

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СВЯЗЬ С РЕШЕТОЧНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТЬЮ**Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев****СОДЕРЖАНИЕ**

I. Введение	53
II. Типы сверхпроводящих соединений и их свойства.	57
а) Интерметаллические соединения (57). 1. Соединения со структурой A-15 (57). 2. Фазы Лавеса (61). 3. Соединения со структурой CsCl (B-2) (66). 4. σ -фазы и соединения со структурой α -Mn (A-12) (68). 6) Ковалентно-ионные соединения (70). 5. Соединения со структурой NaCl (B-1) (70). 6. Полупроводниковые карбиды (77). 7. Халькогениды (79).	
III. Высокотемпературные сверхпроводники и решеточная неустойчивость соединений	82
8. Сопоставление сверхпроводимости в различных кристаллических структурах (82). 8.1. Симметрия (82). 8.2. Кристаллохимия (83). 8.3. Стехиометрия (84). 8.4. Легирование (85). 8.5. Электронная концентрация (85). 9. Виды решеточной неустойчивости (86). 9.1. Структурный переход (86). 9.2. «Виртуальный» структурный переход (87). 9.3. Размягчение длинноволновых решеточных модулей с понижением температуры (87). 9.4. «Размягчение» коротковолновых фононов (87). 9.5. Существование различных структурных фаз вблизи данного состава (88).	
IV. Теоретический анализ структурных переходов	89
10. Фазовый переход в структурах класса O_h с точки зрения теории симметрии (89). 11. Электронные модели структурного перехода в соединениях A-15 и C-15 (91).	
V. Заключение	95
Цитированная литература	97

1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее высокие температуры сверхпроводящего перехода обнаружены отнюдь не в чистых металлах или их сплавах, а в химических соединениях на основе переходных металлов. До недавнего времени фактически единственным классом высокотемпературных сверхпроводников были соединения со структурой A-15 (или -вольфрама), к которым принадлежат известные сверхпроводники V_3Si и Nb_3Sn , а также Nb_3Ge с максимальной в настоящий момент температурой перехода $T_c = 23,2^\circ K$. Этот класс сверхпроводников наиболее широко известен, интенсивно изучался в последние годы, и по его физическим свойствам недавно написаны три больших обзора¹⁻³.

Однако сейчас известно около десятка других типов соединений переходных металлов, в которых широко представлена высокотемпературная сверхпроводимость, условно говоря, с $T_c > 10^\circ K$ *). Эти соеди-

*) После работ В. Л. Гинзбурга (см., например,¹⁸³) обычно под высокотемпературной сверхпроводимостью понимают сверхпроводимость при температуре $> 30^\circ K$. В данном обзоре, имея дело с реально созданными сверхпроводниками, у которых $T_c \leq 23^\circ K$, говоря о высокотемпературных сверхпроводниках, мы имеем в виду вещества, у которых $T_c > 10^\circ K$.

нения являются как интерметаллическими, подобно структурам А-15, α -Мп, фазам Лавеса, σ -фазам, так и включающими неметаллические элементы: С, N, P, S, O и т. д. К последним принадлежат типично ковалентно-ионные соединения — карбиды, нитриды, полуторные карбиды, халькогениды и др., в которых T_c порядка 15 °К отнюдь не редкость, а в отдельных случаях, как, например, в NbN, превышает 17 °К.

Высокотемпературная сверхпроводимость была открыта в ряду таких типов соединений, которые еще недавно считались совершенно бесперспективными в этом плане, например в окислах типа шпинели. В одном из них, близком по составу к LiTi_2O_4 , T_c достигает почти 14 °К! Как правило, высокие T_c в соединениях сопровождаются высокими критическими полями.

В недавнем сообщении⁴ указывается, что в сульфиде $\text{PbMo}_{5,1}\text{S}_6$ ($T_c = 14,4$ °К) второе критическое поле H_{c2} достигает рекордной величины 510 кэ при 4,2 °К.

За последние несколько лет накоплен колоссальный эмпирический материал по различным свойствам этих новых сверхпроводников, и вся эта область исследований постепенно переходит от «металлургического» этапа, в котором главным было изучение методов синтеза соединений, как правило, получающихся по сложным реакциям, — к этапу систематического исследования их физических свойств. На этом последнем этапе мы имеем еще далеко не полную картину, но ясно, что программа исследований соединений каждого нового класса сверхпроводников должна в значительной мере повторять логику исследования наиболее изученных в настоящее время соединений со структурой β -вольфрама.

К чему следует стремиться в экспериментальных исследованиях? Чтобы выяснить механизмы, приводящие к высоким T_c в указанных соединениях, необходимо знать широкий спектр свойств, по крайней мере плотность состояний на поверхности Ферми, фононный спектр и матричные элементы электрон-фононного взаимодействия. Пока таких систематических исследований не проведено, очень важно изучение корреляций между T_c и различными другими легко измеряемыми свойствами. Одной из задач настоящего обзора и является установление таких корреляций T_c с симметрией решетки, кристаллохимией соединений, электронной концентрацией и т. д.

Однако наиболее важный вопрос состоит в следующем: почему среди изоморфных соединений данного класса только отдельные представители имеют очень высокие температуры сверхпроводящего перехода? С начала изучения соединений класса А-15 было обращено внимание на то, что высокие значения T_c в этих соединениях сопровождаются аномалиями решеточных свойств, носящих характер решеточной неустойчивости. Позднее, при изучении других классов соединений, обнаружилось многочисленные примеры этой корреляции, которые к настоящему времени сложились в концепцию, высказанную Маттиасом⁵, Филлипсом⁶, Тестарди^{3,7,8}, Алексеевским⁹, Коллингсом¹⁰, Лаусоном¹¹ и др.: *высокие температуры сверхпроводящего перехода возникают в соединениях, имеющих нестабильную решетку*.

Ниже мы увидим, что проявления решеточной нестабильности могут быть разными.

Следует сразу заметить, что какой-либо строгой теории, устанавливающей эту корреляцию, еще не существует (см., например,¹²), однако, некоторые теоретические соображения могут быть высказаны на основе известной формулы Макмиллана¹³ для T_c , дающей аналитическое представление численных результатов решения уравнений Элиашберга для сверхпроводников с сильной связью¹⁴ (к которым, несомненно,

относятся все высокотемпературные соединения):

$$\Gamma_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1,2} \exp \left[- \frac{1,04 (1 + \lambda)}{\lambda - \mu^* (1 + 0,62\lambda)} \right]; \quad (1)$$

здесь $\langle \omega \rangle$ — средняя частота фононов, а λ выражается через функцию распределения $F(\omega)$ частот в фононном спектре и эффективный квадрат $\alpha^2(\omega)$ матричного элемента электрон-фононного взаимодействия:

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega^4} d\omega. \quad (2)$$

Безразмерный параметр λ характеризует величину притяжения электронов на поверхности Ферми благодаря виртуальному обмену фононами, тогда как μ^* представляет кулоновский отталкивательный псевдопотенциал. По оценкам¹³ μ^* составляет для переходных металлов величину порядка 0,10—0,15, а λ для сверхпроводников с сильной связью имеет порядок 1.

Учитывая малость μ^* , приходим к выводу, что согласно формуле Макмиллана T_c выражается главным образом параметром λ , в который входят характеристики сверхпроводника $\alpha^2(\omega)$ и $F(\omega)$. Хотя формула (1) получена при использовании в качестве $F(\omega)$ экспериментально определенной плотности фононных состояний $\nu(\omega)$, а также предположения, что $\alpha^2(\omega)$ не зависит от частоты, тем не менее применение ее для анализа T_c в переходных металлах и их сплавах показало хорошее согласие рассчитанных по ней значений T_c с экспериментальными. Кроме того, следует отметить, что найденное Каракозовым, Максимовым и Машковым¹⁵ из уравнений Элиашберга аналитическое выражение для T_c в случае промежуточной связи фактически совпало с формулой (1). Все это позволяет нам рассматривать формулу Макмиллана как основу для теоретического анализа T_c в сверхпроводниках с сильной связью.

Далее Мак-Миллан показал, что в случае моноатомной решетки с массой иона M λ можно представить в виде простого произведения факторов, зависящих от электронных либо от фононных характеристик:

$$\lambda = \frac{N(0) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}, \quad (3)$$

где $N(0)$ — плотность состояний на поверхности Ферми, $\langle I^2 \rangle$ — усредненный по поверхности Ферми квадрат матричного элемента электрон-ионного взаимодействия, $\langle \omega^2 \rangle$ — некоторая средняя квадратичная частота фононного спектра. По определению

$$\langle I^2 \rangle = \int \frac{d^2 p}{v_p} \int \frac{d^2 p'}{v_{p'}} \langle |p\rangle | e \nabla U | |p'\rangle \rangle^2 \quad \setminus \quad \int \frac{d^2 p}{v_p} \int \frac{d^2 p'}{v_{p'}}, \quad (4)$$

где U — потенциал иона, а e — вектор поляризации фонона с импульсом $p - p'$; интегрирование ведется по векторам p и p' , лежащим на ферми-поверхности; v_p — скорость электрона на поверхности Ферми, так что $\int v_p^{-1} d^2 p = N(0)$.

Сопоставление вычисленных из формулы (1) по экспериментальным значениям T_c величин λ с соотношением (3), выполненное Макмилланом для многих сверхпроводящих переходных металлов, показало, что величины $N(0)$ и $\langle I^2 \rangle$ существенно меняются от металла к металлу, но их произведение является практически постоянным в ряду δ -однотипных сверхпроводников с одной и той же кристаллической решеткой и одной структурой электронных состояний. Так, например, оказалось, что для ряда переходных металлов Nb, Ta, Mo, $WN(0) \langle I^2 \rangle \approx 7 \text{ эв}/\text{\AA}^2$. Таким

образом, имеет место некоторое эмпирическое правило

$$\lambda = \frac{\text{const}}{M \langle \omega^2 \rangle}, \quad (5)$$

по которому в ряду подобных металлов λ определяется главным образом среднеквадратичным значением фононной частоты. Этот результат позволяет высказать следующее суждение: если в каком-либо металле имеет место решеточная неустойчивость, приводящая к смягчению фононного спектра и уменьшению $\langle \omega^2 \rangle$, ему соответствует большее значение λ и, следовательно, более высокое T_c . На современном уровне теории соотношение (5) является, по существу, единственным выражением корреляции между высокими T_c и решеточной неустойчивостью.

Теоретическое обоснование данному эмпирическому правилу для переходных металлов дал Хопфилд¹⁶ на основе анализа матричного элемента электрон-ионного взаимодействия. Он использовал разложение волновых функций, определяющих матричный элемент $\langle p | e \nabla U | p' \rangle$ по собственным функциям углового момента, предполагая сферическую симметрию потенциала. Поскольку ∇U преобразуется как вектор, для этого матричного элемента должно существовать правило отбора типа $l' = l \pm 1$, где l и l' — орбитальные моменты в состояниях p и p' . Это значит, что электрон-фононное взаимодействие в переходных металлах приводит к переходу между d - и p -состояниями. Это приводит к соотношению

$$\langle I^2 \rangle = \frac{N_p(0) N_d(0)}{N^2(0)} \left(\frac{dU}{dz} \right)^2, \quad (6)$$

где $N_p(0)$ и $N_d(0)$ — вклады парциальных состояний p - и d -симметрии в общую плотность состояний $N(0) = N_s(0) + N_p(0) + N_d(0) + \dots$ на поверхности Ферми. Градиент потенциала, по-видимому, слабо меняется в пределах данной серии переходных металлов, для которых к тому же $N(0) \approx N_d(0)$. В силу этих обстоятельств из соотношения (6) получаем

$$N(0) \langle I^2 \rangle \approx N_p(0) \left(\frac{dU}{dz} \right)^2 = \text{const}. \quad (7)$$

Отметим также, что постоянство величины $N(0) \langle I^2 \rangle$ для металла, электронные состояния которого на поверхности Ферми могут быть описаны в приближении сильной связи (т. е. скорее переходного металла с узкой d -зоной) было показано также Барисичем, Лаббе и Фриделем¹⁷, связавших эту величину с энергией сцепления металла E_c :

$$N(0) \langle I^2 \rangle = q_0^2 E_c, \quad (8)$$

где q_0 — коэффициент Слэйдера (определяющийся через пространственную часть d -функций $\sim e^{-q_0 r}$). Энергия связи E_c слабо меняется среди подобных переходных металлов, по-видимому, так же, как и атомное свойство q_0 , что обеспечивает постоянство величины $N(0) \langle I^2 \rangle$.

Таким образом, благодаря соотношению (5) различие в T_c в пределах металлов данного класса связано с различием в фононном спектре, а именно, в величине $\langle \omega^2 \rangle$. Эта величина не может рассматриваться как чисто решеточное свойство, поскольку в формировании фононного спектра в металле важную роль играют электроны проводимости через электрон-решеточное взаимодействие. Благодаря этому величина $\langle \omega^2 \rangle$ должна отражать как-то свойства электронной системы. Недавно был выполнен ряд теоретических исследований^{18,19}, показавших зависимость $\langle \omega^2 \rangle$ от электронной плотности состояний на поверхности Ферми и от электронной концентрации. В последнем случае удалось обосновать эмпири-

ческую корреляцию Маттиаса о существовании двух значений электронной концентрации, благоприятствующих высоким T_c в переходных металлах.

Если ситуация в переходных металлах и их сплавах в значительной мере прояснена и установлено, что формулы Макмиллана (1) и (4) дают не только качественное, но и во многих случаях количественное поведение T_c в зависимости от характеристик нормальной фазы металла, то вопрос о соединениях на основе переходных металлов остается до сих пор не ясным. Фононный спектр соединений может сильно отличаться от спектра ОЦК металлов, заложенного в уравнения Элиашберга, при получении формулы Макмиллана (1), однако можно надеяться, что общая структура выражения (1) (например, тот факт, что $T_c \sim \sim \exp [-(1 + \lambda)/(\lambda - \mu^*)]$), сохранится. Что касается эмпирического выражения (3) для λ , оно справедливо, конечно, лишь для монокристаллической решетки, и разделение λ на мультипликативные факторы только электронной и только фононной природы вряд ли в общем случае возможно. Тем не менее существует одно общее свойство λ .

Максимов²⁰ впервые показал, что в решетке с изотопическими примесями λ не зависит от массы. Наиболее общее обобщение этого результата было сделано Тейлором и Вашиштой²¹, показавшим, что благодаря некоторому правилу сумм, относящемуся к фононному спектру, λ любой сложной решетки, определяемое формулой (2), не зависит от массы ионов и выражается через силовые постоянные решетки по формуле

$$\lambda = \int \frac{d^2 p}{v_p} \int \frac{d^2 p'}{v_{p'}} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\kappa\kappa'} \Phi_{\kappa\kappa'}^{-1\alpha\beta}(p-p') \langle p | \nabla_{\alpha} U_{\kappa} | p' \rangle \langle p' | \nabla_{\beta} U_{\kappa'} | p \rangle / \int \frac{d^2 p}{v_p}, \quad (9)$$

здесь $\Phi^{-1}(p-p')$ — фурье-компонента обратной матрицы силовых постоянных; κ и κ' нумеруют атомы в элементарной ячейке, а α и β — декартовы проекции на оси x, y, z .

Мы полагаем, что формулы (1), (2) и (9) могут служить основой для обсуждения T_c в сложных соединениях.

Наш обзор посвящен исключительно анализу экспериментальных фактов, относящихся к свойствам сверхпроводящих соединений переходных металлов. В первой части дается обзор экспериментальных данных по каждому классу соединений в отдельности, а во второй части сопоставляются одни и те же свойства в разных классах и устанавливаются различные корреляции, в частности, между высокими T_c и аномалиями решеточных свойств, в которых проявляется решеточная нестабильность. В последней части обзора дается теоретический анализ важнейших проявлений решеточной неустойчивости — структурного фазового перехода — во всех классах соединений, где он имеет место, и на основе его — рекомендации для дальнейших экспериментальных исследований.

II. ТИПЫ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СВОЙСТВА

а) Интерметаллические соединения

1. Соединения со структурой A-15. Поскольку подробный анализ различных свойств этого класса соединений был дан в предыдущем обзоре авторов¹, здесь мы лишь кратко напомним важнейшие решеточные свойства их и приведем результаты последних экспериментальных работ, появившихся после обзора¹.

В структуре A-15 кристаллизуются соединения A₃B-типа. Атомы В образуют в них решетку объемноцентрированного куба, а атомы А

расположены попарно на гранях куба параллельно координатным осям (рис. 1). Элементарная ячейка содержит восемь атомов; пространственная группа $O_h^3 - Pm\bar{3}n$. В качестве атома А обязательно выступают переходные элементы IV, V или VI групп, тогда как атомы В могут быть как непереходные элементы (Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Pb, Sb, Bi), так и переходные из VIII группы.

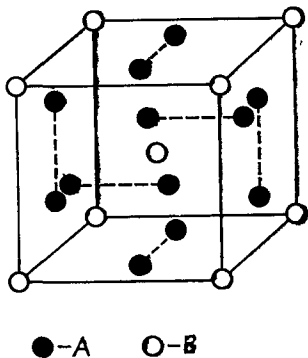


Рис. 1. Структура A-15 интерметаллического соединения A_3B .

Характерной особенностью этой структуры является тот факт, что атомы А образуют семейства пересекающихся линейных цепочек, причем расстояние между атомами в одной цепочке существенно меньше расстояния между А-атомами в разных цепочках. Это обстоятельство привело Вегера, Лаббе и Фриделя к предположению, что электронный спектр d -состояний в этой структуре квазиодномерный (см., например, ^{1,2}). Квазиодномерная модель позволила качественно объяснить аномалии разных физических свойств наиболее изученных соединений V_3Si и Nb_3Sn : сильную температурную зависимость магнитной восприимчивости и сдвига Найта, размягчение некоторых решеточных модулей, высокие температуры сверхпроводящего перехода и т. п. Однако следует иметь в виду, что прямых измерений структуры электронного спектра, например, поверхности Ферми, до сих пор выполнено не было, а с другой стороны, модель требует слишком экстремальных значений параметров: энергии Ферми порядка $100^\circ K$ и отношения матричных элементов переноса электрона с цепочки на цепочку и вдоль цепочки $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$, что мало реалистично.

Соединения A-15 явились первыми, где обнаружилась корреляция между высокими значениями T_c и решеточной неустойчивостью. Эта неустойчивость проявляется в ряде соединений в размягчении некоторых модулей решетки, в первую очередь — сдвигового модуля $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$, свидетельствуя о неустойчивости фононов, распространяющихся в направлении $[110]$ с поперечной поляризацией, при понижении температуры от комнатной до нескольких десятков $^\circ K$ (рис. 2). Определенно известно, что в двух соединениях V_3Si ($T_c = 17,1^\circ K$) и Nb_3Sn ($T_c = 18^\circ K$) указанное размягчение решетки заканчивается (в достаточно чистых образцах!) структурным превращением в тетрагональную фазу при температурах T_m , соответственно равным 21 и $43^\circ K$. Тетрагональное искажение $|c - d|/a$ составляет всего $\sim 10^{-3}$, причем любопытно, что в V_3Si отношение $c/a > 1$, а в Nb_3Sn $c/a < 1$.

Было отмечено, что ряд признаков этого превращения (бездиффузионность, зависимость T_m от магнитного поля и т. п.) сближает его с мартенситным превращением в железо-углеродистых и других сплавах; отсутствие скрытой теплоты перехода, изменений объема, гистерезиса указывает на фазовый переход второго рода, но в точке T_m наблюдается конечный скачок спонтанной деформации, что является признаком перехода первого рода. Работы последнего года, не вошедшие в обзор авторов ¹, были посвящены детальному изучению этих мартенситных превращений и корреляции T_m и T_c . К ним мы и перейдем.

Измерение температурной зависимости производной сдвигового модуля от давления $(\partial G_s / \partial P)$ для образцов соединения V_3Si , испытывающих и не испытывающих структурное превращение ^{22, 23}, показало, что ука-

занные зависимости совпадают только в области 296—90 °K, где $\partial C_s/\partial P$ имеет положительный знак и уменьшается по величине, достигая нуля при 80—90 °K (рис. 3). При дальнейшем понижении температуры $\partial C_s/\partial P$ меняет знак и непрерывно уменьшается до -5 при 13,5 °K в непревращающемся образце V_3Si (рис. 3, б). Для образца, показывающего структурное превращение, $\partial C_s/\partial P$ также меняет знак при $T < 80$ °K, но затем

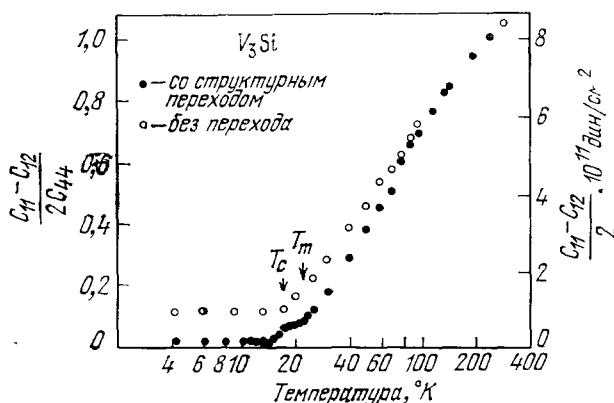


Рис. 2. Температурное размягчение сдвигового модуля в V_3Si .

уменьшается только до 62 °K, а при дальнейшем понижении температуры снова меняет знак и растет по величине уже в области положительных значений (рис. 3, а).

