видимо, наблюдаемый эффект вызван структурной неустойчивостью  $\text{MgB}_2$  в области  $N$ – $S$ -фазового перехода. Именно в этой области температур при проведении рентгеноструктурных исследований нами был обнаружен систематический разброс измеряемых величин (рис. 3). Скорее всего, этот эффект зависит от структурного состояния образца и поэтому при измерении того или иного физического параметра наблюдается не во всех образцах, а только в некоторых. Так, в работе [21] показано, что отжиг пленки  $\text{MgB}_2$  может вызвать увеличение ее электропроводности. В работе [26] увеличение поверхностного сопротивления в сантиметровом диапазоне вблизи  $T_c$  наблюдается только на мнимой части импеданса, а в [27] – на активной. В работе [28] в области температур  $N$ – $S$ -перехода наблюдается аномалия только мнимой части магнитной восприимчивости.

#### 4. Промежуточное и сверхпроводящее состояния

Из рис. 5 следует, что критическая температура  $T_c$  не зависит от частоты измерения и равна 39,5 К. При понижении температуры от 39,5 до 35 К поверхностное сопротивление  $R_s$  на всех частотах уменьшается практически по линейному закону. Крутизна снижения  $R_s^{-1} \partial R_s / \partial T$  монотонно уменьшается с увеличением частоты, как показано на рис. 8. При температурах ниже 35 К линейность  $R_s(T)$  нарушается и зависимости  $R_s(T, f)$  становятся заметно нелинейными, выходя на плато при  $T < 10$  К.

Прежде чем анализировать зависимости  $R_s(T, f)$ , определим некоторые важные параметры сверхпроводника, влияющие на  $R_s(T, f)$ . Как уже отмечалось, мы работали с высокоомными образцами и вблизи  $T_c$  остаточное значение удельного сопротивления  $\rho_r = 89 \cdot 10^{-8}$  Ом·см (см. рис. 4). Используя значения  $R_s(T, f)$  при  $T \geq T_c$  из рис. 5 и соотношение

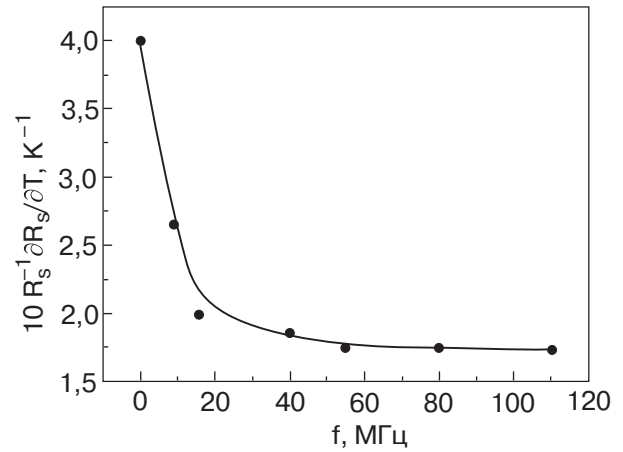


Рис. 8. Экспериментальная зависимость крутизны  $R_s^{-1} \partial R_s / \partial T$  от частоты.

