

MgB₂ : синтез, скорость звука и динамика вихревой фазы

Т. В. Игнатова, Г. А. Звягина, И. Г. Колобов,
Е. А. Масалитин, В. Д. Филь

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: fil@ilt.kharkov.ua*

Ю. Б. Падерно, А. Н. Быков, В. Н. Падерно, В. И. Ляшенко

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина*

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2001 г.

В синтезированных из элементов поликристаллах MgB₂ измерены скорости звука, рассчитаны модуль объемного сжатия и температура Дебая. Изучена конверсия упругой волны в электромагнитное излучение в смешанном состоянии. Оценены динамические параметры вихревой решетки.

В синтезованих з елементів полікрystalах MgB₂ виміряно швидкості звуку, обчислено модуль об'ємної стисливості та температуру Дебая. Вивчено конверсію пружної хвилі в електромагнітне випромінювання у змішаному стані. Оцінено динамічні параметри вихрової ґратки.

PACS: 74.60.Ge, 74.25.Nf, **72.50.+b**

Синтез и реальная структура

Порошок диборида магния получен синтезом из элементов Mg (чистота 98%) и B (чистота 99,5%) в среде аргона. Спекание порошка осуществляли с помощью камеры высокого давления (КВД) типа «наковальня с лункой» в ячейке «чечевица». Необходимое давление сжатия обеспечивалось гидравлическим прессом усилием 6300 кН. Требуемая температура нагрева порошка достигалась, в отличие от общепринятого косвенного нагрева [1], пропусканием тока через спекаемый цилиндрический образец, что обеспечивало более равномерное распределение температуры по объему образца. Предварительное уплотнение порошка осуществляли холодным двухсторонним прессованием при давлениях до 1,3 ГПа. Спрессованный образец помещали в капсулу из графитоподобного нитрида бора, которую устанавливали в рабочий канал камеры высокого давления. После завершения цикла спекания ма-

териал охлаждали под давлением, а затем давление снижали до атмосферного. Скорость набора и снижения давления была равна 0,5 ГПа/с. На стадиях нагрева и охлаждения температуру изменяли со скоростью 100 град/с. Применяемая сборка ячейки КВД обеспечивала гидростатическое сжатие спекаемого материала до 4,5 ГПа и температуру нагрева до 2000 К при выдержках до 300 с.

По данным рентгенофазового анализа, полученные образцы содержали диборид магния MgB₂ и незначительное количество оксида магния MgO.

Микроструктурные и фрактографические исследования образцов проводили с помощью прибора «Камебакс» СХ-50. При микрорентгено-спектральном анализе установлено наличие характеристических линий магния, бора и кислорода.

Исследование реальной структуры полученных образцов осуществляли методами тонких фольг и

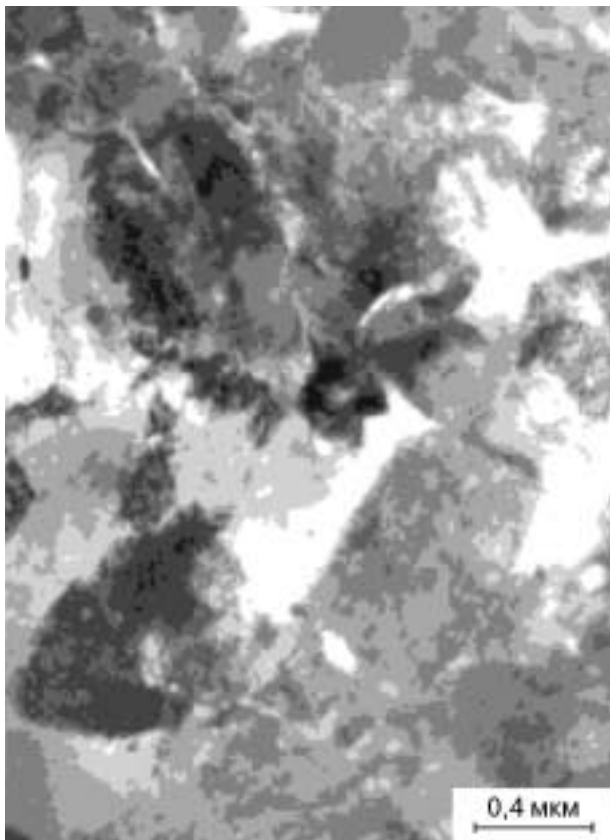


Рис. 1. Типичная картина реальной структуры образца MgB₂, демонстрирующая существенную неоднородность структуры и наличие значительного разброса размеров зерен.