Такое различие в поведении $\partial C_s/\partial P$ при низких температурах означает, что в одном случае (в непревращающемся образце V_3Si) давление

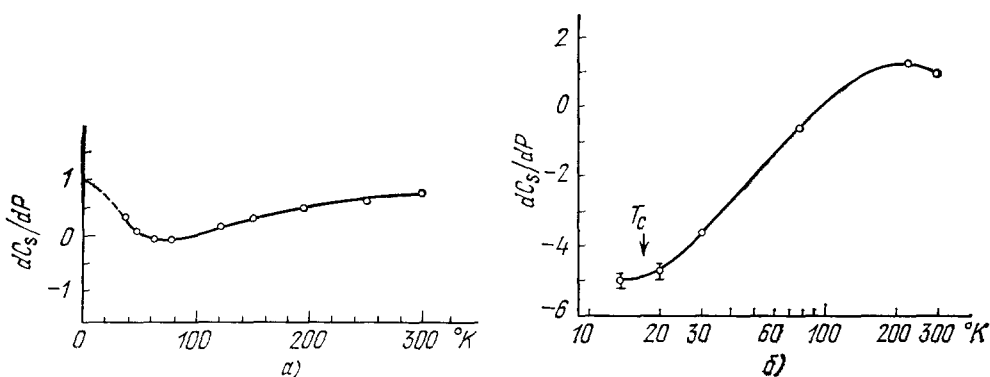


Рис. 3. Температурная зависимость первой производной сдвигового модуля от давления в превращающемся (а) и непревращающемся (б) образце V_3Si .

сильно размягчает сдвиговую моду, а в другом случае (в превращающемся образце) ужестчает ее. В связи с этим предполагалось²², что зависимость T_c от давления в рассматриваемых случаях должна существенно отличаться ($\partial T_c/\partial P$ у непревращающегося образца должна быть примерно в 16 раз больше, чем у превращающегося образца V_3Si , по оценкам работы²²). Однако прямые эксперименты не подтвердили этого. Измерения, выполненные на тех же самых образцах, которые использовались для изучения температурных зависимостей $\partial C_s/\partial P$, изображенных на рис. 3, показали

вместо существенного повышения, наоборот, 30 %-е уменьшение $\partial T_c / \partial P$ для образца V_3Si , не показывающего превращения¹³⁰.

Наличие отрицательных значений $\partial C_s / \partial P$ при определенных температурах служит указанием на возможность зануления сдвиговой моды и протекания структурного превращения при этих температурах при достаточно высоком гидростатическом давлении. При этом поведение $\partial T_m / \partial P$ будет полностью определяться изменением $\partial C_s / \partial P$ в этой области температур. Из условия $C_s(P, T_m) = 0$ можно получить²²

$$\frac{\partial T_m}{\partial P} = - \left(\frac{\partial C_s}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial C_s}{\partial T} \right)_P.$$

Поскольку для V_3Si $(\partial C_s / \partial T)_P = 20 \text{ кбар } ^\circ K^{-1}$ ²², то знак $\partial T_m / \partial P$ зависит только от знака $\partial C_s / \partial P$. Для превращающегося образца V_3Si $\partial C_s / \partial P > 0$ для $T < 50^\circ K$, следовательно, $\partial T_m / \partial P < 0$. Эксперимент¹⁶² показал

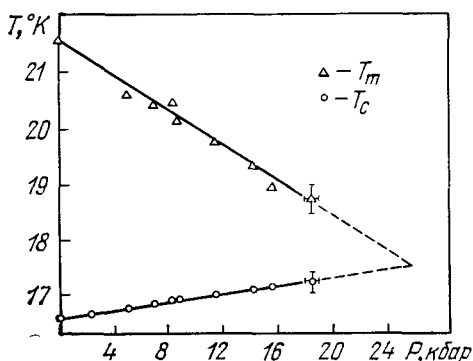


Рис. 4. Влияние давления на температуры сверхпроводящего и структурного переходов в V_3Si .

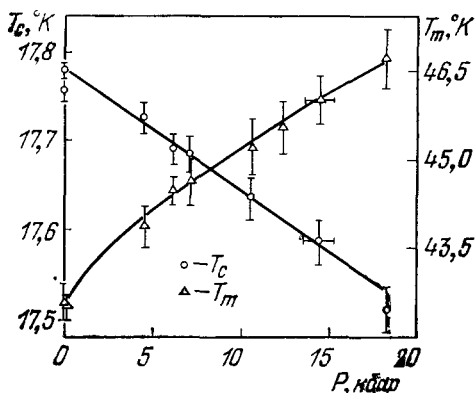


Рис. 5. Влияние давления на температуры сверхпроводящего и структурного переходов в Nb_3Sn .

$\partial T_m / \partial P = -1,5 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ K \text{ бар}^{-1}$, в полном соответствии с этим предсказанием (рис. 4). На этом же рисунке показано изменение T_c с давлением¹⁴³. Видно, что в рассматриваемой области давлений $\partial T_c / \partial P > 0$, а $\partial T_m / \partial P < 0$. Для соединения Nb_3Sn поведение T_c и T_m в этой же области давлений оказалось совершенно другим¹⁴²: T_c уменьшалось, а T_m увеличивалось с приложением давления (рис. 5). К сожалению, для Nb_3Sn отсутствуют измерения температурной зависимости упругих модулей под давлением. По аналогии с V_3Si можно только предполагать, что в данной области температур $\partial C_s / \partial P$ будет иметь отрицательный знак.

Другой вопрос, получивший развитие в последнее время, — зависимость температуры мартенситного превращения T_m от магнитного поля. Оценки Дитриха и Фульде¹⁴⁴, сделанные по модели Лаббе — Фриделя, дали для V_3Si $\Delta T_m = -0,31 \text{ } ^\circ K$ в поле $H = 90 \text{ кэ}$. Экспериментальное значение сдвига температуры в этом поле оказалось довольно близким: $\Delta T_m = -0,26 \text{ } ^\circ K$ ¹⁴⁵. Недавно было проведено более полное измерение $T_m(H)$ до 156 кэ ¹⁵⁷ и обнаружена квадратичная зависимость ΔT_m от H :

$$\frac{\Delta T_m}{T_m(0)} = -\alpha \left(\frac{\mu_B H}{k T_m(0)} \right)^2,$$

где α оказалось равным 0,10. В более ранней работе Маиты и Бюхера¹⁴⁶ было получено другое значение $\alpha = 0,15$. По-видимому, это различие связано с разной чистотой образцов V_3Si .

Знак эффекта ($\Delta T_m < 0$) означает стабилизацию кубического состояния в высоком магнитном поле, которая должна сопровождаться увеличением (при заданной температуре) сдвигового модуля. Измерения скорости звука, отвечающего мягкой моде, в непревращающемся образце V_3Si от величины магнитного поля, показали¹⁵⁸, что она действительно растет с полем по квадратичному закону в точном соответствии с теоретическими предсказаниями¹⁴⁴.

Какую роль в этих эффектах играет легирование? В работе²⁴ исследовались сверхпроводящий и структурный переходы в сплаве $Nb_3(Sn_{1-x}Sb_x)$ при $0 < x \leq 0,15$. Оказалось, что легирование соединения Nb_3Sn понижает T_c , но практически не изменяет T_m . Однако при добавлении небольших количеств Sb (при $x = 0,15$) c/a становится >1 , тогда как у чистого Nb_3Sn $c/a < 1$. Таким образом, в данном случае смена знака (c/a) — 1 происходит за счет легирования. Полезно отметить, что теория²⁵ также предсказывает смену знака (c/a) — 1 в V_3Si при помещении его в достаточно высокое магнитное поле $H = 275$ кэ при $T = 17,4$ °К и $H = 298$ кэ при $T = 0$ °К.

В сплавах $Nb_3(Sn_{1-x}Sb_x)$ при легировании Nb_3Sn происходило замещение атомов неметалла, занимающих позиции объемноцентрированного куба. Каков будет результат легирования на T_c и T_m , если замещать атомы в цепочках? На этот вопрос ответ был получен в работе²⁶, в которой исследовались сверхпроводящие и упругие свойства сплавов $(V_{1-x}Ti_x)_3Si$ ($0 < x < 0,10$). При легировании соединения V_3Si уменьшение T_c сопровождалось сдвигом минимума в температурной зависимости скорости звука $v \sin$ в сторону низких температур.

Имеющихся данных по влиянию легирования на T_m и температурную зависимость решеточных модулей совершенно недостаточно, чтобы сделать сейчас какие-либо выводы. В отличие от вопроса о влиянии легирования на T_c , где имеется обширная литература (см. ¹), влиянию легирования на T_m посвящены единичные работы. Следует отметить, что корреляция между T_c и T_m в легированных соединениях может оказаться очень неопределенной, поскольку, помимо эффекта изменения с легированием упругих свойств решетки, влияющих на T_c , температура сверхпроводящего перехода может меняться еще и от чисто электронных процессов, например, в результате межзонного рассеяния на примесях. Однако изучение самого изменения упругих свойств легированных соединений А-15 представляет значительный интерес, в особенности в связи с теоретическими моделями, рассматриваемыми в последней части обзора.

2. Ф а з ы Л а в е с а. Фазы Лавеса являются самой многочисленной группой металлических соединений: к настоящему времени известно около 270 бинарных соединений указанного типа²⁷.

Эти соединения имеют общую химическую формулу AB_2 и могут принадлежать к трем различным структурным типам — $MgNi_2$ (структура С-14), $MgCu_2$ (структура С-15) и $MgZn_2$ (структура С-36). Наибольшее число бинарных фаз Лавеса (~140) принадлежит к структурному типу С-15. Структура С-15 имеет кубическую симметрию и относится к пространственной группе $O_h^h — Fd\bar{3}m$. Вторая по числу представителей группа принадлежит к структурному типу С-36 (112 соединений)²⁷. Эта структура имеет гексагональную симметрию и относится к пространственной группе $D_{6h}^4 — P6_3/mmc$. Остальные соединения имеют структуру С-14, которая, так же как и С-36, принадлежит к гексагональной симметрии (пространственная группа $D_{6h}^4 — P6_3/mmc$), но, в отличие от структуры С-36, содержит не 12, а 24 атома в элементарной ячейке.

Указанные выше три структурных типа имеют один общий элемент — тетраэдры из атомов сорта В, образующие пространственный каркас, в пустотах которого находятся атомы сорта А (на рис. 6 показана структура типа С-15).

В качестве атомов компонентов данных соединений выступают все металлы — подгрупп «а» периодической системы (за исключением ртути), а также Al, Pb и Bi. В распределении А и В компонентов среди указан-

ных металлов нет какой-либо закономерности — во всех подгруппах (за исключением IIIа и IVа) встречаются как А- так и В-компоненты.

Сверхпроводящие свойства изучены только у части соединений, причем из 100 исследованных соединений сверхпроводимость обнаружена у 75 (табл. I)^{28, 42, 101, 187}. Наиболее высокотемпературные сверхпроводники пока обнаружены у А-металлов III и IV групп (ZrV_2 ($T_c = 8,8^\circ K$); HfV_2 ($T_c = 8,7^\circ K$); $LaOs_2$ ($T_c = 8,9^\circ K$)). В двух из трех перечисленных выше примеров В-партнером этих соединений выступает ванадий. Однако, в отличие от соединений со структурой А-15, среди которых ниобиевые сое-

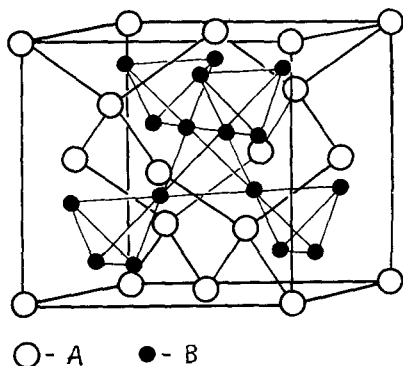


Рис. 6. Кристаллическая структура типа С-15.

динения имеют наиболее высокие T_c , в фазах Лавеса пока не обнаружено не только высокотемпературных, но вообще сверхпроводящих соединений ниобия. Все обнаруженные сверхпроводники принадлежат к двум структурным типам С-15 или С-14. Пока не найдено ни одного сверхпроводящего соединения со структурой С-36. Можно отметить, что T_c соединений С-14 в большинстве случаев ниже, чем у соединений С-15. Среди них нет высокотемпературных сверхпроводников — T_c любой бинарной фазы Лавеса меньше $10^\circ K$. Однако недавно было показано, что сплав $(Hf_{0,5}Zr_{0,5})V_2$ имеет $T_c = 10,1^\circ K$ и сравнительно высокие критические поля (порядка 230 кэ при $4,2^\circ K$ ²⁹).

Очень интересными оказались решеточные свойства соединений типа фаз Лавеса. В 1972 г. Лавсон и Захариасен обнаружили при $120^\circ K$ структурный переход в соединении HfV_2 из кубической (типа С-15) в объемноцентрированную орторомбическую решетку (пространственная группа $Im\bar{m}2$ (C_{2v}^{30})). При охлаждении от $120^\circ K$ до $6^\circ K$ HfV_2 было отмечено увеличение в объеме до 0,35%. Аналогичное структурное превращение при $90-116,7^\circ K$ было вскоре найдено и в соединении ZrV_2 . Однако в отношении характера превращения в ZrV_2 мнения различных авторов расходятся. Если рентгеноструктурные исследования показывают, что ZrV_2 , как и HfV_2 , при низких температурах имеет объемноцентрированную орторомбическую структуру ($a = 5,22$, $b = 5,12$ и $c = 7,57 \text{ \AA}$)³¹, то, согласно нейтронографическим измерениям Монктона³², низкотемпературная фаза ZrV_2 имеет не орторомбическую, а ромбоэдрическую структуру без каких-либо изменений в объеме кристалла. В соединении TaV_2 не было зафиксировано какого-либо структурного превращения при низких температурах, вплоть до $4,2^\circ K$.

Недавно Лаусон в сотрудничестве³³ открыл низкотемпературное структурное превращение еще в одном соединении со структурой С-15. Этим соединением оказалось $LaRu_2$, которое при $30^\circ K$ показало тетрагональное искажение исходной кубической структуры с параметрами решетки

T_c в соединениях типа фаз Лавеса (значения T_c с чертой гнззу относятся к фазам Лавеса со структурой C14; \times — фазы Лавеса, у которых сверхпроводящие свойства не исследовались)

[illegible]

$\sqrt{2}a = 7,663 \text{ \AA}$ и $c = 7,773 \text{ \AA}$. Это превращение происходит без изменений объема кристалла.

Измерение температурной зависимости электросопротивления в HfV_2 , ZrV_2 и TaV_2 показало, что для HfV_2 и ZrV_2 имеются аномалии^{11, 34}, причем температурные области этих аномалий совпадали с температурой структурного превращения в HfV_2 и ZrV_2 . В то же время в TaV_2 (где не наблюдается структурного перехода) никаких особенностей в температурной зависимости электросопротивления не наблюдалось. В соединениях HfV_2 и ZrV_2 в температурной области 100–120 °K были обнаружены аномалии и других физических свойств. На рис. 7 представлены

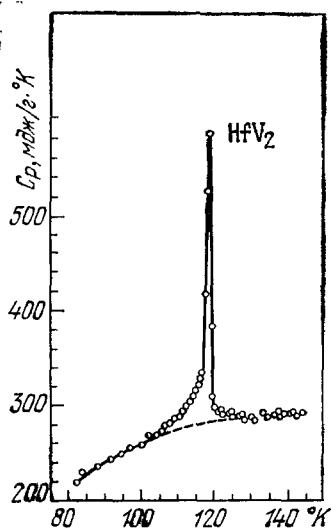


Рис. 7. Теплоемкость в соединении HfV_2 .

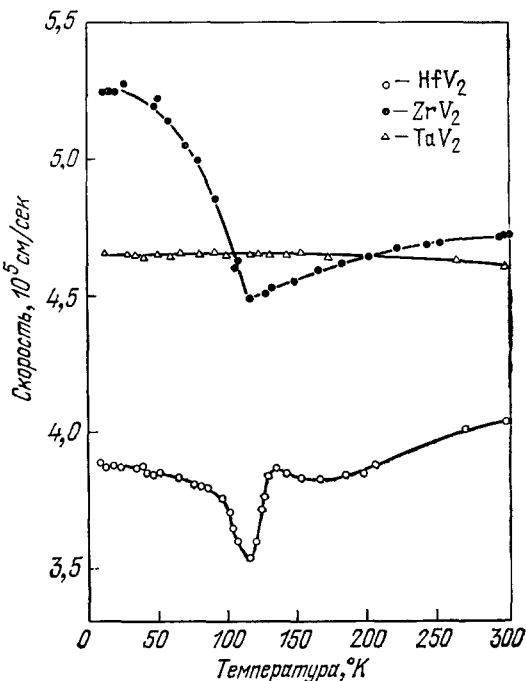


Рис. 8. Температурная зависимость скорости продольных звуковых волн (10 Мгц) в ZrV_2 , HfV_2 и TaV_2 .

результаты измерений теплоемкости, которые показывают резкий пик в HfV_2 между 105 и 128 °K³⁵. Были отмечены также аномалии в поведении магнитной восприимчивости в ZrV_2 ³⁶, ядерного магнитного резонанса в HfV_2 ³⁷ и внутреннего трения в ZrV_2 при низких температурах³⁶. Очень интересные результаты были получены недавно в экспериментах по ультразвуку в поликристаллических образцах HfV_2 , ZrV_2 и TaV_2 ³⁸. Эти данные показаны на рис. 8. Видно, что скорости продольных волн в HfV_2 и ZrV_2 сначала уменьшаются при охлаждении от 300 °K, а затем резко увеличиваются при температуре около 115 °K. В то же время TaV_2 показывает обычное для металлов усиление жесткости решетки с охлаждением. Эти данные определенно свидетельствуют о размягчении решеточных модулей в ZrV_2 и HfV_2 в температурной области, близкой к температуре структурного перехода. Таким образом, сравнительно высокие для этого класса соединений температуры сверхпроводящего перехода наблюдались в тех соединениях, у которых имеет место размягчение решеточных модулей при низких температурах и структурный переход, что свидетельствует

о связи высокотемпературной сверхпроводимости с неустойчивостью решетки.

Поскольку аномалии электросопротивления, скорости распространения продольных звуковых волн и структурное превращение в ZrV_2 и HfV_2 наблюдается при одной и той же температуре, то в дальнейшем, при изучении тройных соединений типа фаз Лавеса со структурой C-15 на основе ZrV_2 и HfV_2 , не проводили структурных измерений, и о наличии фазового превращения судили по аномалии в электросопротивлении, или скорости распространения ультразвука. На рис. 9 приведены зависимости T_c от состава в сплавах системы $\text{HfV}_2 - \text{ZrV}_2$ по данным работ ^{39, 40}.

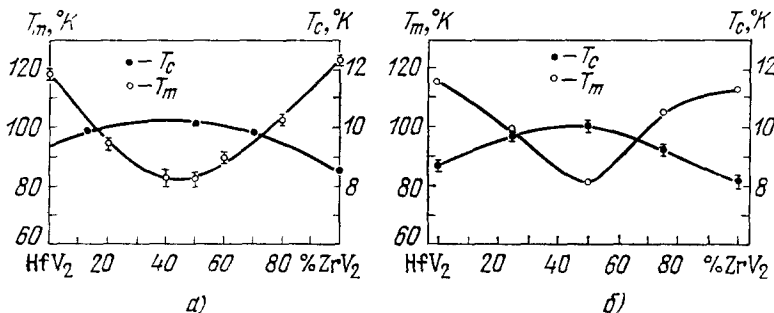


Рис. 9. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода и начала решеточной неустойчивости в сплавах на основе HfV_2 и ZrV_2 .

Здесь же показано, как меняется температура структурного превращения T_m , определенная из температурных зависимостей электросопротивления (рис. 9, а) и скорости распространения ультразвука (рис. 9, б). В обоих случаях максимальному значению T_c соответствует минимум в T_m . Таким образом, в высокотемпературных сверхпроводниках типа фаз Лавеса наблюдается явная тенденция к сближению T_c и T_m .

Замещение гафния танталом в соединении HfV_2 быстро разрушает аномалию в электросопротивлении. При 20 % Та зависимость $R(T)$ практически не имеет никаких особенностей ¹¹. Рентгеновские измерения установили, что исчезновение аномалии в электросопротивлении сопровождается уменьшением в степени решеточного искажения, которая в конечном счете стремится к нулю для 15% Та. Еще более быстро подавление структурной неустойчивости происходит при замещении другого компонента соединения HfV_2 — ванадия молибденом ¹¹. Интересно, что в обоих случаях в этой области сплавов не происходит существенного изменения T_c по сравнению с температурой свехпроводящего перехода исходного соединения HfV_2 .

Вопрос о влиянии легирования на сверхпроводящие свойства и решеточную неустойчивость в HfV_2 и ZrV_2 подробно рассматривался в работе ³¹. Во всех случаях наблюдалось обратное соотношение между T_c и T_m , т. е. там, где температура начала решеточной неустойчивости уменьшалась, росла температура сверхпроводящего перехода, и наоборот.

Интересные результаты были получены при изучении влияния высокого давления на температуру перехода и структурную неустойчивость кубических фаз Лавеса ⁴¹. Параллельно с измерением T_c на одних и тех же образцах измерялась температурная зависимость электросопротивления. Для системы сплавов $\text{HfV}_2 - \text{ZrV}_2$ и $\text{HfV}_2 - \text{TaV}_2$ было обнаружено, что увеличение T_c с ростом давления сопровождается уменьшением в температуре, при которой решетка становится неустойчивой.

