

# 常压和高压合成 $\text{MgB}_2$ 的低温比热及 两个超导能隙研究\*

张 杰<sup>1)2)</sup> 维建林<sup>2)</sup> 白海洋<sup>2)</sup> 陈兆甲<sup>2)</sup> 林德华<sup>1)</sup> 车广灿<sup>2)</sup> 任治安<sup>2)</sup> 赵忠贤<sup>2)</sup> 金 铎<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (重庆大学应用物理系, 重庆 400044)

<sup>2)</sup> (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2001 年 11 月 6 日收到)

测量了常压和高压合成  $\text{MgB}_2$  超导样品 6K—80K 的比热, 并在数据拟合中考虑了爱因斯坦振动模的贡献, 得到其电子比热数据. 解释了超声测量得到的德拜温度和低温比热拟合结果之间的巨大差异. 并且在 12K 附近观察到了异常的电子比热, 此异常来源于  $\text{MgB}_2$  的第二个能隙. 此外, 对高压和常压合成对样品的影响做了初步分析.

关键词: 低温比热,  $\text{MgB}_2$ , 能隙

PACC: 6540, 7470, 7000

## 1 引 言

自从超导转变温度  $T_c = 39\text{K}$  的新型合金  $\text{MgB}_2$  被发现<sup>[1,2]</sup>以后, 电声耦合形成库柏对的超导机制的  $T_c$  理论上限值再次受到挑战. 因为传统上这类超导体的  $T_c$  上限值约为  $30\text{K}$ <sup>[3]</sup>. 近年来, 国际上许多研究组已经对  $\text{MgB}_2$  做了细致地研究, 他们的工作包括比热, 磁性, 输运性质, 掺杂, 同位素效应, 隧穿效应, 关联长度, 穿透深度等<sup>[4-7]</sup>, 得出了许多重要结论. 目前, 大家公认  $\text{MgB}_2$  的第一个能隙呈现各向异性, 类似 d 波超导, 第一个能隙仅仅是由部分费米面电子凝聚形成的. 在远低于  $T_c$  的 12K 附近, 发现了第二个能隙<sup>[8,9]</sup>, 这进一步证实了第一个能隙由部分费米面电子凝聚而成的观点. 中子衍射实验<sup>[10]</sup>说明  $\text{MgB}_2$  的超导机制是电声耦合机制. 在比热方面, 不同学者的报道有差异<sup>[9,11,12]</sup>,  $\Delta C$  (在  $T_c$  处的比热突变) 从  $76-119\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , 由比热得出的德拜温度也不一致. 一般说来,  $\text{MgB}_2$  的德拜温度在  $800-1050\text{K}$  之间, 正常态电子比热系数在  $2.6-3.0\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$  范围.

低温比热测量是研究固体的电子能态结构、原子点阵振动状态、相变、界面结构等信息的重要的且

很有效的手段之一<sup>[13]</sup>. 对超导体,  $k_B T_c = 1.14 E_D e^{-1/N(0)V}$ ,  $\omega_D$  是德拜频率,  $N(0)$  是费米面处的电子态密度,  $V$  是电声耦合强度<sup>[3]</sup>, 其中的  $T_c$ ,  $\omega_D, N(0)$  都能从比热数据得到, 由此也可以看出比热反映了超导体的诸多信息<sup>[14]</sup>.

本文报道了常压和高压制备  $\text{MgB}_2$  的比热测量结果. 并用一个较为完善的模型拟合其晶格比热, 得到了较为可靠的电子比热数据, 并对高压和常压合成对超导转变的影响做了初步分析.

## 2 样品制备与实验方法

我们的高压样品, 采用工业  $\text{MgB}_2$  粉末, 纯度高于 98%, 加压到 6GPa, 在 1000K 温度烧结 30min, 自然冷却后卸压. 对照的常压样品用 Mg 和 B 粉, 纯度高于 99.5%, 1:2 均匀混和, 压成圆柱形后, 包上钽片, 封入石英管, 在 950K 温度烧结 2h, 自然冷却, 得到样品. 把样品的截面切片做 X 射线衍射 (XRD) 实验, 没有发现两种方法制备的样品晶格常数的明显差别.

