

537.312.62

## О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $V_3Si$

*A. P. Леванюк, Р. А. Сурис*

В связи с большим практическим значением сверхпроводящих соединений, обладающих высокой температурой перехода, к настоящему времени накопилось довольно много экспериментальных данных, относящихся к этим веществам.

Особый интерес представляют эксперименты, в которых исследуются одни и те же свойства ряда веществ, сходных по структуре и химическому составу, но имеющих весьма различные температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ . Цель этих экспериментов ясна — выявить те особенности строения вещества, которые обусловливают высокую температуру перехода; вряд ли стоит говорить о важности такого рода исследований. Кроме того, ряд весьма любопытных особенностей поведения соединений с высокой  $T_c$  свидетельствует, по-видимому, о своеобразном механизме сверхпроводимости и, по нашему мнению, также заслуживает внимания как теоретиков, так и экспериментаторов. Здесь мы обсудим результаты некоторых экспериментальных исследований  $V_3Si$  и других сходных с ним соединений.

Температуры перехода в сверхпроводящее состояние соединений ванадия типа  $V_3X$  приведены в следующей таблице:

	$V_3Si$	$V_3Ga$	$V_3Ge$	$V_3Pt$	$V_3Co$	$V_3As$	$V_3Sb$	$V_3Au$	$V_3Ir$
$T_c$ , К	17,1	16,5	6,0	2,8	< 1	< 1	< 1	< 1	< 0,3

Все эти соединения при комнатной температуре имеют решетку типа  $\beta$ -вольфрама. Что касается  $V_3Si$ , то, как обнаружили Баттерман и Баррет<sup>1</sup>, при температурах около  $20-30^\circ K$  это соединение испытывает структурное превращение, представляемое собой переход от кубической решетки к тетрагональной, причем степень тетрагональности  $c/a$  на протяжении нескольких градусов ниже точки перехода увеличивается, достигая предельного значения 1,0025. Этот переход, как свидетельствует эксперимент, является либо переходом второго рода, либо переходом первого рода с очень малым скачком параметра  $c/a$ . Исследования  $V_3Ir$  ( $T_c < 0,3^\circ K$ ) показали, что в этом соединении такого структурного превращения не происходит вплоть до температуры  $4,6^\circ K$ . В то же время имеются основания полагать<sup>1</sup>, что  $Nb_3Sn$  ( $T_c = 18^\circ K$ ), так же как и  $V_3Si$ , испытывает структурное фазовое превращение при температуре, близкой к  $35^\circ K$ . Поэтому представляется довольно заманчивым связать высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние со структурным превращением.

Андерсон и Блаунт<sup>2</sup> предложили следующее объяснение такой связи. Поскольку вблизи точки структурного фазового перехода второго рода в системе имеется низколежащая ветвь оптических колебаний решетки, эффективное притяжение между электронами за счет обмена такими возбуждениями должно быть очень сильным, что и приводит, естественно, к повышению температуры перехода. Рассмотрим, в какой мере понижение частоты колебаний решетки влияет на температуру перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ .

Из теории сверхпроводимости Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) следует, что

$$T_c \sim \bar{\omega} e^{-\frac{\bar{\omega}^2}{\lambda}}, \quad (1)$$

$\lambda$  — некоторая постоянная, зависящая, в частности, от плотности состояний на ферми-поверхности,  $\bar{\omega}$  — частота колебаний решетки, отвечающих волновому вектору, близкому к  $2k_F$ , где  $k_F$  — фермиевский волновой вектор (фононы именно таких частот и обусловливают в основном притяжение между электронами). Нетрудно убедиться, что эта формула в равной мере справедлива как для случая акустических, так и оптических фононов. Все отличие заключается в определении постоянной  $\lambda$ .

Формула (1) справедлива, когда входящая в нее экспонента гораздо меньше единицы. Во всех известных случаях  $\exp\left(-\frac{\bar{\omega}^2}{\lambda}\right) \sim 10^{-2}$ . В этой области значений экспоненты понижение частоты  $\bar{\omega}$  приводит к увеличению  $T_c$ .

