

## РОЛЬ ЛИНЕЙНЫХ ЦЕПОЧЕК В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ СВЕРХПРОВОДНИКОВ СО СТРУКТУРОЙ A-15

*Л. П. Горьков*

Показано, что упругие свойства сверхпроводников со структурой  $\beta$ -W следуют из предположения о почти плоском энергетическом спектре  $\alpha$ -электронов.

Сверхпроводники типа  $A_3B$  обладают тем интересным свойством, что переход в сверхпроводящее состояние предваряется структурным переходом при температуре  $T_m$ , близкой к  $T_c$ , либо если переход отсутствует, то наблюдается тенденция к нему, выражающаяся в смягчении соответствующих упругих модулей [1, 2]. Во всех известных случаях  $T_m$  отличается от  $T_c$  не более, чем вдвое, тогда как температурные зависимости, предвещающие переход, простираются до температур 300 – 400°K.

В [3] было отмечено, что по причине малого перекрытия оболочек, в свойствах структуры  $\beta$ -W важную роль могут играть три системы линейных цепочек атомов переходных элементов. Приближение модели

сильной связи  $d$ -электронов в цепочке в том или ином виде фигурировало во всех дальнейших работах [4 – 6], в которых предполагалась аномально большая плотность состояний  $\nu(\epsilon_F)$  за счет сингулярного поведения  $\nu(\epsilon) \sim \epsilon^{-1/2}$  у края одномерной зоны.

Ниже показано, что основные свойства этой группы соединений можно понять в рамках конкретной симметрии структуры A-15 на основе представлений теории ферми-жидкости, с учетом изменений, которые вносит одномерность нитей. Действительно, в одномерном металле куперовское спаривание связано с пайерлсовским удвоением периода [7]. Ниже станет видно, что оно также связано с тетрагональной деформацией в структуре  $\beta$ -W. В литературе обсуждались как вопрос о нефононных механизмах сверхпроводимости в этих соединениях, так и роль структурной неустойчивости в повышении  $T_c$ . По нашему мнению, для первого вопроса нет пока оснований. Предлагаемый ответ на второй состоит в том, что в A-15 близость сверхпроводящего и структурного переходов является следствием почти плоского спектра  $d$ -электронов. Сравнительно большие значения  $T_c$  и  $T_m$  ( $\sim 20^\circ\text{K}$ ), видимо, есть результат в среднем большей плотности состояний в узкой  $d$ -зоне, мерой чего служит величина электронной теплоемкости.

Обстоятельством, наводящим на представления работы [7] служит логарифмическая зависимость [2] упругих модулей  $C_{ij} = a + b \ln T$ . У наиболее хорошо изученного  $\text{V}_3\text{Si}$  наиболее резко зависимость выражена для  $C_{11}$  и  $C_{12}$ , изменение  $C_{44}$  сравнительно мало. У  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  различие между  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  слабее.

Согласно [7] металлическое состояние одномерной цепочки обнаруживает неустойчивость при наличии притяжения одновременно по отношению к сверхпроводящему спариванию и удвоению периода<sup>1)</sup>. Удвоение периода в отдельной цепочке атомов Nb действительно наблюдается [9] при структурном переходе в  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Однако, на период решетки  $\beta$ -W приходится два атома переходного металла в цепочке, поэтому логарифмические поправки к фононным частотам работы [7] относятся к импульсу фонона  $q = 0$ .

В одномерном случае, в отличие от теории БКШ, даже в пределе слабого взаимодействия, не удастся получить замкнутые формулы, описывающие переход. Однако, можно увидеть [7, 8], что

$$T_m \sim T_c \sim \bar{\omega} \exp(-1/|g|), \quad (1)$$

где  $\bar{\omega}$  – энергия, порядка дебаевской температуры, и  $g$  – эффективная безразмерная константа межэлектронных взаимодействий. Имеем [2]:

$^\circ\text{K}$	$\Theta_D$	$T_m$	$T_c$
$\text{V}_3\text{Si}$	$\sim 500$	$18 + 25$	17
$\text{Nb}_3\text{Sn}$	$\sim 300$	$\sim 43$	18,2

<sup>1)</sup> В [8] была также показана возможность антиферромагнитного упорядочения.

Поэтому  $g$  не слишком малы. Видимо для  $V_3Si$  положение более благоприятно. Ниже мы ограничимся структурными свойствами при высоких температурах.

