1974 г. Июнь *Том 113, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.312.62

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ β-ВОЛЬФРАМА

Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение 193
II. Эксперимент 195
1. Температура сверхпроводящего перехода чистых соединений и их сплавов (195). 2. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода, электронной теплоемкости и магнитной восприимчивости от электронной концентрации (199). 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и сдвига Найта. Рентгеновские и оптические спектры (201). 4. Структурное превращение (205). 5. Аномалии акустических свойств (208). 6. Влияние давления на температуру сверхпроводящего перехода (210).
III. Теоретические модели 213
7. Расчеты электронного спектра (213). 8. Модель невзаимодействующих цепочек Лаббе — Фриделя (215). 9. Модель взаимодействующих цепочек и влияние примесей на T_c (220). 10. Квазиодномерная модель с постоянной плотностью состояний (224). 11. Динамические подходы. Характер решеточного фазового перехода (229).
IV. Заключение 231
Цитированная литература 236

I. ВВЕДЕНИЕ

Известные к настоящему времени сверхпроводники с рекордными свойствами, т. е. наивысшими температурами перехода T_c и наивысшими критическими полями, относятся к классу соединений со структурой β-W. К ним принадлежат, в частности, знаменитые Nb_3Sn, Nb_3Al ($T_c = 18$ °K) и V_3Si ($T_c = 17$ °K). Сверхпроводник с наивысшей до сих пор температурой перехода около 23 °K — соединение Nb_3Ge — является представителем этого же класса. Сейчас синтезировано уже около семидесяти чистых соединений со структурой β-W, большинство из которых является сверхпроводниками, а в двенадцати из них T_c превышает 10 °K. Многие из этих соединений образуют твердые растворы друг с другом, кристаллизуются в той же структуре и являются также хорошими сверхпроводниками.

Нет сомнений, что структура β-W является весьма благоприятной для хороших сверхпроводящих параметров интерметаллических соединений. Этим, очевидно, и обусловливается тот повышенный интерес к ним, который проявляется в последние несколько лет как физиками (экспериментаторами и теоретиками), так и технологами. Именно в эти годы накоплен обширный экспериментальный материал, касающийся их раз-

 © «Успехи физических наук», 1974.

личных физических свойств — электронных и решеточных, причем в некоторых из этих соединений, являющихся сверхпроводниками с высокими T_c, обнаружено мартенситное структурное превращение решетки из кубической в тетрагональную фазу при температурах, слегка превышающих T_c. Это неожиданное открытие привлекло ко всем соединениям β-W-структуры особое внимание.

По-видимому, высокие T_c и наличие мартенситного превращения в ряде соединений рассматриваемого типа имеют общую физическую природу, кроющуюся в особенностях их кристаллохимической структуры, поискам которой посвящено много теоретических работ, появившихся в последние несколько лет. Основная цель проводимых физических исследований состоит в попытке ответить на вопросы: почему в соединениях со структурой β-W имеются столь высокие температуры сверхпроводящего перехода (а, с другой стороны, почему не во всех), какова связь сверхпроводящего перехода с мартенситным превращением и можно ли в твердых растворах этих соединений получить более высокие T_c, чем в чистых соединениях?

Чтобы ответить на эти вопросы, необходимо рассмотреть и сопоставить физические свойства не только высокотемпературных сверхпроводников, но и всех представителей этого класса соединений. В настоящем обзоре авторы задались целью собрать и систематизировать экспериментальный материал по всем соединениям со структурой β-W, включая и твердые растворы их друг с другом, используя всю доступную им литературу до 1973 г. включительно *). На основе этого материала обсуждаются теоретические модели электронной структуры этих соединений и вытекающие из них попытки объяснения наблюдаемых явлений.

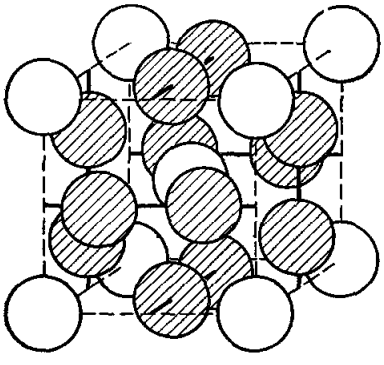


Рис. 1. Структура β-W интерметаллических соединений типа A_3B (атомы: ● — A, ○ — B).

Рассмотрим основные черты кристаллической структуры соединений типа β-W, имеющих химическую формулу A_3B. Атомы B образуют в них решетку объемноцентрированного куба, а атомы A расположены попарно на гранях куба параллельно координатным осям (рис. 1). Элементарная ячейка рассматриваемых соединений содержит 8 атомов; пространственная группа O_h^3 — $Pm3h$.

Характерной особенностью этой структуры является то, что A-атомы образуют семейства пересекающихся линейных цепочек, причем расстояние между атомами в одной цепочке является кратчайшим расстоянием между атомами в структуре β-W и на 22% меньше, чем расстояние между A-атомами, принадлежащими различным цепочкам.

В качестве атома A выступают обязательно переходные элементы IV, V или VI групп (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta, W), тогда как атомом B могут быть как непереходные элементы (Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb, Pb, Bi), так и переходные (преимущественно VIII группы: Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au). Наибольшее число A_3B-соединений со структурой β-W образует ванадий.

*) Анализ ряда физических свойств соединений на основе ванадия содержится в кратком обзоре Леванюка и Суриса [1], опубликованном в 1967 г. Обширный эмпирический материал металловедческого характера по соединениям со структурой β-W имеется в монографии Савицкого с сотрудниками [2].

Большинство этих соединений имеет узкие области гомогенности [2]. Однако в ряде соединений ванадия с близкими атомными радиусами компонентов образование структуры β-W происходит не по перитектическим реакциям, а в процессе упорядочения твердого раствора с ОЦК-решеткой, и эти соединения обладают достаточно протяженными областями гомогенности [3].

В рассматриваемых соединениях при отклонениях от стехиометрии в обе стороны, как правило, реализуется механизм замещения атомов. Это означает, что при составе $A_{3+x}B_{1-x}$ линейные цепочки остаются ненарушенными и избыток А-атомов занимает места В-узлов. При составе же $A_{3-x}B_{1+x}$ возможно частичное нарушение цепочек атомов А.

Одной из интересных структурных особенностей A_3B-фаз с решеткой типа β-W является их склонность к высокому упорядочению. Однако степень упорядочения, оказывается, зависит от того, какого сорта атом: В-переходный элемент или непереходный. Если соединения A_3B, содержащие В-непереходные элементы, являются, как правило, высокоупорядоченными, то для второй группы этих соединений степень упорядочения зависит от взаимного расположения элементов А и В в периодической таблице [4].

Перейдем теперь к рассмотрению физических свойств A_3B-соединений.

II. ЭКСПЕРИМЕНТ

1. Температура сверхпроводящего перехода чистых соединений и их сплавов. В табл. I представлены данные по известным в литературе (кончая 1973 г.) температурам сверхпроводящего перехода в соединениях со структурой β-W. С усовершенствованием техники синтеза соединений происходит непрерывное уточнение значений T_c, поэтому в табл. I внесены результаты наиболее поздних измерений. Для составления табл. I были использованы источники [2, 5–13, 114, 123].

Уже первое знакомство с результатами, приведенными в табл. I, показывает, что у A_3B-соединений ванадия и ниобия со структурой β-W наивысшие температуры сверхпроводящего перехода получены тогда, когда атомом В является непереходный элемент: Al, Si, Ga, Ge, Sn. Именно среди этих соединений получены самые высокотемпературные сверхпроводники Nb_3Ga с $T_c = 20{,}3$ °K [13] и Nb_3Ge с $T_c = 23{,}2$ °K [114]. Для этой группы соединений можно отметить ряд необычных явлений. Возьмем, например, соединения V с Si, Ge, Sn. Три металлоида образуют одну группу, концентрации валентных электронов во всех трех соединениях одинаковы, а T_c сильно отличаются. Можно было бы подумать, что уменьшение T_c от V_3Si и V_3Sn связано с возрастанием массы элемента В. Но если взять соединения ниобия с Si, Ge и Sn, то T_c в них почти не меняется.

Таким образом, химическое родство элементов в одной группе соединений в общем случае не приводит к близости T_c для них, а это различие между ними не управляется массой атомов.

Для второй группы сверхпроводящих A_3B-соединений с переходными В-элементами температуры сверхпроводящего перехода в целом ниже: для наиболее высокотемпературного из них Ta_3Au T_c достигает 13—16 °K [2] Если для первой группы A_3B-соединений примерно одинаковые значения T_c встречаются одинаково часто как у ванадия, так и у ниобия, то для второй группы соединений можно отметить другую картину — у соединений ниобия температуры сверхпроводящего перехода, как правило, в 2—3 раза превосходят таковые у аналогичных соединений ванадия.

Исследование сверхпроводящих свойств A_3B-соединений в области гомогенности показало, что наиболее высокие значения температуры

Таблица I

T_c в соединениях со структурой β-W (°K)]

B \ A3	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W
Al				11,65	18,80			0,58	
Ga				14,80	20,3		<0,35	1,20	
In				13,9	9,2				
Tl	<0,35	<0,35		<4,20					
Si				17,1	19,0 (по [123])		<0,015	1,70	<1,20
Ge				6,01	17,0 (23,2 по [114])		<1,20	1,75	
Sn	5,80	0,93		3,80	18,0	8,35			
Pb		0,76		<4,2	<1,20				
P				<1,00					
As				0,20					
Sb	5,7	<1,20		0,80	2,00	0,72			
Bi		2,85		<4,20	2,25				
Fe									
Ru							3,42		
Os				5,15	0,94		4,68	12,65	
Co				<0,015					
Rh				<0,015	2,64		0,07		
Ir	5,40			1,71	2,85		0,75	9,6	
Ni				0,30					
Pd				0,082					
Pt	0,58			3,20	10,9	0,40	<0,015	8,11	
Cu									
Ag									
Au	<0,015	0,92		2,40	10,8	16,0			
Zn									
Cd				<4,20					
Hg	<0,35	<0,35							

сверхпроводящего перехода, как правило, достигаются при приближении к стехиометрическому составу. Отклонение от стехиометрии обычно характеризуется падением T_c [12, 14, 15]. Например, у соединения V_3Si стехиометрического состава $T_c = 16{,}85 - 17{,}1$ °K, тогда как при 20,1 ат. % Si $T_c = 9{,}40$ °K [14]. Исключение составляет соединение V_3Ir, которое не является сверхпроводящим при стехиометрическом составе ($T_c < 0{,}015$ °K), сверхпроводимость в этой фазе появляется при 31 ат. % Ir и достигает максимума при 38 ат. % Ir [12].

В связи с этим интересно отметить, что для соединений Nb_3Ge и Nb_3Ga вначале были получены значения температуры перехода 6,9 °К и 14,9 — 16,0 °К соответственно. При этом было замечено, что оба соединения кристаллизуются с отклонением от стехиометрии. Путем использования специальной техники синтеза с применением резкой закалки удалось получить более близкое приближение к стехиометрии и, как следствие, существенное повышение температуры сверхпроводящего перехода: у Nb_3Ge до 23,2 °К и у Nb_3Ga до 20,3 °К [13, 16, 114].

Перейдем теперь к рассмотрению сверхпроводящих свойств сплавов соединений со структурой β-W. При образовании твердых растворов при легировании соединений A_3B возможны два случая: изоморфное замещение атомов A на атомы A′ и изоморфное замещение атомов B на B′.

Для первой группы твердых растворов наиболее подробно исследована температура перехода сплавов в сверхпроводящее состояние в системах V_3Si — Mo_3Si, Nb_3Au — V_3Au, V_3Sn — Nb_3Sn, V_3Sn — Ta_3Sn, Nb_3Sn — — Ta_3Sn [2]. Во всех перечисленных случаях и многих других, описание которых приведено в [2], имеет место плавное и непрерывное изменение T_c при вариации состава сплавов. Однако не известно ни одного случая, чтобы замещение атома A другим переходным элементом A′ привело к заметному повышению T_c, значение которого превышало бы температуру сверхпроводящего перехода самого высокотемпературного из сплавляемых соединений. Аналогичная ситуация наблюдается при сплавлении соединений A_3B, у которых атом B — переходный элемент и происходит его замещение на B′ — другой переходный элемент. Здесь наиболее подробно были исследованы системы сплавов Nb_3Rh — Nb_3X (X=Co, Ru, Pd, Os, Ir, Pt, Au) [17], Mo_3Ir — Mo_3Ru, Mo_3Os — Mo_3Ru [115].

В системах A_3B — A_3B', где атомы B и B′ — непереходные элементы, установлено образование твердых растворов V_3Si — V_3Ga, V_3Si — V_3Ge, V_3Si — V_3Sn, Nb_3Sn — Nb_3Al, Nb_3Sn — Nb_3Ge, Nb_3Sn — Nb_3Sb, Nb_3Al — Nb_3Ge, Nb_3Al — Nb_3Sb [2, 116] и др. Здесь ситуация несколько отличная от первой группы твердых растворов. Например, в системе Nb_3Al — Nb_3Ge в 1967 г. было впервые обнаружено повышение температуры перехода в сверхпроводящее состояние до 20,05 °К [18]. В последующие годы этот результат был повторен многими исследователями, и их совместными усилиями удалось довести температуру сверхпроводящего перехода в этой системе сначала до 20,7 °К ($Nb_3(Al_{0,75}Ge_{0,25})$) [19] и, наконец, до 21,05 °К ($Nb_3(Al_{0,763}Ge_{0,237})$) [20].

Получение наивысших значений T_c в этом соединении оказалось возможным после длительных отжигов при сравнительно умеренных температурах, в связи с чем авторы работы [19] предположили, что это связано с процессами упорядочения. При этом предполагалось, что наряду с упорядочением Nb-атомов в β-W-структуре (на это указывает тот факт, что наивысшее T_c достигается в системе $Nb_{3+x}Al_yGe_{1-y}$ при $x = 0$) происходит упорядочение и атомов Al и Ge. Однако проведенное в работе [4] рентгеноструктурное исследование на поликристаллическом образце $Nb_3(Al_{0,75}Ge_{0,25})$ не установило присутствия новых сверхструктурных линий в рентгеновской дифракционной картине.

Изучение сверхпроводящих свойств в твердых растворах $Nb_3(Al_{1-x}Me_x)$, $Nb_3(Sn_{1-x}Me_x)$ и $Nb_3(Ga_{1-x}Me_x)$ [21, 117] показало, что не только в системе Nb_3(Al — Ge), но и в других системах, например в Nb_3(Al — — Ga), Nb_3(Sn — Ga), Nb_3(Al — B) и Nb_3(Al — Be), удалось также добиться некоторого повышения T_c при изоморфном замещении атомов непереходного элемента B на атомы B′.

Однако, несмотря на определенный оптимизм, который несомненно появился у экспериментаторов после выхода в свет работы [18], следует

констатировать, что за последние 5 лет многочисленные попытки легирования с использованием в качестве руководства различных модельных критериев, по существу, не привели к какому-то обнадеживающему результату (см., например, [22]). Более того, последние успехи в синтезе соединений Nb_3Ga (T_c = 20,3 °K) и Nb_3Ge (T_c = 23,2 °K) дают основания для следующих размышлений: либо продолжать экспериментальные попытки легирования в более сложных системах, либо сосредоточить усилия на разработке новых методов синтеза, которые могли бы позволить получить соединения, более близкие к стехиометрии.

Обширный экспериментальный материал по влиянию примесей на температуру сверхпроводящего перехода T_c в соединениях A_3B со структурой β-W удобно систематизировать, используя следующие принципы. Во-первых, для сравнения влияния примесей на различные исходные соединения с температурой перехода T_c^0 (при строгом стехиометрическом

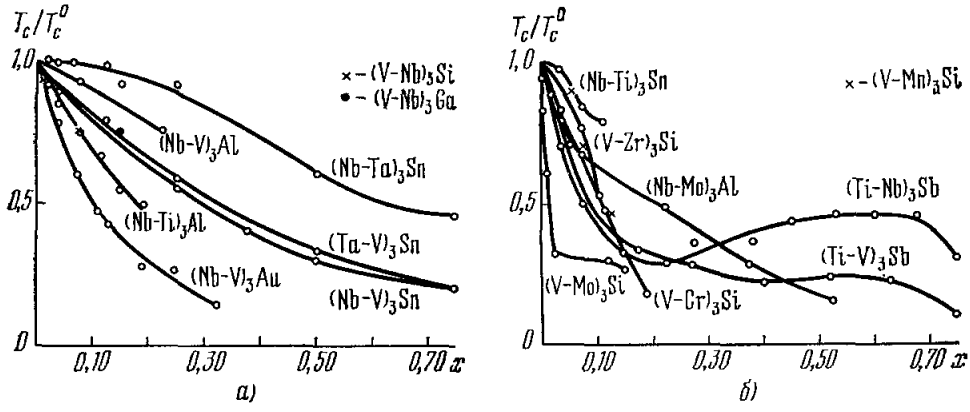


Рис. 2. Зависимость T_c от состава сплава (A — A′)$_3$B.

На рис. а) элементы A′ принадлежат той же группе периодической таблицы, что и A, на рис. б) A и A′ — элементы из разных групп.

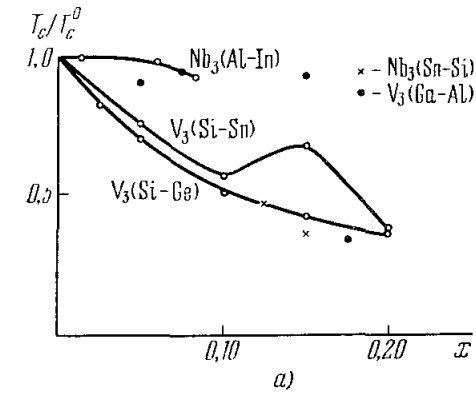
составе) удобно откладывать концентрационную зависимость *относительной* температуры перехода $T_c/T_c^0 = t$. Во-вторых, следует различать, в какие места решетки попадает примесь, т. е. замещает ли она атомы сорта A (переходные элементы), образующие цепочки, или атомы сорта B (непереходные или переходные элементы), находящиеся в вершинах или в центре куба. Именно по этому принципу составлены рис. 2 и 3, причем на первом из них приведены данные, относящиеся к тройным системам типа $(A_{0,75-x}A'_x)\,B_{0,25}$, где $0 < x < 0{,}75$ [2, 15, 23–26], а на втором — к системам типа $A_{0,75}\,(B_{0,25-x}B'_x)$, где $0 < x < 0{,}25$ [2, 17, 21, 27]. Для каждой отдельной кривой, изображенной на рисунках, в качестве исходного соединения выбиралось такое, для которого температура перехода T_c наибольшая. Вот почему всюду при предельной концентрации третьего компонента величина T_c/T_c^0 меньше 1.

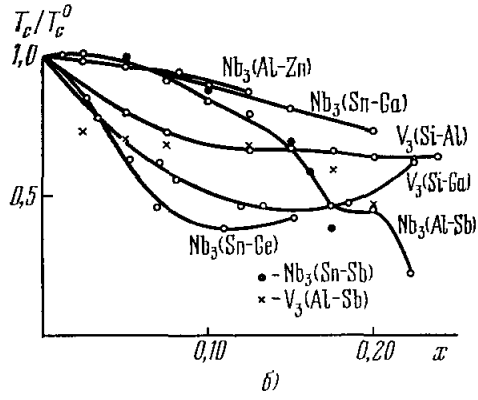
Анализ результатов, представленных на рис. 2 и 3, показывает, что общей закономерностью во всех рассмотренных ситуациях является следующее: если сплавлять два соединения A_3B и A'_3B' в тройной сплав, то температура сверхпроводящего перехода T_c сплава становится ниже, чем максимальная T_c для чистых исходных соединений. Это «печальное» правило имеет только немного исключений, которые были рассмотрены выше.

Если рассматривать область малых концентраций x третьего компонента (примесная ситуация), легко видеть значительное понижение T_c

с ростом концентрации примеси в большинстве сплавов, относящихся ко всем пяти приведенным случаям. Как правило, это понижение бывает особенно сильным в случае, когда замещаются атомы в цепочках (рис. 2). Ниже будут обсуждены физические механизмы снижения T_c за счет примесей.