Рассмотрим теперь два сверхпроводника, 1 и 2. Из формулы (1) получим следующее соотношение:

$$\frac{T_{c2}}{T_{c1}} = \frac{\bar{\omega}_2}{\bar{\omega}_1} \exp\left(\left[1 - \left(\frac{\bar{\omega}_2}{\bar{\omega}_1}\right)^2 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right] \ln \frac{\bar{\omega}_1}{T_{c1}}\right). \quad (2)$$

Если теперь в качестве вещества 1 взять  $V_3Ir$ , а в качестве вещества 2 —  $V_3Si$ , и принять, что для  $V_3Ir$  отношение  $\frac{T_{c1}}{\bar{\omega}_1} \sim 10^{-3}$ , что отвечает характерным частотам колебаний решетки порядка  $300^\circ K$ , то из формулы (2) видно, что наблюдаемое отношение температур перехода в сверхпроводящее состояние для этих веществ  $\left(\frac{T_{c2}}{T_{c1}} \sim 50 \dots 60\right)$  можно объяснить изменением характерной частоты всего лишь в  $1,5 \dots 1,6$  раз! В этой оценке мы предполагали, что постоянные  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  равны. Между тем, сравнительно малая разница в этих постоянных может привести к тому, что необходимое для объяснения экспериментально наблюдаемой величины  $\frac{T_{c2}}{T_{c1}}$  уменьшение частоты  $\bar{\omega}_2$  может оказаться еще меньше.

Таким образом, сам факт сильного отличия температур перехода для двух близких по структуре веществ не может вызвать особого удивления в силу столь резкой ее зависимости от значений характерных параметров. Кроме того, недавние исследования<sup>3</sup> показали, что в некоторых образцах  $V_3Si$  вообще не происходит структурного перехода, причем температура перехода в сверхпроводящее состояние остается примерно такой же, как и в образцах, испытывающих переход. Правда, отсутствие фазового перехода еще не означает, что в системе нет низколежащих ветвей колебаний решетки.

Из всего изложенного следует, что хотя для объяснения большой разницы  $T_c$  у  $V_3Si$  и  $V_3Ir$  и нет необходимости привлекать соображения о появлении низколежащих ветвей колебаний, тем не менее нет никаких оснований и отвергать такую возможность. Мы полагаем, что вопрос

о связи между структурным превращением и сверхпроводимостью в V<sub>3</sub>Si заслуживает детального изучения.

Наличие структурного превращения не является единственной особенностью V<sub>3</sub>Si. Большой интерес представляют эксперименты, в которых измерялись скорости звука в интервале температур от 4,2 до 300° К<sup>4</sup>. Оказалось, что по мере понижения температуры кристалл теряет жесткость по отношению к сдвиговым колебаниям, распространяющимся в направлении (110) и поляризованных по (110). Модуль упругости, отвечающий такой деформации, реагирует уменьшается с понижением температуры, как

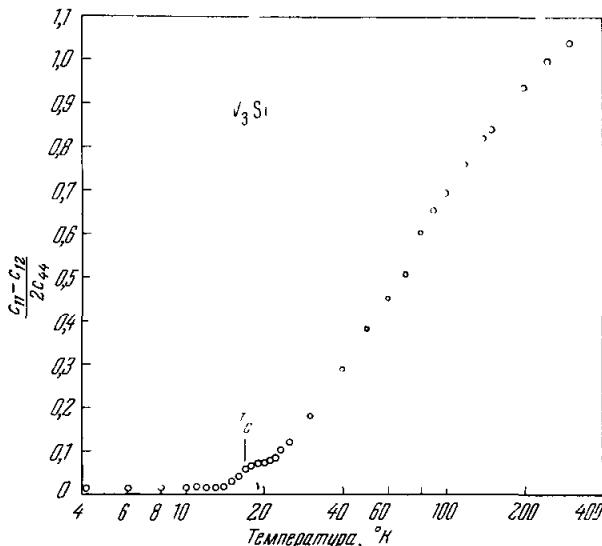


Рис. 1. Зависимость величины  $\frac{c_{11} - c_{12}}{2c_{44}}$  от температуры.

