第 17 卷 第 2 期
2003 年 6 月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 17, No. 2
June, 2003

文章编号：1000-5773(2003)02-0157-04

$MgCNi_3$ 超导体在静水压下的弹性性质*

周 波，王汝菊，张友林，李凤英，禹日成，靳常青

（中国科学院物理研究所，100080 北京）

摘要：在 0.1 MPa 到 0.5 GPa 压力范围内，采用脉冲回波重合法（Pulse-Echo Overlap Method）测量了 $MgCNi_3$ 超导体的横波及纵波声速，计算了体弹模量 B、剪切模量 G 等弹性参数以及德拜温度、比热等热力学参数随压力的变化。常压下的 Θ_D 与 c_V 的值分别为 454.82 K 和 111.30 J/(mol·K)。对 B-p 曲线作线性拟合，得到体弹模量 B_0 在零压附近的导数 B_0'，由此建立了 $MgCNi_3$ 的状态方程。

关键词：$MgCNi_3$；超导体；弹性模量

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

最近发现的转变温度为 8 K 的超导体 $MgCNi_3$ 是在 MgB_2 之后被发现的另一种金属间化合物超导体[1]，这种结构为钙钛矿型的富镍合金显现的超导电性引起了人们的注意，而高压为研制大块致密的这类金属间化合物提供了强有力的手段[2]。

$MgCNi_3$ 具有常见的钙钛矿结构，与一般的钙钛矿[3]不同的是 Ni 取代了氧的位置，位于单胞的面心，C 原子处于单胞的体心。理论计算[4]和实验结果[5]显示，用 Co、Cu、Mn 等元素部分替代 Ni，会减弱或消除超导电性。

对 $MgCNi_3$ 的能带结构研究[6]表明，费米面附近的能带结构主要由 Ni 的 $3d$ 能带决定，费米能附近的能态密度有一个峰值。由于 Ni 的 $3d$ 电子的巡游性，对 $MgCNi_3$ 中可能存在的超导和铁磁有序引起了人们很大的兴趣，从理论上推测，认为这是一个处于铁磁有序边界的超导体。$MgCNi_3$ 也是首例发现的非氧化物的钙钛矿结构超导体，这为在铜氧化物高温超导体之外寻找新的超导体提供了契机。钙钛矿结构高度致密，对压力的作用非常稳定，研究其弹性性质对认识超导电性的压力响应很有意义（如高温超导体在原位压力下，临界转变温度 T_c 普遍上升）。计算表明，引起超导电性的电子和晶格振动的声子耦合，发生在电子与八面体旋转模和键角的弯曲模之间，由于不同的声子对超导的贡献存在很大差距，所以在计算电声耦合系数时用平均声子频率更为合理。

晶体中的声速显示了原子之间的相互作用。通过超声技术不仅可以得到体弹模量 B、剪切模量 G 等弹性参数以及德拜温度、比热等热力学参数，还可获得晶格振动的平均声子频率。而晶体的弹性性质在压力下的变化，将反映压力对晶格结构和声子频率的影响，为探测 $MgCNi_3$ 超导机制提供信息。

2 实验原理和方法

超声实验所用的块状样品是用 $MgCNi_3$ 粉末在六面顶压机上高压烧结而成的。在 5 GPa 压力下，升温到 1000 ℃，然后退火并迅速将压力降下来。这样烧结而成的多晶样品基本无取向性，可以近似认

* **收稿日期**：2002-08-21；**修回日期**：2002-10-08

作者简介：周 波（1982—），女，理学学士.