Далее оказалось, что хотя T_c и T_m для HfV_2 и сплавов, богатых HfV_2 , показывают сильные зависимости от давления, эти зависимости существенно ослабевают при легировании соединения HfV_2 соединением ZrV_2 (рис. 10, 11). Таким образом, несмотря на то, что оба материала HfV_2 и ZrV_2 показывают структурное превращение при низких температурах

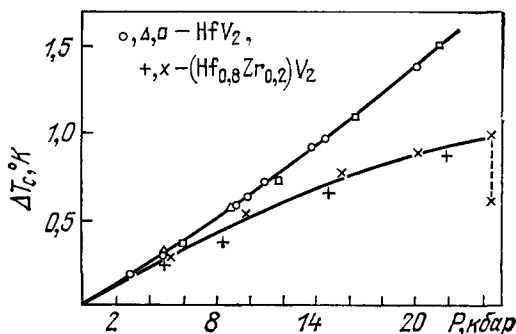


Рис. 10. Изменение температуры сверхпроводящего перехода от давления в HfV_2 и $(\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{V}_2$.

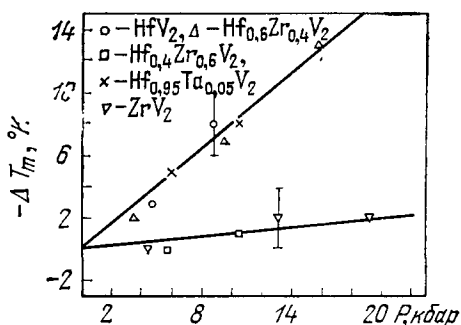


Рис. 11. Изменение температуры начала решеточной неустойчивости в сплавах на основе HfV_2 и ZrV_2 .

и размягчение упругих модулей, устойчивость кубической фазы ZrV_2 менее чувствительна к приложению давления, чем для HfV_2 . Возможно, что такое различие в поведении этих соединений обусловлено разным характером структурной неустойчивости. Исходя из экспериментов по давлению, можно полагать, что при структурном превращении в ZrV_2 объем решетки не показывает заметных изменений. Это согласуется с данными нейтронографических измерений, согласно которым в ZrV_2 имеет место переход из кубической не в орторомбическую, а в ромбоэдрическую решетку, который действительно не сопровождается изменением в объеме ³².

3. Соединения со структурой CsCl (B-2). Только три сверхпроводника обнаружено среди соединений переходных металлов со структурой CsCl (B-2) (рис. 12). Это TiRu ($T_c = 1,07^\circ\text{K}$) ($T_c = 0,46^\circ\text{K}$)⁴² и VRu ($T_c = 1,07^\circ\text{K}$)⁴³. Наибольший интерес среди них

представляет соединение VRu . Согласно данным работ ^{44, 45} в сравнительно узком интервале концентраций (вблизи эквивалентного состава) V и Ru образуют сплавы, проходящие через ОЦК, CsCl (кубическую), CsCl (тетрагональную) и ГПУ структуры.

Марезио с сотрудниками ⁴⁶ обнаружили структурное превращение из структуры CsCl (кубической) в структуру CsCl (тетрагональную) для образцов $\text{V}_{0.51}\text{Ru}_{0.49}$ и $\text{V}_{0.50}\text{Ru}_{0.50}$ в температурной области 360—110 °K. У образцов $\text{V}_{0.51}\text{Ru}_{0.49}$ при комнатной температуре приблизительно 1/3 материала имела тетрагональную структуру. При понижении температуры тетрагональные брегговские отражения росли по интенсивности, в то время как кубические отражения ослаблялись. Измерения показали, что переход из кубической в тетрагональную фазу в упорядоченных V—Ru-сплавах сопровождается увеличением объема решетки. Для образца $\text{V}_{0.50}\text{Ru}_{0.50}$ это увеличениеросло от 0 до 1,4% при переходе от 360 °K к 300 °K и в дальнейшем не изменялось до 110 °K. По-видимому, эффект изменения объема не зависит от состава, так как для $\text{V}_{0.50}\text{Ru}_{0.49}$ это изменение составило близкую величину (порядка 1,5%) при 110 °K.

Неустойчивость структуры CsCl в эквиатомном VRu-сплаве к изменению температуры отражается также в поведении различных физических свойств. При охлаждении сплава VRu от 400 °K наблюдалось быстрое увеличение электросопротивления, резкое падение восприимчивости и рост сдвига Найта, измеренного на ядрах ванадия ⁴³. Характерно, что температурная область, в которой имеют место аномалии физических свойств,

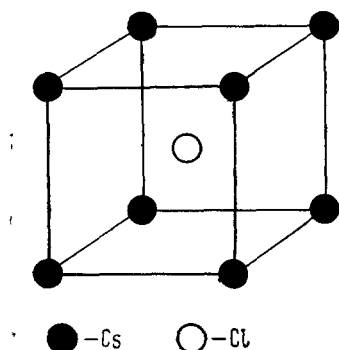


Рис. 12. Кристаллическая структура типа B-2 (CsCl).

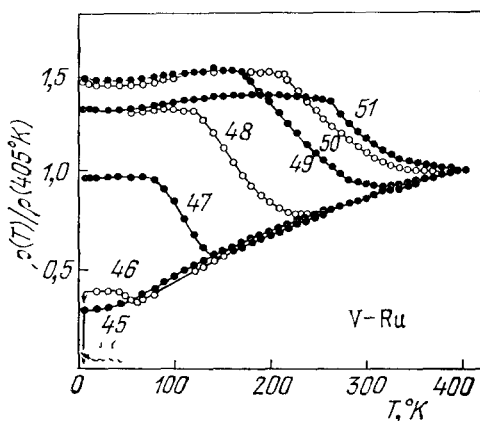


Рис. 13. Температурная зависимость электросопротивления в сплавах V—Ru. Числа на каждой кривой указывают концентрацию Ru в сплаве.

совпадают с областью, где обнаружено тетрагональное искажение структуры ⁴⁶. В ⁴³ показано, что температурная область, при которой наблюдаются отмеченные выше аномалии, очень чувствительна к составу сплава. При изменении концентрации рутения в сплаве от 51 до 46%, т.е. всего на 5%, температура наблюдаемого скачка в электросопротивлении падает от 300 до 50 °K (рис. 13).

Интересными оказались результаты измерения скорости звука для $V_{0,60}Ru_{0,40}$ ($T_c < 1^\circ K$), $V_{0,548}Ru_{0,452}$ ($T_c \sim 4^\circ K$) и $V_{0,51} \sim Ru_{0,49}$ ($T_c < 0,4^\circ K$) в температурной области 1—120 °K ⁴⁷. Для образцов $V_{0,60}Ru_{0,40}$ и $V_{0,51}Ru_{0,49}$ (у которых не обнаружена сверхпроводимость) изменение скорости продольных волн с температурой носит обычный характер, показывая при охлаждении монотонное увеличение для обоих образцов на $1/2$ и 3% соответственно. Результаты измерения продольных и поперечных звуковых волн для $V_{0,548}Ru_{0,452}$ ($T_c = 4^\circ K$) показаны на рис. 14. Приведенные данные показывают, что вблизи 55 °K имеет место аномалия в распространении как продольных, так и поперечных волн, что свидетельствует о неустойчивости решетки.

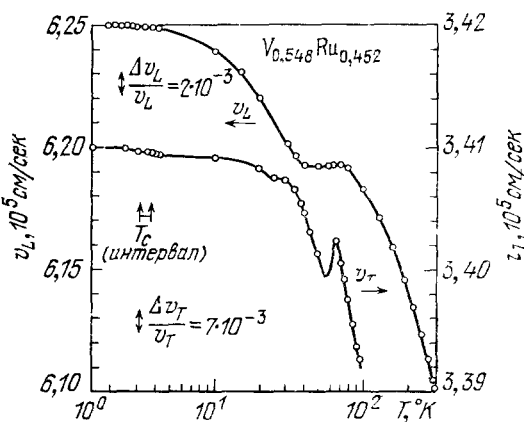


Рис. 14. Температурная зависимость скорости продольных v_L и поперечных v_T звуковых волн в поликристаллическом образце $V_{0,548}Ru_{0,452}$.

Недавно получены интересные данные о поведении T_c и T_m в соединениях V — Ru вблизи эквимолярного состава при воздействии гидростатического давления до 21 кбар^{159, 160}. Для соединения состава $V_{0,54}Ru_{0,46}$ обнаружено, что структурное превращение подавляется, а сверхпроводящий переход усиливается под давлением. Отметим, что подобная же ситуация имела место для соединения V_3Si (см. рис. 4). Полное подавление структурного превращения наблюдалось при некотором критическом давлении $P_k = 14$ кбар. Интересно, что при этом же самом давлении происходит уменьшение dT_c/dP . Зависимость T_c и T_m от давления оказалась очень чувствительной с составу указанных соединений^{48, 159, 160}.

4. σ -фазы и соединения со структурой α -Mn (A-12). В 50 бинарных системах, обоими компонентами которых в большинстве случаев являются переходные элементы, обнаружены соединения типа σ -фаз^{28, 49}. Структура σ -фаз изоморфна структуре β -урана (пространственная группа $P4nm$). В тетрагональной решетке этой структуры

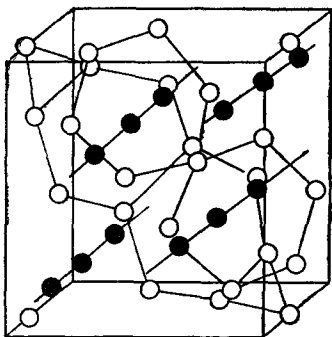


Рис. 15. Структура типа β -U (σ -фаза).

(рис. 15) содержится 30 атомов на элементарную ячейку⁵⁰. Особенностью расположения атомов в этой структуре является наличие квазигексагональных сеток (выделены нами на рис. 15), которые расположены друг над другом и повернуты друг относительно друга на 90° . Эти сетки центрируются атомными цепочками параллельно тетрагональной оси $[001]$. Расстояние между атомами в цепочке равно половине параметра решетки ($c/2$).

Как правило, А-компонентом АВ-соединения (типа σ -фаз) могут быть только элементы групп, находящихся слева от группы марганца в периодической системе. Наибольшее число σ -фаз обнаружено в сплавах, А-компонентом которых выступает Nb, или В-компонентом — рений. Области составов, при которых обнаружены σ -фазы, могут колебаться в больших пределах от A_4B до AB_4 ⁴⁹. Для ряда соединений рассматриваемого типа в сплавах Cr—Fe⁵¹, Cr—Ru⁵², Cr—Os⁵², Nb—Al⁵³, Ta—Al⁵⁴ и др. сообщается об упорядоченном расположении атомов компонентов.

Согласно данным, приведенным в^{28, 42, 102} 33 соединения типа σ -фаз исследовались на сверхпроводимость, 25 из них оказались сверхпроводящими, причем в двух из них $Mo_{0,3}Tc_{0,7}$ и $Mo_{0,38}Re_{0,62}$ T_c -превышает $10^\circ K$ (табл. II *).

Наивысшее значение $T_c = 14,6^\circ K$ было получено для σ -фазы в системе Mo — Re. Отметим, что соединение с максимальным T_c — $Mo_{0,38}Re_{0,62}$ было синтезировано путем напыления на сапфировую подложку, нагретую до температуры $1250^\circ C$ ⁵⁵. В массивном материале того же состава, приготовленного обычной дуговой плавкой, T_c не превышала $6-7,5^\circ K$ ^{55, 56}. Сверхпроводящие свойства образца $Mo_{0,38}Re_{0,62}$, полученного напылением, оказались очень чувствительными к температуре осаждения, которая регулировалась нагревом подложки. Из рис. 16 видно, что зависимость T_c от температуры осаждения для этого материала показывает резкий максимум, приходящийся на $1250^\circ C$.

*) σ -фазы существуют в широкой области составов в каждой двойной системе, и T_c , соответствующее конкретному составу, имеет свое значение. В таблице указаны самые высокие T_c , полученные у σ -фазы в каждой бинарной системе.

Таблица II

Температура перехода в сверхпроводящее состояние в σ -фазах

<div style="display: inline-block; transform: rotate(-45deg);">B A</div>	Al	Mn	Tc	Re	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt	Au
V		×		6,26	×			×			×			
Nb	< 1,3	×		2,5	×		1,85		4,04	9,8		2,0	4,01	
Ta	< 1,02			1,4			< 1,2		2,35	1,2		×	1,0	< 1,2
Cr		×	×	2,50	×	2,10	×	×						
Mo			12	14,6	×	7,0	5,65	×		6,8				
W			7,9	4,9		5,12	4,4			4,46				
Mn				< 4,2										
To														
Re		< 1,0			×	6,55								
Zr				< 4,2										< 1,02
Hf				< 4,2										

Усиление T_c в пленочных образцах соединения $Mo_{0,38}Re_{0,62}$ авторы работы ⁵⁵ связывают со структурной неустойчивостью σ -фазы в Mo — Re-системе, которая состоит в том, что при температуре осаждения 1250 °С σ -фаза указанного состава находится вблизи границы с фазой, имеющей другую кристаллическую структуру (типа α -Mn). Характерно, что полученная таким образом σ -фаза имеет размеры элементарной ячейки, отличающиеся от размеров ячейки массивного материала ⁵⁵.

Около 20 соединений переходных металлов кристаллизуются со структурой типа α -Mn (пространственная группа $T_d^d - I\bar{4}3m$). В качестве компонента А таких соединений участвуют переходные металлы начала периода (III—IV групп), а компонентом В являются переходные металлы конца периода, преимущественно из групп марганца. Интервалы составов, среди которых встречаются соединения, со структурой α -Mn (А-12), достаточно велики — от 50 до 90 ат. % компонента В.

Структура типа α -Mn является производной от структуры β -U (см. рис. 15). Кубическая объемноцентрированная ячейка α -Mn получается в том случае, если две ячейки β -U наложены таким образом, что точка 000

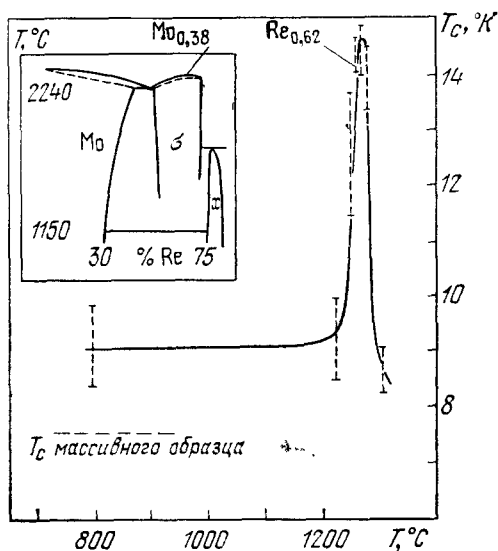


Рис. 16. Зависимость T_c от температуры осаждения для сплава $Mo_{0,38}Re_{0,62}$. Вверху показана часть диаграммы состояний Mo — Re.

второй ячейки находится в точке $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ первой ячейки; при этом совпадают два атома, так что α -Mn содержит в ячейке 58 атомов⁵⁰.

Сверхпроводящие свойства исследовались у 14 двойных соединений переходных металлов со структурой α -Mn (A-12). Все они оказались сверхпроводящими (табл. III^{28, 42}). Наиболее высокие T_c ($T_c \sim 9-10,5^\circ\text{K}$)

Таблица III

T_c в соединениях со структурой α -Mn

A \ B	Tc	Re	Os	Pd	A \ B	Tc	Re	Os	Pd
Sc	×	2,2			Nb	10,5	9,7	2,86	2,47
					Ta	×	6,78	1,95	
					Mo		9,89		
Ti	×	6,6			W		9,0		
Zr	9,7	7,40			Al		3,35		
Hf	×	5,86							

обнаружены в соединениях, у которых A-компонентом являются Nb, Mo, W, а B-компонентом — T_c и Re. Можно отметить практически полное отсутствие работ, посвященных изучению физических свойств в указанных соединениях.

б) Ковалентно-ионные соединения

5. Соединения со структурой NaCl (B-1). Кристаллическая структура соединений рассматриваемого класса с химической формулой АВ имеет следующие особенности. Атомы металла А образуют кубическую гранецентрированную решетку, а атомы неметалла В занимают октаэдрические пустоты. В результате получается структура, идентичная структуре NaCl (B-1), т. е. две вставленные друг в друга кубические гранецентрированные решетки (рис. 17). Каждый атом металла окружен октаэдром из атомов другого сорта и наоборот, т. е. координация атомов разного сорта является одинаковой.

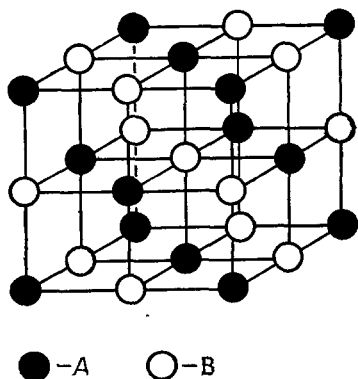


Рис. 17. Структура типа B-1 (NaCl).

В качестве атомов А обычно выступают переходные металлы III, IV, V и VI подгрупп периодической системы элементов, а в качестве В-атомов — непереходные элементы этих же подгрупп. Большая часть рассматриваемых соединений является соединениями переменного состава, т. е. в пределах одной и той же кристаллической структуры (в нашем случае типа NaCl) могут наблюдаться отклонения от стехиометрического состава в ту и другую сторону. Например, соединения типа TiO_x имеют область гомогенности $x = 0,7-1,25$. В дальнейшем при указании соединения переменного состава мы будем пользоваться вариантом записи, который более точно отражает степень комплектности металлической или металлоидной подрешетки, например,

писать $Ti_{0,8}O_{1,0}$, когда подрешетка металлоида полностью занята кислородом, а в металлической подрешетке атомы титана занимают около 80 % мест.

Физические свойства соединений со структурой NaCl не могут быть поняты, если не принимать во внимание тот факт, что в них всегда имеется некоторое количество вакансий. В самом деле, сопоставление пикнометрической и рассчитанной (с учетом параметра решетки) плотностей показало, что даже у ряда стехиометрических соединений указанного класса

Таблица IV

Концентрация вакансий в соединениях стехиометрического состава со структурой NaCl (в каждой из подрешеток)

Соединение	Концентрация вакансий, %	Соединение	Концентрация вакансий, %	Соединение	Концентрация вакансий, %
TiC	2,0	TiN	4,0	VO	11—15
ZrC	3,5	ZrN	3,5	NbO	25
HfC	4,0	VN	1,0	ZrS	20
VC	8,5	NbN	13	ZrSe	16
NbC	0,5—3,0	TaN	2,0	YS	10
TaC	0,5	TiO	15		

Точные составы соединений в работах ⁵⁷⁻⁵⁸, по данным которых составлена таблица, не сообщаются.

(см. табл. IV), составленную по данным работ ^{57, 58}) в очень широком диапазоне составов могут одновременно отсутствовать атомы как металла, так и неметалла. Оказалось, что эквивалентному составу TiO отвечает не формула $Ti_{1,0}O_{1,0}$, а $Ti_{0,85}O_{0,85}$ или составу NbO — формула $Nb_{0,75}O_{0,75}$, что означает фактически наличие 15 и 25 % вакансий соответственно в обеих подрешетках.

Как правило, вакансии распределены по решетке хаотически, однако структурные исследования показывают, что при определенных составах рассматриваемых соединений может наблюдаться упорядочение вакансий с образованием сверхструктуры как в металлоидной ($Ti_{1,0}O_{0,7}$ ⁵⁹, $V_{1,0}C_{0,875}$, $V_{1,0}C_{0,84}$ ⁶⁰⁻⁶⁴, $V_{1,0}N_{0,75}$ ⁶⁵, $Nb_{1,0}C_{0,75}$, $Ta_{1,0}C_{0,76}$ ⁶⁶), так и в металлической ($V_{0,763}O_{1,0}$ ^{67, 68}) подрешетках. В соединениях $Ti_{0,85}O_{0,85}$ и $Nb_{0,75}O_{0,75}$ обнаружено упорядочение вакансий в обеих подрешетках ⁶⁹.

Перейдем теперь к рассмотрению сверхпроводящих свойств соединений переходных металлов со структурой NaCl. Из 40 исследованных соединений сверхпроводящими оказались 26 ^{70-87, 180}. В шести из них T_c превышает 10 °K (табл. V). Эти высокотемпературные сверхпроводники образованы переходными металлами IV, V и VI групп, причем соединения 4d- и 5d-металлов (Zr, Nb, Mo, Ta, W) имеют более высокие T_c , чем соединения 3d-металлов (Ti, V, Cr). С другой стороны, необходимо отметить, что круг вторых партнеров соединений указанных металлов, благоприятных для высокотемпературной сверхпроводимости, сводится, по существу, к двум элементам — углероду и азоту, резко ограничивая таким образом, число возможных комбинаций при поисках новых высокотемпературных сверхпроводников.

Как и в структурах A-15, сверхпроводящие свойства соединений со структурой NaCl оказались очень чувствительными к отклонениям от стехиометрического состава ⁸⁸⁻⁹². На рис. 18 представлены эксперимен-

Таблица V

 T_c в соединениях со структурой NaCl

$\begin{matrix} A \\ B \end{matrix}$	Sc	Y	La	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Re
B					3,4	3,1							
C	< 1,38	< 1,38		3,42	< 0,05	< 1,20	0,03	12	10,35		14,3	10,0	3,4
N	< 1,38	< 1,4	1,35	5,49	10,7	8,83	8,5	17,3	6,5	< 1,28	5,0	< 1,38	
P		< 1,02	< 1,68										
Sb			< 1,02										
O				2,0			< 0,3	1,39					
S	< 0,33	1,9	0,87		3,3								
Se	< 0,33	2,5	1,02										
Te		2,05	1,48										

тальные данные по T_c в карбиде Nb и нитриде ⁸⁸⁻⁹², которые показывают падение T_c при уменьшении отношения углерод /металл или азот/ металл.