это показано на рис. 1. Уже при 30° К этот модуль становится столь малым, что кристалл оказывается непрозрачным для соответствующих колебаний, и измерения модуля приходится производить косвенным путем. Величина сдвигового модуля  $c_{11} - c_{12}$  в интервале температур от 300 до 4,2° К уменьшается примерно в пятьдесят раз.

В работе<sup>17</sup> было обнаружено сильное уменьшение  $c_{11} - c_{12}$  и при постоянных напряжениях.

Можно думать, что и уменьшение модуля  $c_{11} - c_{12}$  и структурное превращение являются следствием потери устойчивости относительно сдвиговых деформаций. Однако, как показали Андерсон и Блаунт<sup>2</sup>, такой переход в кристаллах типа V<sub>3</sub>Si может быть только переходом первого рода.

Естественно возникает вопрос, не связано ли высокое значение  $T_c$  V<sub>3</sub>Si с особенностью упругих свойств этого вещества? Прежде всего ясно, что взаимодействие электронов со сдвиговыми колебаниями решетки, описываемое, например, выражением  $g p_i \frac{u_{ih}}{2m} p_h$ , где  $p_i$  — компонента импульса электрона,  $m$  — его масса,  $u_{ih}$  — тензор деформации, а  $g$  — безразмерная константа порядка единицы\*), приводит к эффективному притяжению между электронами.

\*.) Это выражение описывает, по сути дела, изменение эффективной массы с деформацией. Вообще говоря,  $\frac{\partial m}{\partial u_{ih}} \sim m$ , поэтому  $g$  — порядка единицы.

Нетрудно убедиться далее, что при нормальных значениях упругих модулей и фермиевском импульсе порядка  $\hbar/a$ , где  $a$  — постоянная решетки, это притяжение того же порядка, что и притяжение, обусловленное обычно рассматриваемым взаимодействием  $\varepsilon u_{ii}$ .

Как видно из рис. 1, при температуре  $T_c$  сдвиговый параметр оказывается примерно в 20 раз меньше своего нормального значения. Это приводит к тому, что колебания решетки, распространяющиеся в направлениях, достаточно близких к (110), (101), (011), имеют аномально низкую скорость и обмен такими фононами приводит к сильному притяжению. Поэтому, несмотря на сравнительно малый статистический вес таких фононов благодаря экспоненциальной зависимости  $T_c$  от  $\omega$ , столь сильное изменение упругих модулей может привести к существенному повышению температуры перехода. Подобное резкое убывание сдвигового модуля было недавно обнаружено и на монокристаллах  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ <sup>15</sup>.

Отметим, что вещества, для которого  $c_{11} - c_{12} = 0$ , резко анизотропно по своим упругим свойствам, для изотропного вещества имеет место соотношение  $c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$ , так что величина  $2c_{44}/c_{11} - c_{12}$  может служить мерой анизотропии упругих свойств.

Резко анизотропными оказываются не только упругие, но и сверхпроводящие свойства  $\text{V}_3\text{Si}$ .

Экспериментально установлено<sup>5</sup>, что при приложении напряжений в направлении осей типа (100) температура перехода меняется примерно на  $-5 \cdot 10^{-4}$  град/атм, в то время как напряжение вдоль оси (111) или гидростатическое сжатие не приводят к существенному изменению  $T_c$  (по данным других авторов<sup>6</sup> изменение  $T_c$  при гидростатическом сжатии составляет  $-2 \cdot 10^{-5}$  град/атм). Можно предположить, что столь сильная анизотропия зависимости  $T_c$  от напряжения связана с анизотропией упругих свойств. Обычная теория сверхпроводимости приводит к следующей зависимости  $T_c$  от тензора деформации в кубических кристаллах<sup>\*</sup>:

$$T_c = T_c^0 (1 + \alpha u_{ii}) \quad (2a)$$

( $\alpha$  — безразмерная константа). Из этого выражения видно, что  $T_c$  зависит только от относительного изменения объема.