为样品是各向同性的。样品的形状为圆柱体，直径 8 mm。样品的两端被打磨平行。采用脉冲回波重合法(Pulse-Echo Overlap Method)[7]测量晶体中的声速，工作频率为 10 MHz。用谐振频率为 10 MHz 的石英片作为换能器。实验所用的 MATEC 6600 型装置的测时精度达到 0.5 ns。

实验采用活塞-圆筒型高压容器，用比例为 1∶1 的煤油和变压器油混合液作为传压介质产生静水压条件，用锰铜压力计原位测量压力。

3 实验结果与讨论

在 1 个大气压下，样品的长度为 7.426 mm，密度由阿基米德原理测定，为 6.139 g/cm^3。由 X 射线衍射结果得知，样品的晶格常数 $a=0.38099$ nm，算得理论密度为 6.378 g/cm^3。压力对样品长度、密度及弹性参数的影响由 R. K. Cook 的方法修正[8]。

图 1 显示了纵波和横波波速随压力的变化。降压后声速值基本恢复到零位，表明无塑性形变发生。与其它多数材料不同的是，在升压-降压循环中声速有一定的回滞。常压下，$MgCNi_3$ 中的声速为 $v_l=6.09$ km/s，$v_s=3.07$ km/s。

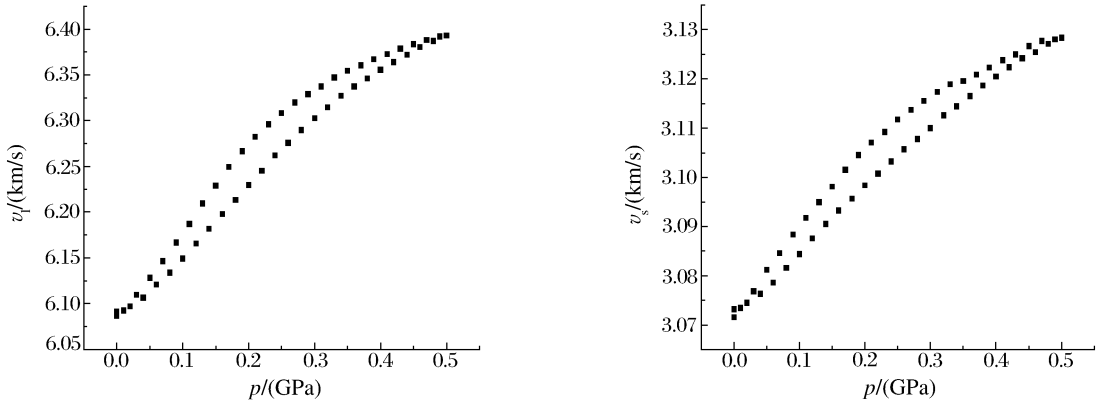


图 1 $MgCNi_3$ 超导体中纵波和横波波速随压力的变化

Fig. 1 The pressure dependence of velocities of longitudinal and shear waves of $MgCNi_3$ superconductor

由高温高压烧结而成的 $MgCNi_3$ 陶瓷样品可视为各向同性体，因而杨氏模量 E、体弹模量 B、剪切模量 G、泊松比 σ 可以由晶体中的声速计算得到

$$G=\rho v_s^2, B=\rho(v_l^2-4v_s^2/3)$$

$$E=\frac{9\rho v_s^2 R_2^2}{3R_2^2+1},\ R_2^2=\frac{B}{\rho v_s^2}$$

$$\sigma=\frac{3R_3^2-1}{3R_3^2+1},\ R_3^2=\frac{B}{\rho v_l^2}$$

E、B、G、σ 在常压下的值分别为 154.15 GPa、150.46 GPa、57.98 GPa、0.33。弹性模量随压力的变化如图 2 所示。当压力增加时，样品的弹性模量在一定的压力范围内基本上呈线性增加趋势。

样品的德拜温度和比热同样可以计算出来[9,10]

$$\Theta_D=\frac{h}{k_B}\left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{1/3}\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{2}{v_s^3}\right)^{-1/3}$$

$$c_V=9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}}\frac{e^x x^4}{(e^x-1)^2}dx, x=\frac{\eta\omega}{k_B T}$$

式中：h 和 k_B 分别为普朗克和玻尔兹曼常数，V 为晶胞体积，N 为晶胞中的原子数。

图 3 显示了 $MgCNi_3$ 的德拜温度以及室温下的比热随压力的变化。常压下的德拜温度和比热分别为 454.82 K 和 111.30 J/(mol·K)。