Если  $D\epsilon\psi^+\psi$  – гамильтониан взаимодействия электронов с деформацией  $\epsilon$ , то квадратичная по  $\epsilon$  добавка к плотности свободной энергии имеет вид:

$$\frac{\epsilon^2}{2} D\alpha\alpha' D\beta\beta' \left[ \int G_p^\alpha G_p^{\alpha'} \delta_{\alpha'\beta'} \delta_{\alpha\beta} d^2p + \iint G_p^\alpha G_p^{\alpha'} \mathcal{T}_{\lambda\mu\lambda\mu}^{\alpha\beta\alpha'\beta'} G_p^\beta G_p^{\beta'} d^2p d^2p' \right]. \quad (2)$$

Здесь  $\int d^2p = (2\pi)^{-1} T \sum_{\omega} \int dp$ ,  $G_p^\alpha$  – функции Грина,  $\alpha$  – индекс зоны,  $\mathcal{T}$  – электронная вершинная часть. Вблизи поверхности Ферми  $G_p^\alpha = \alpha(i\omega - \epsilon_p^\alpha)^{-1}$ .

В решетке А-15, как отмечалось, на период приходится два атома для каждой цепочки. Поэтому электронный спектр отдельной нити в кристаллическом поле расщепляется на зоны, причем каждая зона, если исключить перетекание из  $s$ - в  $d$ -зону, вообще говоря, либо полностью пуста, либо полностью заполнена. Однако, в пространственной группе  $O_h^3$  спектр в точках  $X$ , из-за наличия нетривиальных трансляций, всегда двукратно вырожден без учета спина [10]. Поэтому заполнение одномерной зоны Бриллюэна может быть совместимо с металлическими свойствами электронов цепочки. Поведение термов вблизи точки  $X$  без труда может быть найдено обычными методами (см. [11]). Группа волнового вектора в точке  $X$  изоморфна соответствующей группе решетки алмаза и отличается от нее иной ориентацией нетривиальных элементов по отношению к главным осям. Без учета спина имеется четыре представления  $\{X_1, X_2, X_3, X_4\}$  (обозначения [11]). Гамильтониан для представлений  $\{X_2, X_4\}$  имеет вид:

$$\hat{H} = A_1 p_x^2 + B(\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + v \hat{\sigma}_z p_x + \hat{\sigma}_x [D_1(\epsilon_{yy} - \epsilon_{zz}) + D_2 u], \quad (3)$$

где  $u$  – смещение "подрешеток" вдоль нити. Из (3) следует, что деформация  $\epsilon_{yy} - \epsilon_{zz}$  вызывает переходы между зонами с энергией  $\pm v p_x$ . Что же касается представлений  $\{X_1, X_3\}$ , то для отдельной нити (пренебрежение зависимостью от  $p_y, p_z$ ) спектр отвечает двукратному вырождению при всех  $p$ . Полностью заполненная зона в этом случае не проводит, заполненная наполовину зона отвечала бы другим особенностям, например, удвоению периода решетки А-15.

Согласно (3), вклад в первый член (2) от системы нитей вдоль (100) (на единицу объема):

$$\delta F_x = - \frac{D_1^2}{2\pi v a^2} (\epsilon_{yy} - \epsilon_{zz})^2 \ln \frac{E_F}{T}, \quad (4)$$

где  $E_F$  – энергия обрезания ( $\sim 1 \text{ эВ}$ ),  $a$  – период решетки. Суммируя по всем ортогональным нитям, получим:

$$\delta C_{11} = - \frac{2D_1^2}{a^2 \pi v} \ln \frac{E_F}{T}; \quad \delta C_{12} = \frac{D_1^2}{a^2 \pi v} \ln \frac{E_F}{T}. \quad (5)$$

Учет второго члена в (2) приведет к умножению каждого из выражений (5) на фактор, первые члены в котором (с логарифмической точностью [7])

$$\Pi \approx \left\{ 1 - g \ln \frac{E_F}{T} \right\}, \quad (5')$$

где  $g$  – эффективное взаимодействие между электронами, включающее взаимодействие через оптические фононы<sup>1)</sup>. Таким образом, отклонения от линейной логарифмической зависимости наступают при  $g \ln(E_F/T) \sim 1$ . При  $g < 0$  обращение  $\mathcal{T}$  в бесконечность соответствовало бы чисто электронному переходу при температурах (1). Важно, что обращение в нуль упругого модуля  $C_{11} - C_{12}$  произойдет раньше, поскольку основная часть [8] в  $\Pi$  пропорциональна  $\left(1 + g \ln \frac{E_F}{T}\right)^{-1/2} > 0$ . Таким образом, в чистом образце тетрагональная деформация предваряет сверхпроводящий переход. Частоты оптических фононов логарифмически убывают, но при  $C_{11} - C_{12} = 0$ , в соответствии с экспериментом, остаются конечными. Их обращение в нуль совпадало бы с обращением  $\mathcal{T}$  в бесконечность.