比热测量采用标准绝热量热法, 对高纯 Cu 样品的测量数据表明此系统的绝对误差小于 2%, 离散度小于 1%.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 19825111) 资助的课题

### 3 实验数据及分析

我们测量了两个样品 6K—80K 的比热, 进行对照分析. 测量结果如图 1.

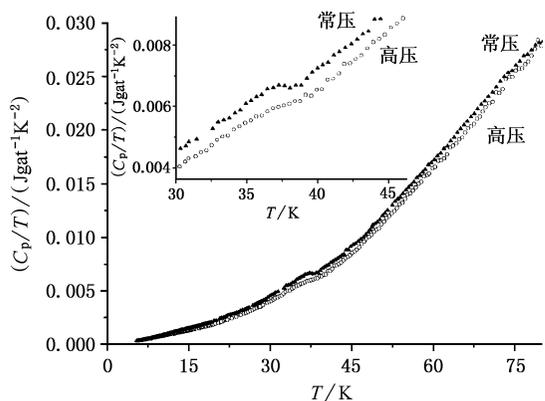


图 1 比热除以温度  $C_p/T$  和温度  $T$  的变化曲线. 插图是  $T_c$  附近的比热数据

图 1 中两条曲线在 39K 附近的比热跃变清晰可见, 但两个样品的比热幅值在整个温区相当接近. 这里, 我们用 1 克原子 (gram-atom, 简称为 gat) 表示 1mol 原子,  $\text{MgB}_2$  的克原子质量为 15.31g. 图 2 给出了 5K—80K 温区内的  $C_p(T)/T^3-T$  的曲线. 由图 2 可以看到, 在 38.6K 有一个明显的比热跃变, 该温度即是  $\text{MgB}_2$  的超导转变温度. 在  $T_c$  以上, 两个样品的  $C_p(T)/T^3$  随温度先是升高, 在 60K 附近经过一个极值后开始下降. 在  $T_c$  处明显向上弯折. 通过比较, 发现我们的常压样品比热数据和其他报道的数据符合得很好<sup>[8, 15]</sup>.

对超导体, 我们最感兴趣的是从比热中分离出它的电子比热贡献  $C_e$ . 由德拜理论可知, 在远低于德拜温度  $\Theta_D$  的温区内, 一般无磁样品的正常态比热可近似表达为  $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3$ , 其中第一项是电子对比热的贡献, 第二项是晶格振动对比热的贡献. 因为超导电子不携带熵, 电子比热在超导转变温度以下不再符合  $T$  一次方规律, 而晶格比热则没有变化. 为了可靠地从测得的比热数据中分离出超导态的电子比热, 必须准确地知道晶格比热的贡献. 但我们发现, 只用德拜模型, 不能很好的拟合  $\text{MgB}_2$  的正常态比热. 表现在图 2 上就是 60K 附近的一个宽峰.  $C_p/T^3$  偏离常数, 意味着有爱因斯坦声学模. 我们认为  $T_c$  以上的比热由电子比热和声子比热两部

分组成, 即

$$C_p(T) = C_l(T) + C_e(T).$$

声子比热  $C_l$  又由两部分组成. 一部分是基于德拜模型<sup>[16]</sup>,

$$C_{ph}(T) = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^{-\xi}}{(e^{-\xi} - 1)^2} d\xi,$$

其中  $\xi = E\omega/k_B T$ ,  $\Theta_D = E\omega_D/k_B$ , 为德拜温度. 另一部分是能量较低的爱因斯坦模的贡献.