Первые попытки легирования соединений переходных металлов со структурой NaCl дали обнадеживающие результаты. В 1953 г. Маттиас

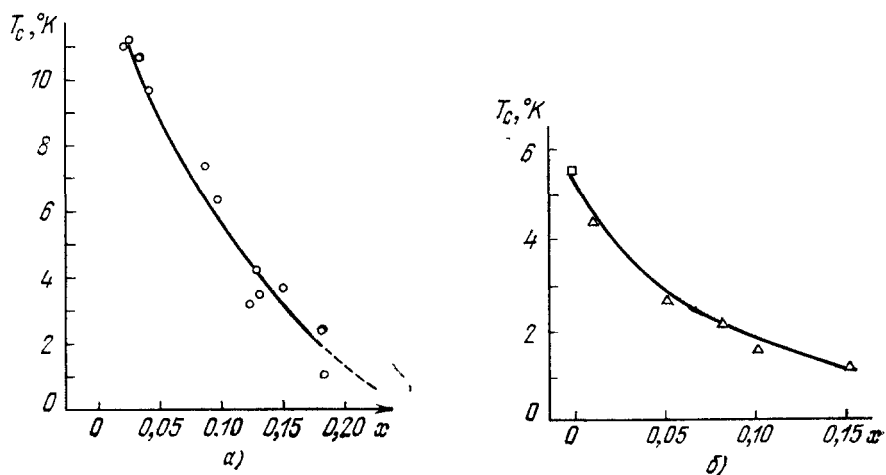


Рис. 18. Влияние отклонений от стехиометрии на сверхпроводящие свойства соединений переходных металлов $Nb_{1-x}C_x$ (а) и $Ti_{1-x}N_x$ (б) со структурой NaCl.

получил в системе NbC — NbN температуру перехода в сверхпроводящее состояние 17,8 °K ⁹⁰. В течение последующих 14 лет это было одним из самых высоких T_c среди всех исследованных сверхпроводников.

При легировании соединения АВ соединением А'В' возможны три случая: а) замещение атомов А на атомы А' при неизменном сорте атомов В — (А — А') В (рис. 19); б) замещение атомов В на атомы В' при неиз-

менном сорте атомов $A - A$ ($B - B'$); в) замещение атомов обоих сортов ($A - A'$) ($B - B'$).

Рассмотрение концентрационной зависимости относительной температуры перехода $T_c/T_c^0 = t$ (где T_c — температура сверхпроводящего перехода исходного соединения) во всех трех перечисленных выше случаях ^{71, 88, 91, 93, 94} приводит к следующим выводам:

Замещение $4d$ -металла (A) $5d$ -металлом (A') мало сказывается на величине температуры сверхпроводящего перехода в системе ($A-A'$) B . И наоборот, при замене $4d$ -металла на $3d$ -металл температура перехода резко падает. При замещении атомов B на B' в системе A ($B-B'$) для соединений переходных металлов V группы ($C - N$), Nb ($C - N$) ситуация оказывается довольно благоприятной и $t > 1$ для большой области концентраций. Для соединений переходных металлов IV группы (Ti ($C-N$), Hf ($C-N$)), наоборот, замена атомов неметалла существенно понижает температуру сверхпроводящего перехода и t резко падает.

Для сплавов системы ($A - A'$) ($B - B'$) определяющее влияние оказывает замещение атомов переходных металлов. Так же как и в случае ($A - A'$) B -сплавов, замещение $4d$ -металла $3d$ -металлом резко ухудшает сверхпроводящие свойства материала.

Заканчивая рассмотрение сверхпроводящих свойств соединений переходных металлов со структурой $NaCl$ и их сплавов, можно отметить, что соединения, у которых были достигнуты высокие T_c , при их легировании получены главным образом на основе соединения NbN . Температуры сверхпроводящего перехода в этих тройных системах ($\sim 17,8-18,0^\circ K$) и чистом соединении NbN ($17,0-17,3^\circ K$) очень близки по величине. Дальнейшие попытки легирования наиболее «удачного» тройного сплава $(NbN)_{0,75}(NbC)_{0,25}$ с $T_c = 17,8^\circ K$ различными добавками (TiN , TiC , HfN , HfC , ZrN , VN) ⁹¹ не дали ощутимых положительных результатов. С другой стороны, заметим, что $T_c = 17,3^\circ K$ получено не для строго стехиометрического состава соединения NbN . В связи с этим становится очевидным, что дальнейшие попытки улучшения сверхпроводящих свойств соединений со структурой $NaCl$ не должны ограничиваться одним легированием. До тех пор, пока не будут получены соединения стехиометрического состава, потенциальные возможности чистых соединений нельзя считать исчерпанными.

Если построить зависимость температуры сверхпроводящего перехода от электронной концентрации соединения, то нетрудно заметить, что для высокотемпературной свехпроводимости наиболее благоприятны два значения электронной концентрации $N_e = 4,5$ и $N_e = 5,0$ электрона/атом.

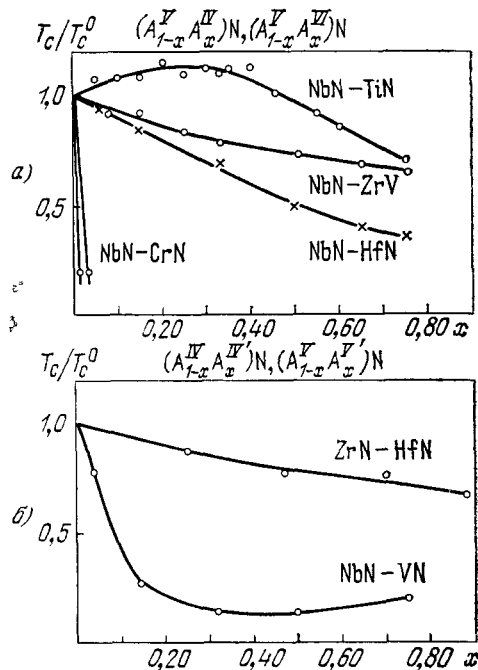


Рис. 19. Зависимость T_c/T_c^0 от состава сплава $(A_{1-x}A_x^I)N$.

На рис. а) A и A' — переходные металлы из разных групп периодической системы; на рис. б) A и A' — переходные металлы из одной группы.

Первому значению удовлетворяют нитриды переходных металлов IV группы (ZrN , HfN) и карбиды переходных металлов V группы (NbC , TaC). У большинства из них T_c порядка 8—10°K. Второму значению соответствуют нитриды переходных металлов V группы (VN , NbN) и карбиды переходных металлов IV группы (MoC , WC) со значениями $T_c = 8,5$ —17,3°K.

Рассмотрение других физических свойств (электронной теплоемкости, γ , парамагнитной восприимчивости χ ^{79, 83, 95}) как функций электронной концентрации показывает, что высокие значения T_c не обязательно сопровождаются повышенными величинами γ и χ . Например, значение γ в соединении TiO превышает таковое в соединении TiN , тогда как температура сверхпроводящего перехода в TiN , наоборот, в 2,5 раза больше, чем в соединении TiO . И опять, как в соединениях со структурах A-15, можно отметить существенную разницу в повышении γ и χ для соединений ванадия и ниобия. Например, при высоком T_c (~ 17 °K) у соединения NbN наблюдаются сравнительно низкие значения электронной теплоемкости и магнитной восприимчивости, тогда как у VN ($T_c = 8,5$ °K) имеет место обратная ситуация.

Самосогласованные расчеты электронно-энергетического спектра были выполнены для следующих соединений: TiC ¹⁰³, VC ¹⁰⁴, NbC ¹⁰⁵, NbN ¹⁰⁶, TiN , TiO , VN , VO ¹⁰³. Рассматривая результаты этих работ, можно сделать следующие общие выводы об электронно-энергетическом спектре рассматриваемых соединений. Независимо от типа атомов металла (Ti , V , Nb) и металлоида (C , N), в занятой части энергетического спектра можно выделить три основные полосы. В порядке возрастания энергии эти полосы заселены $2s$ -, $2p$ - и nd -электронами. Энергетическое разделение $2s$ - и $2p$ -полос почти точно совпадает с разделением энергий $2s$ - и $2p$ -уровней свободных атомов непереходного элемента^{107,108}. Наиболее высоко-энергетической полосой является nd -полоса, электроны которой, по-видимому, ответственные за сверхпроводящие свойства данных соединений. Во всех перечисленных выше случаях самосогласованные расчеты показали некоторый перенос электронов *от атомов металла к атомам неметалла*.

Все перечисленные выше самосогласованные расчеты электронно-энергетического спектра относятся к соединениям стехиометрического состава с полным заполнением атомов в обеих подрешетках. Между тем результаты, приведенные в табл. IV, показывают, что даже в соединениях стехиометрического состава всегда содержится некоторое количество вакансий. При отклонениях от стехиометрии число вакансий существенно возрастает. Возникает вопрос, будут ли применимы те выводы об электронной структуре комплексных соединений стехиометрического состава к реально существующим стехиометрическим и нестехиометрическим соединениям с вакансиями?

В работах Гельда с сотрудниками^{109,110} было высказано предположение, что в нестехиометрических карбидах переходных металлов вакансии в углеродной подрешетке можно рассматривать как возмущение электронного состояния кристалла, приводящее к образованию энергетических уровней. При концентрациях вакансий порядка 25% появляются вакансии, удаленные друг от друга на расстояние порядка параметра решетки, и здесь, по мнению авторов, можно ожидать их упорядочения и преобразования локальных уровней в энергетическую полосу. Однако фактических вычислений спектра в этой модели проведено не было.

Перейдем теперь к обсуждению решеточных свойств соединений переходных металлов со структурой $NaCl$. Прежде всего рассмотрим результаты нейтронографических исследований фононных спектров соединений ZrC , $Nb_{1,0}C_{0,97}$, $Nb_{1,0}C_{0,76}$, HfC и TaC , выполненных Смитом^{111, 112}. На

рис. 20 представлены дисперсионные кривые фононного спектра $\omega(k)$ для стехиометрических соединений TaC и HfC, резко отличающихся своими сверхпроводящими свойствами (TaC: $T_c \sim 10^\circ\text{K}$; HfC: $T_c \sim 1^\circ\text{K}$). Наиболее интересным является то, что в высокотемпературном сверхпроводнике TaC обнаружены аномалии продольных акустических и оптических мод вблизи границы зоны (отмечены стрелкой). В то же время в несверхпроводящем HfC указанные аномалии отсутствуют.

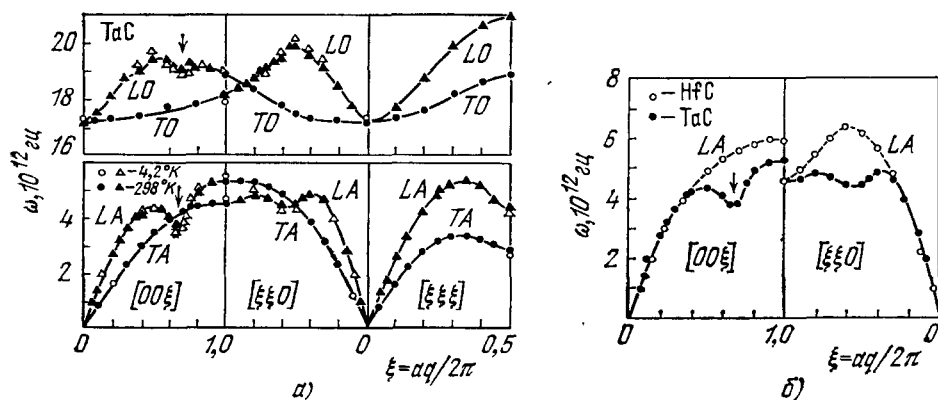


Рис. 20. Дисперсионные кривые фононного спектра $\omega(k)$ для соединений TaC (a) и HfC (б).

Спектры, приведенные на рис. 20, б, получены при комнатной температуре. В связи с корреляцией обнаруженных аномалий фононных спектров со сверхпроводящими свойствами представляло интерес проведение низкотемпературных измерений. Для соединений TaC такие измерения были выполнены при температуре $4,2^\circ\text{K}$. На рис. 20, а данные низкотемпературных измерений приведены совместно со спектрами, полученными при комнатной температуре. Видно, что переход к низким температурам не сопровождается какими-либо заметными изменениями в фононных спектрах.

Влияние отклонений от стехиометрии на структуру фононных спектров было рассмотрено Смитом на примере соединения NbC¹¹². В почти стехиометрическом карбиде ниобия Nb_{1,0}C_{0,97}, так же как в соединении TaC, обнаружено размягчение продольных акустических и оптических мод. При значительном отклонении от стехиометрии (Nb_{1,0}C_{0,76}) эти аномалии исчезали и спектр становился подобным спектру соединений HfC и ZrC¹¹². Замечательно, что Nb_{1,0}C_{0,97}, как и TaC, является высокотемпературным сверхпроводником с $T_c \sim 11^\circ\text{K}$, а Nb_{1,0}C_{0,76}, как и HfC и ZrC, не сверхпроводит вплоть до 1°K . Таким образом, связь высокотемпературной сверхпроводимости с размягчением фононных мод и, следовательно, с неустойчивостью решетки получила дальнейшее подтверждение.

Интересная информация о распределении фононной плотности состояний была получена Зеллером из экспериментов по туннелированию в соединении TaC¹¹³. Он обнаружил сильную немонотонную зависимость второй производной туннельной характеристики d^2I/dV^2 в области акустических фононов. В то же время в области оптических фононов указанная зависимость выражена очень слабо. Из этого факта Зеллер делает вывод, что главный вклад в параметр электрон-фононного взаимодействия дают акустические фононы.

Попытка объяснить огромное различие T_c в карбидах NbC, TaC, с одной стороны, и ZrC, HfC, с другой, а также выяснить роль описанных выше решеточных аномалий, была предпринята недавно Вебером ¹¹⁴ на основе формулы Макмиллана (1).

Расчеты, выполненные Вебером ¹¹⁴ по формулам Макмиллана (1) и (3), для нескольких карбидов приведены в табл. VI. Величина λ определялась

Таблица VI

Значения $\langle I^2 \rangle$, рассчитанные Вебером ¹¹⁴ по формулам Макмиллана, в карбидах

Соединение	T_c , °K	λ	$\frac{N(0)}{(\text{эв/атом})^{-1}}$	$V\langle\omega^2\rangle$, °K	$\langle I^2 \rangle$, эв ² Å ⁻²	$\frac{N(0)\langle I^2 \rangle}{\text{эв} \text{ Å}^{-2}}$
ZrC	< 0,25	0,3	0,14	295	30	4,2
HfC	< 0,25	0,3	0,14	220	33	4,6
NbC	11,1	0,7	0,40	268	21	8,3
TaC	10,3	0,7	0,40	196	22	8,6

по формуле (1) из данных по T_c и температуре Дебая; $N(0)$ определялось из измерений электронной теплоемкости (с учетом поправок на электрон-фононное взаимодействие); $\langle\omega^2\rangle$ рассчитывалось из дисперсионных кривых фононного спектра. Тогда, применив формулу (3), можно определить значения $\langle I^2 \rangle$. Как видно из таблицы, величина $N(0)\langle I^2 \rangle$ не является постоянной для карбидов вопреки правилу Макмиллана-Хопфелда. Ее значения для карбидов с 8- и 9-валентными электронами на ячейку различаются в два раза. Одной из причин этого, как отмечает Вебер ¹¹⁴, может быть перекрытие d -функций соседних атомов, которое полностью пренебрегалось в формуле Хопфелда (6).

Важным выводом, следующим из этих расчетов, является невозможность объяснить большое различие в T_c для двух групп карбидов на основе смягчения фононного спектра в коротковолновой области у TaC и NbC. Как видно из данных табл. VI, различие в $\langle\omega\rangle^2$ соединений TaC и NbC, имеющих фононную аномалию, и у ZrC и HfC, не имеющую ее, составляет всего 30 %.

К подобному же выводу приходят авторы работы ¹¹⁵, вычислившие непосредственно методом ППВ матричные элементы $\langle I^2 \rangle$ для атомных компонентов в карбидах NbC, TaC и HfC, а затем использующие формулу Филлипса ¹¹⁷ для λ в двухкомпонентной системе:

$$\lambda = \frac{[N(0)\langle I^2 \rangle]_A}{M_A\langle\omega^2\rangle_A} + \frac{[N(0)\langle I^2 \rangle]_B}{M_B\langle\omega^2\rangle_B}, \quad (10)$$

где A и B обозначают металлический и неметаллический атомы в соединении с химической формулой АВ. Такое разделение λ справедливо только в случае большой разницы масс, что имеет место в карбидах ($M_A \gg M_B$). В силу этого неравенства тяжелый металлический атом колеблется в основном в акустическом диапазоне частот, а легкий атом углерода — в оптическом. В этом же приближении оказывается, что $\langle\omega^2\rangle_A \sim 1/M_A$ и $\langle\omega^2\rangle_B \sim 1/M_B$, так что знаменатели в выражении (10) не зависят от массы и имеют одинаковый порядок величины. Численный расчет по методу ППВ показал, что в выражении для λ превалирует первый член, связанный с колебанием металлического атома. Это находится в согласии с туннельными измерениями Зеллера, показавшими, что λ определяется в основном взаимодействием электронов с акустическими фононами. Вычис-

ление λ из первых принципов привело к значениям T_c для NbC и TaC, находящимися в хорошем согласии с экспериментом (в пределах 10%).

Получается, таким образом, что высокие T_c в NbC и TaC не связаны с механизмом размягчения мод, а скорее, фононные аномалии и высокие T_c являются следствием большого электрон-решеточного взаимодействия.

6. Полупроводниковые карбиды. В этом разделе мы рассмотрим группу карбидов с химической формулой A_2C_3 , у которых в качестве А-компонента выступает переходный металл Y, лантаниды — La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho и актиниды — Th, U, Np, Pu. Указанные соединения имеют структуру типа Pu_2C_3 и принадлежат к пространственной группе $T_d^2 - I\bar{4}3d$ ^{118, 119}. A_2C_3 — соединения со структурой Pu_2C_3 имеют

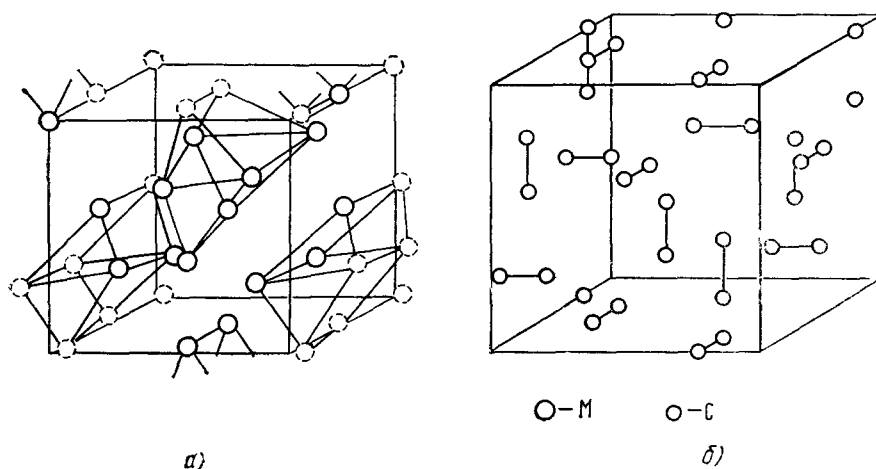


Рис. 21. Структура типа A_2C_3 : подрешетка, составленная атомами металла (а), и углеродная подрешетка (б).

сложную элементарную ячейку, содержащую 16 атомов сорта А и 24 атома углерода. В подрешетке, составленной атомами сорта А (рис. 21), можно выделить атомный полиэдр, составленный из шести тетраэдров. Трансляция этого полиэдра с использованием трех операций симметрии дает положение всех атомов металла в структуре типа Pu_2C_3 . Атомы углерода располагаются попарно и разделены промежутком всего в две десятые параметра решетки. Характерно, что пары, составленные из атомов углерода, ориентированы параллельно координатным осям. Структуру типа Pu_2C_3 можно только условно считать ОЦК структурой. Согласно Шуберту⁵⁰, из восьми атомов металла, занимающих вершины куба, семь смещены на 0,05 параметра решетки и фактически принадлежат другим элементарным ячейкам (см. рис. 21, а).

Большая часть рассматриваемых карбидов образуется при обычной дуговой плавке А-элементов и графита. Однако полупроводниковые карбиды V и Th и тройные соединения на их основе со структурой Pu_2C_3 не могут быть получены при помощи обычной техники синтеза. Для их приготовления требуются особые условия, при которых высокотемпературная обработка сплавляемых компонентов (1200—1500 °C) осуществляется при высоком давлении (15—30 кбар)^{120—124}.

Несмотря на то обстоятельство, что класс полупроводниковых карбидов весьма представлен, сверхпроводящие свойства исследовались только у ограниченного числа чистых соединений — V_2C_3 , Th_2C_3 , La_2C ^{121, 124, 125}.

В двух из трех перечисленных соединений T_c оказалась выше 10°K (табл. VII). Это сразу привлекло внимание к изучению сверхпроводящих свойств полупроводников и вскоре в тройных соединениях на основе Y_2C_3 и La_2C_3 была обнаружена высокотемпературная сверхпроводимость ^{122, 126} ($T_c \sim 14\text{--}17^\circ\text{K}$; см. табл. VII).