Простейший анализ показывает, однако, что в случае напряжений по осям (100), (111) и гидростатического сжатия изменения объема равны соответственно  $\sigma/c_{11} + 2c_{12}$ ,  $\sigma/c_{11} + 2c_{12}$  и  $3\sigma/c_{11} + 2c_{12}$  ( $\sigma$  — величина напряжений), т. е. одного порядка. Таким образом, тот факт, что изменение  $T_c$  при приложении напряжений вдоль оси (100) более чем на порядок превышает изменения  $T_c$  при приложении таких же напряжений вдоль оси (111) или гидростатического сжатия нельзя объяснить на основе формулы (2a). Остается предположить, что величина  $T_c$  меняется не только при изменении объема, но и при сдвиговых деформациях.

Легко показать, что в случае напряжений вдоль оси (100)

$$\left. \begin{aligned} u_{xx} &= \sigma \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{11} + 2c_{12}} \frac{1}{c_{11} - c_{12}}, \\ u_{yy} = u_{zz} &= \frac{1}{2} \left\{ -\sigma \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{11} + 2c_{12}} \frac{1}{c_{11} - c_{12}} + \frac{\sigma}{c_{11} + 2c_{12}} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

в то время как для гидростатического сжатия

$$u_{xx} = u_{yy} = u_{zz} = \frac{\sigma}{c_{11} + 2c_{12}}, \quad (4)$$

\*). Слабую тетрагональность ( $c/a \sim 1,0025$ ), возникающую в результате упомянутого выше структурного превращения, можно, по-видимому, не принимать во внимание.

а для напряжений вдоль оси (111)

$$u_{xx} = u_{yy} = u_{zz} = \frac{\sigma}{3(c_{11} + 2c_{12})}, \quad u_{xy} = u_{xz} = u_{yz} = \frac{\sigma}{3c_{44}}. \quad (5)$$

Сравнивая соотношения (3), (4) и (5), убеждаемся, что именно в первом случае, когда изменение  $T_c$  с напряжением наибольшее, имеют место аномально большие деформации, соответствующие сдвигам вдоль осей типа (110). Аномально большая величина этих деформаций следует из соотношений (3), если вспомнить, что величина  $c_{11} - c_{12}$  аномально мала и составляет примерно  $5 \cdot 10^{-2}$  от  $2c_{44}$ . Отношение деформаций в этом случае к деформациям, возникающим при гидростатическом сжатии, есть величина порядка  $\frac{c_{11} + c_{12}}{c_{11} - c_{12}} \sim 50$ .

Если учесть, что зависимость температуры перехода от напряжений вдоль оси (100) примерно в 25 раз сильнее зависимости от гидростатического давления, то легко прийти к выводу, что влияние сдвиговых деформаций на  $T_c$  столь же велико, как и влияние изменения объема. Все это указывает на резко анизотропный характер сверхпроводящего состояния V<sub>3</sub>Si.

Отметим в этой связи, что сильная анизотропия электронных свойств V<sub>3</sub>Si и сходных с ним соединений обусловлена, по-видимому, самим характером их структуры<sup>7</sup>. Дело в том, что в сплавах типа V<sub>3</sub>X атомы ванадия располагаются вдоль прямых, направленных вдоль осей типа (100), причем расстояние между соседними атомами, расположенными на одной прямой, гораздо меньше расстояний между атомами, расположенными на разных прямых (рис. 2, a). Если рассмотреть теперь зоны, образованные 3d-состояниями электронов ванадия, используя приближение сильной связи и учитывая только взаимодействие между ближайшими соседями, то легко прийти к выводу, что комбинируются лишь состояния атомов, расположенных вдоль одной прямой, и, таким образом, движение электронов носит квазиодномерный характер. Поверхность Ферми образуется при этом плоскостями типа (100) и имеет резко анизотропный вид, представленный на рис. 2, б.

