

Л. С. ПАЛАТНИК, И. И. ФАЛЬКО

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A_3^V B^{IV}$**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 4 IV 1974)

Среди сплавов-сверхпроводников особое внимание привлекают соединения $A_3^V B$ с кубической решеткой типа А-15, где A^V — элементы пятой группы (V, Nb, Ta), В — часть элементов IV группы (Pb, Sn, Ge, Si), а также некоторые элементы III, V и VIII групп таблицы Д. И. Менделеева (Ga, Al, Co, Pb, Sb и др.) (1-8).

Сведения о наиболее интересной серии соединений типа $A_3^V B^{IV}$ (6-8) приводятся в табл. 1, откуда видно, что критическая температура T_c сверхпроводящего перехода (с.п.) у них достигает относительно высоких значений. Самое большое значение $T_c=22,3^\circ\text{K}$, которое когда-либо было достигнуто, обнаружено в Nb_3Ge (1). Однако практическое и эффективное использование этого сверхпроводника выше температуры кипения водо-

Т а б л и ц а 1

Критическая температура T_c (1-8) и период a решетки типа А-15 (6-8) сверхпроводящих соединений $A_3^V B^{IV}$

	V_3Pb	V_3Sn	V_3Ge	V_3Si	Nb_3Pb	Nb_3Sn	Nb_3Ge	Ta_3Sn
$T_c, ^\circ\text{K}$	4,2	3,8	6,01	17,0	5,7	18,05	22,3	8,35
$a, \text{Å}$	4,937	4,95	4,769	4,725	5,262	5,29	5,17	5,277

рода ($T_H=20,4^\circ\text{K}$ (9)) пока еще нереально вследствие слишком малого запаса разности $\Delta T=T_c-T_H$, так как в Nb_3Ge с.п. ΔT_c значительно «размазан» ($\Delta T_c \approx 1-2^\circ\text{K}$ (1)).

Поэтому для решения весьма важной научно-технической задачи — практического применения в промышленности с.п.-материалов с критической температурой, существенно превосходящей водородную ($T_c \gg T_H$), — необходим поиск новых материалов. Как будет видно из дальнейшего, искомые материалы можно черпать из того же ряда соединений $A_3^V B^{IV}$ с решеткой А-15, например карбиды V_3C , Nb_3C , Ta_3C и силициды Nb_3Si , Ta_3Si и др. Цель настоящей статьи — предсказание значений структурных параметров и критических температур новых соединений с высокой T_c на основе кристаллохимического анализа существующих и предполагаемых сверхпроводящих соединений $A_3^V B^{IV}$ с решеткой А-15.

Решетка A_3B состоит из двух подрешеток с координатами атомов А ($1/4\ 1/2\ 0$, $3/4\ 1/2\ 0$, $0\ 1/4\ 1/2$, $0\ 3/4\ 1/2$, $1/2\ 0\ 1/4$, $1/2\ 0\ 3/4$), В ($0\ 0\ 0$, $1/2\ 1/2\ 1/2$) (10). Следовательно, расстояния R_{AA} и R_{AB} между соседними атомами равны: $R_{AA}=1/2a$ — для атомов А, образующих ответственные за сверхпроводимость бесконечные линейные цепочки $-A-A-A-$ (2), которые пронизывают кристалл в трех взаимно перпендикулярных направлениях, параллельных его трем главным осям a ; $R_{AB}=1/4a\sqrt{5}=0,559a$ для ближайших соседних атомов А и В, принадлежащих одному полиэдру VA_{12} , в центре которого находится атом В; $R_{AA}^*=1/4a\sqrt{6}=0,692a$ для ближай-

ших атомов А—А (расположенных в накрестлежащих соседних линейных цепочках), принадлежащих двум соседним (разным) полиэдрам VA_{12} .

