

2/49

Vestnik Moskovskogo universiteta  
Serija matematiki, mehaniki, astronomii, fiziki, chimii  
14 (1959) 3, S. 117/127

<sup>V</sup>Zuravlev, N.N., <sup>V</sup>Zdanov, G.S., Alekseevskij, N.E. :

#### KRISTALLCHEMIE SUPRALEITENDER WISMUTVERBINDUNGEN

In den letzten Jahren erschienen zahlreiche Arbeiten über die Untersuchung der Supraleitfähigkeit bei einer Reihe intermetallischer Verbindungen und Legierungen, die aus nichtsupraleitenden Elementen gebildet sind. Infolgedessen müssen kristallchemische Untersuchungen der Supraleiter von erheblichem Interesse sein. Derartige Untersuchungen wurden von uns durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden in einer Aufsatzserie [1 - 19] veröffentlicht.

Im vorliegenden Artikel werden einige Ergebnisse einer Analyse der von uns gewonnenen kristallchemischen Daten für die Struktur von supraleitenden Wismutverbindungen dargelegt. Die Gegenüberstellung der kristallchemischen Daten mit den supraleitenden Eigenschaften wurde auf der Basis bekannter Resultate, die in bedeutendem Maße von einem der Autoren im Laboratorium des Instituts für physikalische Probleme der Akademie der Wissenschaften der UdSSR gewonnen wurden, durchgeführt [20 - 35].

Bekanntlich können heute im supraleitenden Zustand 24 Elemente gewonnen werden [36, 37]. In Zeichnung 1 sind diese Elemente mit einer fetten Linie umgeben. Im Mendeleevschen System können zwei Gruppen von supraleitenden Elementen unterschieden werden. Eine Gruppe liegt im Bereich der Übergangsmetalle und die andere zwischen den B-Untergruppen. Die Elemente, für die eine Supraleitfähigkeit nicht festgestellt ist, bilden drei voneinander isolierte Bereiche. Die meisten Elemente aus der Lanthanidengruppe und Aktinidenreihe wurden nicht auf Supra-

leitfähigkeit untersucht (außer Lanthan, Neodym, Europium, Thorium und Uran [36]).

Seit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit wurden Versuche unternommen, eine Korrelation zwischen dem möglichen Auftreten von Supraleitfähigkeit eines bestimmten Elements, den Eigenschaften des Metalls im supraleitenden Zustand und einigen Parametern, die die Eigenschaften dieses Elements im nichtsupraleitenden Zustand charakterisieren, festzustellen.

Eine derartige Korrelation ist beispielsweise die Abhängigkeit zwischen dem Atomvolumen von supraleitenden Elementen und dem Punkt des Übergangs in den supraleitenden Zustand. Eine solche Verbindung besteht bekanntlich darin, daß alle supraleitenden Elemente einen ziemlich klar ausgeprägten Bereich auf der Kurve der Atomvolumina einnehmen. Die Atomvolumina der supraleitenden Elemente liegen in der Nähe der Minima der Kurve, die die Abhängigkeit des Atomvolumens von der Ordnungszahl des Elements ausdrückt [38].

In der Arbeit [39] wurde auf die Möglichkeit der Existenz einer linearen Abhängigkeit zwischen  $\gamma/V$  ( $\gamma$  - der Koeffizient bei linearem Glied der spezifischen Wärme (Wärmekapazität) des Metalls;  $V$  - Atomvolumen) und der Temperatur des Übergangs in den supraleitenden Zustand hingewiesen. Dabei kann man - wie der Autor bemerkt - alle Supraleiter auf zwei Geraden anordnen ( $\gamma/V = f(T_c)$ ).

In einer Reihe von Artikeln wiesen wir auf die Möglichkeit einer Abhängigkeit der  $T_c$  von der Konzentration der Leitungselektronen hin, wobei eine solche Abhängigkeit eine Kurve mit einem Maximum ergeben sollte [24]. Das Entstehen von Supraleitfähigkeit bei Verbindungen, die von nichtsupraleitenden Metallen gebildet sind, wurde als Folge der Annäherung der Elektronenkonzentration an die optimale untersucht.

Bei der Untersuchung von supraleitenden Verbindungen, die von verschiedenen nichtsupraleitenden Elementen gebildet werden, wäre es weiter möglich gewesen festzustellen, daß solche

Verbindungen der Regel der Elektronenabsättigung (Elektronenmittelung) unterliegen, die in gewisser Weise dem Prinzip der Bildung von ferromagnetischen Heuslerschen Legierungen analog ist [41].