Автор приведенных соображений Вегер<sup>7</sup> указывает, что квазиодномерным характером движения электронов в соединениях типа V<sub>3</sub>X можно было бы объяснить ряд экспериментально наблюдаемых особенностей в электронных свойствах этих соединений. Речь идет о сильной температурной зависимости (в нормальном состоянии) сдвига Найта<sup>8</sup> (рис. 3), электронной магнитной восприимчивости<sup>8,9</sup> (рис. 4), а также величины  $1/T_1 T$ , где  $T_1$  — продольное время релаксации ядерного магнитного резонанса<sup>7</sup> (рис. 5). Все эти результаты можно рассматривать как свидетельствующие о сильной температурной зависимости плотности состояний на поверхности Ферми. По предположению Вегера, такая температурная зависимость обусловлена электрон-фононным взаимодействием, которое в одномерном случае приводит к гораздо более существенной перенормировке собственной энергии электрона, чем в трехмерном случае (отношение поправок в одно- и трехмерном случаях порядка  $E_F/T_c$ ).

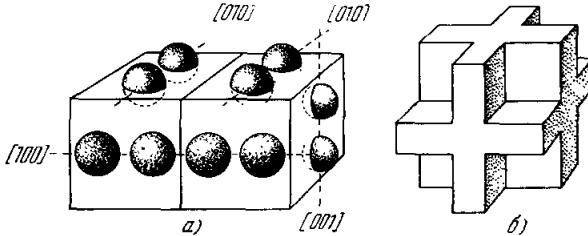


Рис. 2. а) Кристаллическая структура соединения типа V<sub>3</sub>X; б) поверхность Ферми 3d-электронов ванадия в приближении сильной связи.

Как видно из рис. 3 и 5, в ряду сплавов  $V_3X$  наблюдаемая температурная зависимость сдвига Найта и величины  $1/T_c T$  тем существеннее, чем выше температура сверхпроводящего перехода сплава. Это же справедливо и в отношении температурной зависимости магнитной восприимчивости<sup>9</sup>.

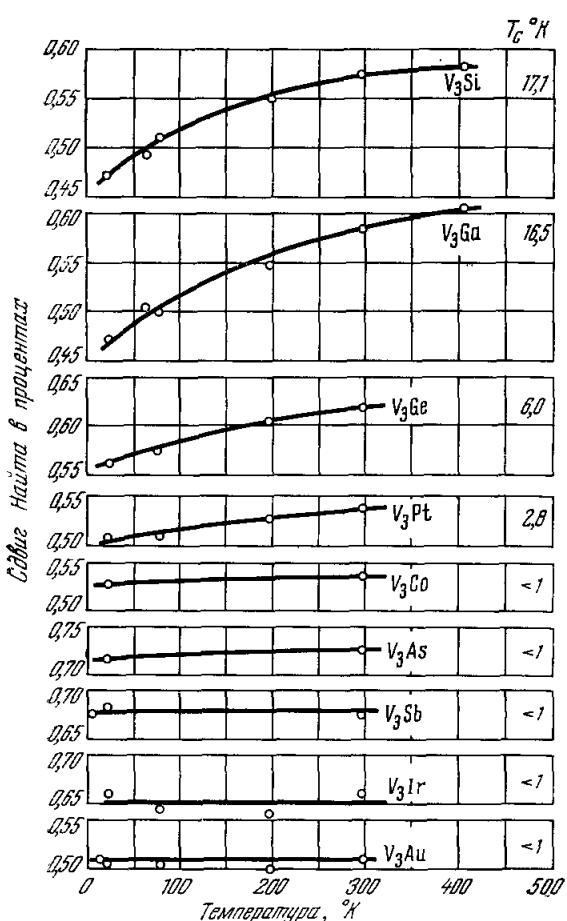


Рис. 3. Температурная зависимость сдвига Найта при  $T > T_c$  в соединениях типа  $V_3X$  (резонанс на ядре  $V^{51}$ ).

Справа на графике приведены значения  $T_c$  для каждого соединения.

