

Член-корреспондент АН СССР П. В. ГЕЛЬД, Г. И. КАЛИШЕВИЧ,  
В. И. СУРИКОВ, А. К. ШТОЛЬЦ, В. Л. ЗАГРЯЖСКИЙ

ТЕПЛОЕМКОСТИ СИЛИЦИДОВ И ГЕРМАНИДОВ ВАНАДИЯ  
И ХРОМА СО СТРУКТУРОЙ А15

В данной работе излагаются результаты измерения теплоемкости  $V_3Si$ ,  $V_3Ge$ ,  $Cr_3Si$  и  $Cr_3Ge$  в широком интервале температур от 13 до 300°К. Теплоемкость измерялась с помощью адиабатического калориметра, погрешность измерения  $\leq 1\%$ . Полученные данные приводятся на рис. 1.

Соединение  $V_3Si$  испытывало сверхпроводящий переход при температуре  $T_c$ , близкой к 17°К, и в нем отсутствовало мартенситное превращение, наблюдавшееся у некоторых образцов другими авторами.

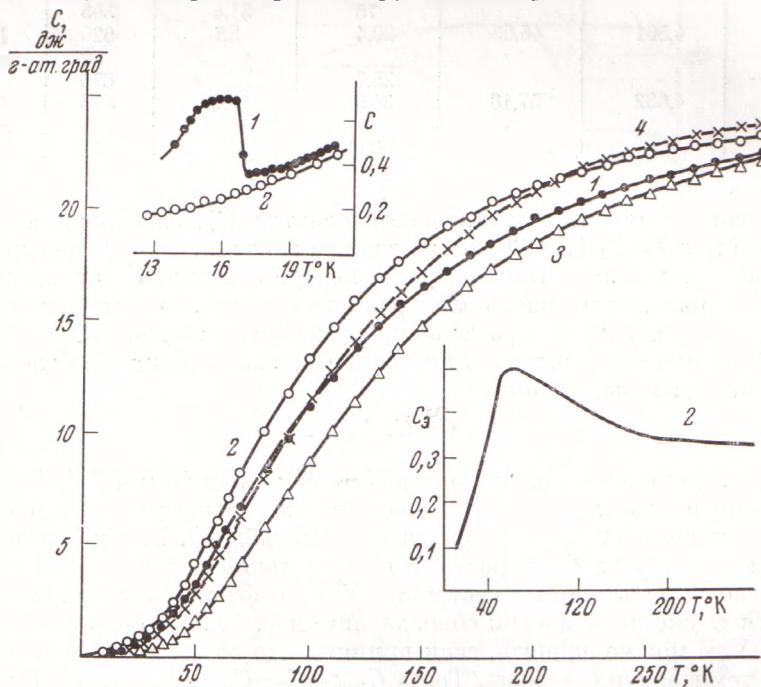


Рис. 1. Зависимость от температуры общей  $C_p$  и электронной  $C_e$  теплоемкостей  $V_3Si$  (1);  $V_3Ge$  (2),  $Cr_3Si$  (3) и  $Cr_3Ge$  (4)

Экспериментальные данные, относящиеся к низким температурам, описывались уравнением

$$C = \gamma T + \beta T^3. \quad (1)$$

Рассчитанные по (1) значения коэффициентов электронной теплоемкости  $\gamma$  и дебаевских характеристических температур  $\Theta_D$  приведены в табл. 1 вместе с результатами других авторов. По экспериментально установленным значениям  $C_p$  обычными приемами рассчитывались  $C_v$ .

Выделение электронной и решеточной составляющих теплоемкости  $V_3Si$  осложнено узостью его энергетической полосы и весьма высокой плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми (<sup>5</sup>), поэтому для него сле-

дует ожидать значительного уменьшения  $N(E_F)$  с ростом температуры и отсутствия линейной температурной зависимости электронной теплоемкости. С другой стороны, на основании данных об упругих постоянных был сделан вывод <sup>(6)</sup> о размягчении решетки  $V_3Si$  и, следовательно, существенной зависимости  $\Theta_D$  от температуры. В связи с этим уравнение (1) для соединений типа  $V_3Si$  при низких температурах оказывается неприемлемым.