Мы уже отмечали, что T_c чувствительна к отклонениям от стехиометрического состава. Изучение области гомогенности соединений V_3Si и Ti_3Sb [14, 15] показало, что в обоих случаях максимальная температура перехода достигается вблизи стехиометрического состава. При избытке атомов сорта В T_c изменяется слабо, тогда как при их недостатке (т. е. когда атомы переходного элемента замещают атомы неметалла в положениях В) наблюдается резкое падение T_c. Последний факт указывает, по-видимому, на то, что в данных сплавах сильное уменьшение T_c связано с увеличением взаимодействия цепочек через атомы переходного элемента, занимающего положения В.





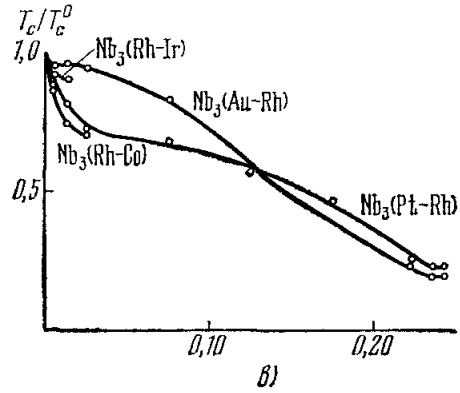


Рис. 3. Зависимость T_c от состава сплава $A_3(B - B')$ $(A_{0,75}(B_{0,25-x}B'))$.
На рис. *а—б*) элемент B′ — непереходный, причем на рис. *а*) B′ берется из той же группы, что и B, на рис. *б*) — из разных групп; на рис. *в*) элементы B и B′ — переходные.

Таким образом, температура сверхпроводящего перехода очень чувствительна к замещениям атомов в линейных цепочках, независимо от того, происходит ли это при легировании или при отклонениях от стехиометрического состава.

2. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода, электронной теплоемкости и магнитной восприимчивости от электронной концентрации. Анализ различных эмпирических критериев сверхпроводимости показывает, что наиболее четкая корреляция наблюдается между T_c и N_e — средним числом валентных электронов на атом (электронной концентрацией) [2]. В самом деле, из рассмотрения рис. 4 следует, что сверхпроводники с наиболее высокими значениями T_c группируются

около двух интервалов электронной концентрации: 4,50—4,75 и 6,25—6,60 *э/а* (электронов на атом). Первая область охватывает соединения, у которых элемент В либо неметалл, либо простой металл, а вторая — соединения с атомом В переходного или благородного металла.

Однако внимательный анализ рис. 4 приводит к выводу, что указанные выше области концентраций валентных электронов, благоприятные

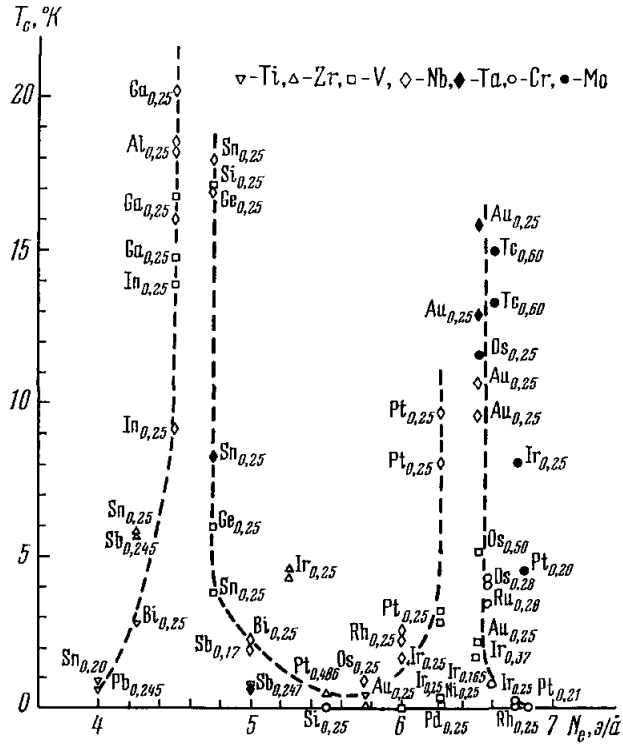


Рис. 4. Температура сверхпроводящего перехода в соединениях со структурой β-W как функция электронной концентрации N_e.

для высоких T_c, являются по существу областями, в которых при одной и той же электронной концентрации имеется большее, чем для других областей N_e, число A_3B-соединений.

Например, в области первого «пика» четко вырисовываются преимущественно две группы A_3B-соединений с одной и той же электронной концентрацией: либо 4,50 *э/а* (Nb_3Ga, Nb_3Al, V_3Ga, V_3In, V_3Al, Nb_3In), либо 4,75 *э/а* (Nb_3Ge, V_3Ge, V_3Si, Nb_3Sn, V_3Sn, Nb_3Pb). То же самое можно отметить и для второго «пика». Естественно, что различные соединения, которым соответствует одна и та же концентрация валентных электронов на атом, имеют отличающиеся температуры сверхпроводящего перехода, которые располагаются вдоль вертикальной линии на зависимости T_c от N_e. При этом разброс значений оказывается наибольшим именно в областях 4,50—4,75 *э/а* и 6,25—6,60 *э/а*, принадлежность к которым, по-видимому, является необходимым, но еще не достаточным условием для получения высокой T_c. В связи с этим мы хотели бы отметить, что при изображении зависимости T_c от N_e часто говорят о существовании двух максимумов, забывая о том, что в средней части «благоприятных» электронных концентраций, где обычно находится изображаемый пик,

нет ни одного соединения A_3B стехиометрического состава (см., например, зависимость T_c от N_e, приведенную в работе [28]). Если бы нанести на этот рисунок данные по тройным соединениям, для которых можно получить непрерывное изменение электронной концентрации, мы увидели бы, что их T_c принимает самые различные значения (в зависимости от состава в пределах одного и того же значения N_e), равномерно заполняющие пространство между вертикальными линиями, ограничивающими область «благоприятных» электронных концентраций. Поэтому мы не склонны придавать зависимости T_c от N_e значение «абсолютного» параметра, только руководствуясь которым можно сознательно искать сплавы A_3B-соединений с высокими T_c. Однако этот параметр оказывается удобным для рассмотрения других физических свойств данных соединений.

На рис. 5 и 6 для A_3B-соединений нанесены значения электронной теплоемкости [11] и парамагнитной восприимчивости [12] в зависимости от той же самой величины N_e. Нетрудно заметить определенное сходство в характере изменения этих свойств с зависимостью T_c от электронной концентрации (см. рис. 4). Относительное расположение точек на всех трех рисунках (см. рис. 4—6) совпадает (за редким исключением).

Поскольку и электронная теплоемкость, и парамагнитная восприимчивость в металлах пропорциональны плотности электронных состояний на уровне Ферми, то наличие указанной корреляции дает основания для выводов о том, что высокие значения T_c в соединениях со структурой β-W сопровождаются большой плотностью электронных состояний на уровне Ферми. (Характерно, что та же самая корреляция между T_c, γ и χ наблюдается и в области гомогенности рассматриваемых соединений [12, 14].)

Однако в стехиометрических соединениях ниобия наблюдаются определенные отклонения от описанной закономерности. Например, высокому значению T_c для соединения Nb_3Al ($T_c = 18{,}8$ °K) соответствуют сравнительно низкие величины γ и χ (рис. 5, 6). В связи с этим некоторые авторы делают вывод (см., например, [6]), что в этом соединении высокотемпературные свойства не связаны с расположением уровня Ферми вблизи пика на кривой $\rho(F)$, а возможно определяются другими факторами, например структурой колебательного спектра. В свою очередь мы хотели бы обратить внимание на следующее обстоятельство. Хотя в A_3B-соединениях ниобия с высокими T_c значения γ не такие большие, как можно было бы ожидать по аналогии с соединениями ванадия, тем не менее корреляция между T_c и γ в ряду Nb_3Os — Nb_3Ir — Nb_3Pt — Nb_3Au [29] (рис. 4, 5) является общей, т. е. более высоким T_c соответствуют более высокие значения γ.

Таким образом, из вышеприведенных результатов следует, что хотя электронная концентрация не является неким универсальным параметром, с помощью которого можно искать сплавы соединений со структурой β-W с более высокими T_c, рассмотрение ряда физических свойств как функции электронной концентрации оказывается полезным. Оно приводит нас к важному выводу, что высокие значения T_c в данных соединениях, как правило, сопровождаются большой плотностью электронных состояний на уровне Ферми.

3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и сдвига Найта. Рентгеновские и оптические спектры. Многие соединения с высокими T_c показывают интересные зависимости таких свойств, как изменение восприимчивости и сдвига Найта с температурой. Хорошо известно, что обычная паулиевская восприимчивость и сдвиг Найта (который пропорционален восприимчивости) не должны зависеть от температуры для

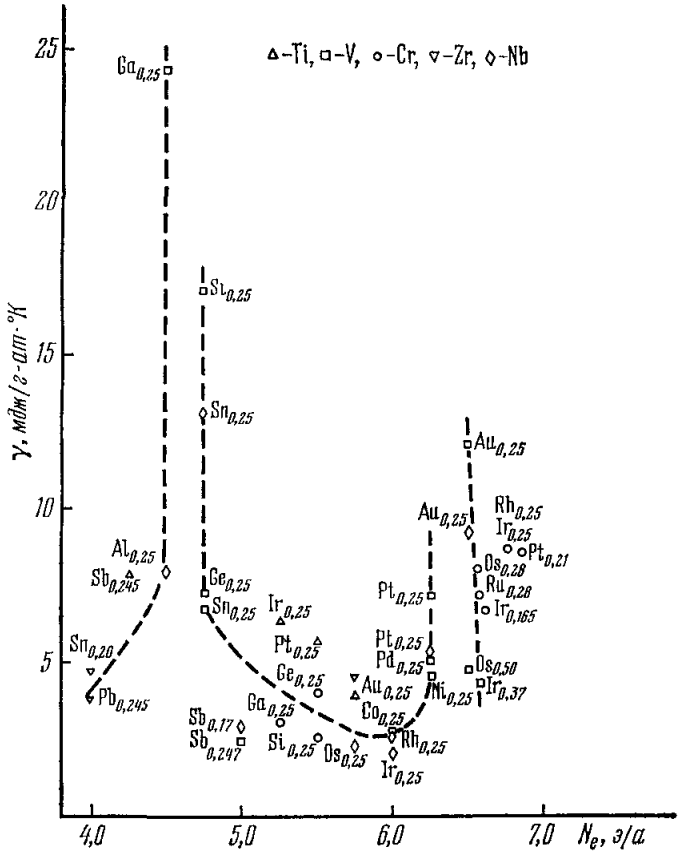


Рис. 5. Электронная теплоемкость соединений со структурой β-W как функция N_e.

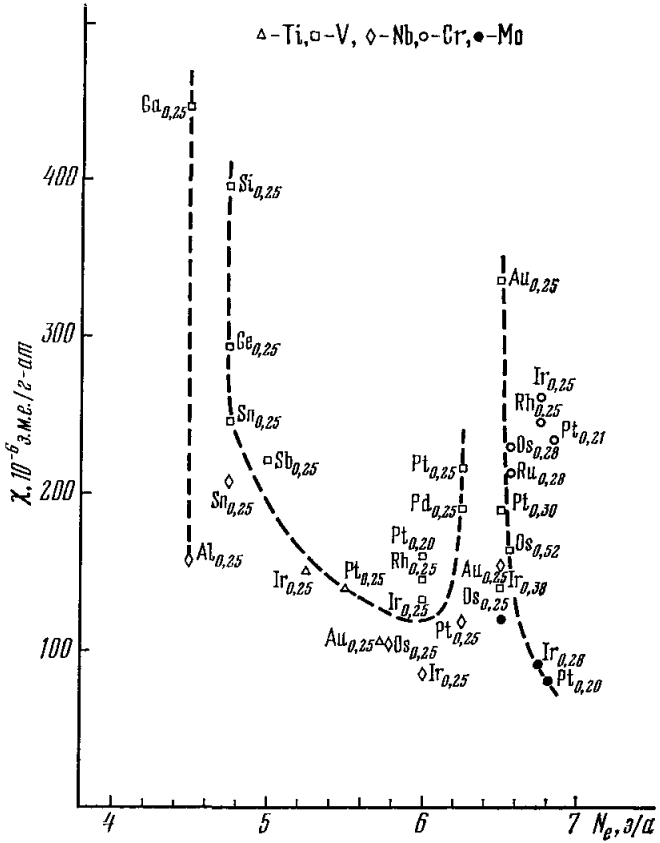


Рис. 6. Парамагнитная восприимчивость соединений со структурой β-W как функция N_e.

вырожденной электронной системы, что и наблюдается для большинства металлов. В соединениях же со структурой β-W была обнаружена сильная температурная зависимость этих характеристик и, что самое интересное, именно в тех соединениях, которые обладают высокими температурами перехода. Означает ли это, что там, где температурные зависимости восприимчивости и сдвига Найта сильнее, обязательно следует ожидать высоких значений T_c? Экспериментальные исследования [30-32] показывают, что такая корреляция действительно наблюдается для V_3X-соединений (X = Si, Ga, Ge, Sn, As, Sb, Pt, Au) (рис. 7). Например, сильная температурная зависимость $K_V(T)$ и $\chi(T)$ у V_3Si сопровождается высоким значением T_c (17 °K) и, напротив, у V_3As (T_c = 0,2 °K) и V_3Sb (T_c = 0,8 °K) указанные зависимости почти отсутствуют.

Однако у соединений ниобия температурная зависимость восприимчивости оказалась слабо выраженной, а изменение сдвига Найта с температурой носит более сложный характер, чем в V_3X-соединениях [6, 12, 33, 34]. Установить какую-либо корреляцию в поведении этих характеристик со сверхпроводящими свойствами Nb_3X-соединений оказалось невозможным. Таким образом, и по этой группе свойств можно заметить, что соединения ниобия стоят особняком и показывают совершенно другое поведение, чем соединения ванадия.

Вернемся к рассмотрению необычной зависимости восприимчивости и сдвига Найта в V_3X-соединениях. Наблюдаемая сильная температурная зависимость $K_V(T)$ и $\chi(T)$ в V_3X-соединениях с высокими T_c указывает на то, что уровень Ферми, по-видимому, лежит вблизи узкого пика в плотности состояний, настолько узкого, что его ширина сравнима с энергией kT [32]. Какие электронные состояния могут формировать подобный пик? Ряд других экспериментов позволяет получить такую информацию и прежде всего рентгеновские спектры. Изучение рентгеновских спектров разных серий обоих компонентов V_3X-соединений дает возможность установить характер распределения состояний различных типов в свободной и занятой частях полосы проводимости. Такие измерения были выполнены в работах [35, 36] и показали, что во всех V_3X-соединениях на поверхность Ферми выходят V3*d*-состояния, которые, по-видимому, и формируют указанный узкий пик плотности состояний. Электронные состояния X-компонента расположены, как правило, у дна валентной зоны, причем степень их локализации зависит от характера расположения X-элемента относительно ванадия в периодической системе.

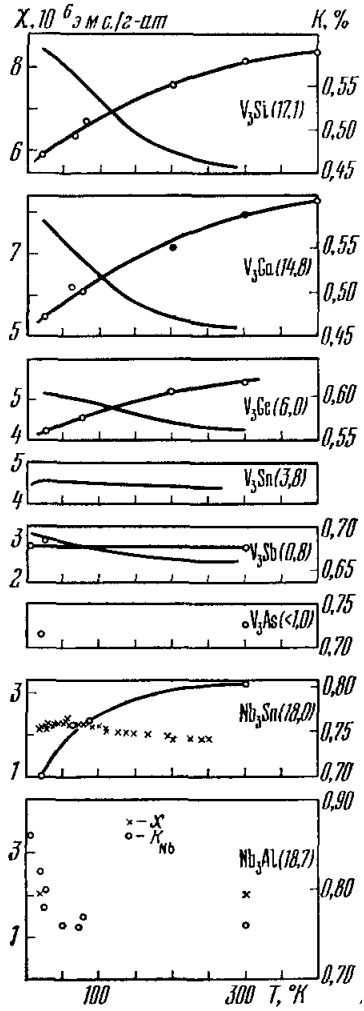


Рис. 7. Температурная зависимость восприимчивости χ и сдвига Найта *K* A_3B-соединений ванадия и ниобия (B — непереходный элемент) по данным работ [6, 30-33].

Получение подобной информации из оптических спектров наталкивается на большие трудности, связанные с неоднозначной интерпретацией экспериментальных данных. Однако из оптики можно получить другие важные параметры, такие, как, например, частота электронных соударений или значение энергетической щели. Эффективная частота электронных соударений для соединения Nb_3Sn, определенная из оптических спектров, оказалась равной $\nu_{эфф} = 1{,}85 \cdot 10^{14}$ *сек*$^{-1}$ [37]. Из этого значения, используя данные по измерению остаточного сопротивления и сопротивления при комнатной температуре, далее, была вычислена частота электрон-фононных соударений $\nu_{ep} = 1{,}1 \cdot 10^{14}$ *сек*$^{-1}$ и константа электрон-фононного взаимодействия $\lambda = 0{,}46$. При подстановке этого значения в формулу Мак-Миллана [38] для температуры сверхпроводящего перехода было получено значение эффективного кулоновского потенциала μ^*, которое оказалось неожиданно отрицательным по знаку: $\mu^* = -0{,}12$. Такая величина λ не может обеспечить столь высокое значение T_c (~ 18 °K) при обычных значениях эффективного кулоновского потенциала μ^*. Поэтому авторы этой работы [37] предполагают, что в Nb_3Sn возможно существование и нефононного механизма сверхпроводимости.

Оптические измерения ценны еще и тем, что они позволяют определить энергетическую щель в сверхпроводниках. Так, например, из измерения оптических свойств соединения Nb_3Sn в инфракрасной области спектра было получено относительное значение энергетической щели $2\Delta/kT_c = 3{,}77$, которое близко по величине к значению, следующему из теории БКШ ($2\Delta/kT_c = 3{,}53$). Однако метод инфракрасного отражения не является единственным методом измерения энергетической щели, поэтому представляет интерес сопоставление значений $2\Delta/kT_c$, определенных с помощью различных методов. Рассмотрение этих данных [39-49], сведенных в табл. II, показывает, что имеется большой разброс в значениях этого параметра для соединений Nb_3Sn и V_3Si. Для Nb_3Sn относительные значения энергетической щели $2\Delta/kT_c$ колеблются в пределах 0,2—4,8, для V_3Si — в пределах 1,8—3,8. В чем же причина разных значений энергетической щели, полученных даже с помощью одного и того же метода

Таблица II

Энергетическая щель в соединениях со структурой β-W

Соединение	T_c, °K	$2\Delta/kT_c$	Температура измерений, °K	Метод измерений	Литература
Nb_3Sn	17,5	1,3	1,7	Туннелирование	39
	—	3,6	1,2	»	40
	14,0	2,3—3,1	1,5	»	41
	17,8—18,3	0,2; 1,0; 1,4; 3,0	1,9	»	42
	18,3	1,0—2,8	2,0—4,2	»	43
	18,3	3,7	5,0; 78	Инфракрасное отражение	44
	18,3	3,56	2,6—2,8	Теплопроводность	45
	—	3,8	2,0—40	Фотолюминесценция	46
	18,0	4,8	1,0—42	Теплоемкость	47
	18,3	4,4	—	Неупругое рассеяние	48
V_3Si	17,0	3,8	1,3	Туннелирование	49
	—	1,8; 3,8	1,2	»	40
V_3Ge	—	3,2	1,2	»	40

исследования (например, туннелирования)? С одной стороны, как показано в работе [43], это может быть связано с анизотропией энергетической щели в зависимости от ориентации кристалла относительно туннельного контакта. В случае поликристаллических образцов будет иметь место набор различных ориентаций и, как следствие этого, несколько значений щели, как, например, в [42]. С другой стороны, поскольку в экспериментах по туннлированию измеряют энергетическую щель в пределах длины когерентности ξ от поверхности, возможно, что в рассматриваемых соединениях со структурой β-W, которые имеют малые ξ (для Nb_3Sn $\xi \sim 100$ Å), значения щели в какой-то степени определяются состоянием поверхности и имеющимися там примесями. Например, в работе [44] показано, что нарушение поверхности образца Nb_3Sn приводит к уменьшению относительных значений щели ($2\Delta/kT_c$) от 3,77 до 1,9.