тропной ферми-поверхностью рассматривался Лаббе и Фридлем<sup>16</sup>. В рамках модели электронного спектра, совпадающей, по сути дела, с моделью Вегера, эти авторы показали, что кубическое состояние решетки неустойчиво при низких температурах относительно сдвиговых деформаций, определяемых модулем  $c_{11} - c_{12}$ . Кубический кристалл под действием этой деформации становится тетрагональным. Следствием такой неустойчивости является сильное уменьшение модуля  $c_{11} - c_{12}$  и переход кристалла в тетрагональное состояние при достаточно низкой температуре, причем переход этот оказывается переходом первого рода с очень малым изменением параметра  $a/c$ . Лаббе и Фридель отождествляют этот переход с упоминавшимся выше структурным превращением в  $V_3Si$  и  $Nb_3Sn$ . Таким образом, их модель позволяет объяснить с единой точки зрения наблюдаемое экспериментально уменьшение сдвигового модуля и структурное превращение. Авторы, однако, не рассматривают вопрос

В свете соображений Вегера такая ситуация представляется довольно естественной, поскольку и эффективное притяжение между электронами, и температурная зависимость плотности состояний на поверхности Ферми вызваны одной причиной — электрон-фононным взаимодействием. Отметим также следующее: так как мы приняли, что в  $V_3Si$ ,  $V_3Ga$  чрезвычайно сильное электрон-фононное взаимодействие обусловлено квазиодномерным характером движения  $3d$ -электронов, мы должны принять также, что в  $V_3Ir$ , например, эта «одномерность» в движении электронов в значительной степени сглажана, т. е. волновые функции электронов, расположенных на разных прямых, существенным образом перекрываются. Очевидно, поэтому анализ характера перекрытия волновых функций  $3d$ -состояний в различных соединениях типа  $V_3X$  представляет вполне определенный интерес.

Вопрос об устойчивости кристаллических решеток металлов со столь анизот-

Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $V_3Si$  и  $V_3Ga$  при  $T > T_c$ .

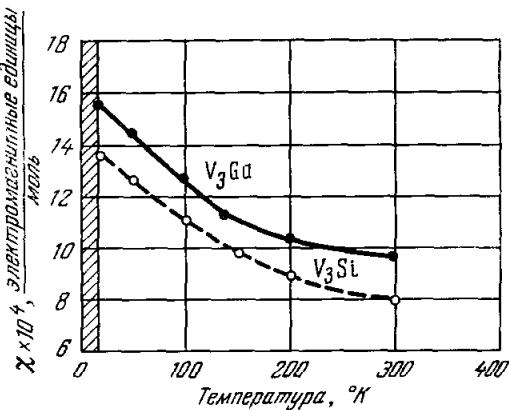


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $V_3Si$  и  $V_3Ga$  при  $T > T_c$ .

то согласуется с экспериментом<sup>10</sup>. Любопытной кривой является то, что эта кривая  $T \simeq T_c$ . В обычных сверхпроводниках

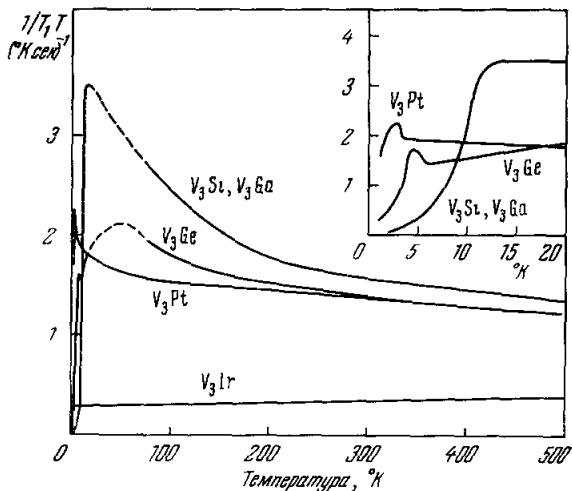


Рис. 5. Результаты измерений продолжительности релаксации  $T_1$  для различных соединений типа  $V_3X$ . Изображена зависимость величины  $1/T_1 T$  от температуры.