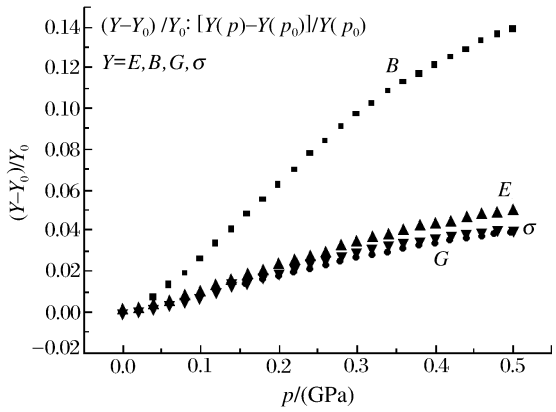


图 2　$MgCNi_3$ 超导体的弹性模量 E、B、G、σ 随压力的变化

Fig. 2　The pressure dependence of elastic modulus E, B, G, σ of $MgCNi_3$ superconductor

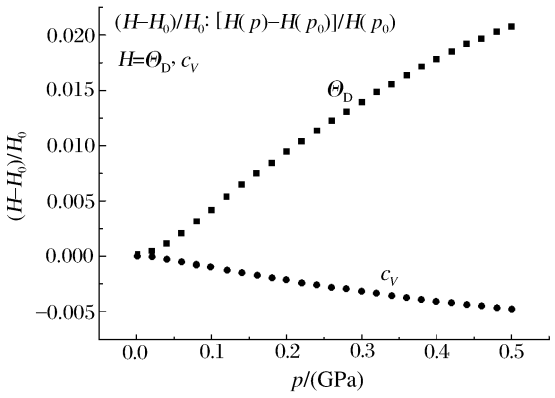


图 3　$MgCNi_3$ 超导体的德拜温度与比热随压力的变化

Fig. 3　The pressure dependence of Θ_D and c_V of $MgCNi_3$ superconductor

对于德拜固体，根据上述 Θ_D 表达式，声子的平均频率可由以下公式计算[8]

$$\bar{\omega}=\frac{3}{4}\left(\frac{18\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{2}{v_s^3}\right)^{-1/3}$$

在常压下，声子的平均频率 $\bar{\omega}=44.64$ THz。随着压力的增加，德拜温度升高，声子频率增加。

对测得的 B_0 随 p 的变化进行线性拟合，得到 $B_0'=45.25\pm1.01$，由此可以写出 Murnaghan 等温状态方程

$$p=\left(\frac{B_0}{B_0'}\right)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'}-1\right]=3.324\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{45.25}-1\right]$$

综上所述，我们研究了 $MgCNi_3$ 在压力下的弹性性质，计算了其热力学参数和状态方程。本实验所测得的 B_0' 的数值比较大，这可能和样品中的空隙和杂质有关。样品的理论密度和实测密度之间差别较大，气孔率为 3.43%。另外，对样品的 X 射线衍射分析显示，样品中含有 2%的 MgO 和 2%的 Ni 杂质，而这些较软的杂质也会影响样品的弹性模量。这些实验结果将会有助于进一步研究 $MgCNi_3$ 超导体在压力作用下的电子结构演化，以及相应的物性如临界转变温度随压力的变化，为认识超导机理提供参考。

References:

[1] He T. Superconductivity in the Non-Oxide Perovskite $MgCNi_3$[J]. Nature, 2001, 411: 54 −56.

[2] Li S C, Zhu J L, Yu R C, et al. High Pressure Synthesis of Bulk MgB_2 Superconductor [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 226−228. (in Chinese)
李绍春，朱嘉林，禹日成，等. MgB_2 超导体块材的高压合成 [J]. 高压物理学报，2001，15(3)：226−228.

[3] Zhu J L, Chen L C, Yu R C, et al. Pressure-Induced Phase Transitions of Layered Perovskite-Like Manganates $Ca_3Mn_2O_7$[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15 (2): 87−90. (in Chinese)
朱嘉林，陈良辰，禹日成，等. 层状钙钛矿结构锰氧化物 $Ca_3Mn_2O_7$ 的压致结构相变 [J]. 高压物理学报，2001，15(2)：87−90.