Анализ экспериментальных значений ⁽⁶⁾ периода a кристаллической решетки сверхпроводящих соединений типа A_3B (табл. 1) и литературных значений ⁽¹¹⁾ радиусов атомов (табл. 2) показывает, что эффективные радиусы r_V , r_{Nb} и r_{Ta} , вычисленные из формулы $R_{AA}=2r_A=1/2a$, весьма

Таблица 2

Эффективные (экспериментальные) значения радиусов r_A и r_B (А) атомов А и В в решетках сверхпроводящих соединений A_3VB^{IV} и сравнение их с литературными значениями ковалентных (r^k), атомных (r^a) и ионных ($r^и$) радиусов

	V	Nb	Ta	Pb	Sn	Ge	Si	C		
Литературные значения радиусов ⁽¹¹⁾										
	r_A			r_B						
$r^и$	1,22	1,34	1,34	1,47	1,41	1,22	1,11	0,77		
r^a	1,34	1,46	1,49	1,75	1,62	1,37	1,32	0,914		
$r^и$	0,59 ⁺⁵	0,70 ⁺⁵	0,73 ⁺⁵	0,84 ⁺⁴	0,71 ⁺⁴	0,53 ⁺⁴	0,41 ⁺⁴	0,15 ⁺⁴		
	0,74 ⁺³			1,20 ⁺²	1,12 ⁺²	0,93 ⁺²	2,71 ⁻⁴	2,60 ⁻⁴		
«Эффективные» радиусы в соединениях A_3VB^{IV}										
	$r_A = a/4$			$r_B = 0,31a$						
A_3Pb	1,23 ₄	1,315	1,32	1,53	1,53	1,48	1,46	1,39	V_3B	
A_3Sn	1,24	1,32 ₂	1,31 ₉	1,63	1,63	1,60	1,58	1,55	Nb_3B и Ta_3B	
A_3Ge	1,19 ₂	1,29 ₂	1,30							
A_3Si	1,18 ₃	1,28	1,28							
A_3C	1,12 ₅	1,25	1,25							

Примечания. Для r_i сверху указаны заряды ионов. Полу жирным шрифтом выделены значения r , вычисленные путем экстраполяции по рис. 1.

далеки от значений атомных (и тем более ионных) радиусов, а наиболее близки к значениям ковалентных радиусов r_A^k (табл. 2). Эти эффективные радиусы r_A для большинства сверхпроводящих соединений A_3VB^{IV} несколько меньше, чем r_A^k (исключая соединения V_3Pb и V_3Sn , где r_V слегка превышают r_V^k). Таким образом, в сверхпроводящих соединениях A_3VB^{IV} с высокими значениями T_c радиусы атомов V, Nb и Ta наиболее близки к значениям ковалентных радиусов, но при этом атомы V, Nb и Ta несколько «сжаты». Атомы же сорта В в решетке A_3B оказываются, напротив, сильно «растянутыми» по сравнению с ковалентными радиусами: эффективный радиус атома В

$$r_B = R_{AB} - r_A = 1/4a(\sqrt{5}-1) = 0,31a.$$

Если сравнить найденные значения r_B с литературными ⁽¹¹⁾ так же, как и для r_A , ковалентными r_B^k (а не атомными) радиусами, то отношение $\varepsilon = r_B/r_B^k$ может служить некоторой мерой «неравновесности» решетки A_3B , поскольку центральный атом В «болтается» в свободном промежутке координационного полиэдра VA_{12} . Условием кристаллохимической устойчивости решетки A_3B , когда атом В одновременно «касается» всех окружающих его 12 атомов А, является

$$r_B/r_A \geq \sqrt{5}-1 = 1,23.$$

Как видно из табл. 3, ни одно из известных с.п.-соединений $A_3^V B^{IV}$ с высокой T_c этому условию не удовлетворяет, т. е. ни одно из них не является кристаллохимически (термодинамически) стабильным. Следовательно, почти все известные сверхпроводящие соединения типа A_3V надо рассматривать как метастабильные фазы.