Таблица VII

 T_c в полупроводниках

Соединение	$\text{Y}_2\text{C}_{2.63}$ *)	$\text{La}_2\text{C}_{2.70}$	Th_2C_3 *)	$(\text{Y}_{0.7}\text{Th}_{0.3})_2\text{C}_{3.1}$ *)
$T, ^\circ\text{K}$	11,5	11,0	4,1	17,0

*) Синтез этих соединений проводился с использованием техники высокого давления.

Дальнейшие исследования показали, что так же как в карбидах переходных металлов со структурой NaCl, сверхпроводящие свойства полупроводников очень чувствительны к отклонениям от стехиометрии. Максимальные T_c , как правило, наблюдаются вблизи стехиометрических составов ¹²¹. Электронная концентрация соединений Y_2C_3 , La_2C_3 и Th_2C_3 составляет 3,6 электронов/атом, т. е. меньше чем в карбидах переходных металлов со структурой NaCl.

В отличие от соединений со структурой A-15 и B-1 (NaCl) T_c в сплавах полупроводников существенно превышают таковые в исходных соединениях (см. табл. VII). В связи с этим были предприняты подробные исследования влияния легирования на сверхпроводящие свойства полупроводников Y и Th ^{122, 124}. Анализ этих данных приводит к выводу, что улучшение сверхпроводящих свойств соединения Th_2C_3 достигается тогда, когда легирующие элементы имеют незаполненную или близкую к заполнению f -оболочку (La, Er, Lu).

Легирование переходными и непереходными элементами исследовалось в работе ¹²². Исходным соединением здесь было Y_2C_3 , а в качестве добавок использованы переходные d -металлы (Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ru, W) и непереходные элементы преимущественно IV группы (Si, Ge, Sn, Bi). В целом легирование этими элементами дает положительный эффект (например, при использовании для легирования W в отношении $W/Y = 1/9$, T_c возрастает примерно в 2,5 раза), однако в ряде случаев (при добавлении In и Zn) тройной сплав становится несверхпроводящим вплоть до 4°K .

Очень интересными оказались результаты исследования твердых растворов полупроводников V_2C_3 и Th_2C_3 . Мы уже отмечали выше (см. табл. VII), что именно среди тройных сплавов системы $\text{Y}_2\text{C}_3 - \text{Th}_2\text{C}_3$ обнаружены самые высокотемпературные, среди всех полупроводников, сверхпроводники. Объемноцентрированная кубическая структура (типа Pu_2C_3), благоприятная для сверхпроводимости в этих соединениях, образуется только при комбинированном воздействии высокого давления и высоких температур. При синтезе этих же образцов с помощью обычной дуговой плавки было обнаружено, что тройные сплавы $\text{V}_2\text{C}_3 - \text{Th}_2\text{C}_3$ имеют объемноцентрированную тетрагональную решетку и не сверхпроводят вплоть до 4°K .

Таким образом, хотя при определенных условиях синтеза могут быть получены либо ОЦК, либо ОЦТ структуры, однако прямого перехода из

одной структуры в другую в указанных сплавах не наблюдается. Тем не менее рассмотрение геометрических соотношений между тетрагональной и кубической карбидными фазами показывает ¹²⁷, что такой переход может иметь место.

Приведенный материал показывает, что полуторные карбиды являются очень интересными объектами исследования. К сожалению, физические свойства этих соединений практически не изучались. Особый интерес представляет проведение измерений магнитной восприимчивости в сплавах с добавками редких земель с целью определения локализованных магнитных моментов в тех случаях, когда легирование понижает T_c . С другой стороны, необходимы поиски структурного превращения из ОЦК в ОЦТ структуру и исследования фононного спектра указанных соединений.

7. Х а л ь к о г е н и д ы. Неожиданным открытием в области сверхпроводящих материалов, сделанным за последние годы, является обнаружение высокотемпературной сверхпроводимости в тройных халькогенидах переходных металлов. В 1972 г. Маттиас с сотрудниками ¹²⁸ синтезировали соединение $\text{Li}_x\text{Ti}_{1,1}\text{S}_2$ ($0,1 < x \leq 0,3$) с гексагональной структурой типа Ti_3S_4 и нашли в нем $T_c = 10-13^\circ\text{K}$. Это — первое соединение из класса высокотемпературных некубических сверхпроводников. Интересной особенностью этого тройного соединения является то, что ни одно из бинарных соединений компонентов в системах $\text{Li} - \text{S}$, $\text{Li} - \text{Ti}$ или $\text{Ti} - \text{S}$ не является сверхпроводящим выше 1°K .

Структура типа Ti_3S_4 принадлежит к пространственной группе $P6_3/mmc$ ¹²⁹.

Атомы серы в этой структуре (рис. 22) занимают попеременно два неэквивалентных ряда позиций: в чередующейся гексагональной (S_1) и кубической (S_2) плотной упаковке. Слой из атомов титана находится в центре правильных октаэдров, составленных атомами серы ($3S_1 + 3S_2$) (рис. 22, б). Если узлы типа Ti_1 заселены полностью, то узлы типа Ti_2 заняты лишь частично, не больше, чем наполовину.

Таким образом, одной из характерных структурных особенностей соединения $\text{Li}_x\text{Ti}_{1,1}\text{S}_2$ является наличие слоев из атомов металла. Однако это соединение тем не менее нельзя причислить к известному классу слоистых соединений щелочных металлов, синтезированных на основе соединения MoS_2 (Na_xMoS_2 , K_xMoS_2 и др.) ¹³¹. Если в слоистых соединениях взаимодействие между слоями практически отсутствует, то в соединениях со структурой Ti_3S_4 атомы металла типа Ti_2 из частично занятых слоев, как «мостики», связывают полностью заполненные слои из атомов типа Ti_1 и обеспечивают, таким образом, их взаимодействие.

Одним из важных признаков соединения $\text{Li}_x\text{Ti}_{1,1}\text{S}_2$ является его неустойчивость в температурной области $77-600^\circ\text{K}$. Вначале, после синтеза указанного соединения, измерения показали высокие значения

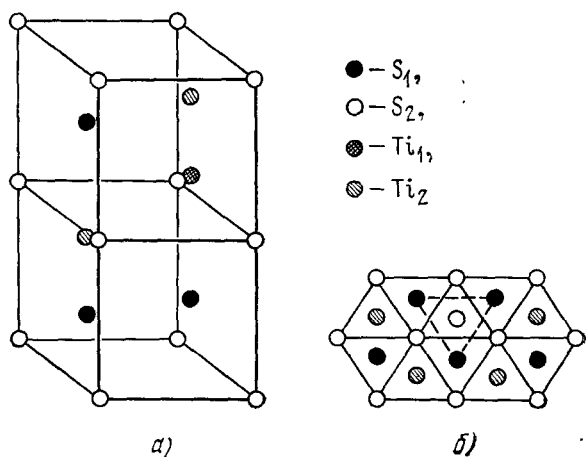


Рис. 22. Структура типа Ti_3S_4 .

T_c ($T_c \sim 10-13^\circ\text{K}$), но затем, после того как образцы были выдержаны несколько часов при комнатной температуре, T_c падало на несколько градусов. После недельной выдержки образец ухудшил свои сверхпроводящие свойства еще больше. При повторном отжиге образца при 750°C высокая сверхпроводимость полностью восстановилась. С другой стороны если образец после синтеза сразу охлаждался до гелиевой температуры, то высокотемпературная сверхпроводимость сохранялась долгое время. Носит ли обнаруженная неустойчивость структурный характер — пока не выяснено, однако ее открытие нельзя не учитывать. По мнению Маттиаса, необходимо вновь вернуться к рассмотрению того большого количества соединений, которые не показали хороших сверхпроводящих свойств, возможно, из-за того, что в период между синтезом и измерениями они теряли свою устойчивость¹³².

Другим представителем тройных халькогенидов переходных металлов, показывающих высокотемпературную сверхпроводимость, является класс

соединений с общей формулой $A_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ (где $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Sn}, \text{Pb}$).

Из 21 соединения рассматриваемого класса сверхпроводящими оказались только девять. Из них соединения, у которых А-компонентом являются Mg, Sc и Y, показали низкие T_c ¹³³. Более интересными оказались сверхпроводящие свойства у соединений с более тяжелыми А-компонентами ($A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Sn}, \text{Pb}$), половина которых показала высокотемпературную сверх-

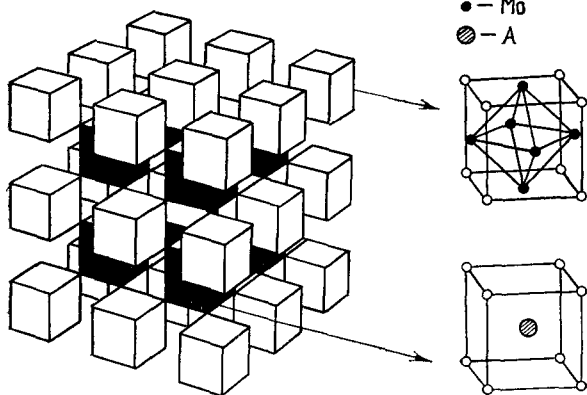


Рис. 23. Структура соединений типа $A_x\text{Mo}_3\text{S}_4$.

проводимость с $T_c = 10-15^\circ\text{K}$ (табл. VIII) и высокие критические поля⁴. Эти соединения имеют ромбоэдрическую структуру типа Mo_3Se_4 (пространственная группа $C_{3i}^2 - R\bar{3}$). Атомы серы расположены в вершинах искаженных кубов, в каждом четвертом из которых размещен А-атом (либо октаэдр, составленный из атомов Mo) (рис. 23).

Температура перехода в сверхпроводящее состояние приведена в табл. VIII, составленной по данным работ^{135,136}. Из нее видно, что наиболее высокие T_c зафиксированы у соединений, у которых в качестве А-компонента выступают непереходные элементы Sn, Pb и Cu. В работе¹³⁶ сообщается о результатах измерения магнитной восприимчивости в соединениях CuMo_4S_5 , PbMo_6S_7 и SnMo_6S_7 . Согласно этим данным, в перечисленных соединениях плотность электронных состояний на уровне Ферми имеет довольно умеренные значения.

Однако измерения электронной теплоемкости соединений AgMo_4S_5 , PbMo_6S_7 , SnMo_5S_6 , приведенные в работе¹³⁷, показали, что указанные тройные сульфиды молибдена имеют очень большие значения γ , превышающие в ряде случаев соответствующие значения в высокотемпературных сверхпроводниках со структурой A-15.

Недавно Лаусон обнаружил структурное превращение в ряде тройных сульфидов молибдена¹³⁸. Соединения CuMo_4S_5 ($T_c = 10,5^\circ\text{K}$) и CoMo_3S_4

Таблица VIII

Сверхпроводящие свойства тройных сульфидов Мо

Соединение	T_c °К	Параметр решетки, Å		Соединение	T_c °К	Параметр решетки, Å	
		a	c			a	c
$\text{Mo}_{4,5}\text{Cu}_{4,5}\text{S}_6$	10,9—10,8	9,63	10,18	Mo_5SnS_6	11,3—10,9	9,19	11,34
Mo_4CuS_5	11,0—9,7	—	—	Mo_6SnS_7	13,0—12,6	—	—
$\text{Mo}_{4,8}\text{Ag}_{1,2}\text{S}_6$	8,9—8,4	9,32	10,83	$\text{Mo}_{5,1}\text{Pb}_{0,9}\text{S}_6$	13,2—12,5	9,20	11,43
Mo_5CdS_6	2,4—2,3	9,44	10,72	Mo_6PbS_7	14,0—13,6	—	—
Mo_5ZnS_6	3,0—2,7	9,54	10,28	$\text{Mo}_6\text{Pb}_{0,9}\text{S}_{7,5}$	15,2	—	—
$\text{Mo}_5\text{Mg}_{0,9}\text{S}_6$	2,5—2,4	9,49	10,55				

(T_c не измерялось) испытывают превращение из ромбоэдрической в орторомбическую структуру при температурах 260 и 220 °К соответственно (табл. IX). Таким образом, и в этой системе сверхпроводников наблюдается структурная неустойчивость, которая выражается в виде перехода из ромбоэдрической в орторомбическую структуру.

К группе халькогенидов примыкают некоторые окислы. Обычно кислородные соединения переходных металлов не показывают высоких T_c . До 1973 г. самое высокое T_c , сообщенное для этого класса материалов, составляло 6—7 °К для $\text{Rb}_0,2\text{WO}_3$ ¹³⁹. В 1973 г. Джонстон с сотрудниками¹⁴⁰ синтезировал соединения $\text{Li}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,8 \leq x \leq 1,33$), которое имело $T_c = 7\text{—}13,7$ °К, т. е. первое кислородное соединение из класса высокотемпературных сверхпроводников.

Соединение $\text{Li}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,8 \leq x \leq 1,33$) кристаллизуется со структурой типа шпинели MgAl_2O_4 (пространственная группа $H1_1 - Fd\bar{3}m$). Шпинельная структура соединения AB_2O_4 очень сложная и обычно ее расценивают на восемь более простых структурных элементов — октантов (рис. 24, а), половина которых (октанты типа I; рис. 24, б) содержит А-катионы в тетраэдрической координации, а в остальных (октанты типа II; рис. 24, в) В-катионы находятся в октаэдрической координации, хотя октаэдры, образованные атомами кислорода, и выходят за пределы одного октанта.

Интересно отметить, что ГЦК структура типа шпинели до сих пор не считалась благоприятной для сверхпроводимости. Из 200 известных шпинельных соединений только три обнаружены сверхпроводящими: CuRh_2S_4 , CuV_2S_4 и CuRh_2Se_4 с $T_c = 4,8; 4,5$ и $3,5$ °К соответственно¹⁴¹.

Одной из особенностей шпинельной фазы в $\text{Li} - \text{Ti} - \text{O}$ системе является то, что ее область гомогенности содержит как составы диэлектрики ($\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{O}_4$), так и составы с металлической проводимостью ($\text{Li}_{1,0}\text{Ti}_2\text{O}_4$). Таким образом, соединение $\text{Li}_{1,0}\text{Ti}_2\text{O}_4$, для которого зафиксировано наибольшее T_c (13,7 °К), находится в окрестности составов шпинельной фазы, при которых наблюдается переход металл-изолятор.

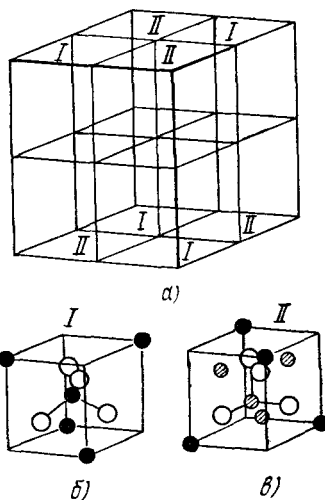


Рис. 24. Структура типа шпинели.

Таблица IX

 T_c и T_m в тройных сульфидах Mo

Соединение	T_m , °K	T_c , °K	Параметр решетки, Å	
			Ромбоэдр. структура, 300 °K	Орторомб. структура, 6 °K
Mo_4CuS_4	260	10,5	$a = 9,63$ $c = 10,21$	$a = 9,40$ $b = 16,98$ $c = 10,16$
Mo_3CoS_4	220	—	$a = 9,57$ $c = 10,15$	$a = 9,42$ $b = 17,11$ $c = 10,12$

III. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ И РЕШЕТОЧНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ

8. Сопоставление сверхпроводимости в различных кристаллических структурах. 8.1. *Симметрия*. В литературе долгое время существовало мнение, что наиболее благоприятной для высокотемпературной сверхпроводимости является кубическая симметрия кристаллической решетки. Однако последние исследования показывают, что этот вывод является преждевременным. В самом деле, если мы проанализируем сверхпроводящие свойства соединений переходных металлов, которые обсуждались выше, то неизбежно приходим к выводу, что высокие T_c (> 10 °K) можно обнаружить не только в кубической системе (A-15, B-1), но также в ромбоэдрической, тетрагональной и гексагональной системах. Из данных, представленных в табл. X, следует, что симметрия не является определяющей в формировании сверхпроводящих свойств соединений переходных металлов.

Таблица X

Сопоставление T_c в различных структурах

Тип структуры	Симметрия	Максимальное T_c , °K	T_c , °K компонентов соединений
A-15	Кубическая	23,2 — Nb_3Ge	Nb : 9,2; Ge : 5,4
C-15	»	8,9 — LaOs_2	La : 5,9; Os : 0,65
C-36	Гексагональная	6,8 — ZrRe_2	Zr : 0,73; Re : 1,7
B-2 (CsCl)	Кубическая	5,0 — VRu	V : 5,3; Ru : 0,49
A-12 ($\alpha\text{-Mn}$)	»	10,5 — NbTc_3	Nb : 9,2; Tc : 8,2
σ -фаза ($\beta\text{-U}$)	Тетрагональная	14,6 — $\text{Mo}_{0,38}\text{Re}_{0,62}$	Mo : 0,92; Re : 1,7
B-1 (NaCl)	Кубическая	17,3 — NbN 16 — $(\text{Pd} - \text{Ag})\text{D}$	Nb : 9,2; Pd < 0,04; Ag < 0,01
Pu_2C_3	»	17,0 — $(\text{Y}_{0,7}\text{Th}_{0,3})_2\text{C}_{3,1}$	Th : 1,37; Y < 0,03
Ti_3S_4	Гексагональная	10—13 $\text{Li}_{0,4-0,3}\text{Ti}_{1,1}\text{S}_2$	Li : 0,08; Ti : 0,49
Mo_3Se_4	Ромбоэдрическая	15,2 $\text{Pb}_{0,92}\text{Mo}_6\text{S}_{7,5}$	Pb : 7,2; Mo : 0,92
Шпинель	Кубическая	7—13,7 $\text{Li}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_4$ $x = 0,8-1,3$	Li < 0,08; Ti : 0,49

В этой же таблице приведены T_c компонентов рассматриваемых соединений. Анализ этих данных приводит к выводу, что компоненты соединения могут иметь низкие T_c или даже не быть сверхпроводниками, а соединение обнаруживает хорошие сверхпроводящие свойства. В этом отношении интересен пример с $\text{Pd} - \text{Ag} - \text{D}^{147}$, $\text{Pd} - \text{Cu} - \text{H}^{179}$ или $\text{Li} - \text{Ti} - \text{S}^{128}$ системами, показывающими высокотемпературную сверхпроводимость и в то же время имеющими компоненты, T_c которых не превышает $0,5^\circ\text{K}$.

8.2. Кристаллохимия. Кристаллохимический анализ рассматриваемых соединений включает определение типа химической связи, координационных чисел, способа упаковки атомов в кристалле и т. д. Можно сделать следующие выводы относительно интересующих нас соединений.

Наличие широких областей гомогенности (признак металлической связи) и металлическая проводимость в соединениях со структурой A-15 сочетается со значительной хрупкостью, свойственной ковалентным кристаллам. В пользу присутствия ковалентной связи свидетельствует также низкое координационное число у атомов металла в структуре A-15. Это дает указания на то, что в данных соединениях реализуется ковалентно-металлический тип связи.

В соединениях со структурой B-1 (NaCl) к перечисленным выше признакам (наличие области гомогенности, металлическая проводимость, хрупкость) добавляется установленный в экспериментах по рентгено-электронной спектроскопии и расчетах электронно-энергетического спектра перенос заряда от атомов металла к атомам неметалла. Это свидетельствует о присутствии ионной составляющей сил связи. Таким образом, в соединениях со структурой NaCl имеет место сосуществование трех типов связи: металлической, ковалентной и ионной.

Соединения типа фаз Лавеса обладают металлической проводимостью, однако другие «металлические» признаки у них выражены слабо (очень незначительные области гомогенности или полное отсутствие таковых). Хрупкость и высокие температуры плавления характеризуют присутствие ковалентной составляющей сил связи в этих соединениях. Ряд исследователей отмечает подобие геометрического расположения атомов в фазах Лавеса и структуре алмаза, для которой характерны жесткие ковалентные связи¹⁶⁴. Это позволяет причислить указанные соединения к соединениям с преимущественно ковалентно-металлическим характером связи.

Халькогениды и полуторные карбиды менее изучены, чем перечисленные выше соединения. Тем не менее можно полагать, что наличие области гомогенности в халькогенидах является признаком металлической связи, а перенос заряда от атома металла к неметаллу (о чем свидетельствуют некоторые предварительные результаты рентгеноспектральных исследований) указывает на ионную составляющую сил связи.

Обоими компонентами σ -фаз и соединений со структурой α -Mn и B-2 являются металлы с небольшой разницей в электроотрицательности, поэтому здесь трудно ожидать эффектов ионной связи. Широкие области гомогенности, высокая пластичность и металлическая проводимость дают основания считать, что в этих соединениях осуществляется преимущественно металлическая связь.

Проведенное выше обсуждение характера межатомного взаимодействия в соединениях переходных металлов не выходит за рамки качественных выводов. Количественное же соотношение между различными типами связи может быть получено из квантовомеханического рассмотрения. Особенно удобным для исследования проблемы химической связи является метод комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), который в случае молекулярных систем называют МО ЛКАО, а в случае кристаллов — методом

сильной связи (оценку метода ЛКАО см. в книге Займана ¹⁶¹). Определяя заселенность атомных орбиталей, можно найти эффективные заряды атомов компонентов в соединении и соотношение между чисто ковалентными и чисто ионными состояниями системы ¹⁶⁵. Для соединений переходных металлов со структурой NaCl (VC, VN, VO) такое рассмотрение было проведено недавно в работе ¹⁶⁶. Для остальных соединений подобных количественных расчетов не проводилось.

Большая часть сверхпроводящих соединений переходных металлов имеет структуры с довольно плотной упаковкой атомов (А-15, С-15 и др.). В ряде случаев это позволяет определить эффективные радиусы компонентов и получить интересную информацию о кристаллохимической устойчивости соединений. Рассмотрим это на примере A_3B -соединений со структурой А-15, для которых в работе ¹⁶⁷ был недавно проведен такой анализ.