До сих пор  $C_{44}$  не зависело от температуры. Члены, приводящие к логарифмическим добавкам к  $C_{44}$ , возникают за счет связи между  $s$ - и  $d$ -электронами:  $\gamma^s d G^{1d} G^{2d} \gamma^{ds}$ . Вклад от этих членов пропорционален квадрату  $\gamma^{sd}$  и, хотя нет особых причин для малости  $\gamma^{sd}$ , этим можно объяснить относительно более слабую зависимость  $C_{44}$  от  $\ln T$ . Например, [2], для  $Nb_3Sn$  абсолютное изменение  $C_{11}$  от 300 до 100°K в 5 раз больше, чем для  $C_{44}$ . Согласно (5), наклон кривой  $C_{11}$  от  $\ln T$  должен быть вдвое больше, чем для  $C_{12}$ . О количественном совпадении с упомянутым фактом, который есть следствие симметрии, пока говорить рано, хотя качественно картина правильная [2].

Большинство данных по упругим модулям получено из измерений скорости звука. Статические измерения упругих модулей имеют большой разброс и плохо согласуются с ультразвуковыми измерениями. В этой связи заметим, что из изложенной выше картины следует важное новое обстоятельство – дисперсия упругих модулей при волновых векторах  $q\mathbf{v} \gg T$ . Например, продольному звуку, распространяющемуся вдоль (100), отвечает модуль  $C_{11}$ , который при  $q\mathbf{v} \gg 4\pi T$  есть:

$$\delta C_{11}(q) = - \frac{2D_1^2}{\sigma^2 \pi v} \left\{ \ln \frac{E_F}{T} - \frac{1}{2} \ln \frac{vq}{4\pi T} \right\}. \quad (6)$$

Нейтронные измерения спектра фононов (см. [2]) хотя и указывают на наличие подобного эффекта, однако, их недостаточно для сравнения (5') и (6).

<sup>1)</sup> Акустические фононы в одномерном случае не вносят вклад во взаимодействие электронов.

Структурный переход с тетрагональной деформацией и смещением подрешеток [9] для кубической группы должен быть переходом первого рода. Эксперимент, как известно, свидетельствует в пользу перехода второго рода. Величина деформаций говорит о том же:  $\epsilon \sim u \sim T_m / E_F \sim 10^{-3}$ .

Противоречие снимается тем, что для отдельной нити фазовый переход второго рода возможен. Действительно, согласно (3),  $\epsilon_{yy} - \epsilon_{zz}$  и  $u$  принадлежат к одному представлению. Группа симметрии новой фазы имеет только одномерные представления. Слабость фазового перехода первого рода тем самым обусловлена малостью взаимодействия между нитями. Если это последнее обозначить  $V_{12} \equiv \int^s ds s$ , то отклонение ферми-поверхностей  $d$ -электронов от плоскостей будет характеризоваться энергиями  $V_{12}^2 / E_F$ , что должно быть мало по сравнению с температурой. Поэтому оценка на  $V_{12}$  имеет вид

$$V_{12} < \sqrt{T_m E_F} \sim 10^{-1} + 10^{-2} \text{ эв.}$$

Это выглядит неслишком неправдоподобно, учитывая ослабление обмена между нитями за счет упаковки их в решетку непереходных атомов.

Институт теоретической физики  
им. Л.Д.Ландау  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
29 марта 1973 г.

### Литература

- [1] L.R.Testardi. Phys. Rev., B5, 4342, 1972.
- [2] L.R.Testardi. "Physical Acoustics", 10, Нью-Йорк (в печати).
- [3] M.Weger. Rev. Mod. Phys., 36, 175, 1964.
- [4] J.Labbe, J.Friedel. J. Phys. Radium. 27, 768, 1966.
- [5] A.M.Glogston, V.Jacarono. Phys. Rev., 121, 1357, 1961.
- [6] R.W.Cohen, G.D.Cody, J.J.Halloran. Phys. Rev. Lett., 19, 840, 1967.
- [7] Ю.А.Бычков, Л.П.Горьков, И.Е.Дзялошинский. Письма в ЖЭТФ, 2, 147, 1965; ЖЭТФ 50, 738, 1966.
- [8] И.Е.Дзялошинский, А.И.Маркин. ЖЭТФ, 61, 791, 1971.
- [9] G.Shirane, J.D.Axe. Phys. Rev., B4, 2957, 1971.
- [10] M.Weger. Phys. Chem. Solid, 31, 1621, 1970.
- [11] Г.Л.Бир, Г.Е.Пикус. "Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках" М., 1972.