In der letzten Zeit begann in einer Reihe von Arbeiten eine empirische Regel Gegenstand der Erörterungen zu werden, nach der das Auftreten von Supraleitfähigkeit für jene Verbindungen möglich ist, bei denen die durchschnittliche Anzahl der Valenzelektronen zwischen 2 und 8 beträgt [40]. Es ist jedoch nötig, auf die große Elastizität dieser Regel hinzuweisen, da auf der Grundlage dieser Regel nur die Elemente der ersten Gruppe ausgeschlossen werden, andererseits aber viele Verbindungen, die eine durchschnittliche Anzahl von Valenzelektronen zwischen 2 und 8 aufweisen, keine Supraleiter sind.

#### Die Fähigkeit von Wismut, Verbindungen mit verschiedenen Elementen des Periodischen Systems zu bilden, und der Charakter ihrer elektrischen Eigenschaften

Es sind Wismutverbindungen mit folgenden nichtsupraleitenden Metallen bekannt: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Zäsium, Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium, Mangan, Nickel, Rhodium, Palladium, Iridium, Platin, Gold, Zerium, Praseodym. Mit Chrom, Eisen, Kobalt, Molybdän, Wolfram, Kupfer, Silber und Beryllium bildet Wismut bei alleinigem Verschmelzen der Elemente keine Verbindungen. Angaben über Skandium- und Yttriumlegierungen sowie Legierungen anderer nichtsupraleitender Lanthaniden mit Wismut liegen in der Literatur nicht vor.

Die oben aufgezählten nichtsupraleitenden Metalle bilden mit Wismut eine Reihe von Verbindungen, die die in der Tafel 1 aufgeführte Zusammensetzung aufweisen.

In Tafel 1 sind die Verbindungen  $K_9Bi_7$ ,  $K_3Bi_2$ ,  $Rb_3Bi_2$ ,  $Rb_2Bi$  und  $Cs_2Bi$  angegeben, deren Existenz nicht eindeutig festgestellt ist, sondern nur vermutet wird. Für die Verbindung  $RhBi_4$  wird

eine Änderung der Zusammensetzung nach  $RhBi_3$  angenommen [11]. Angaben über die Existenz der Verbindungen  $IrBi$  und  $Ir_2Bi$  finden sich in der Literatur [42, 43]; unsere Versuche, diese Verbindungen durch Verschmelzen der Elemente zu gewinnen, waren jedoch nicht von Erfolg gekrönt. Es besteht die Möglichkeit, daß sich herausstellt, daß die Verbindungen  $CeBi_2IrBi$  und  $\beta$ - $LiBi$  Supraleiter sind.

Mit Elementen, die weiter rechts von der Gruppe der supraleitenden Elemente der B-Untergruppen liegen, bildet Wismut keine supraleitenden Verbindungen. Mit Bor, Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon bildet Wismut überhaupt keine Verbindungen, und seine Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Fluor, Chlor, Brom und Jod besitzen keine supraleitenden Eigenschaften. Die Verbindungen mit dem stärksten Metallcharakter weisen Halbleitereigenschaften auf [44].

Für eine Reihe supraleitender Wismutverbindungen wird eine Abhängigkeit der  $T_c$  von der Ordnungszahl der zweiten Komponente in den Fällen beobachtet, in denen die veränderlichen Komponenten chemische Homologe sind, was durch die Angaben der Tafel 2 veranschaulicht wird.

Für Wismutlegierungen mit Metallen der Nickel-Untergruppe (Tafel 2, a) führt das Anwachsen der Ordnungszahl der zweiten Komponente zum Absinken von  $T_c$ , während für Wismutlegierungen mit Alkali- und Erdalkali-Metallen (Tafel 2, b) das Anwachsen der Ordnungszahl der zweiten Komponente zu einem Ansteigen von  $T_c$  führt.