$\delta = \rho / R_s$ , оценим значения скин-глубины проникновения электромагнитного поля  $\delta$ . Для частот измерений значения  $\delta$  лежат в пределах от 80 до 8 мкм. Из соотношения  $l = 3[2N(0)e^2 V_F \rho_r]^{-1}$  [29] с учетом фермиевской скорости  $V_F = 4,8 \cdot 10^7$  см/с и плотности носителей заряда  $n = 6,7 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$  [27] получаем значение  $l = 26$  Å, что на много порядков меньше  $\delta$ . Таким образом, даже с учетом возрастания  $l$  при снижении температуры до гелиевой при всех температурах и частотах мы остаемся в рамках классического скин-эффекта. Длину когерентности  $\xi_0 = \hbar V_F / \pi \Delta(0)$  найдем с учетом величины малой щели  $\Delta(0) = 2,45$  мэВ [30], которая обычно наблюдается в «грязных» образцах. Получаем  $\xi_0 = 409$  Å  $\gg 1$ . Значение лондоновской глубины проникновения  $\lambda_L(0) = (mc^2 / 4\pi n e^2)^{1/2}$  оказывается равным 206 Å. Так как  $\lambda_L(0) < \xi_0$  и  $l \ll \lambda_L(0), \xi_0$ , то для нахождения эффективной глубины проникновения  $\lambda(0)$  воспользуемся выражением  $\lambda = \lambda_L(\xi_0 / l)^{1/2}$  [29]. Находим  $\lambda(0) = 817$  Å. Параметр Гинзбурга – Ландау для случая  $T \ll T_c$  теперь определяется как  $\kappa = \lambda(0) / l$  и равен 31,4. Вблизи  $T_c$  для «грязного» металла параметр  $\kappa = 0,753 I_L(0) / l \approx 6$ . Таким образом, измерения на постоянном токе указывают на то, что исследуемый  $\text{MgB}_2$  является лондоновским сверхпроводником, так как  $\kappa > 1$  во всем температурном интервале ниже  $T_c$ . При этом значение  $\kappa$  уменьшается с приближением к  $T_c$ , отражая тенденцию к переходу в пиппардовский предел в нормальном состоянии [31].

В переменном поле исследуемый  $\text{MgB}_2$  ведет себя совершенно иначе. На рис. 9 представлена зависимость  $R_s(f)$ , построенная с учетом данных рис. 5 для  $T = 5$  К. Хорошо видно, что  $R_s(f) \sim f^2$ , что в соответствии с теорией БКШ для  $T < T_c$  является признаком нелокального пиппардовского сверхпроводника, для которого должна выполняться частотная зависи-

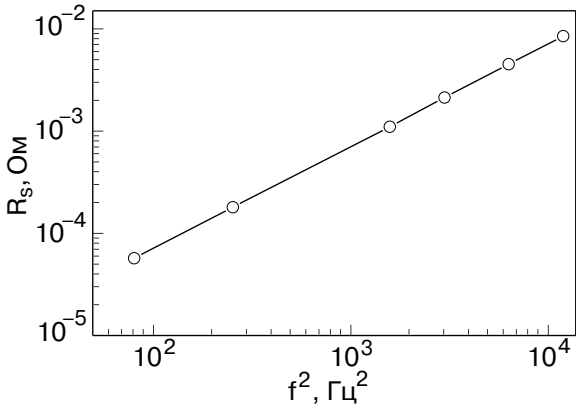


Рис. 9. Экспериментальная частотная зависимость  $R_s(f^2)$   $\text{MgB}_2$  при температуре 5 К.

мость  $R_s(f) \sim f^n$ , где  $n = 2$  [32,33]. На рис. 10 на основании зависимостей  $R_s(T, f)$  рис. 5 показано, как изменяется показатель степени  $n$  с возрастанием температуры от 5 до 50 К. Видно, что в интервале температур от 5 до 15 К  $n$  практически не зависит от температуры и его значение остается равным 2, характерным для пиппардовского нелокального предела. При дальнейшем повышении температуры степень нелокальности падает и  $n$  почти линейно уменьшается до значения  $n = 1,5$ , которое сохраняется в интервале температур 35–38 К и является признаком локального лондоновского предела [32]. Именно в таком узком температурном интервале вблизи  $T_c$  в соответствии с теорией [31] и реализуется лондоновский предел в переменных полях. При дальнейшем повышении температуры лондоновский предел нарушается и  $n$  резко снижается до значения  $n = 1$ , навязываемого нормальным состоянием.