микродифракционного анализа с использованием просвечивающего электронного микроскопа типа ПЭМ-У.

Как показали результаты исследования, полученные образцы характеризуются значительным разбросом размеров зерен: наряду с очень мелкими ($d \approx 0,1$ мкм) имеются и достаточно крупные (вплоть до 30 мкм) частицы, что согласуется с результатами работы [2].

Некоторые крупные зерна сильно фрагментированы, очевидно, в результате деформации в процессе изготовления образца. В них отмечается высокая плотность дефектов, наличие мелких микротрещин и пор, а также большое скопление дислокаций (рис. 1). Данные микроэлектронного анализа также свидетельствуют о сильной фрагментации: большинство рефлексов размыты в дуги.

Кроме фрагментированных зерен, встречаются отдельные достаточно крупные ($d > 5$ мкм) малодефектные зерна, обладающие кубической конфигурацией, что характерно для соединения

MgO, кристаллизующегося в кубической структуре.

В некоторых участках структуры, в частности вблизи пор, а также по границам отдельных, четко ограниченных зерен, отмечается появление прослоек аморфной фазы, подобно тому, как это наблюдалось в работе [3].

Скорости звука

Насколько нам известно, в литературе до сих пор не приведены экспериментальные результаты измерений скорости звука в MgB₂. В дефектных образцах наиболее достоверные данные о скоростях звука можно получить только при анализе первого сигнала, прошедшего образец кратчайшим путем. Взаимная конверсия различных мод на неоднородностях (в том числе и на межкристаллитных границах) делает более далекие отражения мало пригодными для измерений, равно как и использование различных вариантов резонансных методов.

В работе использован метод, несколько модифицированный по сравнению с описанным в [4]. Его сущность состоит в измерении в фиксированном частотном интервале фазо-частотных характеристик двух акустических трактов — линий задержки с образцом между ними и линий задержки без образца. Разность этих зависимостей при отсутствии интерференционных искажений в образце представляет прямую линию с наклоном, определяемым искомой скоростью звука. При миллиметровых длинах образцов погрешность измерений абсолютной величины скорости на частотах ~ 55 МГц находилась в пределах 0,2–0,3% при соотношении сигнал/шум ~ 3 .

Измеренные при $T = 77$ К (длина акустического пути ~ 4 мм) значения скоростей ($V_t = 4,83 \cdot 10^5$ см/с, $V_l = 8,2 \cdot 10^5$ см/с) являются лишь эффективными величинами, поскольку дефекты (поры, микротрещины) уменьшают скорость распространения звука [5]. Исследованный образец MgB₂ имел хорошо определенную геометрическую форму, что позволило достаточно точно оценить его пористость ($\sim 0,13$) простым взвешиванием. Используя предложенный в [5] подход, были получены скорректированные значения скоростей: $V_t = 5,12 \cdot 10^5$ см/с и $V_l = 8,76 \cdot 10^5$ см/с. Конечно, ограничения, заложенные в модель пористой среды, делают эту процедуру гораздо менее определенной, чем точность измерений эффективного значения скорости. Полученные величины заметно ниже расчетных [6], хотя, возможно, введенная коррекция не является полной, поскольку не учитывает наличия микротрещин.

Исходя из скорректированных значений скоростей и рентгеновской плотности рассчитаны объемный модуль ($B_0 = 110$ ГПа) и температура Дебая ($\Theta_D = 787$ К). Последнее значение близко к соответствующим величинам, полученным из измерений теплоемкости ($\Theta_D = 746\text{--}800$ К, см. ссылки в [6]).

Динамика вихревой фазы

Критическая температура ($T_c = 37$ К) и ширина перехода ($\delta T_c \approx 2$ К) определены из измерений высокочастотной магнитной восприимчивости.

Для оценки динамических параметров вихревой решетки впервые использован метод их восстановления из данных о конверсии поперечного звука в электромагнитное поле (ЭМ), предложенный в [7]. Волновой вектор звука \mathbf{q} ориентировался параллельно внешнему магнитному полю \mathbf{H} и ортогонально границе раздела MgB_2 -свободное пространство. Электромагнитное излучение регистрировалось катушкой, плоскость витков которой также была параллельна \mathbf{H} . Измерялись амплитуда и фаза холловской компоненты ЭМ поля (вектор электрического поля \mathbf{E}_H был ортогонален вектору смещений в звуковой волне \mathbf{u}). Подобные эксперименты (регистрировалась лишь амплитуда \mathbf{E}_H) ранее были выполнены как на низкотемпературных сверхпроводниках [8], так и на ВТСП [9], а упрощенный теоретический подход к их описанию предложен в [10]. Однако полученные в [10] соотношения не допускают корректного предельного перехода к нормальному состоянию, что, как будет видно из дальнейшего, необходимо для получения количественной информации.