Таблица 1

Коэффициенты электронной и решеточной теплоемкости  $V_3Si$ ,  $V_3Ge$ ,  $Cr_3Si$  и  $Cr_3Ge$

Соединение	Параметр решетки, Å	Средний г-ат. вес	$\gamma \cdot 10^4$ , дж/г-ат.·град <sup>2</sup>	$\beta \cdot 10^6$ , дж/г-ат.·град <sup>4</sup>	$\Theta_D$ , °К	Источник
$V_3Si$	4,725	45,23	156	15,39	501	Наши данные
			171		700	<sup>(1)</sup>
			145	19,6	341	<sup>(2)</sup>
			146	18,8	470	<sup>(3)</sup>
$V_3Ge$	4,780	56,14	74	32,2	392	Наши данные
			76	31,4	395	<sup>(3)</sup>
$Cr_3Si$	4,561	46,03	29,4	8,1	620	Наши данные
			25,7		670	<sup>(4)</sup>
$Cr_3Ge$	4,632	57,16	34,3	18,4	473	Наши данные
			40,0		670	<sup>(4)</sup>

Согласно расчетам энергетического спектра <sup>(7)</sup>, электронная теплоемкость  $V_3Si$  при  $T > T_1$  ( $T_1 \sim 20$ °К) не должна зависеть от температуры, а при  $T < T_1$  пропорциональна температуре в первой степени. К аналогичным результатам приводит и модель электронного спектра, предложенная в работе <sup>(8)</sup>. В связи с этим для разделения решеточной и электронной теплоемкостей  $V_3Si$  при температурах, несколько превышающих  $T_1$ , более обоснованным является выражение

$$C = C_\infty + \beta T^3. \quad (2)$$

На рис. 2 приведена зависимость  $C$  от  $T^3$  между 18 и 40°К. Она близка к линейной и позволяет оценить постоянную электронную теплоемкость  $C_\infty$ , коэффициент  $\beta$  и, следовательно,  $\Theta_D$  (см. табл. 2). Ввиду близости установленного значения  $C_\infty$  к результатам <sup>(1)</sup> такие характеристики полосы, как плотность электронных состояний  $N_0$  и коэффициент заполнения  $Q$  получаются также практически совпадающими (табл. 2). Решеточную теплоемкость  $V_3Si$  можно оценить, если принять, что во всем исследованном интервале температур  $C_r = \text{const}$ . Тогда  $C_{\text{реш}} = C_v - C_\infty$ . Результаты такого расчета приведены на рис. 1.

Таблица 2

Характеристики энергетических полос  $V_3Si$  и  $V_3Ge$   
(расчет по модели электронного спектра <sup>(8)</sup>)

Соединение	$C_\infty$ , дж/г-ат.·град	$\Theta_D$ , °К (при $T < 40$ °К)	$Q$ , электрон на атом V	$N_0$ , электрон эв.атом V	Источник
$V_3Si$	0,22	420	0,035	9,0	Наши данные <sup>(1)</sup>
$V_3Ge$	0,20 0,50	409 —	0,03 0,08	8,1 5,2	Наши данные

В энергетическом спектре  $V_3Ge$  также имеется узкая полоса с высокой (но меньшей, чем у  $V_3Si$ ) плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми (<sup>9</sup>) и, следовательно, большим, чем у  $V_3Si$  коэффициентом заполнения. С точки зрения модели (<sup>8</sup>) для  $V_3Ge$  температура  $T_1$  значительно выше установленной для  $V_3Si$ , в силу чего выражение (1) при низких температурах достаточно корректно. В то же время данные об упругих постоянных (<sup>10</sup>, <sup>6</sup>, <sup>3</sup>) свидетельствуют о слабом изменении фононного спектра