Kortus 最近用声子冻结法计算了布里渊区中心的光学模能量<sup>[17]</sup>. 沿  $\Gamma A$  方向计算的声子谱表明, 该光学模的权重中心在  $E\omega_E/k_B = 370\text{K}$ ,  $\omega_E$  是爱因斯坦频率, 在远低于  $T_c$  的温度该能量的光学模已经对比热有了贡献, 不能被忽略. Osborn 等人的中子散射试验<sup>[10]</sup> 给出, 在 8K, 30K, 50K, PDOS 在 36meV 出现第一个峰, 同时在 54, 78, 89, 97meV 出现宽的峰, 而且这些峰源于光学支. 因此我们在晶格比热里加入光学模的贡献, 采用爱因斯坦模型<sup>[16]</sup>

$$C_{opt} = 3N_A k_B \frac{(\Theta_E/T)^2 e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2},$$

这里  $\Theta_E = E\omega_E/k_B$ , 为爱因斯坦温度. 即我们的拟合公式是

$$C_p = C_{ph} + p_{opt} \cdot C_{opt} + \gamma T.$$

图 2 中的实线是常压样品正常态比热基于上式拟合的结果. 我们分两步拟合数据: 第一步, 拟合常压样品的正常态比热数据, 并将晶格比热下推到远小于转变温度的温区. 第二步, 依据两个样品晶格常数没有可观测的变化, 可以推断, 他们的正常态电子比热应该变化很小. 因此我们合理地假设高压样品的正常态电子比热系数和常压样品的一样, 进行拟合, 并将得到的晶格比热下推至远小于转变温度的温度. 拟合结果见表 1.

表 1

	$\Theta_D/\text{K}$	$\Theta_E/\text{K}$	$p_{opt}$	$\gamma_e/\text{mJgat}^{-1}\text{K}^{-2}$
常压样品	891	313	2.6	0.95
高压样品	899	335	3.0	0.95

由表可见, 两个样品的德拜温度、爱因斯坦温度、正常态电子比热系数和文献报道的基本符合, 德拜温度没有明显的变化.

由图 2 可见, 在  $T_c$  以上, 拟合结果和试验数据符合得很好. 得到的正常态晶格比热在图 2 中以实线表示. 由于超导体的晶格比热与超导相变无关, 我们在超导态仍然采用正常态的晶格比热表达式, 再

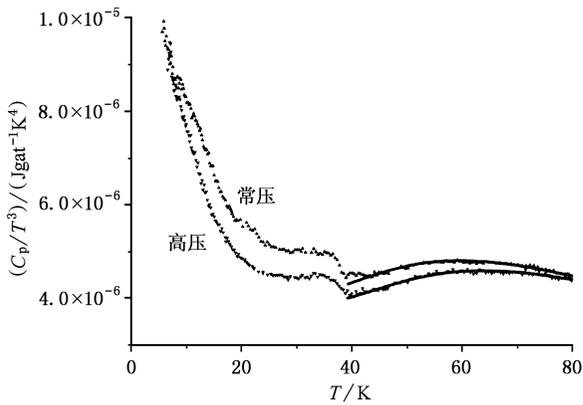


图 2 比热除以温度三次方  $C_p/T^3$  随温度  $T$  的变化曲线

用总的比热减去晶格比热, 即得到我们最感兴趣的超导态电子比热。

图 3 是超导态电子比热除以温度后和温度的曲线图。由图可见, 电子比热从正常态进入超导态时, 比热随温度的降低而大幅增加, 之后以近似线性的方式减小。在 12K—15K 温区内, 曲线出现异常, 之后继续以线性方式趋于零点。