[4] Wang J L. Electronic Structure of $MgCNi_{3-x}$ Tm&IT (x) &IT (Tm = Cu, Co, Mn) [J]. J Appl Phys, 2002, 91

(10):8504－8506.
[5] Ren Z A. Effect of Mg and C Contents in $MgCNi_3$ and Superconductivity of $MgCNi_{3-x}$ Co&IT (x)&IT [J]. Science in China (Series A),2001,44(8):1205－1208. (in Chinese)
任治安,车广灿,贾顺莲,等. Mg,C 含量和 Co 替代对 $MgCNi_3$ 的结构和超导电性的影响 [J]. 中国科学(A 辑),2001,44(8):1205－1208.
[6] Singh D J, Mazin I I. Superconductivity and Electronic Structure of Perovskite $MgCNi_3$ [J]. Phys Rev B,2001,64:140507－140510.
[7] Schreiber E, Anderson O L, Soga N, et al. Elastic Constants and Their Measurement [C]. New York: McGraw-Hill,1973. 46.
[8] Cook R K. Variation of Elastic Constants and State Strains with Hydrostatic Pressure: A Method for Calculation from Ultrasonic Measurements [J]. J Acoustical Soc Am,1957,29(4):445－449.
[9] Girifalro L A. Statistical Physics of Materials [M]. New York: Willey,1973. 78.
[10] Huang K, Han R Q. Solid State Physics [M]. Beijing: High Education Press,1988. 130. (in Chinese)
黄 昆,韩汝琦. 固体物理 [M]. 北京:高等教育出版社, 1988. 130.

Elastic Properties of $MgCNi_3$ Superconductor under Hydrostatic Pressure

ZHOU Bo, WANG Ru-Ju, ZHANG You-Lin,
LI Feng-Ying, YU Ri-Cheng, JIN Chang-Qing

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*)

Abstract: Using Pulse-Echo Overlap Method, the velocities of longitudinal and shear waves of Ceramic $MgCNi_3$ superconductor were measured up to hydrostatic pressure of 0.5 GPa. The bulk modulus B, shear modulus G, Debye temperature and specific heat under pressure were calculated. The values of Debye temperature Θ_D and specific heat c_V under ambient condition are 454.82 K and 111.30 J/(mol · K), respectively. The B-p curve was fitted linearly to obtain B_0', the first order derivative of bulk modulus at zero pressure. The Murnaghan equation of state was established.

Key words: $MgCNi_3$; superconductor; elastic modulus

《高压物理学报》征订启事

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物,在国内外公开发行。《高压物理学报》力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果,读者对象为国内外科技工作者。《高压物理学报》刊载内容为动态及静态高压技术,人工合成新材料,高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究,动态及静态高压研究中的测试技术,高温高压下的相变,高温高压物态方程等。

自 1987 年创刊以来,《高压物理学报》取得了较大的成就。2001 年,《高压物理学报》被科技部和国家新闻出版总署评为“中国期刊方阵”双效期刊。国际主要检索系统“EI Compendex”和“CA”一直收录《高压物理学报》文章。由北京高校图书馆期刊工作研究会和北京大学图书馆编著的《中文核心期刊要目总览》连续三版把《高压物理学报》列为物理学类核心期刊(北京大学出版社,1992 年、1996 年、2000 年)。据中国科学引文数据库公布的“2000 年影响因子最高的中国科技期刊 300 名排行榜”显示,《高压物理学报》影响因子为 0.3627,全国排名第 94 名,列物理类期刊第 3 名。

《高压物理学报》为季刊,国际 16 开本(A4),每年 3、6、9、12 月 5 日出版。国内读者可直接在当地邮局订阅,邮发代号:62－132;或随时向编辑部订阅。

地 址:四川省绵阳市 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部,邮政编码:621900

电子邮件:gaoya@caep.ac.cn; gywl@chinajournal.net.cn(征订、投稿、咨询)

电 话:(0816)2490042;传真:(0816)2282695

邮发代号:62－132;价格:10 元/本;40 元/年。

《高压物理学报》编辑部启