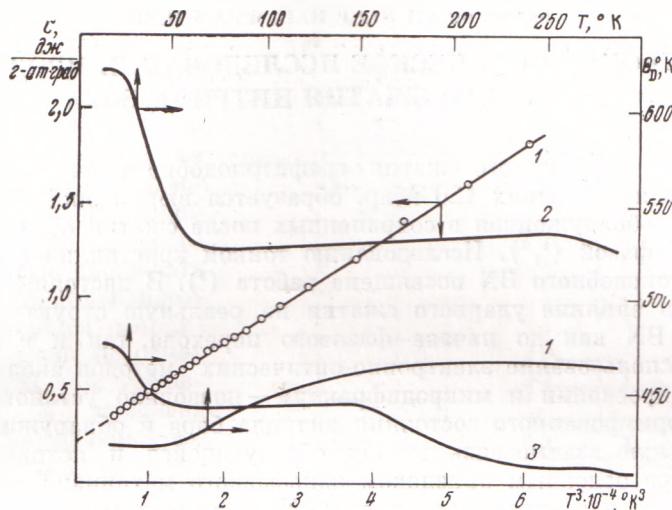


Рис. 2. Зависимость от температуры общей теплоемкости  $C$  и характеристических температур  $\Theta_D$

$V_3Ge$  в широком интервале температур. Поэтому, полагая  $\Theta_D = \text{const}$ , можно рассчитать  $C_{\text{реш}}$  и  $C_{\text{в}}$  при повышенных температурах. Результаты такой оценки приведены также на рис. 1, из которого следует, что электронная теплоемкость  $V_3Ge$  меняется по сложному закону, причем ее изменение между 55 и 300°К не превышает погрешности измерения  $C_p$ . Это говорит о справедливости модели (<sup>8</sup>) и позволяет на основании значений  $T_1$  и  $C_{\infty}$  рассчитать  $N_0$  и  $Q$  (см. табл. 2). Кроме того, так как согласно (<sup>1</sup>)  $\gamma = C_{\infty} T^{-1}$ , то  $\gamma = 90 \cdot 10^{-4}$  дж/(г-ат·град<sup>2</sup>), что близко к значению  $\gamma = -74 \cdot 10^{-4}$  дж/(г-ат·град<sup>2</sup>), полученному по уравнению (1).

В заключение отметим, что несверхпроводящие соединения  $Cr_3Si$  и  $Cr_3Ge$  являются парамагнетиками и имеют практически не зависящую от температуры магнитную восприимчивость. Это позволяет считать, что у них плотность состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$ , а, следовательно,  $\gamma$  меняются незначительно. В связи с этим  $C_{\text{реш}} = C_V - C_{\text{в}}$ . Результаты таких расчетов приведены на рис. 1. Причина резкого изменения  $\Theta_D$  у  $Cr_3Si$  при низких температурах неясна.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило  
25 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Junod, J.-L. Staudenman et al., J. Low Temperature Phys., v. 5, 1, 25 (1971).
- <sup>2</sup> R. Viswanathan, H. Luo, Solid State Commun., v. 9, 1733 (1971). <sup>3</sup> L. B. Testardi, J. E. Kunzler et al., Phys. Rev., v. 3, 1, 107 (1971). <sup>4</sup> R. Flükiger, F. Heiniger et al., J. Phys. Chem. Solids, v. 32, 459 (1971). <sup>5</sup> A. M. Clogston, Phys. Rev., v. 121, 1357 (1961). <sup>6</sup> L. B. Testardi, T. B. Bateman, Phys. Rev., v. 154, 2, 399 (1967). <sup>7</sup> P. J. Bannerot, J. Hallais et al., J. Phys., v. 30, 701 (1969). <sup>8</sup> R. W. Cohen, G. D. Cody, J. J. Halloran, Phys. Rev. Letters, v. 19, 840 (1967). <sup>9</sup> B. C. Суриков, В. И. Прядеин и др., Физ. мет. и металловед., т. 34, 4, 724 (1972). <sup>10</sup> M. Rosen, H. Klimker, M. Weger, Phys. Rev., v. 184, 2, 466 (1969).