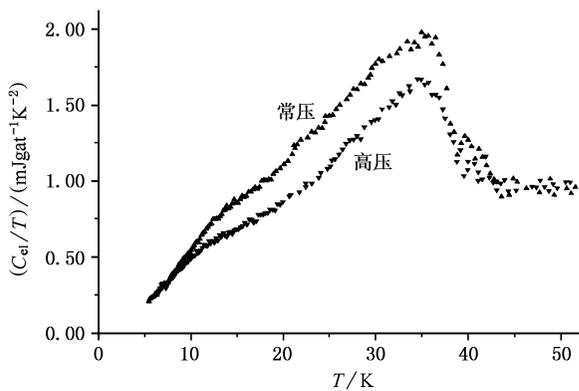


图 3 电子比热除以温度  $C_{ei}/T$  随温度  $T$  的变化曲线

## 4 讨 论

### 4.1 德拜温度

我们测量了高压样品的密度  $\rho = 2.472 \text{ g/cm}^3$ , 纵波声速  $V_p = 8.136 \text{ km/s}$ , 横波声速  $V_s = 5.198 \text{ km/s}$ . 由德拜温度和声速的关系式<sup>[18]</sup>

$$\Theta_D = 251.3 \left( \frac{\rho}{M/p} \right)^{1/3} V_m,$$

其中

$$\frac{3}{V_m^3} = \frac{2}{V_s^3} + \frac{1}{V_p^3},$$

$M/p$  是  $\text{MgB}_2$  的克原子质量, 值为 15.31;  $V_m$  是平均声速。根据超声数据, 我们算得的德拜温度为 780K, 远低于拟合比热得到的 890K. Junod 等人<sup>[19]</sup> 给出的德拜温度在 1000K 附近。这么大的差异源于何处? 我们认为这是由于试验方法和数据处理方法的不同造成的。在室温用超声测量, 所得到的是所有声子振动的平均频率。而本文中从比热数据算  $\Theta_D$  采用的方法, 是把声子振动分成了两个部分: 一部分是用弹性波近似(即德拜模型)描述的声子振动, 另一部分是固定频率的声子振动(采用爱因斯坦模型)。在拟合结果中, 我们看到了比较大的爱因斯坦项系数(3, 2.6), 这说明在拟合过程中, 一部分声子比热是由爱因斯坦振动模式贡献, 相对的, 德拜项的声子比热贡献就小了许多。由上面给出的  $C_{ph}(T)$  式, 这将使得德拜频率向高频移动, 导致德拜温度升高。这也说明  $\text{MgB}_2$  中存在一个(或几个)低频爱因斯坦振动模式。Junod 等人考虑了光学模后, 采用不同处理方法得到的爱因斯坦温度均在 330K 附近<sup>[9]</sup>, 和我们得到的结果基本相符。以上分析表明,  $\text{MgB}_2$  中存在一个(或几个)权重较大的光学模, 爱因斯坦温度在 310K—330K 之间。

### 4.2 第二个超导能隙

在图 3 中, 我们注意到, 在 12K—18K 温区, 两个样品的曲线斜率均出现了异常变化。由 Bouquet 等人的报道<sup>[9]</sup> 可见, 该异常对磁敏感, 在外加磁场到 0.5T 时消失了。我们认为,  $\text{MgB}_2$  结构简单, 组成元素不含磁性, 不可能是磁性相变, 所以只能是和电子有关的超导相变。

第二个能隙的出现支持了  $\text{MgB}_2$  的能带计算结果<sup>[17,20]</sup>。  $\text{MgB}_2$  的晶格由两层平面构成, 一层是 B 原子组成的平面六角结构, 另一层是嵌在 B 层之间的由 Mg 原子构成的平面三角结构。第一性原理计算发现费米能级处的电子态主要是 B 的贡献, 费米面包含 4 个部分: 两个源于 B 准二维  $p_{x,y}$  轨道的沿  $\Gamma$ -A 方向的椭圆形中空费米面, 两个源于 B 三维  $p_z$  成键带和反成键带的管状网格结构。费米面之间的差异使得每个费米面都有可能观察到特征能隙。在我们得到的电子比热数据中清楚的看到了两个能隙, 一个在 38.6K, 另一个在 12K 附近。验证了能带计算的结果。