В классических сверхпроводниках с невысокими значениями  $T_c$  такие переходы в переменных полях от пиппардовской к лондоновской области обычно трудно реализуются [31] как в силу их «чистоты» и

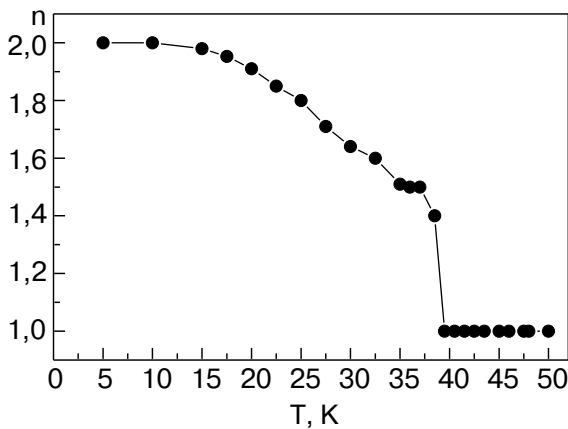


Рис. 10. Экспериментальная температурная зависимость показателя степени  $n$  в соотношении  $R_s \sim f^n$ .

аномального скин-эффекта, так и в силу узкого температурного интервала, обычно доступного экспериментаторам. В исследованном нами  $\text{MgB}_2$  эти ограничения отсутствуют и такой переход удалось наблюдать.

Рассмотрим теперь полные зависимости  $R_s(T, f)$ , представленные на рис. 5. В соответствии с теорией БКШ они могут быть описаны выражением, содержащим остаточное сопротивление и множители, определяющие частотную и температурную зависимости [31,32,34]. Поэтому запишем  $R_s(T, f)$  в виде

$$R_s(T, f) = R_{s0}(f_0)(f/f_0)^2 [1 + F(f)e^{-(\Delta(T)/\kappa T)}]. \quad (7)$$

Здесь  $R_{s0} = 5,7 \cdot 10^{-5}$  Ом — остаточное сопротивление при  $T = 5$  К на самой низкой частоте  $f_0 = 9$  МГц,  $\Delta(0) = 2,45$  мэВ — значение малой щели для  $\text{MgB}_2$  [30],  $F(f)$  — подгоночный параметр порядка единицы, численные значения которого представлены на рис. 11. Его физический смысл состоит в том, что при возрастании частоты его значение стремится к нулю, снимая температурную зависимость  $R_s(T, f)$  при сверхпроводящем переходе на очень высоких частотах, когда предельное значение  $R_s(T, f)$  не зависит от температуры и соответствует нормальному металлу [33]. Результаты расчетов по формуле (7) представлены на рис. 5 сплошными линиями. При вычислении  $\Delta(T)$  по теории БКШ мы пользовались табличными данными из [35]. Видно достаточно хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных при  $T < 30$  К, т.е. при  $T/T_c < 0,76$ .

Таким образом, частотная зависимость  $R_s \sim f^2$  в пиппардовской области при  $T \ll T_c$  (см. рис. 9), ее трансформация в зависимость  $R_s \sim f^{1,5}$  в лондоновской области при повышении температуры до  $T \approx T_c$  (см. рис. 10) и экспоненциальная зависимость  $R(T)$  в области  $T/T_c < 0,76$  (см. рис. 5) красноречиво указывают на то, что исследованный нами  $\text{MgB}_2$  является сверхпроводником, описываемым традиционной теорией БКШ.

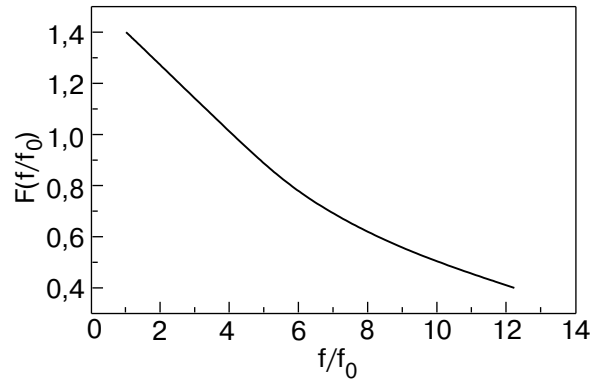


Рис. 11. Частотная зависимость функции  $F(f)$  в выражении (7).