В структуре А-15 расстояние между соседними атомами сорта А, образующими линейные цепочки, $R_{AA} = 1/2 a$ (a — параметр решетки). Если предположить, что атомы сорта А касаются друг друга, то можно определить эффективный радиус А-атома, $R_{эфф}^A = R_{AA}/2 = a/4$. Сопоставление эффективных радиусов А-компонентов в A_3B -соединениях (вычисленных таким образом) со значениями атомных, ионных и ковалентных радиусов А-элементов показывает, что $R_{эфф}^A$ близки к ковалентным радиусам, что указывает на наличие в цепочках дополнительных ковалентных связей.

Исходя из аналогичных предположений о касании атомов А и В, можно (зная, что расстояние между ними составляет $R_{AB} = (\sqrt{5}/4) a$) найти эффективный радиус В-атома:

$$R_{эфф}^B = R_{AB} - R_{эфф}^A = \frac{\sqrt{5}}{4} a - \frac{1}{4} a.$$

Условием кристаллохимической устойчивости решетки А-15, когда атом В одновременно касается всех окружающих 12 атомов сорта А, является

$$\frac{R_{эфф}^B}{R_{эфф}^A} \geq \sqrt{5} - 1 = 1,23. \quad (11)$$

Из данных, представленных в ¹⁶⁷, следует, что ни одно из известных сверхпроводящих соединений со структурой А-15 этому условию не удовлетворяет. Во всех случаях отношение $R_{эфф}^B/R_{эфф}^A < 1,23$, что свидетельствует о том, что ни одно из указанных соединений не является кристаллохимически стабильным. Это следует из того, что А-атомы несколько сжаты, а В-атомы, наоборот, растянуты в структуре А-15 ¹⁶⁷. Степень сжатия А-подрешетки, или растянутости В-подрешетки может служить некоторой мерой кристаллохимической устойчивости структуры А-15. Степень растянутости В-подрешетки может быть выражена отношением $\epsilon = R_{эфф}^B/R_V^k$ (где R_V^k — ковалентный радиус В-элемента). Если нанести теперь значения T_c в функции ϵ , то можно обнаружить тенденцию роста T_c с увеличением кристаллохимической неравновесности структуры А-15 (рис. 25). Оценки, сделанные в работе ¹⁶⁷, показывают, что высокие T_c следует ожидать у Nb_3Si (что недавно было подтверждено Паном ¹⁶⁸, обнаружившим в Nb_3Si $T_c = 19^\circ K$), а также в несинтезированных пока соединениях V_3C , Nb_3C , Ta_3C .

8.3. *Стехиометрия.* Общим свойством сверхпроводящих соединений переходных металлов является высокая чувствительность T_c к отклоне-

ниям от стехиометрии. Как правило, наивысшие значения T_c достигаются в стехиометрических соединениях со структурой A-15, карбидах и нитридах со структурой B-1, гидриде палладия. Можно отметить, что T_c , полученные для соединений Nb_3Ge и NbN (23,2 и 17,3 °K соответственно), имеющих максимальную близость к стехиометрии, являются самыми высокими для всего класса соединений со структурой T_c , °K A-15 и B-1 (NaCl).

Анализ диаграмм фазовых равновесий A_3B -соединений со структурой A-15 и AB-соединений со структурой B-1 (NaCl) показывает¹⁶⁹, что области гомогенности, как правило, с одной стороны ограничены стехиометрическим составом, а с другой расширяются за счет увеличения содержания A-компонента. Для соединений A-15 это означает, что при отклонении от стехиометрии почти всегда A-элемент замещает B-элемент, т. е. цельность цепочки остается ненарушенной. Это свидетельствует о том, что A—A-взаимодействие является определяющим в структуре A-15.

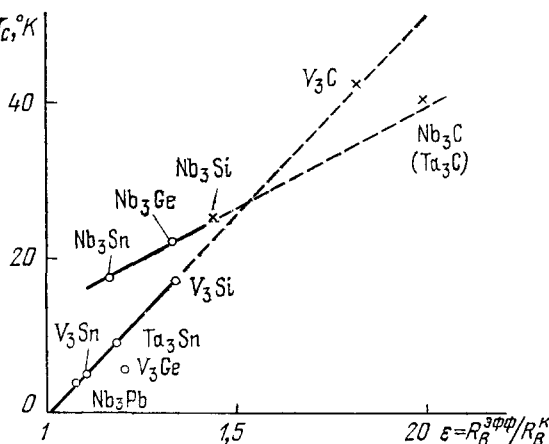


Рис. 25. Влияние степени кристаллохимической неравновесности структуры A-15 на T_c .

8.4. *Легирование.* Если рассматривать влияние легирования на сверхпроводящие свойства соединений переходных металлов, то можно прийти к выводу, что оно различно для различных классов соединений.

В соединениях со структурой A-15 и B-1 легирование не дает ощутимых результатов в повышении T_c . Гораздо больший эффект здесь достигается при приближении к стехиометрии. Это недавно было ярко продемонстрировано на примере соединения Nb_3Ge , где последовательное приближение к стехиометрии позволило повысить T_c от 6 до 17 и наконец до 23,2 °K, т. е. самому высокому T_c , известному в настоящее время.

С другой стороны, в полуторных карбидах, халькогенидах, соединениях типа фаз Лавеса, гидридах и дейтеридах палладия легирование дало положительный эффект. Например, если в дейтериде палладия $T_c = 11$ °K¹⁴⁶, то в тройной системе Pd — Ag — D удалось повысить T_c до 16 °K¹⁴⁷. В бинарных системах Ti — S и Li — Ti сверхпроводимость вообще не обнаружена, а в тройной системе Ti—Li—S T_c -достигает 17 °K.

Пока не установлены четкие критерии того, в каких системах можно ожидать улучшения сверхпроводящих характеристик соединений переходных металлов за счет легирования, и, таким образом, весь обширный материал, накопленный в последние годы по легированию сверхпроводников, носит пока эмпирический характер.

8.5. *Электронная концентрация.* Маттиас давно обратил внимание на связь T_c с электронной концентрацией. В построенной им зависимости T_c от электронной концентрации (числа валентных электронов, приходящихся на атом) для переходных металлов I, II и III периодов значения T_c группируются около двух максимумов, соответствующих электронной концентрации 5 и 7 электронов/атом¹⁷⁰. Когда на построенной таким образом зависимости стали откладывать значения T_c для сплавов переходных металлов в той же функции электронной концентрации, то оказалось,

что значения T_c , полученные для сплавов, хорошо укладываются на зависимость T_c от электронной концентрации, построенной для чистых металлов. Положения главных максимумов для сплавов, образованных переходными металлами I, II и III периодов 4,7 и 6,5 *электронов/атом* практически совпадают друг с другом и незначительно отличаются от положений соответствующих максимумов чистых металлов (5 и 7 *электронов/атом*)¹⁷¹.

Сначала казалось, что зависимость T_c от электронной концентрации, построенная для переходных металлов и их сплавов, имеет универсальный характер и пригодна для рассмотрения других сверхпроводников на основе переходных металлов. В самом деле, анализ сверхпроводящих свойств A_3B -соединений со структурой A-15 показал, что наиболее высокие значения T_c группируются около двух интервалов электронных концентраций: 4,50—4,75 и 6,25—6,60 *электронов/атом*, которые, по существу, совпадают с областями «благоприятных» концентраций, обнаруженных для переходных металлов и их сплавов.

В других сверхпроводящих соединениях, компонентами которых являются переходные металлы: σ -фазах, фазах Лавеса, соединениях со структурой B-2 ($CsCl$) и α -Mn, также имеет место корреляция, описанная выше, т. е. высокие значения T_c приходится на области электронных концентраций 4,6—4,7 и 6,5—6,75 *электронов/атом*.

Однако в соединениях со структурой B-1 ($NaCl$) и полуторных карбидах высоким значениям T_c соответствуют электронные концентрации: 3,6 *электронов/атом* (для полуторных карбидов), 4,5 *электронов/атом* и 5,0 *электронов/атом* (для карбидов и нитридов со структурой B-1).

Таким образом, появляется новое значение электронной концентрации 3,6 *электронов/атом*, которое выпадает из правила Маттиаса, хотя в большинстве соединений, так же как и в сплавах, благоприятными значениями остаются удивительным образом устойчивые значения, приблизительно равные 4,5 и 6,5 *электронов/атом*.

9. В и д ы р е ш е т о ч н о й н е у с т о й ч и в о с т и. Экспериментальные данные, приведенные в предыдущем разделе, показывают, что сверхпроводящие соединения переходных металлов с высокими T_c в той или иной степени обнаруживают решеточную неустойчивость. Проявление этой неустойчивости может быть самым различным: в виде прямого структурного превращения (типа слабого искажения исходной решетки), размягчения решеточных модулей, размягчения коротковолновых ветвей фононного спектра и т. д. Ниже мы рассмотрим виды решеточной неустойчивости, которые имеют место в рассматриваемых соединениях.

9.1. *Структурный переход.* Низкотемпературное структурное превращение наблюдалось в соединениях со структурой A-15, фазах Лавеса, соединениях со структурой B-2 ($CsCl$) и халькогенидах. Данные по исходным структурам перечисленных выше соединений и структурам после превращения сведены в табл. IX и XI вместе со значениями T_c и T_m . В четырех из восьми рассматриваемых соединений характер превращения один и тот же — из кубической структуры в тетрагональную. Интересно, что в трех соединениях типа фаз Лавеса с исходной структурой C-15, которые показывают превращение, низкотемпературное искажение решетки во всех трех случаях различное: тетрагональное, ромбоэдрическое и орторомбическое.

Обращает на себя внимание тот факт, что температуры структурных переходов во всех случаях превышают температуры сверхпроводящих переходов. Однако если разность значений T_m и T_c в соединениях со структурой A-15 (V_3Si , Nb_3Sn) и C-15 ($LaRu_2$) составляет всего 6—27 °K, то

Таблица XI

Сверхпроводящие и структурные характеристики соединений,
испытывающих решеточное превращение

Соединение	Исходная структура (кубическая)	Структура после превращения	T_m , °K	T_c , °K
V_3Si	A-15	Тетрагональная	21—23	17
Nb_3Sn	A-15	»	43—45	18
HfV_2	C-15	Объемноцентрированная Орторомбическая	120	8,7
ZrV_2	C-15	Ромбоэдрическая	90—117	8,8
$LaRu_2$	C-15	Тетрагональная	30	4,45
VRu	B-2	»	110—360	5

у остальных соединений эта величина намного больше и доходит до сотен градусов. Пока не ясно, существует ли какая-либо связь между близостью температурных областей сверхпроводящих и структурных переходов и величиной T_c . Имеющихся экспериментальных данных для проведения такого анализа недостаточно.

9.2. «Виртуальный» структурный переход. Тройные сплавы системы $Y_2C_3 - Th_2C_3$ не имеют какого-либо структурного превращения при изменении температуры. Однако, изменяя условия синтеза, можно получить эти сплавы в ОЦК структуре (типа Pu_2C_3) или объемноцентрированной тетрагональной структуре. Такую ситуацию можно условно назвать «виртуальным» структурным переходом. Интересно, что T_c соединения с кубической структурой ($\sim 17^\circ K$) является самым высоким среди всего класса полупроводников карбидов, в то время как соединение с тетрагональной решеткой не сверхпроводит вплоть до $4^\circ K$.

9.3. «Размягчение» длинноволновых решеточных модулей с понижением температуры. Исследование температурной зависимости скорости звука показало аномальное уменьшение этого параметра с понижением температуры в соединениях со структурой A-15 (V_3Si , Nb_3Sn , Nb_3Al , V_3Ga), C-15 (ZrV_2 , HfV_2) и существование особенности в соединении со структурой B-2 (VRu). Эти данные свидетельствуют о размягчении решеточных модулей в указанных соединениях, причем температурная область, в которой наблюдается максимальное размягчение, обычно совпадает с T_m .

В некоторых соединениях (V_3Si , Nb_3Sn) это размягчение начинается при комнатных температурах, т. е. задолго до появления структурного превращения и является «предвестником фазового перехода». Интересно отметить, что самого фазового перехода может и не быть (например, в V_3Si и Nb_3Sn он исчезает при малых отклонениях от стехиометрии или малых концентрациях примеси). В ряде других соединений, например, в Nb_3Al , структурный переход не наблюдался даже в стехиометрических чистых образцах, однако имеет место размягчение решеточных модулей, свидетельствующее о решеточной нестабильности, причем это сопровождается всегда высокими T_c . Например, в Nb_3Al $T_c = 18,8^\circ K$.

9.4. «Размягчение» коротковолновых фононов. В соединениях A-15, C-15 и B-2 наблюдаемое размягчение решеточных модулей свидетельствует о развивающейся неустойчивости акустических длинноволновых фононов. В соединениях со структурой B-1, как мы видели, дисперсионные кривые акустических фононов имеют аномалии в коротковолновой области. Эти аномалии не чувствительны к температуре, однако их положение и глубина определяются параметрами межатомного и межелектронного взаимодействия, изменяя которые мы, в принципе, могли бы получить

неустойчивые фононные моды с конечным волновым вектором. В этом смысле говорят, что наблюдаемые аномалии свидетельствуют также о развивающейся (по параметрам взаимодействия) решеточной неустойчивости. Характерно, что такие аномалии обнаружены только в высокотемпературных сверхпроводниках со структурой В-1: ТаС.

9.5. *Сосуществование различных структурных фаз вблизи данного состава.* При синтезе ряда высокотемпературных сверхпроводников со структурой А-15 и В-1 было обнаружено, что вблизи стехиометрических составов соединений Nb_3Sn , MoC , NbN имеет место сосуществование различных структурных фаз. Другими словами, изменяя в небольших пределах состав, температуру и условия синтеза, можно получить разные структурные модификации одного и того же соединения.

Например, по данным ^{168, 173-176} соединение Nb_3Si может быть получено в трех модификациях: со структурой Cu_3Au ($T_c = 1,5^\circ\text{K}$) ¹⁷³, со структурой типа Ti_3P ($T_c = 5,3-9^\circ\text{K}$) ^{7, 174, 176} и со структурой А-15 ($T_c = 6,9; 9,2; 19^\circ\text{K}$) ^{168, 175, 176}.

Соединение NbN можно также синтезировать с кубической структурой типа В-1 (NaCl) ($T_c = 17,3^\circ\text{K}$) ^{84, 177}, тетрагонально-искаженной структурой типа NaCl ($T_c = 8,9^\circ\text{K}$) ¹⁷⁸ и гексагональной, типа TiP ($T_c < 1,94^\circ\text{K}$) ⁹⁸.

Карбид молибдена MoC имеет две структурные модификации — кубическую (типа В-1) с $T_c 12,1-14,3^\circ\text{K}$ ^{71, 95} и гексагональную с $T_c = 7,1^\circ\text{K}$ ⁹⁵.

σ -фаза в Mo-Re -системе при температуре $\sim 1250^\circ\text{C}$ находится вблизи границы с фазой, имеющей кристаллическую структуру типа $\alpha\text{-Mn}$ ⁵⁵. Синтез указанного соединения (σ -фазы) методом напыления на подложку, нагретую до этой же температуры ($\sim 1250^\circ\text{C}$), привел к получению σ -фазы с размерами элементарной ячейки, отличающимися от таковых в массивном материале, и повышению T_c в два раза ⁵⁵. Об аналогичном эффекте сообщалось в работе ¹⁷⁷, где путем распыления соединения NbN на подложку, нагретую до 700°C , удалось, увеличив параметр решетки и повысить T_c с $13,5$ до $17,3^\circ\text{K}$ ¹⁷⁷.

Используя температуру подложки в качестве регулируемого параметра, Тестарди с сотрудниками недавно предпринял поиск новых сверхпроводящих фаз в соединениях и сплавах на основе переходных металлов ⁷. В результате им было получено большое число новых метастабильных фаз, у которых усиление T_c было достигнуто при тех температурах осаждения, которые соответствовали температурам фазовых изменений в этих материалах.

Таким образом, не исключено, что близость данного состава сплава к границам фазовых равновесий может означать один из видов решеточной неустойчивости, которая и приводит (в одной из фаз) к высоким T_c . Конечно, для утверждения этой идеи следовало бы непосредственно убедиться в неустойчивости каких-либо фононных мод в одной из фаз системы. Признаком этого типа неустойчивости может рассматриваться также трудность достижения стехиометрического состава. Например, при синтезе соединений А-15 и В-1 не удалось получить строгой стехиометрии. Как правило, это имело место для соединений с высоким T_c (Nb_3Ge , Nb_3Ga , MoC , NbN). Граница фазового равновесия при низкой температуре ($< 200^\circ\text{K}$) в этих соединениях не приходится на стехиометрический состав, а смещена в сторону увеличения содержания переходного металла. Поэтому для максимально возможного приближения к стехиометрии и получения более высоких T_c необходимы особые условия синтеза с использованием резкой закалки с высоких температур, при которых граница фазового равновесия сдвигается в сторону стехиометрического состава.

IV. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ

10. Фазовый переход в структурах класса O_h с точки зрения теории симметрии. Как мы видели, одним из проявлений решеточной неустойчивости, встречающейся в высокотемпературных сверхпроводниках, являются структурные переходы. Поскольку этим переходам предшествует размягчение фононных мод при понижении температуры, этим объясняется согласно формуле Макмиллана возрастание температуры сверхпроводящего перехода в нестабильных решетках. В настоящей главе будут исследованы структурные переходы в ряду рассмотренных выше соединений сами по себе, безотносительно к явлению сверхпроводимости, исключительно на основе теории симметрии. Это позволит прежде всего выявить моды фононного спектра, ответственные за сам переход, и наметить пути дальнейшего экспериментального изучения таких переходов.

Соединения типа А-15, С-15 и В-2 принадлежат к одному и тому же кристаллическому классу O_h (пространственные группы их O_h^2 , O_h^1 и O_h^1 соответственно). До превращения все они кубические, а ниже температуры перехода T_m соединения А-15 и В-2 становятся тетрагональными, а С-15 — по различным данным и для различных составов — либо ромбическими, либо ромбоэдрическими, либо тетрагональными.

По ряду признаков это фазовые переходы второго рода, однако, по-видимому, возникает конечная спонтанная деформация ($\sim 10^{-3}$), что указывает на переход первого рода, который, вероятно, близок ко второму. В работах ^{96, 181} для предсказания группы симметрии новой фазы в соединениях А-15 использовалась теория Ландау фазовых переходов второго рода. Поскольку наблюдаемые переходы скорее первого рода, необходимо пересмотреть существующие результаты в отношении соединений А-15, а также получить предсказания относительно симметрии новой фазы для соединений С-15 и В-2. При этом желательно не использовать разложение свободной энергии по степеням параметра порядка, в данном случае — по атомным смещениям, не только ввиду его конечного значения в самой точке перехода T_m (смещения в данном случае невелики), но и потому, что полезно провести в качестве первого этапа исследования чисто теоретико-групповой анализ переходов, оставив термодинамическое рассмотрение реализации новых фаз и их свойств следующим этапом работы. Вместе с тем естественно использовать конструктивную идею Ландау о связи искаженной структуры с неприводимыми представлениями группы исходной симметричной фазы. Характерным для всех трех структур является то, что по имеющимся в настоящее время экспериментальным данным переход происходит без изменения числа атомов в элементарной ячейке. Если исходить из этого факта, то ответственными за переход должны быть неустойчивые моды кубической фазы в точке Γ зоны Бриллюэна (для нулевого квазиимпульса k).

В точке Γ представления пространственных групп сводятся к представлениям точечных групп, поэтому для всех трех структур А-15, С-15 и В-2 фононные моды должны классифицироваться по 10 неприводимым представлениям D^ν точечной группы O_h . Стандартной процедурой можно провести для этих структур теоретико-групповой анализ фононного спектра (при $k = 0$), а именно: 1) построить механическое представление, т. е. тот специфический набор неприводимых представлений D^ν группы O_h , который характеризует ветви спектра данных кристаллических структур; 2) найти явный вид базисных функций ϕ_i^ν этих представлений, т. е. фононные моды.

Нашей задачей является указание возможных групп новой фазы для каждой из трех структур. В этих целях рассмотрим функции плотности ρ и ρ_0 кристалла в новой исходной фазе соответственно. Поскольку ρ отличается от ρ_0 неким набором смещений атомов, можно записать $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, где искажение структуры $\delta\rho$ представимо в виде суперпозиции базисных функций φ_i^ν некоторого ν -го неприводимого представления (i -номер функции), характеризующего неустойчивую фононную моду, отвечающую за фазовый переход:

$$\delta\rho = \sum_i C_i^\nu \varphi_i^\nu. \quad (12)$$

$\delta\rho$ должно быть инвариантно по отношению к группе симметрии G_1 новой фазы, для поиска которой мы будем руководствоваться следующими принципами:

- а) G_1 должна быть подгруппой группы G_0 исходной фазы.
- б) Ограничение ν -го представления группы G_0 на подгруппе должно содержать единичное представление (критерий Бирмана ⁹⁶). Это требование вытекает из того факта, что $\delta\rho$ должно быть инвариантно к группе G_1 , а инвариант преобразуется по единичному представлению.
- в) Представление, по которому совершается переход, содержится в механическом представлении кристалла (переход типа смещения).
- г) Четвертый принцип можно условно назвать принципом максимальной группы новой фазы G_1 . Он не имеет фактически ничего общего с встречавшимся ранее в литературе принципом максимальной Ашера ⁹⁷, несостоятельность которого была неоднократно проиллюстрирована в ряде работ. Смысл четвертого принципа состоит в следующем.