能带计算的预言不仅得到了比热数据的支持,而且隧道扫描分光镜、针接触分光镜、光电效应谱和拉曼谱都证实了第二个能隙的存在<sup>[8]</sup>. 隧道扫描分光镜在液氮温区的测量显示,存在 2.0—7.8meV 的能隙. 在烧结样品中能隙的形状可能是 V 形. 对粉状样品的测量显示两个能隙  $\Delta_1 = 7.5\text{meV}$ ,  $\Delta_2 = 3.9\text{meV}$ . 对小的单晶样品,  $\Delta_1 = 7.5\text{meV}$ ,  $\Delta_2 = 3.5\text{meV}$ , 在 4K—35K 能隙和温度有 BCS 式的依赖关系. 针接触分光镜对颗粒粉末样品的测量观察到两个能隙,  $\Delta_1 = 7.0\text{meV}$ ,  $\Delta_2 = 2.8\text{meV}$ , 而且在 4K—40K, 能隙对温度也有 BCS 式的依赖关系. 粉末样品的拉曼谱显示两个能隙,  $\Delta_1 = 7.0\text{meV}$ ,  $\Delta_2 = 2.7\text{meV}$ <sup>[8]</sup>.

Fisher<sup>[8]</sup> 假设能隙对温度的依赖关系是 BCS 式的,用二能隙模型对  $MgB_2$  样品的超导态电子比热做了拟合,拟合结果和实验数据符合得非常好. 二能隙模型是基于强耦合、双能隙的半经验模型. Fisher 的拟合给出  $\Delta_1 = 7.3\text{meV}$ ,  $\Delta_2 = 2.0\text{meV}$ . 而且二能隙模型的一般理论指出,在低温极限,  $C_{es}$  由小能隙决定;  $\Delta C(T_c)/\gamma_n T_c$  小于 BCS 理论值; 两个能隙中一个比 BCS 能隙大,一个比 BCS 能隙小. 这些都得到了实验数据的支持. 综上所述,我们测得的比热数据支持了二能隙模型,从实验上证实了  $MgB_2$  第二能隙的存在.

#### 4.3 高压和常压合成对样品的影响

在图 2 和图 3 中均可见高压和常压合成对样品比热的明显影响. 在图 2 中,两条曲线在 80K 相交,随着温度下降,高压样品的曲线渐渐低于常压样品曲线,其差值随温度下降而增大. 到 39K—25K,差值达到最大,并呈现一个平台. 随后,二曲线的差值随温度下降逐渐减小.

在图 3 中,两条曲线的差异也比较明显. 它们的转变宽度大致相等,但高压样品的  $\Delta C/T$  只有常压样品的 3/4. 在转变温度以下,两条曲线近似以相同

的斜率线性减小,但在 18K—12K 之间两者均有一个异常变化. 两者的斜率在 18K 附近突然减小,并保持到 12K,此时的常压样品的斜率大于高压样品的斜率. 之后,斜率又增大,此时常压样品的斜率依然大于高压样品的斜率,直至二曲线在 8K 附近相交.

两个样品的  $C_d$  数据说明,虽然晶格常数看不到明显变化,但是高压烧结可能使第一个能隙减小,第二个能隙加大. 而  $MgB_2$  的两个能隙分别源于两个不同的费米面,所以高压烧结可能改变了两个费米面的形状,使得一个费米面的电子的贡献减小,另一个费米面的电子的贡献增大. 其中的机制可能和两个费米面之间的近邻相互作用有关. 确切的原因还需要进一步的工作来证实.

图 2 中二曲线的差异可能有下面的原因:  $MgB_2$  的多晶态样品里有超导的部分  $V_s$ , 也有不超导的部分  $V_n$ . 高压烧结使得样品中  $V_s$  的比例减小. 在  $T_c$  附近,  $V_s$  对比热的贡献迅速增大,使得高压样品的曲线低于常压样品. 而在  $V_s$  的超导转变完全结束 ( $T < 12\text{K}$ ) 后,此时  $V_n$  依照德拜规律变化,以电子比热项为主,比热的幅值已减至很小,无法区分了.