Совершенно оригинальные измерения энергетической щели в сверхпроводящем Nb_3Sn были проделаны Аксом и Ширане [48]. С помощью неупругого рассеяния нейтронов изучалось затухание фононов при низких температурах, причем оказалось, что для некоторых поперечных фононов ширина фононного пика затухания резко уменьшалась при температуре ниже T_c. Такое поведение затухания может быть объяснено процессами распада фонона на две квазичастицы в сверхпроводнике. Этот процесс имеет, очевидно, порог величиной $2\Delta(T)$, поэтому, когда энергия фонона меньше указанного порога, затухание его должно резко уменьшаться. Данные для $2\Delta(0)$, внесенные в таблицу, соответствуют фонону с волновым вектором $\sim$ [110], поэтому полученное значение щели соответствует именно этому направлению в **k**-пространстве. Большинство же остальных методик дает некоторые усредненные по анизотропии характеристики щели.

Измерения энергетической щели, конечно, дают ценную информацию, однако, к сожалению, полученные данные, особенно для соединения Nb_3Sn, противоречивы. Если многозначный характер результатов в экспериментах по туннелированию связан с существованием сильной анизотропии ферми-поверхности, то было бы желательным определить, к каким направлениям **k**-пространства относятся полученные данные, выполнив измерения на монокристаллах.

Теперь мы перейдем к рассмотрению решеточных свойств.

4. Структурное превращение. В 1963 г. Шул при нейтронографическом исследовании соединения V_3Si обнаружил уширение дифракционных линий при охлаждении образца ниже температуры сверхпроводящего перехода. Это считается первым наблюдением структурного превращения в соединениях типа β-W. Позднее Баттермен и Барретт [50] выполнили тщательное рентгеноструктурное низкотемпературное исследование монокристалла V_3Si и установили, что при температуре порядка $\sim$ 21 °K кристалл претерпевает превращение из кубической в тетрагональную структуру. Аналогичное структурное превращение было обнаружено вскоре и в другом соединении со структурой типа β-W — Nb_3Sn [51,52] (табл. III).

Основными характерными особенностями этого превращения являются следующие:

1) Бездиффузионность, т. е. состав фаз, исходной (кубической) и конечной (тетрагональной), одинаков. Это означает, что при превращении происходит только перестройка кристаллической решетки, без изменения состава, обусловленного диффузией атомов компонентов.

2) В процессе превращения не зафиксировано заметного изменения объема кристалла.

Таблица III

Температура структурного превращения в бинарных соединениях β-W-структуры

Соединение	Температура структурного превращения, °K	Тетрагональность, c/a	Литература
V_3Si	21	1,0024	51
Nb_3Sn	43	0,9939	51
V_3Ga	50	—	53

3) Температура структурного превращения всегда превышает температуру сверхпроводящего перехода.

4) Превращение является обратимым, т. е. при нагреве выше точки структурного перехода кристалл всегда возвращается к исходной ориентации (отсутствие эффектов гистерезиса).

5) Температура структурного превращения может меняться от образца к образцу: для V_3Si в области 18—30 °K, для Nb_3Sn в области 35—50 °K. В ряде образцов V_3Si и Nb_3Sn не было обнаружено структурного превращения.

6) При превращении из кубической в тетрагональную структуру монокристалличность материала не сохраняется. В тетрагональном состоянии зафиксирована двойниковая доменная структура.

При перечисленных выше общих признаках соединения V_3Si и Nb_3Sn имеют одно существенное различие, которое заключается в том, что если в V_3Si отношение $c/a > 1$, то в тетрагональной структуре Nb_3Sn отношение $c/a < 1$ (см. табл. III).

Бездиффузионность, отсутствие изменений объема и некоторые другие признаки напоминали хорошо изученное ранее мартенситное превращение в сплаве In — Te [54], в связи с чем Баттермен и Барретт назвали структурное превращение в V_3Si и Nb_3Sn также мартенситным.

Кроме V_3Si и Nb_3Sn, мартенситное превращение было зафиксировано также в соединении V_3Ga при наблюдении в электронном микроскопе [53]. В других бинарных соединениях со структурой β-W при низких температурах не наблюдалось никакого структурного превращения. Таким образом, пока мартенситное превращение наблюдалось только в тех соединениях, которые имеют высокие T_c. Связано ли это с высокотемпературной сверхпроводимостью? Этот вопрос будет обсужден ниже.

Первые рентгеноструктурные измерения установили [50, 51], что ниже температуры мартенситного превращения отношение c/a быстро возрастает, достигая насыщения при температурах порядка T_c. (Складывается такое впечатление, что возникновение сверхпроводящего состояния задерживает дальнейший рост тетрагональной деформации.) В этих работах не было зафиксировано скачкообразного изменения c/a, в связи с чем было высказано предположение о том, что данное превращение можно рассматривать как фазовый переход второго рода. Однако более тщательные измерения Вилэнда с сотрудниками [55] показали, что существует область температур, где тетрагональная деформация испытывает скачок (рис. 8), что указывает на фазовый переход первого рода.

Поскольку в указанных экспериментах не был решен вопрос о характере перехода, были предприняты дальнейшие попытки исследования тетрагональной фазы. Из анализа Андерсона и Блаунта следовало [56], что если в соединениях V_3Si и Nb_3Sn имеет место фазовый переход второго

рода, то тетрагональная деформация не может быть однородной. В пределах элементарной ячейки возможны смещения атомов четырех типов, соответствующие неприводимым представлениям кубической группы, $\Gamma_{25}(-)$, $\Gamma_{15}(-)$, $\Gamma_{15}(+)$, $\Gamma_{12}(+)$ (рис. 9). Рентгеноструктурное исследование V_3Si не обнаружило этих смещений [57], однако нейтронографическое исследование монокристалла Nb_3Sn, проведенное Ширане и Аксом [58], показало, что ниже T_m возникают смещения Nb-атомов друг относительно друга, соответствующие представлению $\Gamma_{12}(+)$. Возникающая пространственная структура есть D_{4h}^9. Замечательно, что смещение атомов Nb с температурой δ в точности соответствует температурной

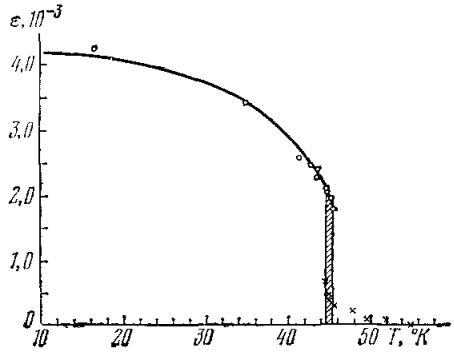


Рис. 8. Температурная зависимость тетрагонального напряжения $\varepsilon = (a/c) - 1$ для соединения Nb_3Sn.

Сплошная кривая дает результаты расчета указанной зависимости по данным работы [55].

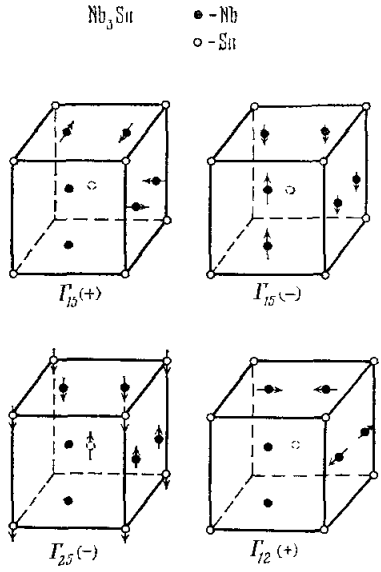


Рис. 9. Смещения атомов в решетке типа β-W, соответствующие неприводимым представлениям $\Gamma_{25}(-)$, $\Gamma_{15}(-)$, $\Gamma_{15}(+)$ и $\Gamma_{12}(+)$.

зависимости параметра тетрагональности, определенного из рентгеноструктурных измерений. Таким образом, существует линейная связь между обоими параметрами:

$$\delta^2 \sim \left(\frac{a}{c} - 1\right)^2. \tag{4.1}$$

В работах [118–120] исследовалось влияние остаточных напряжений на переход в сверхпроводящее состояние ряда бинарных соединений со структурой β-W и их сплавов. У деформированных образцов было обнаружено размытие сверхпроводящего перехода и образование дополнительной низкотемпературной ступеньки на кривых перехода, что связывается с бо́льшим развитием мартенситного превращения в образцах под действием напряжений. Низкотемпературная ступенька на кривой перехода приписывается переходу в сверхпроводящее состояние мартенситной фазы. Это согласуется с общим характером процессов, идущих при обычных мартенситных превращениях, когда пластическая деформация в исходном состоянии повышает T_m, увеличивая при одной и той же температуре измерений количество образовавшейся мартенситной фазы. Однако для окончательного вывода о влиянии остаточных напряжений на мартенситное превращение в указанных соединениях и сплавах требуются прямые рентгеноструктурные исследования.

Интересная экспериментальная работа по изучению влияния магнитного поля на мартенситное превращение в V_3Si выполнена недавно Маитой

и Бючером [59]. Производились измерения теплоемкости в нулевом поле и поле 90 *кэ*, которое прикладывалось вдоль [001]-направления кристалла. При приложении магнитного поля наблюдался эффект сдвига точки мартенситного превращения в сторону низких температур: $T_m = -0{,}26\,°K$. Сама идея влияния магнитного поля на положение мартенситной точки в соединениях типа β-W могла возникнуть из известного в литературе сдвига температурного интервала мартенситного превращения в углеродистых и легированных сплавах и сталях при наложении импульсного магнитного поля [60]. Обнаруженное влияние магнитного поля на T_m, по-видимому, лишний раз подтверждает мартенситный характер структурного превращения в соединениях типа β-W.

Интересно отметить, что вблизи температуры структурного превращения наблюдаются аномалии в поведении таких физических свойств: электронной теплоемкости [61], магнитной восприимчивости [59], ядерного магнитного резонанса [62], эффекта Мёссбауэра [63]. Например, при изучении спектров ЯМР в соединении V_3Si были обнаружены большие относительные изменения градиента электрического поля, которые на два порядка величины больше, чем изменения в постоянной решетке, и почти в 60 раз отличаются от предсказаний модели точечных зарядов [62]. Экспериментальные данные по температурной зависимости вероятности резонансного поглощения γ-квантов в Nb_3Sn указывают на сильный ангармонизм решетки этого соединения [63].

5. Аномалии акустических свойств. Некоторые высокотемпературные сверхпроводящие соединения со структурой β-W и непременно те, в которых обнаружен структурный переход, показывают аномалии в упругих свойствах. Температурные зависимости скорости звука для поликристаллических образцов ряда соединений со структурой β-W, измеренные в интервале 4,2 — 300 °K [64], представлены на рис. 10. Рассмотрение этих данных приводит к выводу, что для соединений со сравнительно высокими T_c (> 14 °K) скорости звука аномально уменьшаются с понижением температуры, что свидетельствует о «размягчении» решеточных модулей.

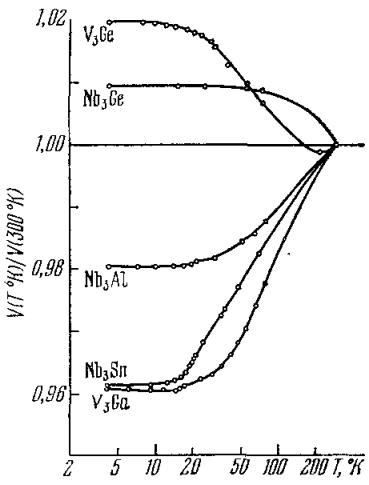


Рис. 10. Зависимость скорости звука от температуры для соединений A_3B.

Из измерения скорости звука в монокристаллах соединений Nb_3Sn, V_3Ge для различных направлений и поляризаций были вычислены упругие модули C_{ij}. Эти данные из работ [65-68] приведены на рис. 11 *). Следует отметить совершенно аномальную температурную зависимость упругих модулей C_{11} и $(C_{11} - C_{12})/2$ в соединениях V_3Si и Nb_3Sn при низких температурах, в то время как в V_3Ge температурные зависимости этих модулей подобны тем, которые наблюдаются для большинства металлов. Для всех трех соединений наиболее слабовыраженной оказалась зависимость C_{44}-модуля. Необходимо особо отметить большое изменение с тем-

*) В оригинальной статье Тестарди [66] зависимость модуля упругости от температуры в V_3Si дается в логарифмической шкале. Из рисунков, приведенных в работе [66], можно видеть, что для T, заметно превышающих T_m, имеет место логарифмическая зависимость $C_{ij}(T) = a + b \ln T$.

пературой сдвигового модуля $(C_{11} - C_{12})/2$, который почти обращается в нуль в соединении V_3Si и сильно «размягчается» в Nb_3Sn. «Размягчение» сдвиговых мод было зафиксировано также при измерении температурной

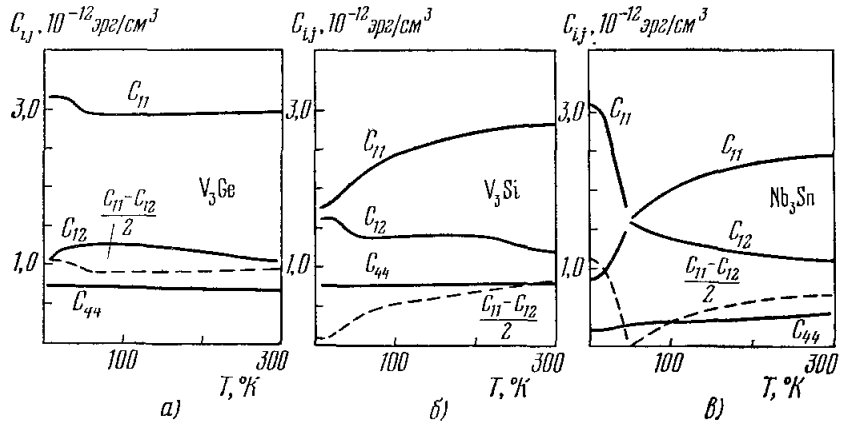


Рис. 11. Температурная зависимость упругих модулей для V_3Ge (*а*), V_3Si (*б*) и Nb_3Sn (*в*).

зависимости производной сдвигового модуля от давления [121] и в совершенно уникальном эксперименте Тестарди, в котором обнаружена генерация вторых гармоник ультразвука сдвиговыми волнами в V_3Si [122]. Размягчение решетки в V_3Si и Nb_3Sn и неустойчивость сдвиговых фононных мод и приводит, по-видимому, к мартенситному фазовому переходу в этих соединениях. Аномально большим оказалось также изменение величины dC_{ij}/dT для $T = T_c$ при переходе от нормального к сверхпроводящему состоянию в соединениях V_3Si и V_3Ge. (Нормальное состояние в этих соединениях поддерживалось наложением магнитного поля порядка 23 *кэ*, которое разрушало сверхпроводимость при низких температурах.) Скачок производной сдвигового модуля по температуре в V_3Ge и V_3Si оказался на два и четыре порядка величин соответственно больше значений, типичных для большинства сверхпроводников.

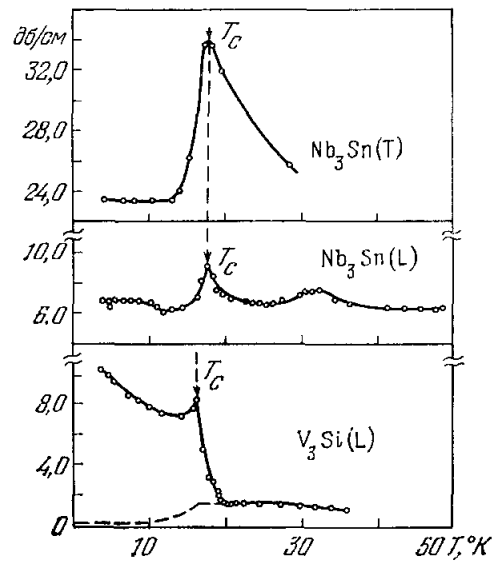


Рис. 12. Затухание звука как функция температуры в соединениях Nb_3Sn и V_3Si. Штриховой линией показана температурная зависимость затухания звука для типичного сверхпроводника.

Аномальным является также затухание звука с температурой для соединений V_3Si и Nb_3Sn [66, 69] (рис. 12). При температурах порядка нескольких десятков градусов Кельвина затухание мало и медленно увеличивается с понижением температуры. При температуре порядка 36 °K в Nb_3Sn имеет место всплеск затухания, который, по-видимому, связан со структурным превращением из кубической в тетрагональную

фазу. Второй всплеск затухания для этого соединения имеет место при температуре сверхпроводящего перехода (~18 °К). Для V_3Si температура мартенситного превращения T_m и температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c разделены всего 4 °К, так что здесь возможно наложение двух всплесков затухания.

Таким образом, из анализа прохождения и затухания звука следует, что в соединениях со структурой β-W наблюдается совершенно необычное поведение упругих характеристик кристалла. Самым интересным при этом является то, что многие аномалии упругих свойств наблюдаются именно в высокотемпературных сверхпроводниках. Это может означать одно из двух: либо высокие T_c в этих соединениях связаны с неустойчивостью решетки (в кубической фазе), либо и то и другое являются следствием одной и той же причины, например аномалий электронного спектра. В гл. III обзора мы обсудим эту альтернативу.

6. Влияние давления на температуру сверхпроводящего перехода. Недавно Смит в условиях высокой степени гидростатичности приложенного давления измерил температуру

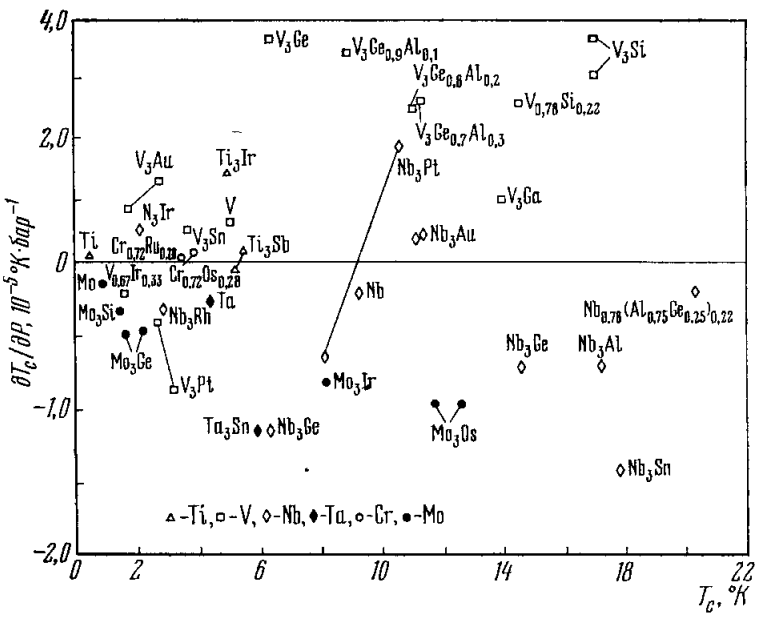


Рис. 13. Зависимость $\partial T_c/\partial p$ для некоторых соединений со структурой β-W.

сверхпроводящего перехода около 30 соединений со структурой β-W [70, 71]. Его данные представлены на рис. 13. Рассмотрение этих результатов показывает интересные особенности поведения $\partial T_c/\partial p$ в этих соединениях. Исследованные соединения хрома и большая часть соединений ванадия показали положительный знак зависимости $\partial T_c/\partial p$ (исключение составляют V_3Pt и V_3Ir). В то же время для всех соединений молибдена и большей части соединений ниобия зафиксировано уменьшение T_c с давлением. Обращает на себя внимание существенное различие в поведении $\partial T_c/\partial p$ для соединений ванадия и ниобия с одними и теми же вторыми компонентами и, следовательно, с одной электронной концентрацией (V_3Ga и Nb_3Ga, V_3Ge и Nb_3Ge, V_3Sn и Nb_3Sn, V_3Ir и Nb_3Ir, V_3 (Al — Ge) и Nb_3 (Al — Ge)).

Можно отметить еще одну интересную особенность. A_3B-соединения со структурой β-W, у которых в качестве атомов A выступают переходные 3*d*-металлы (Ti, V, Cr), показывают, как правило, положительную зависимость $\partial T_c/\partial p$, в то время как для аналогичных соединений 4*d*- и 5*d*-металлов (Nb, Mo, Ta) наблюдается уменьшение T_c с давлением. Отклонение от стехиометрии в соединении V_3Si и разупорядочение соединения V_3Au приводят к уменьшению значения T_c с давлением.