Реальное смещение атомов $\delta\rho$ при переходе по представлению ν можно рассматривать по (12) как некоторую суперпозицию мод (нормальных смещений) с коэффициентом смешивания c_1 , численные значения которых сейчас несущественны, а важен лишь тип смешивания, например, $c_1(\varphi_1^\nu + \varphi_2^\nu)$, $c_1\varphi_1^\nu + c_2(\varphi_2^\nu - \varphi_1^\nu)$, $c_1(\varphi_1^\nu + \varphi_2^\nu + \varphi_3^\nu)$ и т. д. В то же время каждое такое реальное смещение атомов приводит к какой-то из допустимых групп G_1 , список которых уже выявлен с помощью первых трех принципов. Ясно, что набору искаженных координат атомов кристалла в новой фазе соответствует не только какая-то одна из групп G_1 , но и ее подгруппы. Стремясь указать пространственную группу кристалла в новой фазе полностью, мы должны при каждом типе смешивания мод представления D^ν оставить лишь максимальную из таких групп G_1 .

Перечисленные требования теоретико-группового характера резко ограничивают список возможных групп новой фазы. Указанный анализ для структур А-15, С-15 и В-2 класса O_h был выполнен Изюмовым, Найшем и Сыромятниковым ¹⁸². С учетом имеющихся экспериментальных сведений о сингонии новой фазы, их окончательные результаты имеют такой вид:

$$\begin{aligned} \text{А-15: } & \underline{D_{4h}^9}, D_{2d}^5, C_{4v}^7, C_{4h}^2 \\ \text{С-15: } & \underline{D_{2h}^{28}}, C_{2v}^{22}, D_2^7 \text{ или } D_{3d}^5, D_3^7, C_{3v}^5 \\ \text{В-2: } & C_{4v}^1. \end{aligned} \quad (13)$$

Отметим, что для А-15 группы тетрагональной фазы исследовались в работах ^{96, 181}, причем в ⁹⁶ были получены лишь группы D_{2d}^5 и C_{4v}^7 , а в ¹⁸¹ к ним добавлена группа C_{4h}^2 с указанием, что она пропущена в ⁹⁶. Результат же для С-15 и В-2 получен впервые в ¹⁸².

Группа D_{4h}^9 для А-15 сознательно исключена в работах ^{96, 181}, поскольку соответствующее ей представление E_g является неактивным по термино-

логии⁸⁹ теории фазовых переходов второго рода Ландау, ибо ему отвечает инвариант третьего порядка в разложении свободной энергии по степени параметра порядка. В сводке результатов (13) подчеркнуты группы, которые получаются только при переходах по пассивным представлениям, и которые исключаются в теории фазовых переходов второго рода. Здесь они оставлены в списке, чтобы сделать возможным обсуждать переходы как второго, так и первого рода, близкого ко второму.

Эксперимент в A-15 обнаруживает в низкотемпературной фазе именно группу D_{4h}^9 . Отсюда можно сделать вывод, что переход либо не второго рода либо в разложении свободной энергии не вскрыта какая-то добавочная термодинамическая переменная. Последнее соображение было развито в работе Андерсона и Блаунта¹⁰⁰, показавших, что действительно в структуре A-15 фазовый переход второго рода должен характеризоваться по крайней мере двумя параметрами порядка, одним из которых является спонтанная тетрагональная деформация элементарной ячейки как целого, а другим — относительное смещение атомов внутри ячейки. Именно такое смещение и было обнаружено в нейтронографическом эксперименте Ширане и Акса¹¹⁶ (см. обзор¹).

Что касается C-15, эксперименты на HfV_2 и ZrV_2 указывают орторомбическую сингонию новой фазы^{30, 31}, причем в³⁰ средствами рентгеноструктурного анализа была даже определена пространственная группа C_{2v}^{20} . В то же время по нейтронографическим данным работы³² эта фаза ромбоэдрична, поэтому мы оставляем в окончательном списке (13) группы обеих этих сингоний. Примечательно, что в нем группа C_{2v}^{20} отсутствует. Если проследить ретроспективно ее судьбу, то оказывается, что она выпадает из-за своей немаксимальности при переходе по представлению F_{2g} (максимальная ее надгруппа D_{2h}^{28} включена в список (13)). Для окончательного суждения о симметрии низкотемпературной фазы в соединениях C-15 следует предпринять добавочные дифракционные эксперименты.

При имеющихся в настоящее время сведениях кажутся весьма уместными принятые выше теоретические положения: отсутствие сверхструктуры в новой фазе ($k = 0$), переходы типа смещения, связанная с малостью искажений подгрупповая память об исходной фазе. Однако нельзя исключать и нарушение какого-либо из этих положений, тем более, что экспериментальное изучение переходов в C-15 начато совсем недавно. При этом группа C_{2v}^{20} может оказаться действительно возможной.

Экспериментальные данные по симметрии низкотемпературной фазы в VRu со структурой B-2 ограничиваются пока лишь указанием тетрагональной сингонии⁴⁶, а пространственная группа не установлена, поэтому сравнить полученный в¹⁸² (однозначный!) результат пока не с чем.

Для дальнейших исследований новых фаз и их свойств может оказаться важным также выявление возможной доменной структуры, связанной с несколькими способами вложения подгруппы G_1 в исходную группу G_0 . Эти домены могут различаться некоторыми экспериментально наблюдаемыми свойствами. В частности, интересно отметить, что среди допустимых групп новой фазы (13) есть и полярные группы типа C_{nv} , так что домены могут различаться, подобно сегнетоэлектрикам, каким-либо векторным свойством. В C-15 определенная в эксперименте группа C_{2v}^{20} также полярна.

11. Электронные модели структурного перехода в соединениях A-15 и C-15. В рассматриваемых соединениях A-15, C-15 и B-2 структурному фазовому переходу предшествует, как мы видели, размягчение решеточных модулей, начинающееся уже при комнатных температурах. Наиболее полно это явление изучено

в соединениях А-15, для которых установлено, что сдвиговый модуль $C_{11} - C_{12}$ обращается в нуль в самой точке структурного перехода T_m , приводя таким образом к абсолютной неустойчивости кубической фазы при $T < T_m$.

Такое anomальное поведение решетки в этих соединениях, сопровождающееся рядом аномалий чисто электронных свойств, связывалось долгое время с гипотезой Вегера — Лаббе — Фриделя о квазиодномерном характере электронного спектра, основанной на существовании в структуре А-15 линейных цепочек, составленных из атомов переходного металла.

На самом деле проявление квазиодномерности d -электронов в таком виде все же маловероятно ввиду большой относительной величины матричного элемента междоцепочного перехода 134 . В то же время, как недавно показал Горьков 172 , возможно совершенно другое объяснение наблюдаемым аномалиям в структуре А-15. Ее пространственная группа O_h^3 содержит в себе нетривиальные трансляции, что приводит к двухкратному вырождению электронных уровней на границе зоны Бриллюэна в точке X . Группа волнового вектора G_k для луча, ориентированного в z -направлении ($k = (0, 0, \pi/a)$), имеет четыре двумерных неприводимых представления X_1, X_2, X_3, X_4 . Их характеры приведены в табл. XII.

Таблица XII
Характеры группы волнового вектора точки X для групп $O_h^3 O_h^7$

O_h^3					O_h^7				
D_{4h}	X_1	X_2	X_3	X_4	D_{4h}	X_1	X_2	X_3	X_4
$\{\varepsilon 0\}$	2	2	2	2	$\{\varepsilon 0\}$	2	2	2	2
$\{\delta_{2x} 0\}$	2	0	-2	0	$\{\delta_{2z} 0\}$	2	2	-2	-2
$\{\delta_{2y} 0\}$	-2	0	2	0	$\{\delta_{2xy} \tau\}$	0	0	$2i$	$2i$
$\{\delta_{2z} 0\}$	-2	2	-2	2	$\{\delta_{2x\bar{y}} \tau\}$	0	0	$-2i$	$-2i$
$\{\rho_x 0\}$	0	2	0	-2	$\{\rho_{xy} 0\}$	2	-2	0	0
$\{\rho_y 0\}$	0	2	0	-2		2	-2	0	0

В окрестности точки X для представлений X_2 и X_4 в структуре А-15 указанное вырождение снимается, и возникают две ветви спектра с линейным законом дисперсии 172 :

$$\varepsilon_i(p) = \pm v p_z \quad (i = 1, 2),$$

где v — константа, имеющая размерность скорости (импульс p_z отсчитывается от точки $X = \{00\pi/a\}$). Если уровень Ферми проходит как раз через точку X , то формула (14) представляет энергию электронных и дырочных возбуждений в окрестности точки X . Горьков предположил, что в соединениях V_3Si и Nb_3Sn , где наблюдаются решеточные аномалии, имеет место как раз такая ситуация: поверхность Ферми касается границ зоны Бриллюэна в точке X . Это, как мы увидим ниже, приводит к сильной температурной зависимости вкладов в свободную энергию от малых групп электронов, локализованных вблизи точек X .

Электронный спектр вблизи точки вырождения очень чувствителен к различным возмущениям, меняющим симметрию системы, в частности, к деформациям решетки. Применение метода инвариантов позволяет учесть влияние деформаций. Невозмущенный спектр можно рассматривать

как соответствующие значения эффективного гамильтониана

$$\mathcal{H}_0 = v\rho_z\tau_z, \quad (16)$$

где τ_z — матрица Паули. Можно показать, что взаимодействие электронов с деформациями описывается эффективным гамильтонианом

$$\mathcal{H}' = \Delta_z\tau_x, \quad \Delta_z \equiv D(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}), \quad (16)$$

где τ_x — соответствующая матрица Паули, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ — компонента тензора деформации, а D — некоторый феноменологический параметр электрон-решеточного взаимодействия. Возмущение \mathcal{H}' вызывает переходы между зонами, описываемыми гамильтонианом \mathcal{H}_0 , в результате которых ветви спектра (14) перепутываются, так что собственными значениями гамильтониана $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$ являются

$$E_i(p) = \pm \sqrt{(vp_z)^2 + \Delta_z^2}. \quad (17)$$

Таким образом, тетрагональная деформация приводит к появлению щели в электронном спектре в точке X , что и может привести к неустойчивости кубической решетки при некоторой температуре. Вычислим теперь свободную энергию электронов со спектром (17), отвечающим деформированному кристаллу:

$$\Omega = -2T \sum_{i=1,2} \int \frac{dp}{(2\pi)^3} \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{E_i(p)}{T} \right) \right]. \quad (18)$$

Нас интересует только вклад электронов в малой окрестности точки X . Для луча, идущего в z -направлении, при малых p спектр зависит от p_z , поэтому соответствующий ему вклад в интеграл (18) можно записать в виде

$$\Omega_z = -\frac{CT}{\pi v} \int_{-\tilde{\omega}}^{\tilde{\omega}} d\varepsilon [\ln(1 + e^{-\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_z^2}/T}) + \ln(1 + e^{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta_z^2}/T})], \quad (19)$$

где C — фазовый «объем» окрестности точки X в поперечном направлении:

$$C = \int_{X(z)} \frac{dp_x dp_y}{(2\pi)^2},$$

а $\tilde{\omega}$ — энергия обрезания, соответствующая размеру окрестности в направлении z .

Для вычисления модулей необходимо разложить выражение (19) в ряд по деформациям, т. е. по величине Δ_z^2 . Суммируя затем по всем лучам звезды, запишем вклад в свободную энергию, зависящий от деформации, в виде.

$$\delta\Omega = -\frac{C}{\pi v} \sum_{i=x,y,z} \Delta_i^2 \int_0^{\tilde{\omega}} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \ln \frac{\varepsilon}{2T} = -\frac{C}{\pi v} \ln \left(1,14 \frac{\tilde{\omega}}{T} \right) \sum_{i=x,y,z} \Delta_i^2. \quad (20)$$

Сравнивая теперь выражение (20) с хорошо известным выражением для плотности упругой энергии кубического кристалла, находим поправку к модулям, обусловленную вкладом от электронов, локализованных в окрестности точек X .

Для сдвигового модуля получаем логарифмическую зависимость от температуры¹⁷²:

$$\delta(C_{11} - C_{12}) = -\frac{3CD^2}{\pi v} \ln \frac{\tilde{\omega}}{T}. \quad (21)$$

При понижении температуры отрицательный вклад (21) возрастает и при

некоторой T может компенсировать температурно независимый вклад в модуль от ион-ионного взаимодействия, приводя к потере устойчивости кубической решетки.

Такой эффект возникает только, если уровень Ферми попадает на состояния X_2 или X_4 . В случае состояний X_1 и X_3 симметрия не допускает инварианта (15), но вместо него — другой инвариант $\mathcal{H}_0 = \tilde{v} p_z \sigma_z \tau_z$, отвечающий спин-орбитальному взаимодействию (σ_z — матрица спина электрона). Поскольку \tilde{v} должно быть существенно меньше v — скорости электронов на поверхности Ферми, область линейного закона дисперсии в этом случае становится чрезвычайно узкой, и вклад в свободную энергию от окрестности точки X не приводит тогда к логарифмической зависимости от температуры.

Логарифмическое размягчение сдвигового модуля с температурой и было экспериментально наблюдало Тестарди³ в V_3Si . Предположение Горькова о прохождении в этом соединении поверхности Ферми через точку X , приводит также к логарифмическому возрастанию с понижением магнитной восприимчивости, что также качественно соответствует эксперименту. Таким образом, основной круг экспериментальных явлений в соединениях А-15 может быть понят без предположения о квазиодномерном движении d -электронов по цепочкам.

Очень важно, что аналогичные явления структурной неустойчивости в соединениях С-15 могут быть объяснены на основе подобной же модели. В самом деле, оказалось¹⁴⁸, что симметрия этой структуры (пространственная группа O_h^2) допускает, как и в А-15, двухкратное вырождение электронного спектра в точке X (обратная решетка является ОЦК) и линейный закон дисперсии (14) в окрестности этой точки (для неприводимых представлений X_1 и X_2). Возмущение спектра, связанное с деформацией, описывается эффективным гамильтонианом;

$$\mathcal{H}' = \Delta_z \tau_z, \quad \Delta_z \equiv D \varepsilon_{xy}, \quad (22)$$

который дает те же собственные значения (17), что и для А-15, поэтому результат вычисления свободной энергии (20) остается в силе и для С-15. Формула (20) совместно с выражением (22) для Δ_z показывает логарифмическое размягчение модуля C_{44} , связанного с распространением звука в направлениях типа $[001]$:

$$\delta C_{44} = -\frac{CD^2}{2\pi v} \ln \frac{\tilde{\omega}}{T}. \quad (23)$$

К сожалению, для соединений С-15 не было еще проведено акустических измерений на монокристаллах. Экспериментальная проверка соотношения (23) имела бы принципиальное значение. Если бы логарифмическое размягчение модуля C_{44} было обнаружено в ZrV_2 или NiV_2 , это могло бы означать оправданность исходного предположения о прохождении поверхности Ферми через точку X . Значит, в соединениях С-15, где таких цепочек из атомов переходных элементов выделить нельзя, положение поверхности Ферми может объяснить круг явлений, который ранее наблюдался в соединениях А-15. Если это так, то в отношении соединений А-15 модель Горькова оказывается более предпочтительной, чем модель цепочек. Однако окончательный выбор между ними может сделать либо прямое экспериментальное исследование поверхности Ферми, либо тщательная экспериментальная проверка различных предсказаний из обеих теорий.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленного выше материала следует, что в каждом классе сверхпроводящих соединений на основе переходных металлов имеются высокотемпературные сверхпроводники, проявляющие какого-либо вида решеточную неустойчивость. Для того чтобы выяснить, является ли корреляция между высокими T_c и решеточной неустойчивостью универсальной, следовало бы изучить решеточные свойства всех соединений с высокими T_c в пределах данного класса. Сейчас мы проанализируем, насколько полно проведены такого рода исследования.

В соединениях A-15 в V_3Si и Nb_3Sn впервые была обнаружена решеточная неустойчивость в виде структурного фазового перехода, которому предшествовала широкая по температуре область размягчения решеточных модулей, являющегося предвестником фазового перехода. Несколько позднее такой же переход был обнаружен в V_3Ga . Что можно сказать относительно других высокотемпературных сверхпроводников этого класса? Первоначально поиски структурного превращения в Nb_3Al ($T_c = 18,8^\circ K$) были безуспешными¹⁴⁹, однако полезно напомнить, что и в V_3Si и Nb_3Sn этот переход наблюдается не во всех образцах, а только в химически чистых стехиометрического состава. Последнее время поиски превращения в Nb_3Al и других соединениях A-15 были предприняты Кодессом¹⁵⁰. Он выполнил рентгеноструктурные исследования при низких температурах и обнаружил структурное превращение в Nb_3Al при $80^\circ K$, а также в сплавах: $Nb_3(Al_{0,75}Ge_{0,25})$ ($T_m = 105^\circ K$) и $Nb_{3,1}(Al_{0,7}Ge_{0,3})$ ($T_m = 130^\circ K$)¹⁵⁰. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости на тех же самых образцах¹⁵¹ показали аномалии в той же области температур, где имел место структурный переход (так же как в V_3Si !). Еще раньше подобную аномалию наблюдал Алексеевский¹⁵² для соединения $Nb_3(Al_{0,75}Ge_{0,25})$. В литературе есть и другие указания на то, что в Nb_3Al имеет место структурное превращение. Так, в работах^{153, 154} при измерении низкотемпературной теплоемкости в Nb_3Al и V_3Ga авторы зафиксировали два отдельных сверхпроводящих перехода, один из которых приписывают тетрагональной фазе.

Вместе с этим необходимо указать, что в Nb_3Ge структурный переход по измерению упругих свойств обнаружен не был, а в других соединениях A-15 с высокими T_c : Nb_3Ga , Nb_3Si , Nb_3Au , Nb_3Pt , Ta_3Au , V_3Al — еще не искался. Безусловно, необходимы дальнейшие исследования в этом направлении, однако уже сейчас не вызывает сомнений, что структурное превращение наблюдается не только в V_3Si и Nb_3Sn , но и в других высокотемпературных сверхпроводниках со структурой A-15.

Исследования сверхпроводников со структурой NaCl показали размягчение продольных акустических мод в соединениях NbC и TaC ($T_c = 10-12^\circ K$) и отсутствие в HfC и ZrC ($T_c < 1^\circ K$). К сожалению, такие измерения не предпринимались на других соединениях данного класса со сравнительно высокими T_c (ZrN, NbN, MoC) и трудно что-либо сказать об универсальности замеченной корреляции. Однако существуют другие экспериментальные факты, свидетельствующие о том, что аномалии решеточных свойств, обнаруженные в NbC и TaC, не носят случайный характер. В работе¹⁵⁵ для NbC и TaC было зафиксировано аномально большое изменение коэффициента теплового расширения в температурной области $60-70^\circ K$. Это свидетельствует о резком возрастании амплитуд смещения атомов в указанной области температур. Если сопоставить эти данные с аналогичными исследованиями, выполненными на V_3Si ¹⁵⁶, можно убедиться, что для образца V_3Si , испытывающего структурное превращение, также наблюдалась аномалия в температурной зависимости коэффициента термического расширения.

Теперь в отношении других классов соединений. Мы уже отмечали, что структурное превращение обнаружено в тройных сульфиды молибдена CuMo_4S_5 ($T_c \approx 11^\circ\text{K}$) и CoMo_3S_4 (T_c не измерялась)¹³⁸. Однако в этой же работе искался структурный переход в других соединениях этого класса — SnMo_5S_6 ($T_c = 11,3^\circ\text{K}$), AgMo_4S_5 ($T_c = 8,9^\circ\text{K}$) и NiMo_3S_4 (T_c не измерялась), но он не был обнаружен. Окончательное выяснение этого вопроса представляет большой интерес.

Для соединений типа σ -фаз и α -Mn, полупроводников карбидов и гидридов палладия существуют лишь отдельные косвенные признаки решеточной неустойчивости. Здесь требуются широкое изучение акустических свойств и рентгеноструктурные исследования.

Подводя итог этому обсуждению, можно отметить, что несмотря на ограниченность имеющихся экспериментальных данных*), рассмотренный материал дает возможность постановки вопроса о существовании корреляции между решеточной неустойчивостью и высокотемпературной сверхпроводимостью в соединениях переходных металлов. Однако об универсальности этой корреляции говорить еще преждевременно, поскольку экспериментальные данные по решеточным свойствам многих из этих соединений далеко не полные.

Что касается теоретического аспекта этой корреляции, ситуация здесь много хуже. Сама по себе решеточная неустойчивость может способствовать повышению T_c , например, через механизм размягчения фононного спектра, однако температура структурных превращений T_m выше (и, как правило, намного выше) T_c . Таким образом, перестройка неустойчивой решетки происходит намного раньше при понижении температуры, и сверхпроводимость появляется уже в новой фазе, в которой решетка становится более жесткой. А в тех случаях (NbC , TaC), где решеточная неустойчивость проявляется в аномалиях коротковолновых фононов и не связана с температурой, соответствующее размягчение коротковолновой области спектра не может, как мы видели выше, по существующим теориям (формула Макмиллана) дать достаточно большого увеличения T_c . В общем, теоретическая трактовка экспериментально полученной корреляции между высокими T_c и решеточной неустойчивостью в настоящее время является большой проблемой. Не исключено и такое решение ее в будущем: решеточная неустойчивость не является причиной высокого T_c сама по себе, но оба эти явления — высокое T_c и решеточная неустойчивость — являются проявлениями эффекта сильной электрон-решеточной связи в металлических соединениях на основе переходных металлов. В таком случае решению вопроса относительно обсуждаемой корреляции должно предшествовать создание теории электрон-фононного взаимодействия в этих металлических соединениях.