## 5 结 论

本文报道了常压和高压合成  $MgB_2$  超导样品 6K—80K 的比热数据,并在晶格振动项里考虑了爱因斯坦振动模的贡献,对数据进行拟和,得到了较为可靠的电子比热数据. 解释了超声测量得到的德拜温度和低温比热拟和结果之间的巨大差异. 并且在 12K 附近观察到了异常的电子比热,和其他人的工作相比较,可以确定此异常来源于  $MgB_2$  的第二个能隙. 此外,对高压和常压合成对样品的影响做了初步分析.

- [1] Nagamatsu J *et al* 2001 *Nature* **410** 63  
 [2] Luo J L *et al* 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 820  
 [3] Zhang Y H 1997 *Superconductivity Physics* (Press of Science and Technology University in China, Hefei) (in Chinese) [张裕恒 1997 超导物理 (中国科技大学出版社,合肥)]  
 [4] Yang H S *et al* 2001 *Acta Phys Sin* **50**(6) 1197 (in Chinese) [杨宏顺等, 2001 物理学报 **50**(6) 1197]

- [5] Li S C *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10**(4) 338  
 [6] He L H *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10**(4) 343  
 [7] Zhang S Y *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10**(4) 335  
 [8] Fisher R A *et al* *Studies of High-Temperature Superconductors* Vol 38  
 [9] Bouquet F *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 047001  
 [10] Osborn R *et al* cond-mat/0103064  
 [11] Wang Y *et al* 2001 *Phys. Rev.* **B63** 94508

- [12] Bud'ko S L *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1877
- [13] Zhang J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50**(9) 1747 (in Chinese) [张杰等 2001 物理学报 **50**(9) 1747]
- [14] Hu X H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49**(10) 2109 (in Chinese) [胡小华等 2000 物理学报 **49**(10) 2109]
- [15] W $\ddot{u}$ li Ch *et al* cond-mat/0102522
- [16] Huang K 1988 *Solid Physics* (Press of High Education, Beijing) (in Chinese) [黄昆 1988 固体物理学(高等教育出版社,北京)]
- [17] Kortus J *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4656
- [18] *Physical Acoustics IV* (New York Academic 1968)
- [19] Junod A *et al* *Studies of High-Temperature Superconductors* Vol 38
- [20] Liu Amy Y *et al.* cond-mat/0103570

## Study on specific heat and two energy gaps of MgB<sub>2</sub> samples prepared by ambient pressure and high pressure\*

Zhang Jie<sup>1)2)</sup> Luo Jian-Lin<sup>2)</sup> Bai Hai-Yang<sup>2)</sup> Chen Zhao-Jia<sup>2)</sup> Lin De-Hua<sup>1)</sup>  
 Che Guang-Can<sup>2)</sup> Ren Zhi-an<sup>2)</sup> Zhao Zhong-Xian<sup>2)</sup> Jin Duo<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (*Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China*)

<sup>2)</sup> (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(Received 6 November 2001)

### Abstract

Specific heat of MgB<sub>2</sub> prepared by ambient pressure and high pressure has been measured in temperature range from 6K to 80K. The electron contribution to the specific heat is investigated by considering Einstein mode. A large difference between Dybye temperatures obtained by ultrasonic measurement and fitting of low-temperature specific heat is interpreted. An anomaly of electronic specific heat is observed at 12K, which can be attributed to the second energy gap of MgB<sub>2</sub>. The effect from different sample preparation methods, i. e. ambient pressure and high pressure, is primarily discussed.

**Keywords:** low-temperature specific heat, MgB<sub>2</sub>, energy gap

**PACC:** 6540, 7470, 7000

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19825111).