Таким образом, представленный экспериментальный материал по влиянию давления на T_c убедительно демонстрирует, что нет универсальности в поведении $\partial T_c/\partial p$ для различных соединений. Трудно выделить параметр, по которому можно было бы установить какие-либо закономерности в изменении $\partial T_c/\partial p$.

Следует отметить, что приложение гидростатического давления приводит также к изменению других характеристик кристалла и, в частности, к уменьшению объема и параметра решетки. Посмотрим, можно ли достигнуть такого же эффекта другими способами, например за счет легирования? Как будут при этом меняться сверхпроводящие свойства? Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при легировании соединений V_3Si, V_3Ge, V_3Ga можно, в отличие отдавления, получить изменение параметра решетки в обе стороны. Однако для сопоставления с экспериментами по давлению нас будут интересовать только те данные по легированию, которые относятся к уменьшению параметра решетки. Рассмотрим эти результаты. На рис. 14 экспериментальные точки соответствуют изменению T_c от параметра решетки в тройных сплавах на основе V_3Si, V_3Ga и V_3Ge [72]. Видно, что при уменьшении параметра решетки в V_3Si и V_3Ga температура сверхпроводящего перехода уменьшается, а в V_3Ge — увеличивается. Из этих данных можно было ожидать положительной зависимости $\partial T_c/\partial p$ для V_3Ge и отрицательной — для V_3Si и V_3Ga. Измерение T_c под высоким давлением, как мы видели из рис. 13, во всех трех случаях показывает положительный знак $\partial T_c/\partial p$. Таким образом, проведенное сопоставление означает, что влияние легирования нельзя сводить только к изменениям объема.

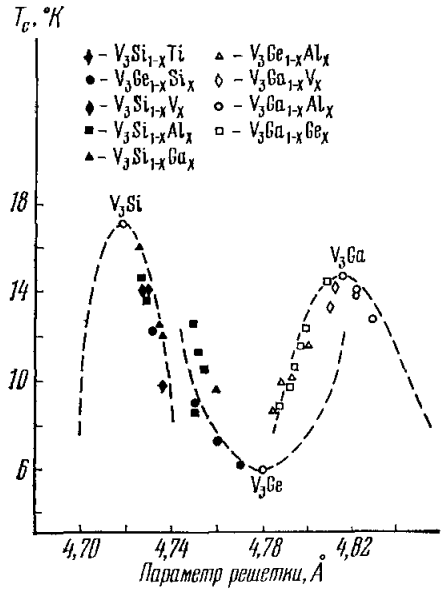


Рис. 14. Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние для соединений со структурой β-W от параметра решетки (по данным [72]).

Зависимость T_c от гидростатического давления является частным случаем вопроса о деформационной зависимости $T_c = T_c(\varepsilon)$. Тестарди в ряде работ [64, 72, 73] попытался систематизировать обширный экспериментальный материал на основе феноменологического разложения T_c по степеням тензора деформаций, где ε_j при $j = 1, 2, \ldots, 6$ нумеруют независимые компоненты тензора деформации ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz}, ε_{xy}, ε_{yz}, ε_{zx}. Постулируется, что $T_c(\varepsilon)$ можно представить в виде ряда

$$T_c(\varepsilon) = T_c(0) + \sum_{j=1}^{6} \Gamma_j \varepsilon_j + \sum_{i,j=1}^{6} \Delta_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + \ldots \qquad (6.1)$$

Коэффициенты разложения Γ_j и Δ_{ij} могут быть определены независимым образом из ряда экспериментов. Для этого следует воспользоваться выражением для разности свободных энергий системы в нормальном и сверхпроводящем состояниях вблизи T_c:

$$F^N - F^S = \frac{H_c^2(T, \varepsilon)}{8\pi} = \frac{\alpha^2(\varepsilon)}{8\pi}[T_c(\varepsilon) - T]^2. \tag{6.2}$$

Дифференцируя это выражение по деформациям и по температуре, получим три уравнения, связывающие экспериментально наблюдаемые величины в точке T_c с коэффициентами Γ_j и Δ_{ij}:

$$\left.\begin{aligned} C_{ij}^S - C_{ij}^N &= -\frac{\alpha^2}{4\pi}\Gamma_i\Gamma_j, \\ \frac{dC_{ij}^S}{dT} - \frac{dC_{ij}^N}{dT} &= -\frac{\alpha^2}{4\pi}\Delta_{ij}, \\ C_V^N - C_V^S &= -\frac{\alpha^2 T_c}{4\pi}; \end{aligned}\right\} \tag{6.3}$$

здесь C_{ij}^N и C_{ij}^S есть упругие модели в нормальной и сверхпроводящей фазах, связанные со свободной энергией соотношением

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 F}{\partial\varepsilon_i\,\partial\varepsilon_j}, \tag{6.4}$$

а C_V^N и C_V^S — соответствующие теплоемкости.

Выполнив полные измерения упругих свойств монокристаллов V_3Ge и V_3Si [65, 72], Тестарди определил коэффициенты разложения Γ_j и Δ_{ij}, которые оказались равными для V_3Si: $|\Gamma_1| < 50$ °K, $\Delta_{11} = -24\cdot10^4$ °K, $\Delta_{12} = -5\cdot10^4$ °K, $\Delta_{44} = -1\cdot10^4$ °K, и для V_3Ge: $|\Gamma_1| < 45$ °K, $\Delta_{11} = 9{,}4\cdot10^4$ °K, $\Delta_{12} = -1{,}8\cdot10^4$ °K, $\Delta_{44} = 0{,}4\cdot10^4$ °K. Столь малые значения коэффициентов Γ_j по сравнению с коэффициентами Δ_{ij}, полученные для обоих соединений, свидетельствуют о преимущественно квадратичной деформационной зависимости T_c, которая на рис. 14 представлена параболами с ветвями, направленными вниз для V_3Si (поскольку $\Delta_{11} < 0$), и с ветвями, направленными вверх для V_3Ge ($\Delta_{11} > 0$). Это означает, что все деформации должны увеличивать температуру сверхпроводящего перехода в V_3Ge и, напротив, понижать T_c в V_3Si. Соответствуют ли эти прогнозы экспериментальным данным?

Для V_3Si различные способы получения деформации дают понижение T_c. Так, например, приложение одноосевого напряжения [74], а также легирование различными компонентами, указанными на рис. 14, приводит к уменьшению значений T_c. Далее, спонтанная деформация, возникающая при структурном переходе в V_3Si, также дает снижение T_c на 0,1—0,4 °K [72] для образцов, испытывающих структурное превращение, по сравнению с образцами, в которых мартенситный переход не наблюдался. Эта цифра очень близка к значению 0,38 °K, которое дает оценка Тестарди [65]. Что касается V_3Ge, то для него нет прямых экспериментов по одноосевому давлению, а уменьшение параметра решетки, вызванное легированием, приводит к увеличению T_c (рис. 14). Следует отметить, что экспериментальные точки, полученные из зависимости T_c от параметра решетки (данные по легированию), хорошо укладываются на кривые, предсказанные Тестарди из анализа упругих свойств V_3Si и V_3Ge.

Несмотря на успешную интерпретацию ряда экспериментальных данных, следует отметить, что подход Тестарди не является строгим и однозначным. Сама возможность разложения T_c по степеням деформации является проблематичной, потому что может неаналитическим способом зависеть от ε.

Кроме того, в качестве объектов, на которых основана экспериментальная проверка деформационной зависимости T_c, выбраны V_3Si- и V_3Ge-соединения с крайними значениями температуры сверхпроводящего перехода. Как мы видели из материала, приведенного в гл. I, любое легирование высокотемпературных сверхпроводников (в том числе V_3Si и V_3Ga) приводит к понижению T_c и очень часто наблюдается обратная ситуация (V_3Ge). Далее, в рис. 14 не включены некоторые экспериментальные данные, например по $(V - Pd)_3Si$- и $(V - Mo)_3Si$-сплавам [2], которые явно не укладываются в параболические зависимости T_c от параметра решетки. Поэтому возможно, что описанная выше корреляция между предсказанной Тестарди зависимостью T_c от параметра решетки и выбранными экспериментальными данными по изменению T_c в A_3B-сплавах является случайной.

Для окончательных выводов о правомочности такого подхода представляет интерес рассмотрение промежуточного случая — сверхпроводников с температурой перехода порядка 9—10 °К, легирование которых могло бы приводить как к уменьшению, так и к увеличению T_c.

III. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

7. Расчеты электронного спектра. Приведенный экспериментальный материал показывает, что для высокотемпературных сверхпроводящих соединений, таких как V_3Si, V_3Ga, Nb_3Sn и др., наблюдаются высокие значения магнитной восприимчивости и электронной теплоемкости, что указывает на высокую плотность состояний вблизи поверхности Ферми. По-видимому, в этих соединениях имеется пик в плотности состояний и уровень Ферми попадает на него.

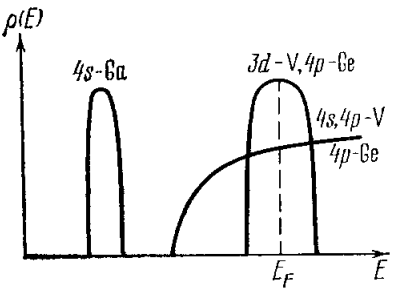


Рис. 15. Модель зонной структуры для V_3Ga по Клогстону — Жаккарино [32].

Характерно, что именно для этих высокотемпературных соединений наблюдаются заметные температурные зависимости магнитной восприимчивости и сдвига Найта, которые указывают на то, что имеющийся вблизи уровня пик в плотности состояний является чрезвычайно узким с шириной, сравнимой с энергией теплового движения kT. Какие атомные электронные состояния могут формировать подобный пик? Некоторые соображения по этому поводу могут быть высказаны, если проанализировать все аномалии рассматриваемых соединений относительно сдвига Найта (будем для определенности иметь в виду V_3Ga). Они следующие: 1) сдвиг Найта ванадиевых атомов K_V положителен и уменьшается с понижением температуры, 2) сдвиг Найта для галлиевых атомов K_{Ga} отрицателен и увеличивается с понижением температуры. Напомним, что восприимчивость увеличивается с понижением температуры.

Для объяснения этих фактов Клогстон и Жаккарино [32] предложили следующую модель электронного спектра для V_3Ga. Имеется широкая зона электронов проводимости, образуемая главным образом $4s$- и $4p$-атомными состояниями ванадия и $4p$-состояниями галлия. Эта зона перекрывается с узкой зоной, образуемой $3d$-состояниями ванадия, причем уровень Ферми проходит где-то внутри этой зоны (рис. 15). Предполагается также, что $4s$-состояния, принадлежащие атомам Ga, формируют узкую зону,

лежащую глубоко под поверхностью Ферми. Это допущение отражает тот факт, что атомы Ga расположены в решетке на значительных расстояниях друг от друга, так что их уровни размываются слабо. Наконец, принимается, что 4*p*-состояния Ga лежат достаточно близко к поверхности Ферми, так что они сильно смешиваются с ванадиевыми зонами. Для объяснения сильной температурной зависимости восприимчивости приходится допустить, что ширина пика в плотности состояний на поверхности Ферми составляет для V_3Ga около 0,04 *эв*. Мы увидим ниже, как численные расчеты спектра для ванадиевых соединений подтверждают правильность предложенной структуры. Заметим также, что предложенная модель зонной структуры ванадиевых соединений находится в полном согласии с результатами рентгеновской спектроскопии этих соединений, приведенными в п. 3.

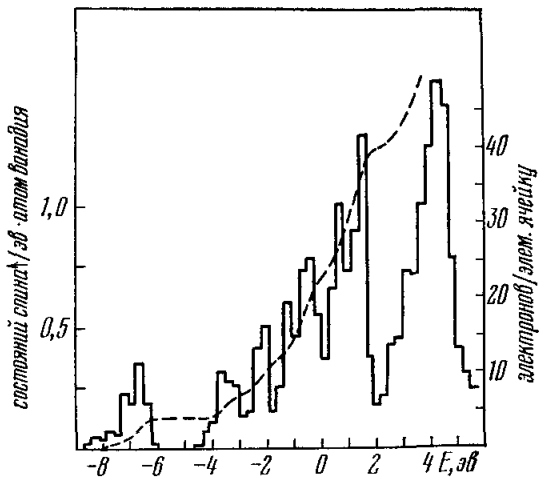


Рис. 16. Плотность состояний для V_3Ga по Матхэйсу [75].

Штриховой линией представлено полное число электронов на одну элементарную ячейку, соответствующее заполнению по данной энергии.

Чтобы проверить справедливость модели Клогстона — Жаккарино, Матхэйс в 1965 г. [75] выполнил детальные расчеты электронного спектра некоторых соединений со структурой β-W. Методом присоединенных плоских волн (ППВ) были рассчитаны соединения V_3X (X = Al, Si, Co, Ga, Ge, As), для которых вычислялся спектр во всех симметричных точках зоны Бриллюэна, а для V_3Ga, вдобавок,— вдоль ряда симметричных направлений, что позволило построить для него плотность состояний как функцию энергии.

Результаты вычислений оказались в качественном согласии с моделью Клогстона — Жаккарино. Детально была выявлена следующая структура спектра. Ниже всего расположены зоны, преимущественно связанные с 4*s*-состояниями атомов Ga, лежащие глубоко под поверхностью Ферми. Они отделены энергетической щелью от перекрывающихся зон проводимости. 3*d*-зоны, образуемые атомными состояниями V и имеющие ширину около 7 *эв*, лежат в середине зон, которые связаны с 4*s*- и 4*p*-состояниями V и 4*p*-состояниями Ga. 3*d*-зоны разделены на две части с глубоким минимумом в плотности состояний ρ (*E*) между ними (рис. 16). Вычисление плотности состояний показало, что уровень Ферми для V_3Ga попадает на пик ρ (*E*). Анализ волновых функций метода ППВ для V_3Ga в окрестности энергии Ферми показывает, что они соответствуют преимущественно 3*d*-состояниям ванадия с небольшой примесью (порядка 5%) 4*p*-состояний Ga.

Таким образом, расчет привел к высокому значению плотности состояний на поверхности Ферми; для V_3Ga он составляет 1,3 состояния на электрон-вольт для одного атома и одной ориентации спина. Экспериментальные значения плотности состояний есть 7,1 и 5,6, полученные соответственно из измерений электронной теплоемкости и магнитной восприимчивости. Вычисленные значения оказываются в несколько раз меньше. На воз-

можную причину этого расхождения, обусловленную перенормировкой плотности состояний, определяющей электронную теплоемкость, за счет электрон-фононного взаимодействия указал Клогстон [76].

Хотя расчеты Матхэйса подтвердили модель Клогстона — Жаккарино, для V_3X-соединений недавно была предпринята новая попытка теоретического исследования структуры спектра в этих соединениях. Голдберг и Вегер [77] выполнили расчет в методе сильной связи, учитывая взаимодействие между цепочками атомов ванадия. Расчет по методу сильной связи привел также к существованию пика плотности состояний вблизи уровня Ферми. Характерно при этом, что параметры межцепочечного взаимодействия оказываются по порядку величины такими же, как и для взаимодействия атомов V внутри цепочек. С точки зрения этих результатов складывается впечатление, что появление указанного пика связано не со слабым взаимодействием цепочек в соединениях V_3X, а скорее со взаимным сокращением взаимодействия с 8 следующими соседями вследствие симметрии [77].

8. Модель невзаимодействующих цепочек Лаббе — Фриделя. Численные расчеты электронного спектра хотя и демонстрируют существование узкого пика в плотности состояний вблизи поверхности Ферми, но не удобны в использовании, поскольку не дают аналитического выражения для плотности состояний. Желательно было бы даже ценою значительного огрубления модели получить приближенную аналитическую структуру спектра рассматриваемых соединений, что удалось сделать Лаббе и Фриделю [78], принявших во внимание особенности кристаллической структуры соединений A_3B. Как указывалось выше, в этих соединениях атомы сорта A (переходного элемента) расположены по прямым, направленным вдоль осей типа [100], причем расстояние между соседними атомами на такой прямой гораздо меньше расстояний между атомами, расположенными на разных прямых. Иначе, атомы сорта A образуют в кристалле три взаимно перпендикулярные системы линейных цепочек [79]. Предполагается, во-первых, что s-электроны переходных атомов и атомов сорта B коллективизируются в кристалле, образуя широкую зону (в нее могут входить и валентные p-электроны атомов сорта B), и, во-вторых, что d-электроны образуют узкую зону и могут описываться в приближении сильной связи. Таким образом, кристалл типа V_3Ga с электронной точки зрения представляется в виде совокупности одномерных цепочек, погруженных в s-электроны, которые и стабилизируют систему [78].

Энергию d-электронов в приближении сильной связи для линейной цепочки можно записать в виде

$$E_k = E_0 - E_m \cos(ka), \tag{8.1}$$

где E_0 — атомный уровень d-электрона, E_m — удвоенный матричный элемент перехода между ближайшими атомами в цепочке, отстоящими на расстоянии a, k—квазиимпульс.

Итак, в рассматриваемой модели движение d-электронов в кристалле оказывается, во-первых, одномерным и, во-вторых, многократно вырожденным (по номерам цепочек). Очевидно, что поверхность Ферми для такой системы представляет три взаимно перпендикулярных плоских листа.

Легко убедиться, что плотность $\rho(E)$ состояний одномерного движения имеет корневую сингулярность на краях зоны. В самом деле, подставим в формулу для плотности состояний, приходящейся на один атом

цепочки,

$$\rho(E)=\frac{a}{2\pi}\int\limits_{-\pi/a}^{\pi/a}\delta(E-E_k)\,dk \tag{8.2}$$

выражение (8.1) и, интегрируя, получим зависимость от E [78]:

$$\rho(E)=\frac{1}{\pi}[E_m^2-(E-E_0)^2]^{-1/2}. \tag{8.3}$$

Вблизи дна зоны выражение (8.3) дает как раз корневую сингулярность вида

$$\rho(E)=\begin{cases}\dfrac{B}{\sqrt{E-E_m}}, & E>E_m,\\ 0, & E<E_m,\end{cases} \tag{8.4}$$

где начало отсчета энергии выбрано так, чтобы $E_0=0$.

Следует учесть теперь угловой характер атомных d-состояний. В линейной цепочке пятикратно вырожденный атомный терм разбивается на три вырожденных терма, объединяющих состояния по принципу

$$d_{3z^2-r^2},\quad (d_{xz},\ d_{yz}),\quad (d_{xy},\ d_{x^2-y^2}) \tag{8.5}$$

(ось z направлена вдоль цепочки). Каждый из этих орбитальных уровней в цепочке размывается в одномерную зону с законом дисперсии (8.1), где параметр E_m будет зависеть уже от типа орбиталей (8.5). Предположим, что структура электронного спектра для соединений β-W-структуры с высокими T_c, такими как V_3Si, Nb_3Sn и т. д., имеет вид трех вложенных друг в друга полос, соответствующих одномерному движению d-электронов, и широкой полосы коллективизированных по всему кристаллу s-электронов (рис. 17).

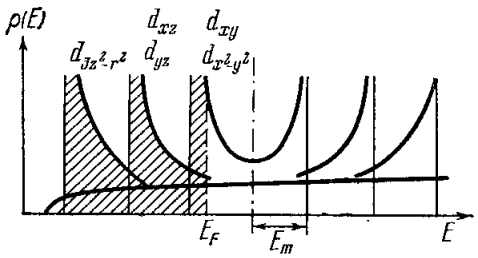


Рис. 17. Зонная структура спектра соединений типа V_3Si, V_3Ga, Nb_3Sn и др. по модели Лаббе — Фриделя.

Для ванадиевых соединений, где число d-электронов равно 3 или 4 на один атом ванадия, d-полоса заполнена меньше чем наполовину и уровень Ферми может оказаться вблизи дна верхней из d-зон, обеспечивая тем самым высокую плотность состояний вблизи него. Именно такая ситуация и предполагается для V_3Si, Nb_3Sn и ряда других соединений с высокими температурами сверхпроводящего перехода. Вкладом в плотность состояний от других d-подзон, а также от s-зоны вблизи уровня Ферми можно пренебречь и таким образом аппроксимировать электронный спектр этих соединений одномерным законом дисперсии (8.1) и плотностью состояний в форме (8.4).