Дополнение при корректуре. Л. П. Горьков предложил новую электронную модель¹⁸⁸ соединений со структурой A-15. В отличие от ранней модели¹⁷², в которой фактически использовалось приближение невзаимодействующих цепочек, в новой модели учитывается это взаимодействие. Модель объясняет температурную зависимость решеточных модулей и магнитной восприимчивости выше температуры структурного превращения.

Институт физики металлов Уральского
научного центра АН СССР, Свердловск

*) Мы рассмотрели наиболее изученные типы соединений. В последнее время появились сообщения о $T_c > 10^\circ\text{K}$ в ряде других соединений. Так, например, в классе сверхпроводников со структурой C-16 было обнаружено $T_c = 11,1^\circ\text{K}$ в RhZr_2 ^{184 185} и $T_c = 10,6\text{--}10,8^\circ\text{K}$ в сплавах системы $\text{Rh} - \text{Ru} - \text{Zr}$ ^{184, 185}. Отметим также, что в гидридах Pd и сплавах на их основе получено $T_c > 15^\circ\text{K}$, а именно в системе $\text{Pd} - \text{Cu} - \text{H}$ $T_c = 16,6^\circ\text{K}$ ¹⁷⁹. В этом обзоре мы опустили рассмотрение гидридных систем, поскольку недавно в УФИ опубликована специальная статья на эту тему¹⁸⁶.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, УФН **113**, 193 (1974).
2. M. Weger, I. B. Goldberg, Sol. State Phys. **28**, 2 (1973).
3. L. R. Testardi, in: Physical Acoustics, v. 10, Ed. W. P. Mason and R. N. Thurston, N. Y.—L., Academic Press, 1973, p. 193.
4. S. Foner, E. J. McNiff, E. Alexander, Phys. Lett. **A49**, 269 (1974).
5. B. T. Matthias, in: Superconductivity *d* and *f* Band Metals, 5th ed., Ed. D. H. Douglass, N. Y., American Institute of Physics, 1972, p. 367.
6. J. C. Phillips, J. Appl. Phys. **43**, 3560 (1960).
7. L. R. Testardi, J. H. Wernick, W. A. Roger, D. D. Bacon, A. R. Storm, J. Appl. Phys. **45**, 446 (1974).
8. L. R. Testardi, Phys. Rev. **B5**, 4342 (1972).
9. Н. Е. Алексеевский, УФН **95**, 253 (1968).
10. E. W. Collings, J. C. Ho, R. J. Jaffee, Phys. Rev. **B5**, 4435 (1972).
11. A. C. Lawson, Thesis (Univ. of California, San Diego, 1972).
12. Л. Н. Булаевский, В. Л. Гинзбург, Г. Ф. Жарков, Д. А. Кпржниц, Ю. В. Копасев, Е. Г. Максимов, Д. И. Хоменский, А. И. Головашкин, Г. П. Мотулевич, Препринт ФИАН СССР № 45, Москва, 1974.
13. W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
14. Г. М. Элиашберг, ЖЭТФ **38**, 966; **39**, 1437 (1960).
15. А. Е. Каракозов, Е. Г. Максимов, С. А. Машков, ЖЭТФ **69** (5) (1975).
16. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **186**, 443 (1969).
17. S. Barisic, J. Labbe, J. Friedel, Phys. Rev. Lett. **25**, 919 (1970).
18. I. R. Gomersall, B. L. Gyorffy, *ibid.* **33**, 1286 (1974).
19. P. B. Allen, R. C. Dynes, Phys. Rev. **B11**, 1895 (1975).
20. Е. Г. Максимов, ЖЭТФ **57**, 1660 (1969).
21. D. W. Taylor, P. Vashishta, Phys. Rev. **B5**, 4410 (1972).
22. P. F. Carcia, G. R. Barsch, Phys. Stat. Sol. **b59**, 595 (1973).
23. R. E. Larsen, A. L. Ruoff, J. Appl. Phys. **44**, 1021 (1973).
24. L. J. Vieiland, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 1449 (1970).
25. C. S. Ting, A. K. Ganguly, R. Zeyer, J. L. Birman, Phys. Rev. **B8**, 3665 (1973).
26. Т. Takashima, Japan J. Appl. Phys. **12**, 1286 (1973).
27. М. Ю. Теслюк, Металлические соединения со структурами фаз Лавеса, М., «Наука», М., 1969.
28. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов, М. И. Бычкова, Л. Ф. Мызенкова, Металловедение сверхпроводящих материалов, М., «Наука», 1969.
29. K. Inoue, K. Tachikawa, Y. Iwasa, Appl. Phys. Lett. **18**, 235 (1971).
30. A. C. Lawson, W. H. Zachariasen, Phys. Lett. **A38**, 1 (1972).
31. K. Inoue, K. Tachikawa, Japan J. Appl. Phys. **12**, 161 (1973).
32. D. E. Moncton, Sol. State Comm. **13**, 1779 (1973).
33. A. C. Lawson, K. Baberschke, U. Engel, Phys. Lett. **A48**, 107 (1974).
34. A. C. Lawson, *ibid.* **A36**, 8 (1971).
35. Y. Kimura, J. Phys. Soc. Japan **36**, 306 (1974).
36. J. E. Doherty, D. F. Gibbons, Phys. Stat. Sol. **b44**, K5 (1971).
37. H. Saji, Y. Yamadaya, Phys. Lett. **A39**, 359 (1972).
38. Т. Takaschima, H. Hayashi, Japan J. Appl. Phys. **12**, 1659 (1973).
39. A. C. Lawson, Phys. Lett. **A38**, 379 (1972).
40. Т. Takashima, H. Hayashi, *ibid.* **A47**, 209 (1974).
41. T. F. Smith, R. N. Shelton, A. C. Lawson, J. Phys. **F3**, 2157 (1973).
42. B. W. Roberts, in: Intermetallic Compounds, Ed. J. H. Westbrook New York — London — Sydney, J. Wiley and Sons, 1966, p. 581.
43. C. W. Chu, E. Bucher, A. S. Cooper, J. P. Maita, Phys. Rev. **B4**, 320 (1970).
44. E. Raub, W. Fritzsche, Zs. Metallkunde **54**, 21 (1963).
45. R. Flukiger, F. Heininger, J. Muller, in: Proc. of 11th Intern. Conference on Low Temperature Physics, Ed. J. F. Allen, D. M. Finlayson and D. M. McCall, Univ. of St. Andrews, Printing Dept. St. Andrews, Scotland, 1969, p. 1017.
46. M. Marezio, P. D. Dernier, C. W. Chu, Phys. Rev. **B4**, 2825 (1971).
47. L. R. Testardi, Phys. Lett. **A35**, 117 (1971).
48. T. F. Smith, C. W. Chu, Bull. Amer. Phys. Soc. **17**, 311 (1972).
49. М. В. Невитт, в кн. Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов, М., «Металлургия», 1966, стр. 97.
50. К. Шуберт, Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз, М., «Металлургия», 1971.

51. Д. С. Каспер, в кн. Теория фаз в сплавах, М., «Металлургия», 1962, стр. 320.
52. R. M. Waterstrat, J. S. Casper, Trans. AIME 209, 872 (1957).
53. P. J. Brown, J. B. Forsyth, Acta Cryst. 14, 362 (1964).
54. K. P. Gupta, Trans. AIME 221, 1047 (1961).
55. L. R. Testardi, J. J. Hauser, M. H. Read, Sol. State Comm. 9, 1829 (1971).
56. E. Bucher F. Heiniger, J. Muller, Phys. kondens. Materie 2, 210 (1964).
57. S. P. Denker, J. Less-Common Metals 14, 1 (1968).
58. А. Д. Уэдсли, в кн. Нестехиометрические соединения, М., «Химия», 1971, стр. 109.
59. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, A. S. Malin, Nature 210, 934 (1966).
60. C. Froidevaux, D. Rossier, J. Phys. Chem. Sol. 28, 1197 (1967).
61. J. D. Vendables, D. Kahn, R. J. Lye, Phil. Mag. 18, 177 (1968).
62. J. Billingham, P. S. Bell, M. H. Lewis, ibid. 25, 661 (1972).
63. K. Hiraga, ibid. 27, 1301 (1973).
64. C. H. DeNovion, R. G. Lorenzell, P. Costa, C. R. Ac. Sci., 263, 775 (1966).
65. А. Ф. Шевакин, И. А. Томилин, В. И. Саррак, ФММ 32, 1204 (1971).
66. В. Г. Зубков, Л. Б. Дубровская, П. В. Гельд, В. А. Цхай, Ю. А. Дорофеев, ДАН СССР 184, 874 (1969).
67. P. S. Bell, M. H. Lewis, Phys. Stat. Sol. a7, 431 (1971).
68. U. Mutschke, P. Nuss. Zs. anorg. and allg. Chem. 292, 82 (1957).
69. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, A. S. Malin, Acta Cryst. 23, 307 (1967).
70. M. D. Banus, T. B. Reed, in: The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids, Ed. L. Eyring and M. O. Keefe, Amsterdam, North-Holland, 1970, p. 488.
71. R. H. Willens, E. Bucher, Appl. Phys. Lett. 7, 25 (1965).
72. R. H. Willens, E. Bucher, B. T. Matthias, Phys. Rev. 159, 327 (1967).
73. B. T. Matthias, J. K. Hulm, ibid. 87, 739 (1952).
73. B. T. Matthias, T. H. Geballe, V. B. Compton, Rev. Mod. Phys. 35, 1 (1963).
74. J. J. Veyssie, D. Brochier, A. Nemoz, J. Blanc, Phys. Lett. 14, 261 (1965).
75. D. W. Bloom, L. Finegold, R. G. Lye, R. Radebaugh, J. D. Siegwarth. Phys. Lett. A33, 137 (1970).
76. E. Bucher, A. C. Gossard, K. Andres, J. P. Maita, A. S. Cooper, in: Materials of 8th Rare-Earth Conference, Reno (Nevada), April 1970.
77. О. И. Шулишова, Автореферат канд. диссертации (ИМП АН УССР, Киев, 1966).
78. F. Hullinger, G. W. Hull, Sol. State Comm. 8, 1379 (1970).
79. J. K. Hulm, M. S. Walker, N. Pessall, Physica 55, 60 (1971).
80. J. K. Hulm, C. K. Jones, R. A. Hein, J. W. Gibson, J. Low Temp. Phys. 7, 291 (1972).
81. D. C. Johnston, A. Moodenbaugh, Phys. Lett. A41, 447 (1972).
82. С. В. Попова, Л. Н. Фомичева, Л. Г. Хвостинцев, Письма ЖЭТФ 16, 609 (1972).
83. L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, N.Y.—L., Academic Press, 1971.
84. M. W. Williams, K. M. Ralls, M. R. Pickus, J. Phys. Chem. Sol. 28, 333 (1967).
85. G. N. Schrauzer, H. Prakash, Sol. State Comm. 14, 1259 (1974).
86. Л. Г. Бойко, С. В. Попова, Письма ЖЭТФ 12, 101 (1970).
87. Г. М. Климашин, В. С. Нешпор, В. П. Никитин, В. И. Новиков, С. С. Шалыт, ibid., стр. 147.
88. A. L. Giorgi, E. C. Szklarz, T. C. Wallace, Proc. Brit. Ceram. Soc. 10, 183 (1968).
89. V. Sadagopan, H. C. Gatos, J. Phys. Chem. Sol. 27, 235 (1966).
90. B. T. Matthias, Phys. Rev. 92, 874 (1953).
91. N. Pessall, R. E. Gold, H. A. Johansen, J. Phys. Chem. Sol. 29, 19 (1968).
92. N. Pessall, C. K. Jones, H. A. Johansen, J. K. Hulm, Appl. Phys. Lett. 7, 38 (1965).
93. T. H. Geballe, B. T. Matthias, J. R. Remeika, M. A. Clogston, V. B. Compton, J. P. Maita, H. J. Williams, Physics 2, 293 (1966).
94. C. M. Yen, L. E. Toth, Y. M. Shy, D. E. Andersen, L. G. Rosner, J. Appl. Phys. 38, 2268 (1967).
95. L. E. Toth, J. Zbasnik, Acta Metal. 16, 1177 (1968).

96. J. Birman, Phys. Rev. Lett. **17**, 11 (1966).
97. E. Acher, Phys. Lett. **20**, 352 (1966).
98. E. Shroder, Zs. Naturforsch. **12a**, 247 (1957).
99. Г. Я. Любарский. Теория групп и ее применение в физике, М., Физматгиз, 1958.
100. P. W. Anderson, E. J. Blount, Phys. Rev. Lett. **14**, 9 (1965).
101. O. Rapp, J. Less-Common Metals **21**, 27 (1970).
102. A. Muller, Zs. Naturforsch. **28a**, 472 (1973).
103. J. B. Conclin, D. J. Silversmith, J. Quantum Chem. **11**, 243 (1968).
104. A. Neckel, P. Rastl, P. Weinberger, R. Mechtler, Theor. Chim. Acta **24**, 170 (1972).
105. R. W. Simpson, Preprint No. 170, University of Florida, USA, June 1969.
106. K. Schwarz, Mh. Chem. **102**, 1400 (1971).
107. E. Clementi, A. D. McLean, Phys. Rev. A **133**, 419 (1964).
108. F. Herman, S. Skilman, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. Y., 1963.
109. А. С. Борухович, П. В. Гельд, В. А. Цхай, Л. Б. Дубровская, И. И. Матвеевко, Phys. Stat. Sol. **45**, 179 (1971).
110. П. В. Гельд, В. А. Цхай, А. С. Борухович, Л. Б. Дубровская, И. И. Матвеевко, Phys. Stat. Sol. **42**, 85 (1971).
111. H. G. Smith, W. Glaser, Phys. Rev. Lett. **25**, 1611 (1970).
112. H. G. Smith, цит. в ⁵ сборник, р. 321.
113. H. R. Zeller, Phys. Rev. B **5**, 1813 (1972).
114. W. Weber, ibid. B **8**, 5082, 5093 (1973).
115. B. K. Klein, D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. Lett. **32**, 1193 (1974).
116. G. Shirane, J. D. Axe, Phys. Rev. B **4**, 2957 (1971).
117. J. C. Phillips, цит. в ⁵ сборник, стр. 339.
118. B. W. Zachariassen, Acta Cryst. **5**, 17 (1952).
119. A. E. Austin, Acta Cryst. **12**, 159 (1959).
120. M. C. Krupka, J. Less-Common Metals **20**, 135 (1970).
121. M. C. Krupka, A. L. Giorgi, N. H. Krikorian, E. G. Szklarz, ibid. **17**, 91 (1969).
122. M. C. Krupka, A. L. Giorgi, N. H. Krikorian, E. G. Szklarz, ibid. Metals **19**, 113.
123. A. I. Giorgi, E. G. Szklarz, M. C. Krupka, цит. в ⁵ сборник, стр. 147.
124. M. C. Krupka, A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, J. Less-Common Metals **30**, 217 (1973).
125. A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, M. C. Krupka, N. H. Krikorian, ibid. **17**, 121 (1969).
126. A. L. Giorgi, E. G. Szklarz, N. M. Krikorian, M. C. Krupka, ibid. **22**, 131 (1970).
127. E. Gillam, Acta Cryst. **15**, 1183 (1962).
128. H. E. Barz, A. S. Cooper, E. Corenzwit, M. Marezio, B. T. Matthias, P. H. Schmidt, Science **175**, (4024), 884 (1972).
129. A. D. Wadsley, Acta Cryst. **10**, 715 (1957).
130. S. Huang, C. — W. Chu, Phys. Rev. B **10**, 4030 (1974).
131. R. B. Sommano, A. Rembaum, Phys. Rev. Lett. **27**, 402 (1971).
132. GBL, Physics Today **25**, № 4, 18 (1972).
133. M. Marezio, P. D. Dernier, J. P. Remeika, E. Corenzwit, B. T. Matthias, Mater. Res. Bull. **8**, 657 (1973).
134. M. Weger, Physica **55**, 545 (1971).
135. B. T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A. S. Cooper, H. E. Barz, Science **175** (4029), (1465) (1972).
136. N. Morton, J. G. Booth, C. F. Woodhead, J. Less-Common Metals **34**, 125 (1974).
137. R. Viswanathan, A. C. Lawson, Science **177** (4045) 267 (1972).
138. A. C. Lawson, Mater. Res. Bull. **7**, 773 (1972).
139. J. F. Remeika, T. H. Geballe, B. T. Matthias, A. S. Cooper, G. W. Hull, E. M. Kelly, Phys. Rev. Lett. A **24**, 565 (1967).
140. D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariassen, R. Viswanathan, Mater. Res. Bull. **8**, 777 (1973).
141. N. H. Van Maaren, G. M. Schaeffer, F. K. Lotgering, Phys. Lett. A **25**, 238 (1967).
142. C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **33**, 1283 (1974).
143. T. F. Smith, ibid. **25**, 1483 (1970).
144. W. Dieterich, P. Fulde, Zs. Phys. **248**, 154 (1971).
145. J. P. Maita, E. Bucher, Phys. Rev. Lett. **29**, 931 (1972).
146. B. Stritzker, W. Buckel, Zs. Phys. **257**, 1 (1972).

147. W. Buckel, B. Stritzker, Phys. Lett. A43, 403 (1973).
148. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, В. Н. Сыромятников, ФММ 39, 455 (1975).
149. 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).
150. Б. Н. Кодесс, Автореферат канд. диссертации (ПГУ, Пермь, 1973).
151. Б. Н. Кодесс, УФЖ 19, 1570 (1974).
152. Н. Е. Алексеевский, Е. П. Красноперов, Письма ЖЭТФ 16, 522 (1972).
153. R. Visuanathan, Mater Res. Bull. 9, 277 (1974).
154. R. Viswanathan, C. W. Chu, H. L. Luo, G. W. Webb, Sol. State Comm. (в печати).
155. А. А. Бойко, Б. Н. Кодесс, В. Ш. Шехтман, Кристаллография 17, 683 (1972).
156. E. Fawcett, Phys. Rev. Lett. 26, 829 (1971).
157. C. J. Williamson, C. S. Ting, H. K. Fung, Phys. Rev. Lett. 32, 9 (1974).
158. J. D. N. Cheeke, H. Mallie, S. Roth, B. Seeber, Sol. State Comm. 13, 1567 (1973).
159. T. F. Smith, R. N. Shelton, A. C. Lawson, C. W. Chu, J. Phys. F4, 1423 (1974).
160. C. W. Chu, S. Huang, T. F. Smith, E. Corenzwit, Phys. Rev. B11, 1866 (1975).
161. Д. Займан, Вычисление блоховских функций, М., «Мир», 1973.
162. C. W. Chu, L. R. Testardi, Phys. Rev. Lett. 32, 766 (1974).
163. A. Neckel, K. Schwarz, R. Eibler, P. Rastl, P. Weinberger, Report Nr. 13, Institut für Technische Electrochemie, Technische Hochschule, Wien, Dezember 1974.
164. Г. В. Самсонов, В. С. Синельников, в кн. Металлофизика, вып. 46, Киев, «Наукова думка», 1973, стр. 29.
165. А. А. Левин, Введение в квантовую химию твердого тела, М., «Химия», 1974.
166. V. A. Gubanov, B. G. Kasimov, E. Z. Kurmaev, J. Phys. Chem. Sol. 36, 861 (1975).
167. Л. С. Палатник, И. И. Фалько, ДАН СССР 217, 573 (1974).
168. В. М. Пан, В. П. Алексеевский, А. Г. Попов, Ю. И. Белецкий, Л. М. Юнко, В. В. Ярош, Письма ЖЭТФ 21, 494 (1975).
169. F. Wang, J. Phys. Chem. Sol. 34, 273 (1974).
170. B. T. Matthias, Phys. Rev. 97, 74 (1955).
171. С. А. Немпонов, Э. З. Курмаев, в кн. Проблемы сверхпроводящих материалов, М., «Наука», 1970, стр. 5.
172. Л. П. Горьков, ЖЭТФ 65, 1658 (1973).
173. F. Galasso, J. Ryle, Acta Cryst. 16, 228 (1963).
174. K. Schubert, A. Raman, W. Rostentscher, Naturwissenschaften 51, 506 (1964).
175. R. H. Hammond, S. Hazra, in: Proc. of 13th Intern. Conference on Low Temperature Physics, N.Y., Plenum Press, 1974, p. 465.
176. G. R. Johnson, D. H. Douglass, J. Low. Temp. Phys. 14, 575 (1974).
177. K. S. Keskar, T. Yamashita, Y. Onodera, Japan J. Appl. Phys. 10, 370 (1971).
178. G. Lautz, E. Schröder, Zs. Naturforsch. 11a, 517 (1956).
179. B. Stritzker, Zs. Phys. 268, 261 (1974).
180. G. N. Schrauzer, H. Prakash, Sol. State Comm. 14, 1259 (1974).
181. J. Perel, B. W. Battermann, E. I. Blount, Phys. Rev. 166, 616 (1968).
182. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, В. Н. Сыромятников, Кристаллография (1976).
183. В. Л. Гинзбург, УФН 95, 91 (1968).
184. E. E. Havinga, D. Damsma, P. Hokkeling, J. Less-Common Metals 27, 169 (1972).
185. E. E. Havinga, D. Damsma, J. M. Kanis, ibid., p. 281.
186. Е. Г. Максимов, О. А. Панкратов, УФН 116, 385 (1975).
187. B. W. Roberts, Properties of Selected Superconductive Materials. NBS Techn. Note 825, 1974 (Supplement).
188. Л. П. Горьков, Письма ЖЭТФ 20, 571 (1974).