## Заклучение

Сформулируем основные результаты, полученные в настоящей работе.

Впервые проведены рентгеновские исследования соединения  $MgB_2$  при температурах перехода в сверхпроводящее состояние. Обнаружена значительная анизотропия деформации кристаллов при изменении температуры. При этом температурное изменение решетки вдоль оси  $c$  существенно больше, чем в базисной плоскости.

Установлено, что аномалия  $R_s$  в температурном интервале 39,5–45 К коррелирует с особенностями, наблюдаемыми при рентгеноструктурном анализе  $MgB_2$ .

В результате исследования температурной и частотной зависимостей поверхностного сопротивления  $R_s(T, f)$  в сверхпроводящем состоянии показано, что характеристики  $MgB_2$ , измеренные в постоянном и переменном полях, отличаются: в переменном поле при  $T \ll T_c$ , в отличие от измерений на постоянном токе,  $MgB_2$  проявляет характерные признаки пиппардовского сверхпроводника. Обнаружен переход от пиппардовского нелокального предела при  $T \ll T_c$  к лондоновскому локальному пределу вблизи  $T_c$ , при этом показатель степени зависимости  $R_s(f) \sim f^n$  изменяется от  $n = 2$  до  $n = 1,5$ . При  $T/T_c < 0,76$   $R_s(T)$  хорошо описывается экспоненциальной зависимостью  $\exp(-\Delta(T)/kT)$  в соответствии с теорией БКШ.

Авторы благодарны Ю.Г. Найдюку за полезные обсуждения и замечания.

1. Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, *Бориды*, Атомиздат, Москва (1975).
2. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
3. C. Buzea and T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, R115 (2001).
4. Л.Я. Марковский, Ю.Д. Кондрашов, Г.В. Капрутовская, *Журн. Орган. Химии* **25**, 433 (1955).
5. V. Russell, F.A. Kanda, and J. King, *Acta Crystallogr.* **6**, 870 (1953).
6. M.E. Jones and R.E. Marsh, *J. Am. Phys. Soc.* **76**, 1434 (1954).
7. Н.В. Векшина, Л.Я. Марковский, Ю.Д. Кондрашов, Т.К. Воеводская, *Журн. Анал. Химии* **44**, 970 (1971).
8. J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, and S. Short, *Phys. Rev.* **B63**, 224522 (2001).
9. K. Prassides, Y. Iwasa, T. Ito, Dam H. Chi, K. Uebara, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Y. Ohishi, O. Shimomura, T. Nuranaka, and J. Akimitsu, *Phys. Rev.* **B64**, 012509 (2001).
10. T. Vogt, G. Schneider, J.A. Hriljac, G. Yang, and J.S. Abell, *Phys. Rev.* **B63**, 220505 (2001).
11. Т.В. Игнатова, Г.А. Звягина, И.Г. Колобов, Е.А. Масалитин, В.Д. Филь, Ю.Б. Падерно, А.Н. Быков, В.Н. Падерно, В.И. Ляшенко, *ФНТ* **28**, 270 (2002).
12. А.М. Гуревич, В.М. Дмитриев, В.Н. Еропкин, Л.А. Ищенко, Н.Н. Пренцлау, Л.В. Шлык, *ФНТ* **25**, 15 (1999).
13. М.Н. Офицеров, Н.Н. Пренцлау, Н.А. Кучерявенко, А.П. Бескорсый, Н.М. Левченко, *Система регулирования и стабилизации температуры с цифровым управлением*, Препринт ФТИНТ АН УССР №47-88, Харьков (1988).
14. N.G. Schmahl and G.F. Eikerling, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* **62**, 268 (1968).
15. J. Rodrigues-Carvajal, *Physica* **B192**, 55 (1993).
16. H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967).
17. H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
18. A.J. Millis and K.M. Rabe, *Phys. Rev.* **B38**, 8908 (1988).
19. A.F. Goncharov and V.V. Struzhkin, *Physica C* (to appear in 2003).
20. H.D. Yang, T.-Y. Lin, H.H. Li, F.H. Hsu, C.J. Liu, S.-S. Li, R.-C. Yu, and C.-Q. Jin, *Phys. Rev.* **B87**, 167003 (2001).
21. A. Plecenic, L. Satrapinsky, P. Kúš, Š. Gaži, Š. Beňáčka, J. Vávra, and J. Kostič, *Physica* **C363**, 224 (2001).
22. В.П. Галайко, *ФНТ* **19**, 123 (1993).
23. Amy Y. Liu, I.I. Mazin, and Jens Kortus, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 087005 (2001).
24. С. Рамо, Дж. Уиннери, *Поля и волны в современной радиотехнике*, ОГИЗ, Москва—Ленинград (1948).
25. M. Fisher and Y.-H. Kao, *Solid State Commun.* **7**, 275 (1969).
26. A. Dulčić, D. Paar, M. Požek, G.V.M. Williams, S. Krämer, C.U. Jung, Min-Seok Park, and Sung-Jk Lee, *Phys. Rev.* **B66**, 014505 (2002).
27. B.B. Jin, N. Klein, W.N. Kang, Hyeong-Jin Kim, Eun-Mi Choi, Sung-Jk Lee, T. Dahm, and K. Maki, *Phys. Rev.* **B66**, 104521 (2002).
28. S.E. Lofland, S.D. Tyagi, K.V. Ramanujachary, and M. Botsford, *Physica* **C370**, 27 (2002).
29. П. Де Жен, *Сверхпроводимость металлов и сплавов*, Мир, Москва (1968) (P.G. De Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, New York—Amsterdam, 1966).
30. Yu.G. Naidyuk, I.K. Yanson, L.V. Tyutrina, N.L. Bobrov, P.N. Chubov, W.N. Kang, Hyeong-Jin Kim, Eun-Mi Choi, and Sung-Jk Lee, *Pis'ma v ZhETF* **75**, 283 (2002).
31. А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.М. Халатников, *ЖЭТФ* **35**, 265 (1958).
32. Ф.Ф. Менде, А.И. Спицын, *Поверхностный импеданс сверхпроводников*, Наукова Думка, Киев (1985).
33. J.R. Waldram, *Adv. Phys.* (a quarterly supplement of the Philosophical Magazine) **13**, 88 (1964).
34. M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, Intern. Series in Pure and Appl. Physics, McGraw-Hill Book Company (1975).
35. B. Mühlischlegel, *Z. Phys.* **155**, 313 (1959).

**Structural and high-frequency resistive characteristics of MgB<sub>2</sub> in the range 0–110 MHz at 5–300 K**

V.M. Dmitriev, N.N. Prentslau, V.N. Baumer, N.N. Galtsov, L.A. Ishchenko, A.L. Prokhvatilov, M.A. Strzhemechny, A.V. Terekhov, A.I. Bykov, V.I. Liashenko, Yu.B. Paderno, and V.N. Paderno

The structure and electrical resistivity of polycrystalline MgB<sub>2</sub> are investigated in the interval 5–300 K. Its impedance is investigated in the same temperature range in the frequency region 9–110 MHz. It is shown that the lattice type and the superconducting-phase symmetry of

MgB<sub>2</sub> are invariant in the whole temperature interval. In the region of superconducting transition temperature  $T_c = 39.5$  K, a structural instability is observed, which is accompanied by a scatter in the lattice parameters measured. It is suggested that the crystal deformation with varying temperature is significantly anisotropic. The measurements of the temperature and frequency dependences of the surface resistance  $R_s(T, f)$  in the superconducting state have revealed a transition from the Pippard nonlocal limit at  $T \ll T_c$  to a London local one near  $T_c$ . At  $T/T_c < 0.76$ ,  $R_s(T)$  is well described by the exponential dependence  $\exp(-\Delta(T)/kT)$  in accordance with the BCS theory.