В такой модели удается объяснить [80, 81] сильную температурную зависимость магнитной восприимчивости и сдвига Найта в рассматриваемых соединениях. Магнитная восприимчивость состоит из двух главных вкладов: паулиевского $\chi_{d(T)}$, связанного с парамагнетизмом, и орбитального χ_0:

$$\chi=\chi_0+\chi_{d(T)}.$$

Виду большого вклада в плотность состояний на поверхности Ферми d-электронов, вкладом в χ от s-электронов можно пренебречь, тогда

$\chi_{d(T)}$ запишется в виде

$$\chi_{d(T)} = -2\mu_B^2 \int f'(E)\,\rho(E)\,dE, \tag{8.6}$$

где $f'(E)$ — фермиевская функция распределения, μ_B — магнетон Бора, $\rho(E)$ — плотность состояний слабозаполненной d-зоны, аппроксимируемая выражением (8.4). Химический потенциал системы при заданной температуре определяется уравнением

$$Q = 2\int f(E)\,\rho(E)\,dE, \tag{8.7}$$

где Q — число электронов в этой зоне. Выберем значения основных параметров для V_3Si — ширину зоны $2\,|E_m|$, энергию Ферми E_F и Q (число электронов на один атом ванадия):

$$2\,|E_m| = 9\ эв, \quad E_F = 1{,}8\cdot10^{-3}\ эв, \quad Q = 0{,}036. \tag{8.8}$$

Формула (8.6) приводит к температурной зависимости $\chi_{d(T)}$, которая соответствует экспериментально наблюдаемому поведению χ в интервале температур от 50 до 400 °К. Однако численное значение $\chi_{d(T)}$ при комнатных температурах отличается от экспериментального в семь раз. Последнее составляет $8\cdot10^{-4}$ *э.м.е./моль*, тогда как $\chi_{d(T)} \approx 1{,}1\cdot10^{-4}$ *э.м.е./моль*. Таким образом, орбитальный вклад должен составлять около $6\cdot10^{-4}$ *э.м.е./моль*. По порядку величины орбитальный вклад $\chi_0 \sim \mu_B^2/\Delta$, где Δ — средняя разница энергетических уровней, связанных орбитальным угловым моментом. Поскольку Δ имеет порядок 1 *эв*, орбитальный вклад должен быть почти температурно-независимым и составляет $\sim10^{-4}$ *э.м.е./моль*.

Вычисления Лаббе [80] дали значение $\chi_0 \approx 2{,}3\cdot10^{-4}$ *ЭМЕ/моль*, заметно меньше экспериментально наблюдаемого. Эти вычисления должны рассматриваться лишь как оценка порядка величины. Заметим, что при выбранных значениях параметров (8.8) для V_3Si получается удовлетворительное согласие расчетного значения для сдвига Найта [81] с экспериментальным.

Для выяснения качественных особенностей сверхпроводящих соединений типа V_3Si в модели Лаббе — Фриделя попытаемся сначала использовать обычную теорию сверхпроводимости БКШ [82], учитывая лишь существенную зависимость плотности состояний от энергии вблизи уровня Ферми [3]. Уравнение для определения температуры перехода T_c

$$1 = g\int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \rho(E+E_F)\,\frac{\operatorname{th}(E/2T_c)}{2E}\,dE \tag{8.9}$$

(g — эффективный параметр межэлектронного притяжения модели БКШ) должно решаться совместно с уравнением для химического потенциала системы E_F

$$Q = 2\int_{-\infty}^{\infty} \rho(E+E_F)\,\frac{1}{\exp(E/T_c)+1}\,dE, \tag{8.10}$$

где $\rho(E)$ — электронная плотность на одну ориентацию спина. Ввиду большой плотности состояний в слабо заполненной подзоне вкладом в (8.9) и (8.10) от других подзон, а также от s-зоны пренебрегаем. Таким образом, в рассматриваемой модели [83] предполагается, что только d-электроны слабо заполненной d-подзоны играют существенную роль в сверхпроводимости данных соединений, поэтому в исследуемом уравнении

вместо полной электронной плотности $\rho(E)$ следует подставить выражение (8.4). Учитывая узость электронного спектра, т. е. принимая неравенство

$$E_F - E_m \ll t\omega_D, \tag{8.11}$$

можно распространить верхний предел в интеграле (8.9) до ∞. Результаты численного решения уравнений (8.9) и (8.10) представлены на рис. 18, где отложена зависимость T_c от числа Q d-электронов в слабо заполненной подзоне.

Характерно, что кривая для T_c имеет максимум при значении $Q_M = 7{,}5\ B^2$. Изменения T_c в широкой окрестности максимума слабы. Таким образом, в рассматриваемом пределе (8.11) сильной связи зависимость T_c от электронной концентрации Q слабая. В противоположном пределе слабой связи, когда $Q \gg Q_M$ и $(E_F - E_M) \gg \hbar\omega_D$, уравнения (8.9) и (8.10) определяют экспоненциальную зависимость T_c от Q по известной формуле БКШ $T_c \sim \exp(-1/g\rho(E_F))$. Замечательно, что в пределе (8.11) сильной связи выпадает зависимость T_c от дебаевской частоты ω_D, т. е. исчезает изотопический эффект, что характерно для рассматриваемых соединений с высокими T_c.

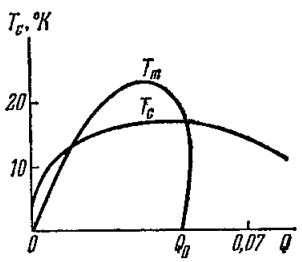


Рис. 18. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c и температуры структурного перехода T_m от числа Q d-электронов в зоне для V_3Si (по [83]).

Если взять для V_3Si параметры (8.8), использованные для вычисления восприимчивости и сдвига Найта, и добавить к ним значение $g = 0{,}15$ *эв* (вместо обычно предполагаемого для переходных металлов значения 0,4 *эв*), получаем температуру перехода $T_c = 17$ °K. Таким образом, принятая квазиодномерная модель спектра приводит к высоким значениям T_c при разумном выборе физических параметров.

Относительно применимости теории БКШ к модели невзаимодействующих цепочек следует сделать замечание. Строго доказано, что в одномерной системе сверхпроводимость невозможна [84] из-за разрушающего действия флуктуаций плотности электронов [85] и флуктуаций фазы параметра порядка. Флуктуации плотности можно подавить за счет дальнодействующего характера кулоновского взаимодействия, рассматривая, например, модель металла, состоящего из параллельной системы линейных цепочек, отстоящих друг от друга на расстоянии, много большем межатомного расстояния внутри цепочки [86]. В такой системе длинноволновые флуктуации плотности практически остаются такими же, как в обычном трехмерном металле.

Для ограничения влияния флуктуаций фазы необходим учет реальных переходов с цепочки на цепочку, которые в модели квазиодномерного металла [86] описываются законом дисперсии вида

$$E_{k_\perp} = \frac{k_z^2}{2m} + \alpha(\cos ak_x + \cos ak_y) \tag{8.12}$$

(ось z направлена вдоль цепочки), причем $\alpha \ll k_F^2/2m$, где k_F — импульс Ферми. Оказалось [86], что при очень малых $\alpha \ll T_c$ формула для температуры сверхпроводящего перехода практически совпадает с той, которая была выведена для случая чисто одномерного металла [87] (в рамках «логарифмического» приближения, без учета флуктуаций). При больших $\alpha \gg T_c$ сверхпроводимость описывается обычными формулами теории БКШ. Поскольку, как мы увидим выше, матричный элемент перехода с цепочки на цепочку не очень мал даже для соединений V_3Si и Nb_3Sn, для оценок

величины T_c можно пользоваться уравнениями БКШ, подставляя в них выражение для $\rho(E)$ с сингулярностью, соответствующей квазиодномерному спектру. Обоснование качественной правильности результатов такого подхода было предпринято Кацем [88].

Цепочечная модель позволяет дать принципиальное объяснение решеточному фазовому переходу [78, 89]. Как показывает эксперимент, описанный в п. 5, этот переход связан с «размягчением» сдвигового упругого модуля $C_{11} - C_{12}$, обращение в нуль которого и должно определять температуру неустойчивости решетки, отождествляемую с температурой структурного превращения T_m. На основе квазиодномерной модели можно показать (детальные расчеты упругих модулей в близкой модели приведены в п. 10), что взаимодействие d-электронов с деформированной решеткой ведет к сильно температурно-зависящему члену в свободной энергии, который и обеспечивает «размягчение» модуля $(C_{11} - C_{12})$ при понижении температуры. Результаты вычислений T_m для V_3Si как функции числа d-электронов Q показаны на рис. 18 (наряду с T_c). Аналогичная кривая получается и для Nb_3Sn [90]. Из рисунка видно, что решеточная неустойчивость имеет место лишь для достаточно малых Q, не превышающих Q_0, которое для типичных значений параметров составляет всего 0,01—0,1 электрона на атом. Но малые Q могут приводить и к большому T_c. Обратное утверждение не имеет места, т. е. большие значения T_c не обязательно связаны с размягчением решетки и с возможностью фазового перехода. Видимо поэтому мартенситные переходы известны не во всех соединениях A_3B-типа, а лишь в некоторых из них. Кстати, уже из результатов расчета, представленных на рис. 18, становится понятной сильная зависимость температуры мартенситного перехода от стехиометрии. Если для чистого соединения Q находится вблизи Q_0, то отклонение от стехиометрического состава может перебросить Q через Q_0 и привести, таким образом, к появлению или исчезновению фазового перехода, тогда как T_c при этом меняется слабо. Температура T_m, определяемая из условий неустойчивости кубической фазы, является точкой фазового перехода в тетрагональную структуру. Ниже T_m возникает спонтанная деформация тетрагонального типа. Эта деформация имеет разный знак для соединений V_3Si $(c/a > 1)$ и Nb_3Sn $(c/a < 1)$. Легко понять, как изменяется при этом электронный спектр. Для V_3Si структура спектра d-электронов в кубической фазе описывается (по Лаббе — Фриделю) рис. 17. Верхняя, почти пустая подзона оказывается двукратно вырожденной по магнитному квантовому числу и, что сейчас самое важное, трехкратно вырождена по направлениям цепочек. Свяжем с тетрагональной осью направление [100], тогда два перпендикулярных направления [010] и [001] будут эквивалентными. Для V_3Si ячейка оказывается удлиненной, поэтому в направлении [100] зона сужается, а в перпендикулярных направлениях расширяется. Таким образом, возникает расщепление спектра, так что уровень Ферми может попасть в промежуток между нижними границами подзон (рис. 19). Предполагается, что в соединениях V_3Si и Nb_3Sn при $T = 0$ °K имеет место как раз такая ситуация. Ясно, что как только возникает тетрагональное

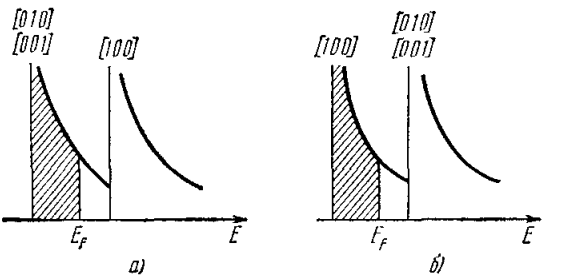


Рис. 19. Расщепление верхней d-подзоны спектра в цепочечной модели в тетрагональной фазе для $c/a > 1$ (а) и $c/a < 1$ (б).

искажение ниже T_m и подзоны начинают раздвигаться, происходит очень быстрое перераспределение электронов между ними, что ведет к резкому увеличению, с понижением температуры, спонтанной деформации. Как только уровень Ферми выходит за край верхней из расщепленных подзон, перестройка электронного перераспределения заканчивается, и рост деформации должен прекратиться. Именно такой характер зависимости спонтанной деформации от температуры наблюдается в эксперименте (рис. 8).

Сопоставляя выводы модели Лаббе — Фриделя с экспериментальным материалом, относящимся к соединениям типа V_3Si и Nb_3Sn, мы приходим к заключению, что она описывает качественно всю совокупность их аномальных свойств: температурное поведение модулей упругости и магнитной восприимчивости, решеточный переход, высокотемпературную сверхпроводимость и связь их друг с другом. Для количественного описания модель, конечно, слишком груба.

Поставим теперь вопрос: в какой мере высказанные предположения об одномерном характере движения d-электронов относятся к рассматриваемым соединениям со структурой β-W? Для того чтобы объяснить количественно наблюдаемые свойства соединений V_3Si, Nb_3Sn и т. д., необходимо было предположить очень низкую энергию Ферми порядка 0,005 *эв* относительно дна верхней, слабо заполненной зоны. Разумная ширина всей полосы порядка 2,5 *эв*, следовательно, такой же порядок величины должен иметь параметр l_1 внутрицепочечного взаимодействия атомов. Чтобы межцепочечное взаимодействие l_2 не изменяло сильно величину энергии Ферми, необходимо, чтобы $l_2^2/l_1 \leqslant (E_F - E_m)$, т. е. l_2 должно быть на два порядка меньше l_1. Однако такое отношение параметров взаимодействия для ближайших и следующих за ближайшими соседями в рассматриваемой структуре (при различии соответствующих межцепочечных расстояний на 20%) маловероятно. Оценки интегралов переноса, проведенные с использованием структуры d-функций и потенциалов, показывают, что l_2 находится либо в пределах того же порядка, что l_1, либо только на порядок меньше его [91].

Для того чтобы понять влияние межцепочечной связи на электронный спектр, Вегер [92] численно исследовал модель, состоящую из двух групп ортогональных друг к другу цепочек. Конечно, эта модель является сильно упрощенной идеализацией спектра в структуре β-W, однако, исследуя ее, автор пришел к выводу, что квазиодномерность является, по-видимому, топологическим свойством решетки с пересекающимися цепочками, а анизотропия параметров межатомного взаимодействия сама по себе еще недостаточна, чтобы вызвать значительную одномерность. Представляло бы большой интерес исследовать этот вопрос в общем виде и установить аналитический характер плотности состояний в областях энергий, соответствующих состояниям квазиодномерного характера.

9. Модель взаимодействующих цепочек и влияние примесей на T_c. Существенным моментом модели Лаббе — Фриделя невзаимодействующих цепочек является одномерность электронного спектра, приводящая к сингулярности в плотности состояний вблизи поверхности Ферми. Однако, как указывалось выше, матричные элементы перехода электронов с цепочки на цепочку оказываются не малыми, а включение этих переходов «трехмеризует» спектр d-электронов и замазывает сингулярность одномерного спектра. Это обстоятельство должно приводить к результатам, очень чувствительным к величине параметра межцепочечных переходов.

Подойдем к этому вопросу сначала феноменологически. Добавим к выражению (8.1), дающему спектр цепочки в приближении сильной

связи, член, учитывающий межцепочечные переходы и отвечающий пространственной симметрии структуры β-W [93]:

$$E_k = E_0 - E_m \cos\frac{k_x a}{2} - 2\xi_0\left(\cos^2\frac{k_y a}{2} + \cos^2\frac{k_z a}{2}\right) \tag{9.1}$$

(имеем также две другие ветви, получающиеся циклической перестановкой компонент импульса k_x, k_y, k_z). Здесь ξ_0 — параметр межцепочечного взаимодействия, a — параметр решетки (он вдвое превышает расстояние между атомами в цепочке, поэтому имеется формальное различие выражения (8.1) и первого члена в (9.1)). Положим для определенности, что E_m и ξ_0 положительны.

Плотность состояний на одну элементарную ячейку и одну ориентацию спина равна

$$\rho(E) = 3\frac{a^3}{(2\pi)^3}\iiint\limits_{-\pi/a}^{\pi/a}\delta(E - E_k)\,dk_x\,dk_y\,dk_z. \tag{9.2}$$

Тройка появилась из-за того, что имеется три ветви типа (9.1). Будем интересоваться только энергиями E вблизи дна зоны, т. е. $E \ll E_m$. Учитывая, что $\xi_0 \ll E_m$, можем разложить $\cos(k_x a/2)$ в (9.1) в ряд по k_x и сразу провести интегрирование в (9.2) по этой переменной. Тогда $\rho(E)$ удобно записать в виде

$$\rho(E) = \frac{3}{\pi^3\sqrt{E_m\xi_0}}\,I(\mathscr{E}), \tag{9.3}$$

$$I(\mathscr{E}) = \int\limits_0^\pi\int\limits_0^\pi \frac{\theta\left[\mathscr{E} + \cos^2(y/2) + \cos^2(z/2)\right]}{\sqrt{\mathscr{E} + \cos^2(y/2) + \cos^2(z/2)}}\,dy\,dz, \tag{9.4}$$

где обозначено

$$\mathscr{E} = \frac{E - E_0 + E_m}{2\xi_0}. \tag{9.5}$$

Под интегралом в (9.4) $\theta(z)$ равно 1, если $z > 0$, и 0, если $z < 0$. Как следует из (9.4), $I(\mathscr{E})$ отлично от нуля для $\mathscr{E} > -2$; точка $\mathscr{E} = -2$ определяет нижнюю границу спектра. Легко найти асимптотическое поведение величины $I(\mathscr{E})$:

$$I(\mathscr{E}) = \begin{cases} 2\pi\sqrt{2+\mathscr{E}}, & (2+\mathscr{E}) \ll 1, \\ \dfrac{\pi^2}{\sqrt{\mathscr{E}}}, & \mathscr{E} \gg 1. \end{cases} \tag{9.6}$$

В последнем случае плотность состояний оказывается не зависящей от ξ_0:

$$\rho_0 = \frac{B}{\sqrt{E - (E_0 - E_m)}}, \quad B = \frac{3}{\pi\sqrt{E_m/2}}, \tag{9.7}$$

и соответствует системе квазиодномерных цепочек с сингулярностью на краю спектра. Таким образом, $\rho(E)$ для взаимодействующих цепочек имеет обычную для трехмерного движения корневую зависимость на краю спектра и квазиодномерное поведение в глубине зоны. Энергетическим параметром, разделяющим эти два режима поведения $\rho(E)$, является ξ_0.

Для промежуточных значений $I(\mathscr{E})$ необходим численный расчет величины (9.4), результаты которого представлены на рис. 20. Как мы и ожидали, при учете взаимодействия между цепочками сингулярность квазиодномерного движения замазывается и вместо нее вырисовывается максимум, смещенный вниз от границы спектра невзаимодействующих цепочек.

Исследуем теперь, как меняется температура сверхпроводящего перехода T_c в зависимости от ξ_0. Численное решение основных уравнений (8.9) и (8.10), определяющих T_c в теории БКШ с расчетной плотностью состояний (9.3), дает зависимость T_c от ξ_0, представленную на рис. 21, где T_c^0 — температура перехода в том же кристалле, но с $\xi_0 = 0$ (невзаимодействующие цепочки). Расчет выполнен для трех значений параметра $\eta_0 = (E_F - E_m)/2T_c^0$, характеризующего модель невзаимодействующих цепочек.

Таким образом, мы приходим к выводу, что эта модель [83] дает завышенную температуру сверхпроводящего перехода. Кроме того, учет межцепочечного взаимодействия устраняет трудность в теории [83], связанную с тем, что в одномерной системе сверхпроводимость невозможна.

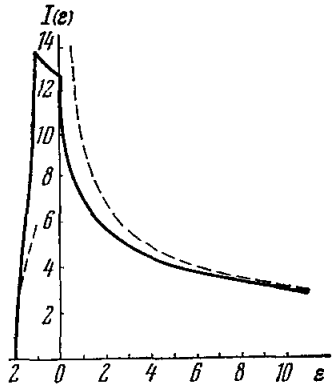


Рис. 20. Функция $I(\mathscr{E})$, определяющая плотность состояний в модели взаимодействующих цепочек.

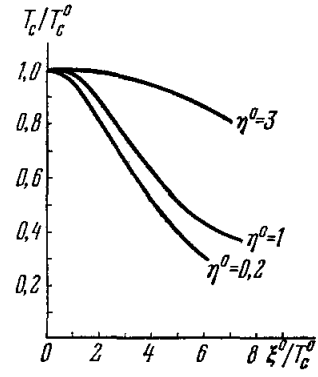


Рис. 21. Зависимость T_c от параметра межцепочечного взаимодействия ξ_0.

Как следует из работы [86], при $\xi_0 \gg T_c^0$ сверхпроводимость квазиодномерной системы уже может быть описана теорией БКШ. Значит, кривые рис. 21 должны правильно описывать зависимость T_c от ξ_0 при значениях $\xi_0 \gg T_c^0$, однако под T_c^0 должна пониматься не физическая величина — температура сверхпроводящего перехода в одномерной модели, а математический предел для T_c, даваемый уравнениями (8.9) и (8.10) теории БКШ при $\xi_0 \to 0$.