Более детальный анализ, проведенный в рамках континуального приближения и двухжидкостной модели [7], приводит к соотношению:

$$E_H = \frac{1}{c} B \dot{u} \left(\frac{k_L^2 + k_{ns}^2}{q^2 + k_L^2 + k_{ns}^2} \right) \times \left(\frac{\alpha^*}{\alpha^* + q^2 \frac{B^2}{4\pi} \frac{k_L^2}{q^2 + k_L^2 + k_{ns}^2}} \right). \quad (1)$$

Здесь B — индукция в образце, практически совпадающая с внешним полем H , за исключением узкой области полей вблизи H_{c1} . Входящие в (1) волновые числа имеют следующие модельные температурные и полевые зависимости:

$$k_L^2 = \lambda^{-2}(1 - t^4)(1 - b),$$

$$k_{ns}^2 = 2i\delta^{-2}[1 - (1 - t^4)(1 - b)],$$

где λ — низкотемпературная глубина проникновения в меиснеровской фазе; δ — скин-глубина проникновения ($\delta^{-2} = 2\pi\omega\sigma_n/c^2$; σ_n — проводимость нормального металла); $t = T/T_c$; $b = B/B_{c2}$ (T_c и B_{c2} — критические температура и магнитное поле соответственно).

Комплексная величина $\alpha^* = i\omega\eta + \alpha_L$ (η — коэффициент трения, α_L — «пружинный» параметр Лабуша) описывает динамику вихревой решетки, колеблющейся при распространении упругой волны. Бардин и Стефен [11] дали для η простую оценку: $\eta = BB_{c2}\sigma_n/c^2$. Укажем также, что $\alpha_L \rightarrow 0$ при $b \rightarrow 1$.

При $b = 1$ $k_L = 0$; $k_{ns}^2 = 2i\delta^{-2}$ и (1) сводится к известному выражению для нормального металла в локальном пределе [12]. В нормальном состоянии фаза E_H опережает \dot{u} на $\varphi_0 = \arctg(q^2\delta^2/2)$, а $|E_H c/\dot{u}|$ меняется линейно по H с наклоном $(1 + \tg^2 \varphi_0)^{-0.5}$. Согласно литературным данным [13], λ для MgB_2 находится в пределах 800–2000 Å. При использованных нами частотах $q \sim \delta^{-1} \sim 10^3$, поэтому практически при любой температуре и $(1 - b) > 10^{-2} k_L \gg q$, $|k_{ns}|$ и соотношение (1) сводится к более простому

$$E_H = \frac{1}{c} B \dot{u} \left(\frac{\alpha^*}{\alpha^* + q^2 \frac{B^2}{4\pi}} \right), \quad (2)$$

пригодному вплоть до меиснеровского состояния. Подчеркнем, что множитель при q^2 в (2) в отличие от (1) не идентичен модулю изгиба вихревой решетки C_{44} , поскольку последний при приближении к H_{c2} должен смягчаться [14]. При $(1 - b) \ll 1$ ($\omega\eta \approx 2B_{c2}^2/4\pi\delta^2$, $\alpha_L \approx 0$, $k_{ns}^2 \approx 2i\delta^{-2}$) как (2), так и (1) сходятся к соответствующему соотношению для нормального металла при любом значении k_L^2 . Это означает, что даже в идеально однородном образце электрическое поле E_H при переходе H через H_{c2} изменяется непрерывно (без скачка). При дальнейшем уменьшении H эволюция E_H зависит от соотношения между $\omega\eta$, α_L и упругим модулем вихревой решетки $C_{44} = B^2/4\pi$. Очевидно, что рано или поздно возникнет ситуация $|\alpha^*| \gg C_{44}$, и в этом случае фаза E_H будет совпадать с фазой \dot{u} , а $|E_H c/\dot{u}|$ будет также линейно изменяться с полем, но уже с единичным наклоном. Таким образом, в случае $\lambda^{-2} \gg q^2$, δ^{-2} соотношение (2) описывает