Для оценки возможных значений T_c и a в еще неизвестных, но ожидаемых (вероятно, неравновесных) соединениях V_3C , Nb_3C , Ta_3C , Nb_3Si , Ta_3Si , Ta_3Ge с решеткой $A-15$ воспользуемся экстраполяцией. Для оценки значений периода a решетки ожидаемых соединений на рис. 1 по оси абсцисс отложены литературные значения r_B^k — ковалентных радиусов Pb, Sn, Ge, Si, C (¹¹), на ординатах — значения периода a для известных соединений A_3V (⁶) (табл. 1). Заметим, что выбор r_B^k вместо r_B^a или r_B^m более естествен, поскольку в решетке $A-15$ реальными, т. е. наиболее близкими к экспериментальным «эффективными», оказались именно ковалентные (r_A^k), а не радиусы r_A^a или r_A^m атомов сорта A . Как видно из рис. 1, экспериментальные значения a для соединений V_3B вполне удовлетворительно укладываются на одну прямую, а для Nb_3B — на другую прямую (на нее же попадает точка a_{Ta_3Sn}). Отсюда путем экстраполяции находим периоды a новых соединений с предполагаемой решеткой $A-15$: $a_{V_3C} \approx 4,5$ Å; $a_{Nb_3C} \approx 5$ Å (и, вероятно, $a_{Ta_3C} \approx 5$ Å; $a_{Nb_3Si} \approx 5,1$ Å (и, вероятно, $a_{Ta_3Si} \approx 5,1$ Å; $a_{Ta_3Ge} \approx 5,2$ Å), а из них вычисляем ожидаемые значения эффективных радиусов r_A и r_B (табл. 2).

Из данных табл. 1 и 2 следует, что имеется некоторая связь между значениями T_c и степенью «сжатия» подрешетки A^V (V, Nb или Ta), которая определенно характеризует степень кристаллохимической, а следовательно, и термодинамической неравновесности решетки $A_3^V B^{IV}$. Еще лучше степень неравновесности такой решетки можно характеризовать отношением $\epsilon = r_B/r_B^k > 1$, указывающим, насколько каждый атом B^{IV} неплотно «заполняет» («болтается») предоставленный ему объем внутри полиэдра BA_{12} . Такой подход принципиально не изменится, если в решетке A_3V основной вклад в химическую связь создает не ковалентная (или ионная), а металлическая связь, которая является наиболее ответственной как за сверхпроводящие свойства, так и за термодинамическую устойчивость решетки A_3V .

На рис. 2 нанесены значения T_c в функции от ϵ (табл. 3). Как видно, действительно существует определенная тенденция роста T_c с увеличением ϵ — этого критерия кристаллохимической неравновесности решетки $A_3^V B^{IV}$. Путем экстраполяции находим ожидаемые грубые оценки T_c (рис. 2) для карбидов V_3C , Nb_3C , $Ta_3C \approx 40^\circ$ К и силицидов Nb_3Si , $Ta_3Si \approx 25^\circ$ К.

Следует отметить, что полученные грубые оценки T_c не выходят за пределы предсказаний теории БКШ (¹²) о максимальных для металлических сверхпроводников значениях $T_c \approx 40-50^\circ$ К. К перспективным сверхпроводящим соединениям (фазам), у которых T_c должно заметно превосходить T_H , можно отнести не только перечисленные двойные карбиды, силициды или германиды ванадия, ниобия или тантала, но и многокомпонентные фазы — твердые растворы типа $Nb_3(Ge_x, Si_{1-x})$, $Nb_3(Si_x, C_{1-x})$, $Nb_3(Ge_x, C_{1-x})$, $Nb_3(Ge_x, Si_y, C_{1-x-y})$, $V_3(Si_x, C_{1-x})$, $Ta_3(Si_x, C_{1-x})$ и т. д., где $0 < x \approx 1/2 < 1$; $0 < y \approx 1/2 < 1$.