Проведенное исследование зависимости T_c от ξ_0 позволяет понять, в принципе, почему в однотипных соединениях (например, в V_3X, где X = Si, Ge, Sn) температуры перехода столь различны, хотя электронная концентрация и химическая природа соединений остается той же самой для всего ряда. Одной из причин такого различия может быть разница в величине межцепочечного взаимодействия. Другая возможность состоит в вариации параметров расщепления d-зоны на подзоны, при которой уровень Ферми может отодвинуться от края одной из подзон, дающих сингулярность в плотности состояний. Какова относительная роль этих факторов в каждом конкретном соединении, конечно, неизвестно.

Проведенный анализ межцепочечного взаимодействия позволяет, возможно, понять природу влияния примесей на T_c в высокотемпературных соединениях со структурой β-W. Представленный в п. 3 обширный экспериментальный материал свидетельствует, что почти во всех случаях наблюдается сильное уменьшение T_c с концентрацей примесей, независимо от того, замещает ли примесь атомы сорта B, или атомы сорта A,

находящиеся в цепочках. Правда, наличие примесей в цепочках, как правило, сильнее снижает T_c.

По-видимому, можно предложить два основных механизма влияния примесей на T_c в этих соединениях: изменение плотности состояний за счет примесей и межзонное рассеяние. Первый механизм может быть эффективен только лишь для соединений с высокими T_c, в которых, вероятно, существует узкий пик в плотности состояний на поверхности Ферми, так что малые концентрации примесей могут приводить к заметной деформации этого пика, вызывая изменение T_c. Если исходить из модели слабо взаимодействующих цепочек для чистого соединения, то наличие примеси может изменять эффективное межцепочечное взаимодействие, приводя тем самым к изменению степени трехмерности квазиодномерного электронного спектра. Этот вопрос был исследован в работе [93], где в методе сильной связи получено выражение (9.1) для электронного спектра слабо взаимодействующих цепочек, причем параметр ξ_0 оказывается следующим образом связанным с матричными элементами перехода между соседними атомами на цепочке l_1 и на разных цепочках l_2:

$$\xi_0 = \frac{4l_2^2}{|l_1|} \qquad (|l_2| \ll |l_1|). \tag{9.8}$$

Анализ спектра, учитывающий угловой характер атомных d-функций и двукратное вырождение слабо заполненной зоны, приводит к тем же результатам (9.1), но с иным выражением для ξ_0. Таким образом, существенная особенность использованного спектра состоит в учете пространственной структуры решетки, а не углового характера атомных волновых функций.

Можно показать [93], что при наличии примесей, замещенных в цепочках, результаты остаются теми же самыми, но параметры l_1 и l_2 в выражении (9.8) для ξ_0 заменяются на средние значения. Таким образом, графики рис. 21, дающие зависимость T_c от ξ_0, теперь определяют фактически и зависимость T_c от концентрации примесей C_A в цепочках.

Другая ситуация возникает, когда атомы сорта А замещают атомы В. В этом случае возникает дополнительное межцепочечное взаимодействие через переходные атомы, занимающие положения вне цепочек, в результате параметр ξ_0 заменяется на $\xi = \xi_0 + \xi'$ [93], где ξ' — добавка, связанная с дополнительным взаимодействием цепочек, причем ξ' возрастает с ростом концентрации C_B.

На основе этого последнего результата можно понять характер изменения T_c в зависимости от стехиометрического состава двухкомпонентного сплава. Например, в сплавах V — Si [14] и Ti — Sb [15] максимум температуры перехода достигается вблизи стехиометрического состава, т. е. при 25% атомов сорта В. При увеличении содержания их (когда избыточное число этих атомов попадает в цепочки) T_c меняются слабо, однако, когда атомы переходного металла А попадают на место атомов В, наблюдается резкое падение T_c. Это связано, возможно, с увеличением параметра ξ (за счет роста ξ' с концентрацией), т. е. с дополнительной «трехмеризацией» электронного спектра, сопровождаемой, как мы убедились, уменьшением T_c.

Другой механизм, снижающий T_c,— межзонное рассеяние электронов на примесях, был исследован для модели Лаббе — Фриделя в работе [94], где рассматривались два случая: переход электрона из d-зоны в широкую s-зону и рассеяние между двумя вырожденными d-подзонами. Действуя совместно с рассмотренным выше механизмом «трехмеризации» спектра, он приводит к эффективному снижению T_c с концентрацией примесей.

Однако ряд соединений, представленных на рис. 2, дает особо сильное понижение T_c с концентрацией примеси. Среди них, например, соединение V_3Si с добавками Mo и Cr. Не исключено, что в этих соединениях примесные атомы Mo или Cr могут иметь слабый локализованный момент или находятся вблизи критического условия появления этого момента, когда возникает парамагнитное рассеяние электронов на примесях, сильно снижающее температуру сверхпроводящего перехода. В этом случае концентрационная зависимость магнитной восприимчивости таких сплавов должна быть очень существенной, что и наблюдается в эксперименте [23].

Другой пример, не укладывающийся в рассмотренные схемы, представляет сплав ванадия с золотом. Чистое соединение V_3Au имеет $T_c = 2{,}40$ °K (см. табл. I). Известно, что небольшие избыточные количества атомов Au, замещающих атомы V в цепочках, изменяют T_c в десятки раз [95]. Лаббе и Реут [96] высказали мысль, что атомы Au в цепочках, имея полностью застроенные d-оболочки, выступают в качестве инородных атомов, разрывающих цепочки, по которым происходит одномерное движение d-электронов. В пределах каждого куска цепочки ванадиевых атомов, содержащих на концах атомы Au, электронный спектр является дискретным с расстояниями между уровнями, обратно пропорциональными числу ванадиевых атомов в таком куске. Авторы этой идеи рассчитали плотность состояний системы при заданной концентрации хаотически распределенных атомов Au и показали, что при конечной концентрации сингулярность $\rho(E)$, отвечающая квазиодномерному спектру, замазывается, приводя к экспоненциальному поведению $\rho(E)$ на краю зоны. Однако вычисления T_c с найденным выражением для плотности состояний сделано не было, так что трудно пока сказать о том, какова будет концентрационная зависимость температуры перехода на основе выдвинутого механизма разорванных цепочек.

Приведенный теоретический анализ относится к соединениям со структурой β-W с высокими T_c, для которых, по-видимому, справедлива квазиодномерная модель спектра, и приводит к качественному согласию с экспериментальными данными в отношении влияния примесей на T_c. Последние имеются только для исходных высокотемпературных соединений. Было бы желательно экспериментально исследовать влияние примесей на T_c в соединениях с невысокими температурами перехода, с тем чтобы в сравнении с имеющимися данными для высокотемпературных соединений убедиться в особой роли квазиодномерного характера электронного спектра для поведения T_c в соединениях с примесями.

10. Квазиодномерная модель с постоянной плотностью состояний. Мы видели, что модель квазиодномерных цепочек Лаббе — Фриделя способна дать качественное объяснение многим аномальным электронным и решеточным свойствам высокотемпературных сверхпроводников типа V_3Si и Nb_3Sn. Физической основой этих аномалий является резкое падение плотности состояний вблизи уровня Ферми, которое в модели Лаббе — Фриделя связывается со слабым заполнением квазиодномерной d-зоны. Если самым существенным здесь является факт резкого поведения плотности состояний вблизи уровня Ферми, модель может быть упрощена. Коэн, Коди и Халлоран [97] предложили электронную модель рассматриваемых соединений, постулировав в ней следующее поведение плотности состояний d-электронов как функции энергии:

$$\rho(E) = \begin{cases} N_0, & E > E_0, \\ 0, & E < E_0, \end{cases} \qquad (10.1$$

где N_0 — некоторая константа, а E_0 — край зоны, которая в кубическом кристалле предполагается трехкратно вырожденной (соответственно трем типам линейных цепочек). Таким образом, в физической основе эта модель является квазиодномерной, однако вместо точного, соответствующего ей задания плотности состояний типа (8.4) принимается аппроксимация $\rho(E)$ константой. Уровень Ферми, в соответствии с моделью цепочек, проходит вблизи края полосы. Оказалось, что такая модель позволяет легко получить аналитические результаты, которые к тому же хорошо согласуются с экспериментом.

Посмотрим прежде всего, каким образом в этой модели рассчитывается температурное поведение решеточных модулей упругости. Будем считать, что кристалл находится при температуре ниже температуры мартенситного превращения и имеет тетрагональную структуру. Для расчета модулей C_{ij} по формуле (6.4) необходимо вычислить свободную энергию кристалла F как функцию тензора деформации $\hat{\varepsilon}$. Ее удобно представить состоящей из двух частей:

$$F = F_1 + F_2, \tag{10.2}$$

где F_1 относится собственно к решетке, а F_2 описывает систему d-электронов, находящихся в деформированной решетке. F_1 можно разложить в ряд по деформациям, причем для тетрагонального кристалла это разложение имеет вид

$$F_1 = \frac{1}{2} A_{11}\varepsilon_1^2 + \frac{1}{2} A_{22}(\varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + A_{12}(\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_1\varepsilon_3) + \\ + A_{23}\varepsilon_2\varepsilon_3 + \frac{1}{2} A_{44}\varepsilon_4^2 + \frac{1}{2} A_{66}(\varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2), \tag{10.3}$$

где A_{ij} есть модули упругости решетки без d-электронов.

Электронная часть свободной энергии выражается через внутреннюю энергию U и энтропию S: $F_2 = U - TS$, причем для электронного газа

$$U = \sum_l \int \rho_l(E) f_l(E)\, dE, \tag{10.4}$$

$$S = -k \sum_l \int \rho_l(E) \{f_l(E) \ln f_l(E) - [1 - f_l(E)] \ln [1 - f_l(E)]\}\, dE, \tag{10.5}$$

где $\rho_l(E)$ — плотность состояний в l-й зоне ($l = 1, 2, 3$ соответственно трем типам ортогональных цепочек), а $f_l(E)$ — фермиевская функция распределения для электронов из l-й зоны, взаимодействующих с полем деформированной решетки. Будем считать, что это взаимодействие описывается в терминах деформационного потенциала, т. е. добавка к энергии электрона за счет деформации имеет вид

$$\delta E_l = U_l \varepsilon_l. \tag{10.6}$$

Деформационное взаимодействие, очевидно, сдвигает край полосы в деформированном кристалле, поэтому в случае, когда уровень Ферми лежит близко к краю, оно приводит к сильной температурной зависимости вычисляемых величин.

Свободная энергия электронной системы, согласно (10.4) и (10.5), запишется в виде

$$F_2 = QE_F - kT \sum_l \int_{-\infty}^{\infty} \ln (1 + e^{(E_F - E_l)/kT})\, \rho_l(E)\, dE, \tag{10.7}$$

где $E_l = E_{0l} + \delta E_l$ — край зоны, связанной с цепочкой в l-м направлении в деформированном кристалле (E_{0l} — край зоны в недеформированном тетрагональном кристалле), $\rho_l(E) = N_0/3$ для $E > E_l$ и равно 0 для $E < E_l$.

Подставим выражения (10.3) и (10.7) в формулу (10.2); после дифференцирования по деформациям интегралы по энергиям легко вычисляются, поскольку плотность состояний есть константа. В результате возникает следующая формула для C_{ij}:

$$C_{ij} = A_{ij} - \frac{N_0}{3} \sum_{l=1}^{3} f(E_{0l}) \left[\frac{\partial (E_F - E_l)}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial (E_F - E_l)}{\partial \varepsilon_j} \right]_{\hat{\varepsilon}=0}, \tag{10.8}$$

где $f(E_{0l})$ — фермиевская функция для энергии $E = E_{0l}$.

В полученном выражении E_{0l} и E_l, E_{0F} и E_F — край l-й зоны и энергия Ферми соответственно в недеформированном и деформированном кристаллах. Энергия Ферми определяется из условия сохранения числа электронов в d-зоне, которое принимает в этой модели вид

$$\frac{1}{3} N_0 kT \sum_{l=1}^{3} \ln\left(1 + e^{(E_F - E_l)/kT}\right) = Q. \tag{10.9}$$

Дифференцируя это уравнение по ε_i и учитывая зависимость (10.6) деформационной энергии от деформации, получим выражение для производной от фермиевской энергии по ε_i:

$$\frac{\partial E_F}{\partial \varepsilon_i} = \sum_{l=1}^{3} \frac{\partial E_l}{\partial \varepsilon_i} f(E_l) \Big/ \sum_{l=1}^{3} f(E_l). \tag{10.10}$$

Соотношение (10.8) совместно с (10.10) определяет температурную зависимость модулей упругости в тетрагональной фазе:

$$C_{11} = A_{11} - \frac{2}{3} N_0 U_1^2 \frac{f_1 f_2}{f_1 + 2f_2}, \tag{10.11}$$

$$C_{22} = C_{33} = A_{22} - \frac{1}{3} N_0 U_2^2 \frac{f_2 (f_1 + f_2)}{f_1 + 2f_2}, \tag{10.12}$$

$$C_{12} = C_{13} = A_{12} + \frac{1}{3} N_0 U_1 U_2 \frac{f_1 f_2}{f_1 + 2f_2}, \tag{10.13}$$

$$C_{23} = A_{23} + \frac{1}{3} N_0 U_2^2 \frac{f_2^2}{f_1 + 2f_2}; \tag{10.14}$$

здесь для краткости обозначено $f_l = f(E_{0l})$. Величины A_{ij} можно считать независимыми от температуры; таким образом, вся температурная зависимость модулей C_{ij} определяется факторами f_l.

В соединениях Nb_3Sn и V_3Si возникающая тетрагональность мала, поэтому в формулах (10.11) — (10.14) можно приближенно положить [68, 98]

$$A_{11} = A_{22}, \quad A_{23} = A_{12}, \quad U_1 = U_2 \equiv U. \tag{10.15}$$

Сам тетрагональный кристалл можно считать полученным спонтанной тетрагональной деформацией кубического кристалла, сохраняющей объем неизменным:

$$\hat{\varepsilon} = \left\{ -\varepsilon_0, \ \frac{1}{2}\varepsilon_0, \ \frac{1}{2}\varepsilon_0 \right\}. \tag{10.16}$$

В этом случае края энергетических зон для цепочек вдоль тетрагональной оси и для перпендикулярных к ней даются выражениями (рис. 22)

$$E_1 = E_0 - U\varepsilon_0, \quad E_2 = E_3 = E_0 + \frac{1}{2}\varepsilon_0. \tag{10.17}$$

В кубической фазе положение края для всех трех зон совпадает, так что модули определяются теми же выражениями (10.11) — (10.14), в которых наряду с (10.15) необходимо заменить f_1 и f_2 на

$$f_0 = (1 + e^{(E_0 - E_F)/T})^{-1}, \tag{10.18}$$

так что получаем

$$\begin{aligned} C_{11} &= A_{11} - \frac{2}{9} N_0 U^2 f_0, \\ C_{12} &= A_{12} + \frac{1}{9} N_0 U^2 f_0, \end{aligned} \tag{10.19}$$

откуда для сдвигового модуля имеем

$$C_{11} - C_{12} = (A_{11} - A_{12}) - \frac{1}{3} N_0 U^2 f_0. \tag{10.20}$$

Введем температуру T_0, являющуюся мерой энергии Ферми в кубической фазе: $kT_0 \equiv E_{0F} - E_0$. Как следует из (10.20) и (10.18), температурное поведение сдвигового модуля характеризуется безразмерной величиной T_0/T, поскольку A_{11} и A_{12} предполагаются температурно-независимыми. Сдвиговой модуль уменьшается с падением температуры и обращается в нуль в точке, которая определяется из условия

$$\frac{1}{1 + e^{-T_0/T}} = \frac{3(A_{11} - A_{12})}{N_0 U^2}. \tag{10.21}$$

Тщательный эксперимент по измерению температурной зависимости модулей упругости на монокристалле Nb_3Sn ($T_m = 45$ °K) был выполнен в работе [68] (рис. 11, *в*). Экспериментальные данные для C_{11} и C_{12} в кубической фазе в интервале температур $49\,°K < T < 300\,°K$ укладываются на кривые (10.19)—(10.20) при следующих значениях параметров теории:

$$\left.\begin{aligned} &A_{11} = 2{,}94 \cdot 10^{12}\ \text{эрг/см}^3, \\ &N_0 U^2 = (7{,}47 - 7{,}86) \cdot 10^{12}\ \text{эрг/см}^3, \\ &A_{12} = 0{,}84 \cdot 10^{12}\ \text{эрг/см}^3, \\ &T_0 = 80\ °K. \end{aligned}\right\} \tag{10.22}$$

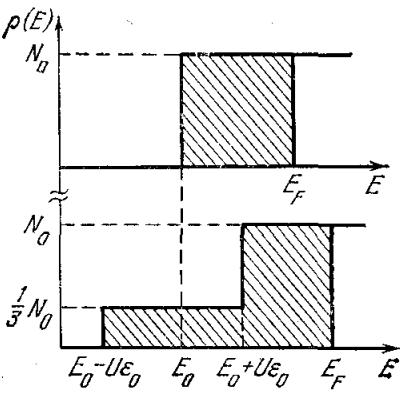


Рис. 22. Плотность состояний в *d*-зоне Nb_3Sn по модели Коэна, Коди, Халлорана [97] для кубической (*а*) и тетрагональной (*б*) фаз.

При $T = 0$, когда спонтанная деформация достигает небольшого значения, предполагается, что уровень Ферми лежит целиком в первой зоне.

При этих же параметрах получается удовлетворительное согласие вычисленных по формулам (10.11) и (10.13) значений C_{11} и C_{12} с экспериментально измеренными модулями в тетрагональной фазе, если взять из эксперимента температурную зависимость параметра тетрагональной деформации $\varepsilon_0(T)$ [55]. Для вычисления $\varepsilon_0(T)$ можно составить уравнение, минимизируя свободную энергию по ε_0:

$$\frac{3}{2}(A_{11} - A_{12})\varepsilon_0 - \frac{1}{2} N_0 U^2 \varepsilon + \frac{1}{3} N_0 U k T \ln \frac{f_1}{f_2} = 0. \tag{10.23}$$

Совместно с уравнением (10.9) оно определяет температурное поведение спонтанной деформации. Мы увидим сейчас, что уравнение (10.23) описывает фазовый переход первого рода [99]. Запишем прежде всего асимптотику этого уравнения при $\varepsilon_0 \to 0$. Можно видеть, что в этом случае (10.23) переходит в уравнение

$$\left[\frac{3}{2}(A_{11} - A_{12}) - \frac{1}{2} N_0 U^2 f_0\right]\varepsilon_0 = \frac{1}{8} \frac{N_0 U^3 f_0 (1 - f_0)}{kT} \varepsilon_0^2, \tag{10.24}$$

которое имеет два решения: $\varepsilon_0 = 0$ и

$$\varepsilon_0 = \frac{12kT}{N_0U^3}\,\frac{C_{11}(T)-C_{12}(T)}{f_0(1-f_0)} \tag{10.25}$$

(мы воспользовались формулой (10.20) для сдвигового модуля). Это соотношение означает, что температура T_1, при которой сдвиговый модуль зануляется, есть температура абсолютной неустойчивости кубической фазы. С другой стороны, температура T_2, выше которой тетрагональная фаза абсолютно неустойчива, определяется из условия $(d\varepsilon_0/dT)_{T=T_2} = \infty$. Дифференцирование уравнения (10.23) по T дает уравнение

$$\frac{f_1f_2}{f_1+2f_2} = \frac{A_{11}-A_{12}}{N_0U^2}, \tag{10.26}$$

которое совместно с основным уравнением (10.23) определяет T_2 и величину спонтанной деформации в этой точке. Заметим, что если в уравнении (10.26) положить $\varepsilon_0 = 0$, оно переходит в (10.21).