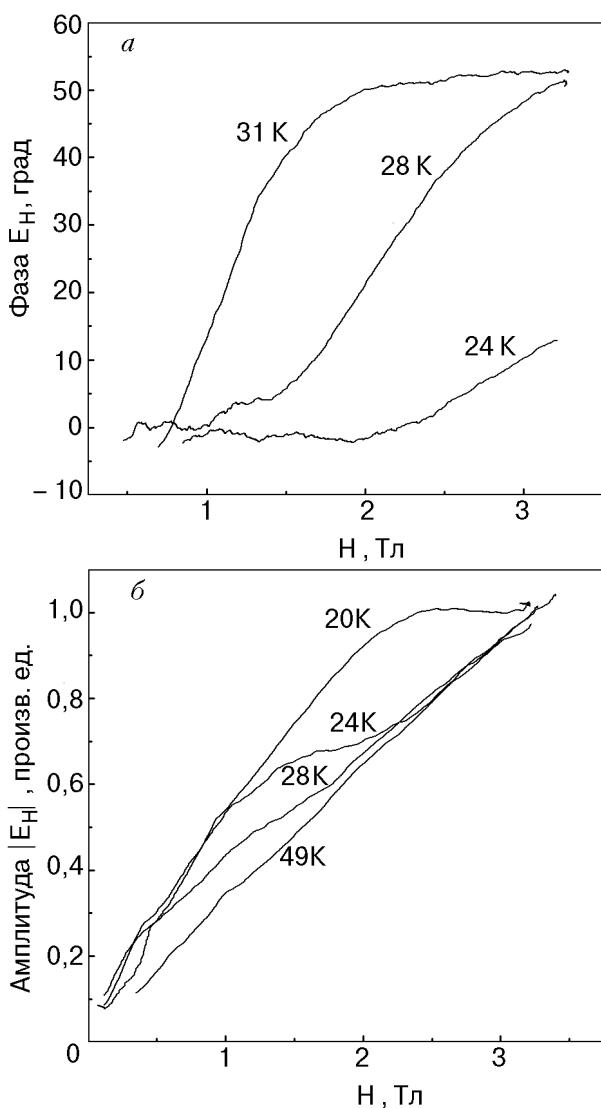


Рис. 2. Полевые зависимости фазы (а) и амплитуды (б) холловской компоненты излучаемого ЭМ поля при различных температурах.

поведение E_H во всем интервале полей от H_{c2} до H_{c1} .

Результаты измерений E_H представлены на рис. 2. Ввиду ограниченности доступного в наших измерениях диапазона магнитных полей информативный эксперимент удалось выполнить только при достаточно высоких температурах. Видно, что фаза сигнала при переходе H через H_{c2} меняется примерно на $\varphi_0 \approx 50^\circ$ (рис. 2,а). Соотношение наклонов ($\sim 1,6$) в областях линейного изменения $|E_H|$ хорошо согласуется со следующим из приведенного анализа значением $\sqrt{1 + \text{tg}^2 \varphi_0}$ (рис. 2,б). Знание φ_0 позволяет оценить глубину скин-слоя в нормальной фазе при использованных нами частотах ($\delta \approx 2,3 \cdot 10^{-3}$ см) и удельное сопротивление при $T \geq T_c$ ($\rho_n = 12,5$ мкОм·см).

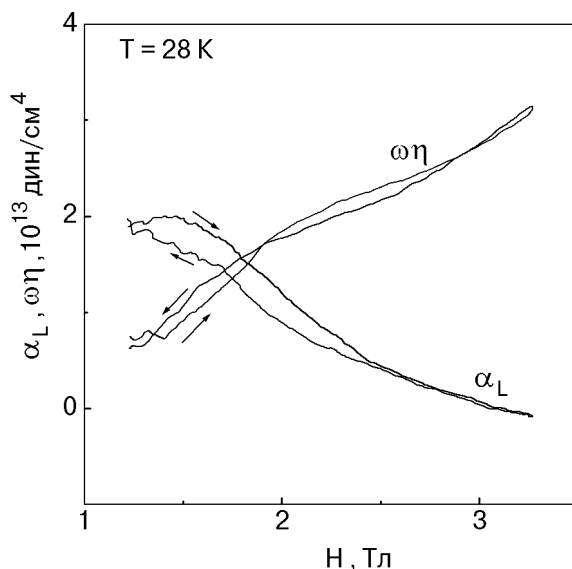


Рис. 3. Реконструкция коэффициента трения $\omega\eta$ и параметра Лабуша α_L .