такого максимума не наблюдается; хотя переход в сверхпроводящее состояние, как и любой фазовый переход второго рода, сопровождается усилением поглощения звука вблизи точки перехода, связанным с увеличением времени релаксации и уровня тепловых флуктуаций характерного параметра перехода<sup>11-13</sup> (роль последнего для полупроводников играет волновая функция, фигурирующая в теории Гинзбурга — Ландау), в сверхпроводниках эта аномалия поглощения становится заметной лишь в весьма

узкой температурной области вблизи точки перехода, ширина которой определяется соотношением  $\frac{\Delta T}{T_c} \sim \left(\frac{T_c}{E_F}\right)^4$  (см., например,<sup>14)</sup>. Поскольку  $E_F \sim 10^4$  град, то даже для  $T_c \sim 20^\circ$   $\frac{\Delta T}{T_c}$  оказывается величиной порядка

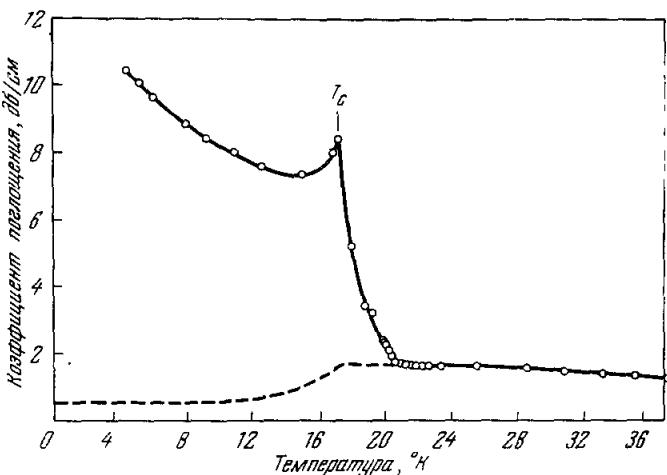


Рис. 6. Зависимость коэффициента поглощения звука от температуры для продольной волны частоты 310 мгц, распространяющейся вдоль оси [110]. Пунктиром показана температурная зависимость для «обычных» сверхпроводников

$10^{-11}$  и, казалось бы, нет ни малейшей надежды обнаружить в сверхпроводниках аномалию поглощения звука, характерную для других фазовых переходов второго рода. Тем более интересными представляются экспериментальные результаты, относящиеся к V<sub>3</sub>Si.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- B. W. Battermann, C. S. Barrett, Phys. Rev. Letts **13**, 390 (1964).
- P. W. Anderson, E. I. Blount, Phys. Rev. Letts **14**, 217 (1965).
- J. E. Kunzler, J. P. Maita, H. J. Levinstein, E. J. Rydier, Phys. Rev. **143**, 390 (1966).
- L. R. Testardi, T. B. Bateman, W. A. Reed, V. G. Chirba, Phys. Rev. Letts **15**, 250 (1965).
- M. Wegener, B. G. Silbernagel, E. S. Greiner, Phys. Rev. Letts **13**, 321 (1964).
- C. B. Müller, E. J. Saur, Rev. Mod. Phys. **36**, 103 (1964).
- M. Wegener, Rev. Mod. Phys. **36**, 175 (1964).
- A. M. Clogston, A. G. Gossard, V. Jaccarino, Y. Yafet, Rev. Mod. Phys. **36**, 170 (1964).
- H. J. Williams, R. C. Shergood, Bull. Am. Phys. Soc. **5**, 430 (1960).
- Д. Бардин, Д. Шриффер, Новое в теории сверхпроводимости, М., Физматгиз, 1962.
- Л. Д. Ландау, И. М. Хазатников, ДАН СССР **96**, 469 (1954).
- И. А. Яковлев, Т. С. Величкина, УФН **63**, 411 (1957).
- А. П. Леванюк, ЖЭТФ **49**, 1304 (1965).
- Б. Л. Гнзбург, ФТТ **2**, 2031 (1960).
- K. R. Keller, J. J. Nakan, Доклад на X Международной конференции по физике низких температур «LT 10» (Москва, 1966).
- J. Labbe, J. Friedel, Journ. d. Phys. **27**, 153 (1966); Доклад на X Международной конференции по физике низких температур «LT 10», Москва, 1966.
- J. R. Patel, B. W. Battermann, Phys. Rev. **148**, 662 (1966).