Область температур между T_1 и T_2 соответствует метастабильным состояниям, причем, очевидно, T_1 является температурой переохлаждения, а T_2 — температурой перегрева кубической и тетрагональной фаз. Точка фазового перехода T_m, которая должна лежать между ними, определяется из равенства свободных энергий для тетрагональной и кубической фаз, что приводит к уравнению

$$(A_{11}-A_{12})\,\varepsilon_0^2(T_m) = \frac{4}{9}N_0kT_m\left[2F(-U\varepsilon_0)+F\left(\frac{1}{2}U\varepsilon\right)-3F(0)\right], \tag{10.27}$$

где

$$F(\Delta) = \int\limits_{\Delta}^{\infty} \ln\left(1+e^{(E_F-E)/kT_m}\right)dE. \tag{10.28}$$

Решение уравнения (10.27) с уравнением (10.9) для химического потенциала определяет тетрагональный переход и скачок спонтанной деформации. На основе численного решения этих уравнений авторами рассматриваемой модели была получена зависимость E_0 от T, которая изображена на рис. 8, для тех же параметров (10.22), вместе с экспериментальными точками для Nb_3Sn, определенными из рентгеновских измерений [55]. Как видим, величина скачка параметра спонтанной деформации в точке T_m хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями. В эксперименте отчетливо проявляется также область сосуществования обеих фаз вблизи T_m (заштрихована на рисунке).

Таким образом, рассматриваемая модель дает разумное объяснение «размягчению» сдвигового модуля и, как следствие этого, возникновению решеточного фазового перехода. Однако при вычислении других модулей согласие с экспериментом много хуже. Так, например, легко видеть, что в этой модели модуль $C_{44} = A_{44}$, т. е. не зависит от температуры, тогда как на самом деле он испытывает значительное «размягчение». Количественное разногласие с экспериментом возникает также при вычислении магнитной восприимчивости, хотя характерное поведение $\chi(T)$ вблизи T_m (резкое падение при $T < T_m$) получается из данной теории.

Оценка для температуры сверхпроводящего перехода T_c в этой модели была проделана в работе [100]. Авторы предположили, что за возникновение сверхпроводимости ответственно взаимодействие d-электронов слабо заполненных зон с акустическими фононами. Если допустить, что это взаимодействие описывается матричным элементом деформационного потенциала, решение уравнений Элиашберга [101] для метода сильной связи приводит к следующему выражению для T_c [100]:

$$T_c = 1{,}14\sqrt{\omega_D T_0}\,\exp\left[-\frac{1+(1/2)\lambda}{\lambda-\mu^*}\right], \tag{10.29}$$

где λ — эффективная константа электрон-электронного притяжения через электрон-фононную связь, определяемая из уравнения

$$\lambda\left(1+\frac{\lambda}{2}\right)=\frac{N_0U^2}{A_{11}}\,. \tag{10.30}$$

Отличие выражения (10.29) от формулы для T_c в методе сильной связи состоит в появлении коэффициента 1/2 перед λ в числителе экспоненты и $\sqrt{\omega_D T_0}$ вместо ω_D в предэкспоненте. И то и другое возникает в результате того, что интегрирование по энергии ниже энергии Ферми в принятой модели обрезается на величине $T_0 \ll \omega_D$. Поскольку здесь $T_0 = Q/N_0$, формула (10.29) дает $T_c \sim \sqrt{Q}$, в отличие от модели Лаббе — Фриделя, где T_c и Q описываются функцией с максимумом (см. рис. 18). Это различие связано с различием в поведении плотности состояний $\rho(E)$ при больших энергиях для сравниваемых моделей.

Если взять параметры N_0U^2 и A_{11}, полученные из измерений температурной зависимости модулей в кубической фазе, то величины λ и T_c оказываются равными: $\lambda = 0{,}92$ и $T_c = 28$ °K для Nb_3Sn и $\lambda = 0{,}72$ и $T_c = 21$ °K для V_3Si. Значение T_c для Nb_3Sn получено сильно завышенным. Расхождение становится еще больше, если вычислить T_c для тетрагональной фазы ($T_c = 8$ °K для Nb_3Sn). Это указывает на то, что в рассматриваемой модели невозможно получить численное согласие с экспериментом в отношении T_c. Тем не менее удается установить некоторую корреляцию между высокими T_c и существованием структурного перехода. Из уравнений (10.30) и (10.21) следует условие, при котором должен существовать структурный переход в Nb_3Sn и V_3Si; оно имеет вид $\lambda > 0{,}7$. Таким образом, высокие λ (а значит, и высокие T_c) благоприятствуют структурному переходу.

11. Динамические подходы. Характер решеточного фазового перехода. Описанная выше трактовка мартенситного фазового перехода использовала статическое приближение при описании связи электронной системы с деформациями решетки. Такое приближение приводит к однородному сдвигу и расщеплению d-полосы, зависящим от величины спонтанной деформации, которая вычисляется самосогласованным образом. Можно развить, однако, теорию, которая учитывает и динамические эффекты, т. е. взаимодействие d-электронов с собственными длинноволновыми колебаниями решетки [102]. Получаемое при таком подходе уравнение для спонтанной тетрагональной деформации практически совпадает с уравнением (10.23), если учитывать только перенормировку электронного спектра в приближении самосогласованного поля, т. е. брать статическую часть электрон-фононного взаимодействия. Учет динамической части приводит к перенормировке фононов, описываемых обычным поляризационным членом, соответствующим виртуальному порождению фононом электрона и дырки:

$$F_{lm}(\mathbf{q},\omega)=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{f_m(\mathbf{k})-f_l(\mathbf{k}-\mathbf{q})}{\omega-E_m(\mathbf{k})-E_l(\mathbf{k}-\mathbf{q})}\,, \tag{11.1}$$

где $f_m(\mathbf{k})$ — фермиевская функция для электрона с импульсом $\mathbf{k}$ из m-й подзоны.

Если учесть при вычислении в выражении (11.1) близкое положение уровня Ферми к краю зоны и использовать модель (10.1) для плотности состояний, легко получить в явном виде температурную зависимость акустических фононных ветвей. Можно убедиться [102], что для фононов, распространяющихся в [110]-направлении и с поляризацией вдоль $[1\bar{1}0]$

в кубической фазе, частота обращается в нуль при некоторой температуре T_1 (см. (10.21)), в которой сдвиговый модуль зануляется. Конечно, «размягчение» должна испытывать целая область фононов с волновыми векторами, примыкающими к этому направлению. Однако как далеко по величине волнового вектора распространяется это «размягчение»? Для соединения типа V_3Si и Nb_3Sn ширина d-зоны составляет несколько электрон-вольт, а уровень Ферми соответствует $T_0 \approx 10^2$ °K. Это означает, что фермиевский импульс $k_F \ll q_D$, где q_D — дебаевский волновой вектор. При $q \sim q_D$ выражение (11.1) уменьшается на величину $(k_F/q_D)^2$ по сравнению с той, которая соответствует звуковым фононам. Это означает, что высокочастотные фононы в этих соединениях не должны перенормироваться, а следовательно, не должны сильно зависеть от температуры. Недавние нейтронографические исследования фононного спектра в V_3Si [103] показали, что «размягчение» некоторых акустических фононов (особенно поперечного типа) распространяется примерно до половины зоны Бриллюэна, хотя степень «размягчения» падает с ростом волнового вектора.

Неустойчивость отдельных фононных мод в кубической фазе приводит в рассматриваемой модели к фазовому переходу первого рода. Напомним, что в эксперименте в соединении Nb_3Sn действительно наблюдается в точке перехода T_m скачок параметра тетрагонального искажения ε_0, однако отсутствуют другие характерные признаки фазового перехода первого рода: удельный объем практически не меняется, не обнаружено скрытой теплоты перехода и гистерезиса. Все эти обстоятельства заставили искать такую модель этих соединений, которая давала бы фазовый переход второго рода.

Андерсон и Блаунт [56], применяя теорию Ландау фазовых переходов второго рода к мартенситному превращению в V_3Si и Nb_3Sn, показали, что если параметр тетрагонального искажения является единственным параметром порядка, характеризующим систему с точки зрения фазового перехода, то последний с неизбежностью должен быть переходом первого рода. Поэтому, если в этих случаях имеет место переход второго рода, он должен характеризоваться еще одним параметром порядка, например, относительными смещениями атомов в пределах одной элементарной ячейки. Такие смещения могли бы возникнуть, если бы одна из оптических мод (например, Γ_{15} (—), Γ_{25} (—) или Γ_{15} (+) [56]) оказалась мягкой и становилась неустойчивой в точке T_m.

Клейн и Бирмен [104] проделали расчет оптических частот A_3B-соединений на основе одномерной модели электронного спектра в методе сильной связи и пришли к выводу, что оптические моды Γ_{15} (—) и Γ_{25} (—) при $T = 0$ °K могут стать неустойчивыми при подходящих значениях плотности состояний из-за дополнительной экранировки d-электронов. Однако позднее Шэм [105, 106], проделавший фундаментальные расчеты оптических частот в этой же модели, показал ошибочность расчетов Клейна и Бирмена. Дело в том, что в гармоническом приближении единственным источником «размягчения» фононных мод является взаимодействие с электронами, в данном случае с d-электронами, рассматриваемыми по цепочечной модели. В модах с симметрией Γ_{15} (—) и Γ_{25} (—) атомы из одной цепочки колеблются как целое, поэтому такое движение их не может возбудить d-электроны, которые могли бы перенормировать частоты этих мод (рис. 9). Так что в данной модели частоты мод Γ_{15} (—) и Γ_{25} (—) не могут существенно зависеть от температуры. То же относится и к моде Γ_{15} (+), в которой ближайшие атомы из цепочки могут вращаться вокруг оси, перпендикулярной к цепочке, но при этом изменение межатомного расстояния, от которого зависят в приближении сильной связи параметры электронной зоны, весьма мало.

Единственной оптической модой при $\mathbf{q} = 0$, которая возбуждает электронное движение в модели цепочек и тем самым оказывается зависящей от температуры, является мода Γ_{12} (рис. 9). Расчет Шэма [106] для Nb_3Sn показал, что частота Γ_{12} (+)-моды — наибольшая из всех оптических ветвей. Она действительно зависит от температуры, уменьшаясь с падением температуры, однако изменение частоты составляет всего 10% при уменьшении температуры от комнатной до T_m. Таким образом, и эта *оптическая мода не становится неустойчивой ни при какой температуре.* Тем не менее оказалось, что ее температурная вариация является существенной для температурного поведения сдвиговых модулей. Благодаря электрон-фононному взаимодействию длинноволновые акустические фононы, определяющие поперечные модули $(C_{11} - C_{12})$, оказываются связанными с оптической частотой $\omega(\Gamma_{12})$. Шэм показал, что сдвиговый модуль в этой ситуации выражается суммой трех членов:

$$C_{11} - C_{12} = (A_{11} - A_{12}) + B - \frac{C}{\omega^2(\Gamma_{12})}, \qquad (11.2)$$

где первый член дает вклад ионных взаимодействий, экранированных s-электронами, второй вклад происходит от d-электронов, а третий — отрицательный — описывает влияние движения атомов цепочек друг относительно друга (через d-электроны) на акустические поперечные фононы. Температурная зависимость $(C_{11} - C_{12})$ определяется двумя последними членами выражения (11.2), причем отрицательный вклад каждого члена возрастает с падением температуры. Эта зависимость соответствует экспериментальному поведению модуля $(C_{11} - C_{12})$. Однако, в отличие от предыдущих теорий [89, 97], которые также приводили к «размягчению» сдвигового модуля, потеря устойчивости решетки Nb_3Sn, согласно Шэму, связана еще и с некоторым «размягчением» моды Γ_{12} (+). Последняя, хотя сама и не теряет устойчивости, тем не менее приводит к потере устойчивости сдвиговых акустических колебаний.

Связь этих колебаний с модой Γ_{12} (+) должна приводить к неоднородному тетрагональному искажению решетки, описываемому симметрией моды Γ_{12}(+), *как если бы последняя «вмерзала» в решетку ниже температуры* T_m. При таком искажении атомы должны смещаться на величину δ друг относительно друга, как показано на рис. 9. Нейтронографическое исследование Ширане и Акса (см. п. 4) тетрагональной фазы действительно выявило эти смещения. Анализ температурной зависимости δ и параметра тетрагонального искажения ε_0 показал, что они линейно связаны (см. (4.1)). Таким образом, фактически существует только один параметр в системе, так что решеточный фазовый переход является переходом первого рода. Этот переход является результатом потери устойчивости сдвиговых акустических колебаний решетки, что является общим выводом всех теорий [89, 99, 102].

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные модели [78, 97], в основе которых лежит представление о квазиодномерном характере спектра d-электронов в соединениях со структурой β-W, хотя и дают качественно правильное объяснение различных аномалий в высокотемпературных сверхпроводниках этого типа, оказываются неспособными тем не менее объяснить эксперименты по влиянию давления [73], а также деформационную зависимость T_c. Тестарди [65] показал, что *коэффициент при большом квадратичном члене в разложении* T_c по деформациям определяется величиной $\partial T_c/\partial Q$, а последняя в модели Лаббе — Фриделя (см. рис. 18) чрезвычайно мала для V_3Si, из чего делается вывод, что большая деформационная зависимость T_c в V_3Si не про-

исходит от сингулярности в электронной плотности состояний. Тестарди [73, 107] развивает идею, что аномальное поведение высокотемпературных сверхпроводников этих соединений связано с решеточной неустойчивостью, обусловленной сильным ангармонизмом. Хотя источник неустойчивости должен в конечном итоге происходить из особенностей электронных связей в этих соединениях, Тестарди делает основной акцент на особенности в фононном спектре в происхождении высоких T_c.

Вернемся теперь к вопросу о связи между высокими значениями T_c в ряде соединений со структурой β-W и наличием в них мартенситного перехода или тенденцией к нему, выражающейся в «размягчении» соответствующих упругих модулей. В рассмотренных теориях [89, 99, 102] и то и другое является проявлением сингулярностей в *плотности состояний* вблизи уровня Ферми, т. е., попросту, существованием острого пика с шириной, сравнимой с T_c и T_m. Эта сингулярность возникает из квазиодномерного характера спектра d-электронов, но сама по себе она не обусловливает связи между сверхпроводящим и структурным переходами. Недавно Горьков подчеркнул [108a], что связь между этими переходами происходит из квазиодномерного характера *движения* d-электронов в рассматриваемых структурах, особенности которого не сводятся просто к особенностям плотности состояний квазиодномерных систем.

Дело в том, что согласно [87] металлическое состояние одномерной цепочки, при наличии притяжения между электронами, неустойчиво одновременно по отношению к сверхпроводящему спариванию и удвоению периода. При этом авторами работы [87] было показано, что при температурах, много больших температуры фазового перехода (строго говоря, температура фазового перехода в одномерной системе должна быть равна нулю), величина эффективного взаимодействия электронов логарифмически возрастает с понижением T, поэтому соответствующие наблюдаемые должны показывать логарифмическую зависимость от T. Именно такая зависимость и наблюдалась Тестарди для сдвиговых модулей упругости в V_3Si. С другой стороны, нейтронографический эксперимент Ширане [58] показывает и удвоение периода в цепочке ниобиевых атомов в соединении Nb_3Sn. Если бы на период решетки в β-W-структуре приходился один (а не два, как это имеет место) ниобиевый атом от каждой цепочки, можно было бы отнести указанное удвоение за счет пайерлсовской неустойчивости одномерного металла с одним электроном на узел. Конечно, если переходами электронов с цепочки на цепочку полностью пренебречь, а также игнорировать взаимодействие электронов с атомами непереходного элемента, мы получим совокупность изолированных друг от друга одномерных цепочек. Однако для того чтобы приписать наблюдаемому удвоению проявление пайерлсовской неустойчивости, имеется другая трудность: вырождение d-состояний переходных атомов, составленных в цепочки, из-за чего тип возможной неустойчивости, связанной с особенностями междуэлектронного эффективного взаимодействия в одномерной системе, должен быть более сложным, нежели пайерлсовская неустойчивость.

Указанные обстоятельства делают только более острой проблему теоретического объяснения структурного фазового перехода в рассматриваемых соединениях. Теоретико-групповой анализ β-W-структуры [108a] показывает, что в пределах изолированной цепочки возможен фазовый переход второго рода. Слабость же фазового перехода в самой трехмерной структуре обусловлена малостью межцепочечного взаимодействия.

С точки зрения подходов, применяемых в [87], структурный и сверхпроводящий переходы в линейной цепочке, обусловленные притяжением между электронами, должны происходить одновременно. В соединениях же

V_3Si и Nb_3Sn, в которых предполагается квазиодномерный характер электронного спектра, T_m и T_c различаются, хотя различие между ними меньше температурного интервала, где имеет место логарифмическая зависимость от T модулей упругости, причем структурный переход всегда предшествует (для чистых образцов!) сверхпроводящему.

Для объяснения связи этих двух переходов Горьков использует квазиодномерную модель, предполагая, однако, что в указанных соединениях поверхность Ферми проходит вблизи точки X (напомним, что для β-W-структуры обратная решетка является простой кубической; точка X лежит на границе зоны Брюллюэна в направлениях [100] и имеет, таким образом, координаты $(\pi/a, 0, 0)$). Поскольку в β-W-структуре на период решетки приходится два атома переходных элементов вдоль цепочки, можно было бы ожидать полного заполнения зоны отдельной цепочки. Однако, как показал Вегер [92], в силу наличия в β-W-структуре нетривиальных трансляций, уровни в точке X являются двукратно вырожденными, и это обеспечивает металлическую проводимость выбранной модели. В то же время оказывается [108б], что вся совокупность свойств сверхпроводников со структурой β-W может быть понята как результат неустойчивости электронного спектра в точке X по отношению к взаимодействиям электронов с решеткой и между собой. Природа этой неустойчивости связана с двукратным вырождением уровней в точке X и линейным законом дисперсии в ее окрестности. Последнее обстоятельство приводит к тому, что неустойчивость такого спектра родственна неустойчивости спектра одномерного металла, обнаруженной в работе [87].

В этой ситуации, учитывая взаимодействие квазиодномерных электронных состояний вблизи точки X с деформациями решетки, Горьков показал, что решеточные модули C_{11} и C_{12} логарифмически уменьшаются с понижением температуры, что находится в хорошем согласии с результатами Тестарди [107] в V_3Si, причем соотношение между этими модулями имеет правильный характер. При некоторой температуре сдвиговый модуль $(C_{11} - C_{12})$ может обратиться в нуль, что соответствовало бы появлению в решетке тетрагональной деформации. Однако учет межэлектронного взаимодействия типа притяжения может сильно сдвинуть соответствующую температуру перехода. Оказывается, что в этом случае логарифмический член, определяющий температурную зависимость модуля, умножается на безразмерный фактор, пропорциональный амплитуде рассеяния, которая, как было показано в [87], в квазиодномерном металле резко возрастает при понижении температуры, определяя границу устойчивости нормальной металлической фазы, например температуру сверхпроводящего перехода T_c. Наличие этого множителя приводит, очевидно, к тому, что зануление модуля происходит при температуре T_m, близкой к T_c. В этом, с точки зрения рассматриваемой модели электронного спектра, состоит связь двух сопутствующих явлений в β-W-структуре: мартенситного перехода и сверхпроводимости. Следует добавить к этому, что модель Горькова объясняет также аномальную температурную зависимость магнитной восприимчивости для V_3Si, которая выше T_m в широком интервале температур оказывается логарифмической согласно расчету и эксперименту [108б]. Ряд других свойств соединений β-W-структуры, например деформационные зависимости T_m, согласуются с этой моделью.

Таким образом, после работы Горькова, показавшего, что «размягчение» модулей решетки в сверхпроводящих соединениях V_3Si и Nb_3Sn может рассматриваться как «далекий предвестник» фазового перехода, являющегося результатом неустойчивости квазиодномерной системы относительно взаимодействия электронов с решеткой и друг с другом, представления

о квазиодномерном поведении d-электронов в этих соединениях находят дальнейшее подтверждение.

Однако напомним, что имеются две различные модели, использующие представления о квазиодномерном спектре по цепочкам — модели Лаббе — Фриделя [78] и Горькова [108a], различающиеся прежде всего положением уровня Ферми. Где в действительности проходит уровень Ферми для соединений типа V_3Si и Nb_3Sn? Можно этот вопрос переформулировать: импульс Ферми мал ($k_F \ll \pi/a$) или, напротив, велик ($k_F \sim \pi/a$) для них? Непосредственное экспериментальное определение этой величины было бы сейчас чрезвычайно важным. Укажем на одну теоретическую возможность, связанную с изучением неупругого рассеяния нейтронов на электронном ферми-газе в металле. Если волновой вектор падающего нейтрона p много больше экстремального диаметра $2k_F$ поверхности Ферми, то дифференциальное сечение нейтронов $d\sigma/d\Omega$ должно иметь особенность типа пика при угле рассеяния $\theta_0 = 2k_F/p$ [109]. Для обычных металлов выполнение условия $2k_F \ll p$ требует нейтронов с надтепловыми энергиями порядка электрон-вольт и более, что не позволяет использовать указанный метод ввиду малой интенсивности в реакторных пучках нейтронов с такими энергиями. Однако если импульс Ферми мал по сравнению с предельным волновым вектором, то условие $2k_F \ll p$ можно выполнить и для тепловых нейтронов, так что обнаружение особенности в угловом распределении их в этом случае практически возможно. Как показали расчеты, выполненные недавно Дитрихом [110], соответствующие сечения $d\sigma/d\Omega$ для V_3Si (в предположении, что $k_F \ll \pi/a$) должны составить 10^{-3} *барн* на атом ванадия — эффект, к сожалению, весьма малый.