Таблица 3

Степень кристаллохимической неравновесности соединений $A_3^V B^{IV}$ (с решеткой $A-15$), характеризуемой отношением r_B^k/r_A^k и критерием неравновесности — коэффициентом $\epsilon = r_B/r_B^k$

	r_B^k/r_A^k		$\epsilon = r_B/r_B^k$		
	V_3	(Nb_3 или Ta_3)	V_3	Nb_3	Ta_3
Pb	1,20	1,10	1,04	1,11	1,1
Sn	1,16	1,05	1,09	1,17	1,16
Ge	1	0,91	1,21	1,32	1,32
Si	0,91	0,83	1,33	1,43	1,43
C	0,63	0,58	1,81	2,01	2,09

Однако вопрос о реализации таких соединений или фаз (твердых растворов) зависит от степени кристаллохимической (термодинамической) их неустойчивости. Если в обычном (массивном) состоянии они окажутся метастабильными или даже лабильными, то реализация их хотя бы в метастабильном состоянии возможна в тонкопленочном исполнении (¹³⁻¹⁵), либо путем «закалки» структуры А-15 из области высоких температур или давлений в область низких давлений и температур (порядка T_H). Заметим, что повышение термодинамической стабильности новых сверхпроводников вполне может быть достигнуто в первую очередь именно для указанных многокомпонентных фаз, так как с увеличением числа

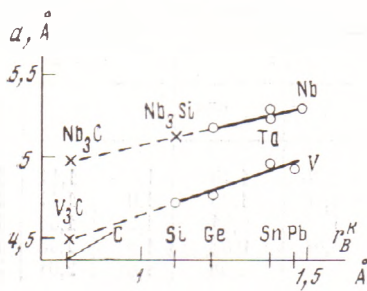


Рис. 1

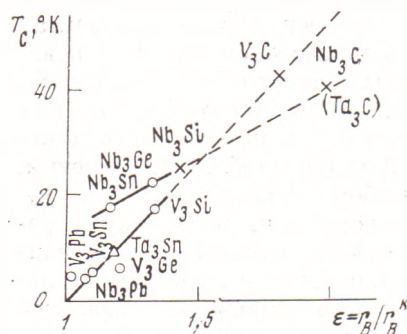


Рис. 2

Рис. 1. Уменьшение периода решетки A_3VBIV типа А-15 с уменьшением ковалентного радиуса r_B^K

Рис. 2. Влияние степени кристаллохимической неравновесности $\epsilon = r_B/r_B^K$ решетки A_3VBIV на температуру T_c сверхпроводящего перехода

компонентов устойчивость твердых растворов обычно увеличивается (свободная энергия уменьшается).

Решение указанной проблемы требует специальной экспериментальной разработки: она связана с изучением физических условий образования и стабилизации рассматриваемых новых карбидов, силицидов и германидов ванадия, ниобия и тантала или указанных выше фаз — твердых растворов, например, в тонких пленках.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
25 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. Gavaler, Appl. Phys. Letters, v. 23, № 8, 480 (1973); Phys. Today, v. 26, 17 (1973).
- ² Л. П. Горьков, ЖЭТФ, т. 65, 1658 (1973).
- ³ L. S. Testardi, Physical Acoustics, v. 10, N. Y.—London, 1973.
- ⁴ M. Weger, Rev. Mod. Phys., v. 36, 175 (1964); Phys. Chem. Sol., v. 31, 621 (1970).
- ⁵ А. П. Леванюк, Р. А. Суриц, УФН, т. 91, 113 (1967).
- ⁶ Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Ю. В. Ефимов и др., Металловедение сверхпроводящих материалов, «Наука», 1969, стр. 61.
- ⁷ J. J. Hauser, Phys. Rev. Lett., v. 13, 470 (1965).
- ⁸ P. W. Anderson, E. J. Blount, Phys. Rev. Lett., v. 14, 217 (1965).
- ⁹ Физика низких температур, Под ред. А. И. Шальникова, ИЛ, 1959.
- ¹⁰ И. Нарай-Сабо, Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969, стр. 123.
- ¹¹ Sargent-Welch Sci. Comp., Catalog № 5—18806, ch. 2, U.S.A. Illinois, 1972.
- ¹² М. Козн, Г. Глэдстоун, М. Йенсен, Дж. Шриффер, Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов, М., 1972.
- ¹³ W. Buckel, R. Hilsh, Zs. Phys., В. 138, (1954).
- ¹⁴ Б. Г. Лазарев, А. И. Судовцев, А. П. Смирнов, ЖЭТФ, т. 33, 1059 (1957).
- ¹⁵ Л. С. Паланник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич, Механизм образования и субструктура конденсированных пленок, «Наука», 1972.