Соотношение (2) легко может быть обращено с целью восстановления из экспериментальных данных реальной и мнимой частей α^* без каких-либо дополнительных предположений. Разумеется, это можно сделать в том случае, когда в доступной области магнитных полей удастся полностью проследить изменение как модуля, так и фазы E_H . Очевидно также, что эта процедура осуществима только в той области полей, где амплитуда и фаза E_H заметно отклоняются от своих предельных значений. Результат такого построения представлен на рис. 3.

Как и следовало ожидать, η изменяется практически линейно с приложенным полем. При известном σ_n наклон этой зависимости в соответствии с [11] определяется величиной H_{c2} . Экстраполяция приведенных на рис. 3 данных прямой, проходящей через начало координат, дала $H_{c2} \approx 3,2$ Тл, что практически совпадает с полем, определяющим начало изменений фазы E_H при $T = 28$ К (рис. 2,а). Это означает, что в исследуемом образце MgB₂ H_{c2} ограничено условием перекрытия кобов вихрей, а не парамагнитным пределом Клогстона [12].

Из представленных на рис. 2 результатов видно, что основное изменение фазы E_H практически заканчивается к началу отклонения $|E_H|$ от линейной зависимости, характерной для нормальной фазы. Это означает, что на этой стадии выполняются неравенства $\omega\eta < \alpha_L \leq q^2 C_{44}$ и α_L можно оценить либо обращением (2) с $\alpha^* \approx \alpha_L$, либо просто из соотношения $\alpha_L \approx q^2 H_m^2 / 4\pi$, где H_m – характерное поле перехода $|E_H|$ от одной

линейной зависимости к другой. В частности, для $T = 20$ К оценка параметра Лабуша дает $\alpha_L \sim 4 \cdot 10^{13}$ дин/см⁴. Воспользовавшись порядковым соотношением $\alpha_L \approx BI_c/cr$, где I_c — критический ток и r — характерный пространственный масштаб потенциала пиннинга, близкий при $H \gg H_{c1}$ к периоду вихревой структуры, получим $I_c \approx 3 \cdot 10^4$ А/см² ($T = 20$ К, $H \approx 3$ Тл).

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
2. J. Q. Li, L. Li, Y. Q. Zhou, Z. A. Ren, G. C. Che, and Z. X. Zhao, *Preprint, cond-mat/0104350* (2001).
3. D. C. Larbalestier, M. O. Rikel, L. D. Cooley, A. A. Polyanskii, J. Y. Jiang, S. Patnaik, X. Y. Cai, D. M. Feldmann, A. Gurevich, A. A. Squitier, M. T. Naus, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, R. J. Cava, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, T. He J. S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru, and M. Haas, *Nature* **410**, 186 (2001).
4. Е. В. Безуглый, Н. Г. Бурма, И. Г. Колобов, В. Д. Филь, И. М. Витебский, А. Н. Книгавко, Н. М. Лавриненко, С. Н. Барило, Д. И. Жигунов, Л. Е. Сошников, *ФНТ* **21**, 86 (1995).
5. H. Ledbetter and S. Datta, *J. Acoust. Soc. Amer.* **79**, 239 (1986).
6. P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus, and H. Fjellvag, *Preprint, cond-mat/0102522*.
7. В. Д. Филь, *ФНТ* **27**, 1347 (2001).
8. L. A. Vienneau and B. W. Maxfield, *Phys. Rev.* **B11**, 4339 (1975).
9. H. Haneda and T. Ishiguro, *Physica C* **235–240**, 2076 (1994).
10. D. Dominguez, L. Bulaevskii, B. Ivlev, M. Maley, and A. R. Bishop, *Phys. Rev.* **B51**, 15649 (1995).
11. J. Bardeen and M. J. Stephen, *Phys. Rev.* **140**, A1197 (1965).
12. А. Н. Васильев, Ю. П. Гайдуков, *УФН* **141**, 431 (1983).
13. C. Buzea and T. Yamashita, *Preprint, cond-mat/0108265*.
14. E. H. Brandt, *J. Low Temp. Phys.* **26**, 709 (1977).
15. A. M. Clogston, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 266 (1962).

MgB₂ : synthesis, sound velocity and vortex phase dynamics

Т. В. Игнатова, Г. А. Звягина, И. Г. Колобов,
Е. А. Масалитин, В. Д. Филь, Ю. В. Падерно,
А. Н. Быков, В. Н. Падерно, and В. И. Лышенко

MgB₂ polycrystals are synthesized from the elements. The sound velocities are measured and the bulk modulus and Debye temperature are calculated. A conversion of the elastic wave into an electromagnetic one in a mixed state is studied. The dynamic parameters of the vortex lattice are estimated.