Другая возможность исследования поверхности Ферми в такого рода веществах связана с аннигиляцией позитронов. Эксперимент, проведенный на V_3Si [111], показал, что поверхность Ферми в них резко анизотропна, причем изоэнергетические поверхности имеют плоские участки, перпендикулярные к направлениям типа [100], как было предсказано впервые Вегером [79]. Дальнейшее проведение таких экспериментов было бы очень важным, поскольку оно также открывает возможность определить толщину плоского слоя между различными участками поверхности Ферми, т. е. положение ее относительно точек Г и X.

Большой интерес заслуживает любой эксперимент, в котором могли бы проявиться специфические предсказания рассмотренных двух моделей. В этой связи обращаем внимание на работы по влиянию магнитного поля на структурный переход в V_3Si. В модели Лаббе — Фриделя уровень Ферми для этого соединения оценивается, как мы знаем, в несколько десятков градусов. Это означает, что магнитные поля порядка 10^5 *э* могут существенно сдвигать его и вызывать заметные эффекты. Одним из таких эффектов является снижение T_m при наложении магнитного поля. Предсказанное снижение T_m в поле 90 *кэ* было 0,30 °K [112]; измеренная величина оказалась 0,26 °K [59].

Такое удивительное согласие с экспериментом, которое, впрочем, могло оказаться и случайным, заставило авторов работы [113] пойти дальше. Они предсказали для V_3Si новый эффект — зависимость спонтанной деформации ε_0 от величины поля, используя те величины параметров, при которых достигается согласие с экспериментом в отношении всей совокупности свойств этого соединения (см. п. 8). Оказалось, что ε_0 медленно убывает при наложении поля, причем эффект зависит от температуры: чем ниже T, тем производная $|d\varepsilon_0/dH|$ меньше. Однако существует некоторая критическая температура (при выбранных параметрах она оказалась равной 17,4 °K, а $T_m(H = 0) = 21{,}25$ °K), ниже которой поле определенной величины будет переводить внезапно кристалл из

состояния $\varepsilon_0 > 0$ ($c/a > 1$) в состояние с $\varepsilon_0 < 0$ ($c/a < 1$). В самой критической точке $T = 17{,}4$ °K критическое поле $H \approx 275$ *кэ*. Конечно, наблюдение такого эффекта свидетельствовало бы о положении уровня Ферми вблизи края одномерной зоны.

Несмотря на то, что в настоящий момент еще невозможно сделать окончательный выбор между обсуждавшимися моделями, из рассмотрения обзора экспериментальных фактов и сравнения их с этими моделями следует вывод, что различные свойства таких соединений, как V_3Si и Nb_3Sn, как будто бы могут быть поняты на основе идеи о квазиодномерном характере *d*-электронных состояний в β-W-структуре.

Следует однако, обратить внимание на то, что между соединениями V_3Si и Nb_3Sn имеется очень выраженное различие в отношении чисто электронных свойств. Экспериментальный материал, приведенный в п. 2 настоящего обзора, свидетельствует о высокой плотности состояний на уровне Ферми для V_3Si, тогда как для Nb_3Sn плотность состояний как будто невелика. Тем не менее оба соединения имеют высокие T_c и показывают мартенситный структурный переход. Не связано ли это различие с тем обстоятельством, что в V_3Si, скажем, поверхность Ферми проходит вблизи точки Г, а в Nb_3Sn — вблизи точки X?

Для окончательного утверждения этой идеи необходимо было бы выяснить, являются ли особые решеточные свойства V_3Si и Nb_3Sn уникальными, или в ряду высокотемпературных сверхпроводящих соединений со структурой β-W имеются другие представители, у которых высокие T_c сопровождаются «размягчением» решеточных модулей и, может быть, структурным переходом. К сожалению, упругие свойства таких соединений, как V_3Ga, Nb_3Al, Nb_3Ga, Nb_3Ge ($T_c > 15$ °K), исследованы слабо. Тем не менее первые акустические эксперименты, выполненные на поликристаллах, показывают (см. рис. 10) значительное размягчение решетки у V_3Ga и Nb_3Al. Представляло бы большой интерес провести детальное измерение решеточных модулей с изменением температуры так, как это было сделано для V_3Si и Nb_3Sn, а также нейтронографическое исследование их при очень низких температурах на предмет существования структурного перехода.

Другой аспект исследований, имеющих целью выяснение справедливости модели квазиодномерного спектра в соединениях со структурой β-W, связан с зависимостью решеточных свойств от легирования или от стехиометрии. Поскольку эти факторы могут нарушать цепочки атомов А переходных элементов в A_3B-соединениях, можно ожидать значительных изменений в ряде свойств этих соединений (например, температурной зависимости упругих модулей) при легировании или разупорядочении, если, действительно, причиной аномальных свойств чистых соединений стехиометрического состава является квазиодномерный характер электронных состояний. Подобный сравнительный анализ свойств различных соединений со структурой β-W должен указать, как широко для них может быть использована модель слабо взаимодействующих цепочек.

Дополнение при корректуре. В работе [123] сообщается о синтезе соединения Nb_3Si со структурой β-W и о его сверхпроводящих свойствах. В работах [124] исследовалось влияние магнитного поля на структурный переход в V_3Si и дана интерпретация экспериментальных результатов в рамках модели Лаббе—Фриделя. В работе [125] проведено дальнейшее развитие теории структурного перехода в Nb_3Sn, начатое в работах [105, 106]. Обращаем внимание также на обзорные статьи по структурным переходам [126], по туннелированию [127] и экспериментальную работу по изучению размягчения решеточных модулей в тройных системах [118].

Институт физики металлов
Уральского научного центра
АН СССР, Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Леванюк, Р. А. Сурис, УФН **91**, 121 (1967).
2. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, М. И. Бычкова, Л. Ф. Мызенкова, Металловедение сверхпроводящих материалов, М., «Наука», 1969.
3. Ю. В. Ефимов, Изв. АН СССР (Неорганические материалы) **2**, 598 (1966).
4. R. M. Waterstrat, E. C. Van Reuth, сборник «Ordered Alloys» (Proc. of the 3rd Bolton Landing Conference, Lake George, New York, September 8—10, 1969), Baton Rouge, Claitor's Publ. Division, 1970, p. 95.
5. Б. Робертс, сборник «Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов», М., «Металлургия», 1966, стр. 9.
6. R. H. Willens, T. H. Geballe, A. C. Gossard, J. P. Maita, A. Menth, G. W. Hull, Jr., R. R. Soden, Sol. State Comm. **7**, 837 (1969).
7. R. A. Hein, J. E. Cox, R. D. Blaugher, R. M. Waterstrat, ibid., p. 381.
8. E. Vielhaber, H.-L. Luo, ibid. **5**, 221 (1967).
9. H.-L. Luo, E. Vielhaber, E. Corenzwit, Zs. Phys. **230**, 443 (1970).
10. R. Flukiger, Thése Nr. 1570 (Geneve, 1972).
11. P. Spitzli, Phys. kondens. Materie **13**, 22 (1971).
12. D. J. Bardos, R. M. Waterstrat, T. J. Rowland, J. B. Darby, Jr., J. Low Temp. Phys. **3**, 509 (1970).
13. G. W. Webb, L. J. Vieland, R. E. Miller, A. Wicklund, Sol. State Comm. **9**, 1769 (1971).
14. A. Junod, J.-L. Staudenmann, J. Muller, P. Spitzli, J. Low Temp. Phys. **5**, 25 (1971).
15. A. Junod, F. Heiniger, J. Muller, P. Spitzli, Helv. Phys. Acta **43**, 59 (1970).
16. B. T. Matthias, T. H. Geballe, R. H. Willens, E. Corenzwit, G. W. Hull, Jr., Phys. Rev. **139**, 1501 (1965).
17. S. T. Zegler, ibid. **137**, 1438.
18. B. T. Matthias, T. H. Geballe, L. D. Longinotti, E. Corenzwit, Science **156**, 645 (1967).
19. G. Arrhenius, E. Corenzwit, R. Fitzgerald, G. W. Hull, Jr., H.-L. Luo, B. T. Matthias, W. H. Zachariasen, Proc. Nat. Ac. Sci. (USA) **61**, 621 (1968).
20. J. Ruzicka, Zs. Phys. **237**, 432 (1970).
21. G. Otto, ibid. **215**, 323 (1968).
22. F. J. Cadieu, J. Low Temp. Phys. **3**, 393 (1970).
23. В. И. Суриков, В. И. Прядеин, А. К. Штольц, А. П. Степанов, П. В. Гельд, А. Ф. Прекул, В. Л. Загряжский, ФММ **33**, 1222 (1972).
24. G. Otto, Zs. Phys. **218**, 52 (1969).
25. W. Kunz, E. Saur, ibid. **189**, 401 (1966).
26. J. Hallais, Ann. de Chim. (Fr.) **6**, 309 (1971).
27. T. Asada, T. Horiuchi, M. Uchida, Japan J. Appl. Phys. **8**, 958 (1969).
28. B. T. Matthias, Phys Today **24** (8), 23 (1971).
29. R. Flukiger, P. Spitzli, F. Heiniger, J. Muller, Phys. Lett. **A29**, 407 (1969).
30. W. E. Blumberg, J. Eisinger, V. Jaccarino, B. T. Matthias, Phys. Rev. Lett. **5**, 149 (1960).
31. R. G. Shulman, B. J. Wuluda, B. T. Matthias, ibid. **1**, 278 (1958).
32. A. M. Clogston, V. Jaccarino, Phys. Rev. **121**, 1357 (1961).
33. E. Ehrenfreud, A. C. Gossard, J. H. Wernick, ibid. **B4**, 2906 (1971).
34. M. Bernasson, P. Descouts, R. Flukiger, A. Treuvaud, Sol. State Comm. **8**, 837 (1970).
35. Э. З. Курмаев, С. А. Немнонов, В. П. Белаш, Ю. В. Ефимов, ФММ **33**, 578 (1972).
36. С. А. Немнонов, Э. З. Курмаев, В. А. Фомичев, Б. Х. Ишмухаметов, В. П. Белаш, А. В. Руднев, Изв. АН СССР, сер. физ. **36**, 317 (1972).
37. А. И. Головашкин, Г. П. Мотулевич, Письма ЖЭТФ **17**, 114 (1973).
38. W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
39. Y. Goldstein, Rev. Mod. Phys. **36**, 213 (1964).
40. H. J. Levinstein, J. E. Kunzler, Phys. Lett. **20**, 581 (1966).
41. L. Y. L. Chen, Phys. Rev. Lett. **29**, 1082 (1972).
42. С. И. Веденеев, А. И. Головашкин, И. С. Левченко, Г. П. Мотулевич, ЖЭТФ **63**, 1010 (1973).
43. V. Hoffstein, R. W. Cody, Phys. Lett. **A29**, 603 (1969).

44. D. R. Bosoworth, G. W. Gullen, Phys. Rev. **160**, 346 (1967).
45. G. D. Cody, R. W. Cohen, Rev. Mod. Phys. **36**, 121 (1964).
46. L. M. Fraas, P. E. Williams, S. P. S. Porto, Sol. State Comm. 8, 2113 (1970).
47. J. L. Vieland, A. W. Wicklund, Phys. Rev. **166**, 424 (1968).
48. J. D. Axe, G. Shirane, Phys. Rev. Lett. **30**, 214 (1973).
49. J. J. Hauser, D. D. Bacon, W. H. Haemmerlie, Phys. Rev. **151**, 296 (1966).
50. B. W. Batterman, C. S. Barrett. Phys. Rev. Lett. **13**, 390 (1964).
51. R. Mailfert. B. W. Batterman, J. J. Hanak, Phys. Lett. **A24**, 315 (1967).
52. J. Wanagel, B. W. Batterman, J. Appl. Phys. **41**, 3610 (1970).
53. E. Nembach, K. Tachikawa, S. Takano. Phil. Mag. **21**, 869 (1970).
54. J. S. Bowles, C. S. Barrett, L. Guttman. Trans. AIME **188**, 1478 (1950).
55. J. L. Vieland, R. W. Cohen, W. Rehwald, Phys. Rev. Lett. **26**, 373 (1971).
56. P. W. Anderson, E. I. Blount, ibid. **14**, 219 (1965).
57. J. Perel, B. W. Batterman, E. I. Blount, Phys. Rev. **166**, 616 (1968).
58. G. Shirane, J. D. Axe, ibid. **B4**, 2957 (1971).
59. J. P. Maita, E. Bucher, Phys. Rev. Lett. **29**, 931 (1972).
60. Е. А. Фокина, Л. В. Смирнов, В. Д. Садовский, ФММ **19**, 592 (1965).
61. L. J. Vieland, A. W. Wicklund, Sol. State Comm. **7**, 37 (1969).
62. A. C. Gossard, Phys. Rev. **149**, 246 (1966).
63. J. S. Shier, R. D. Taylor, ibid. **174**, 346 (1967).
64. L. R. Testardi, T. B. Bateman, W. A. Reed, V. G. Chirba, Phys. Rev. Lett. **15**, 250 (1965).
65. L. R. Testardi, Phys. Rev. **B3**, 95 (1971).
66. L. R. Testardi, T. B. Bateman, ibid. **154**, 402 (1967).
67. M. Rosen, H. Klimker, M. Weger, ibid. **184**, 466 (1969).
68. W. Rehwald, M. Rayl, R. W. Cohen, G. D. Cody, ibid. **B6**, 363 (1972).
69. K. R. Keller, J. J. Hanak, ibid. **154**, 628 (1967).
70. T. F. Smith, сборник «Superconductivity in *d* and *f* Band Metals», Ed. D. H. Douglass, N.Y., American Institute of Physics, 1972, p. 293.
71. T. F. Smith, J. Low Temp. Phys. **6**, 171 (1972).
72. L. R. Testardi, J. E. Kunzler, H. J. Levinstein, J. P. Maita, J. H. Wernick, Phys. Rev. **B3**, 107 (1971).
73. L. R. Testardi, ibid. **B5**, 4342 (1972).
74. M. Weger, B. G. Silbernagel, Phys. Rev. Lett. **13**, 521 (1964).
75. L. F. Mattheiss, Phys. Rev. **A138**, 112 (1965).
76. A. M. Clogston, ibid. **A136**, A8 (1964).
77. I. B. Goldberg, M. Weger, J. Phys. C4, L188 (1971).
78. J. Labbe, J. Friedel, J. Phys. et. Radium. **27**, 153 (1966).
79. M. Weger, Rev Mod. Phys. **36**, 175 (1964).
80. J. Labbe, Phys. Rev. **158**, 647 (1967).
81. J. Labbe, ibid., p. 655.
82. J. Bardeen, L. N. Cooper J. R. Schrieffer, ibid. **106**, 162 (1957).
83. J. Labbe, S. Barisic, J. Friedel, Phys. Rev. Lett. **19**, 1039 (1967).
84. P. C. Hohenberg, Phys. Rev. **158**, 383 (1967).
85. R. A. Ferrell, Phys. Rev. Lett. **15**, 330 (1964).
86. И. Е. Дзялошинский, Е. И. Кац, ЖЭТФ **55**, 338 (1968).
87. Ю. А. Бычков, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ **50**, 738 (1966).
88. Е. И. Кац, ЖЭТФ **55**, 584 (1968).
89. S. Barisic, J. Labbe, J. Phys. Chem. Sol. **28**, 2477 (1967).
90. J. Labbe, Phys Rev. **172**, 451 (1968).
91. M. Weger, Physica **55**, 545 (1971).
92. M. Weger, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 1621 (1970).
93. Ю. А. Изюмов, ФММ **35**, 687 (1973).
94. Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников, ibid., стр. 899.
95. E. C. Van Reuth, G. K. Shoep, T. O. Klassen, N. J. Poulis, Physica **37**, 476 (1967).
96. J. Labbe, E. C. Van Reuth, Phys. Rev. Lett. **24**, 1232 (1970).
97. R. W. Cohen, C. D. Cody, J. J. Halloran, ibid. **19**, 840 (1967).
98. W. Rehwald, Phys. Lett. **A27**, 287 (1968).
99. G. D. Cody, R. W. Cohen, L. J. Vieland, Proc. of the 11th Intern. Conference on Low Temperature Physics, St. Andrews, Scotland, 1968, p. 1009.
100. R. W. Cohen, G. D. Cody, L. J. Vieland, сборник «Electronic Density of States». NBS Spec. Publ. No. 323 (1971). p. 767.
101. Г. М. Элиашберг, ЖЭТФ **38**, 966 (1960).
102. E. Pytte, Phys. Rev. Lett. **25**. 1176 (1970); Phys. Rev. **B4**, 1094 (1971).

103. G. Shirane, J. D. Axe, R. J. Brigenau, Sol. State Comm. **9**, 397 (1971).
104. B. M. Klein, J. L. Birman, Phys. Rev. Lett. **25**, 1014 (1970).
105. L. J. Sham, ibid. **27**, 1725 (1972).
106. L. J. Sham, Phys. Rev. **B6**, 3584 (1972).
107. L. R. Testardi, Elastic Behaviour and Structural Instability of High Temperature A-15 Structure Superconductors. Preprint, 1972.
108. *а*) Л. П. Горьков, Письма ЖЭТФ **17**, 525 (1973); *б*) Л. П. Горьков, ЖЭТФ **65**, 1658 (1973).
109. H. D. Dietze, Phys. kondens. Materie **5**, 178 (1966).
110. W. Dieterich, Sol. State Comm. **12**, 1191 (1973).
111. S. Berko, M. Weger, сборник «Computational Solid State Physics», Ed. F. Herman. N. W. Dalton and T. R. Loehler, N.Y.—L., Plenum Press, 1972, p. 59.
112. W. Dieterich, P. Fulde, Zs. Phys. **248**, 1541 (1971).
113. C. S. Ting, A. K. Ganguly, J. L. Birman, Phys. Rev. Lett. **30**, 1245 (1973).
114. L. R. Testardi et al., Phys. Today **26** (10), 17 (1973).
115. D. C. Johnston, Sol. State Comm. **11**, 175 (1972).
116. B. A. Hatt, J. K. R. Page, V. G. Rivlin, J. Low. Temp. Phys. **10**, 285 (1973).
117. U. Kawabe, M. Kudo, S. Fukase, J. Phys. Soc. Japan **35**, 108 (1973).
118. B. T. Matthias, E. Corenzwit, A. S. Cooper, L. D. Longinotti, Proc. Nat. Ac. Sci. (USA) **68**, 56 (1971).
119. А. Г. Рабиньkин, В. Н. Галев, В. Н. Лаухин, ЖЭТФ **64**, 1724 (1973).
120. В. Н. Галев, А. Г. Рабиньkин, ЖЭТФ **65**, 1061 (1973).
121. P. F. Carcia, G. R. Barsch, Phys. Stat. Sol. **b59**, 595 (1973).
122. L. R. Testardi, Phys. Rev. Lett. **31**, 37 (1973).
123. В. М. Пан, Автореферат докт. диссертации (Ин-т металлофизики АН УССР, Киев, 1974).
124. C. S. Ting, A. K. Ganguly, R. Zeyer, J. L. Birman, Phys. Rev. **B8**, 3665 (1973); C. J. Williamson, C. S. Ting, H. K. Fung, Phys. Rev. Lett. **32**, 9 (1974).
125. J. Nooland, L. J. Sham, Phys. Rev. **B8**, 2468 (1973).
126. W. Rehwald, Adv. Phys. **22**, 721 (1973).
127. А. И. Головашкин, Г. П. Мотулевич, УФН **111**, 554 (1973).
128. T. Takashima, Japan J. Appl. Phys. **12**, 1286 (1973).