### Verschiedene Typen der Kristallsymmetrie bei Supraleitern

Die Strukturwerte (Tafel 3) zeigen eine große Vielfalt supraleitender Verbindungen nach Zusammensetzung, Kristall-

systemen und Strukturtypen auf, die in einer Reihe von Fällen einen komplizierten Charakter haben. So besitzen beispielsweise Verbindungen Supraleitfähigkeit, die wie folgt kristallisieren:  $\text{RbBi}_2$  - in einem kubischen Kristallsystem,  $\beta\text{-PdBi}_2$  - in einem tetragonalen Kristallsystem,  $\beta\text{-PtBi}_2$  - in einem trigonalen Kristallsystem,  $\text{RhBi}$  - in einem hexagonalen Kristallsystem,  $\text{NiBi}_3$ ,  $\text{PdBi}$  - in einem rhombischen Kristallsystem (wobei  $\text{PdBi}$ <sup>1</sup>, wie in der Arbeit [15] aufgezeigt wurde, eine Struktur ohne Symmetriezentrum besitzt) und  $\alpha\text{-PdBi}_2$  - in einem monoklinen Kristallsystem.

### Polymorphie

Bekanntlich lassen sich unter den supraleitenden Elementen Fälle von Polymorphie beobachten. Galliumelemente, Zinn und Wismut, die die von Elementen der B-Untergruppen gebildete Gruppe von supraleitenden Elementen begrenzen, sowie wahrscheinlich Beryllium ändern die supraleitenden Eigenschaften mit einer Änderung der Struktur. Die normale Galliummodifikation geht bei  $1,07^\circ\text{K}$  in den supraleitenden Zustand über, während eine andere, in Form eines Films bei  $4^\circ\text{K}$  kondensierte Galliummodifikation die kritische Temperatur  $8,4^\circ\text{K}$  hat [45]. Weißes Zinn, das in einer tetragonalen Modifikation kristallisiert, geht bei  $3,73^\circ\text{K}$  in den supraleitenden Zustand über. Die kubische Modifikation von grauem Zinn ist ein Halbleiter und kein Supraleiter.

Die rhomboedrische Wismutmodifikation geht bei Temperaturen über  $0,05^\circ\text{K}$  nicht in den supraleitenden Zustand über [36]. In Form eines Films bei  $4^\circ\text{K}$  kondensiertes Wismut geht bei  $6^\circ\text{K}$  in den supraleitenden Zustand über [46 - 49]; dabei wurde festgestellt, daß die Temperatur des Übergangs von Wismutfilmen aus

---

1 Die Verbindung  $\text{PdBi}$  ist der einzige Supraleiter, für den eine Struktur ohne Symmetriezentrum festgestellt wurde. Die Existenz eines Supraleiters mit einer Struktur ohne Symmetriezentrum ist eine überaus wichtige Tatsache. Es wird in diesem Zusammenhang von uns eine detailliertere Untersuchung der <Atom-> Kristallstruktur von  $\text{PdBi}$  durchgeführt werden.

der supraleitenden in die nichtsupraleitende Modifikation von der Filmdicke abhängt. Eine elektronographische Untersuchung [50] von bei  $4,2^{\circ}$  K kondensierten Gallium- und Wismut-Filmen zeigte eine gewisse Änderung der Gitterkonstanten dieser Metalle auf <sup>1</sup>.

Wismut geht - wenn es einem allseitigen Druck von über 25 000 atm ausgesetzt ist - in den supraleitenden Zustand bei einer Temperatur von  $7^{\circ}$  K über [51]. Es ist möglich, daß die Supraleitfähigkeit von Wismutfilmen - gewonnen durch Kondensation - und Proben, die der Wirkung hohen Drucks unterworfen wurden, verbunden ist mit der Gewinnung einer und derselben Kristallmodifikation im einen wie im anderen Fall [46]. Die hexagonale Berylliummodifikation geht bei Temperaturen über  $0,06^{\circ}$  K nicht in den supraleitenden Zustand über, während in Form eines Films bei der Temperatur von flüssigem Helium kondensiertes Beryllium die kritische Temperatur bei ungefähr  $8^{\circ}$  K hat [37].

Die Elemente der anderen supraleitfähigen Gruppe - Lanthan, Titan, Hafnium, Zirkon und Uran - können in einigen Modifikationen kristallisieren. Für die kubische Lanthanmodifikation ist  $T_c = 5,4^{\circ}$  K und für die hexagonale -  $T_c = 3,9^{\circ}$  K [46]. Uran kristallisiert in drei Modifikationen; zwei davon - die rhombische und die kubische - sind Supraleiter mit  $T_c = 0,7 - 0,8$  bzw.  $1,8^{\circ}$  K, während die dritte - tetragonale - nicht in den supraleitenden Zustand übergeht [52]. Die supraleitenden Eigenschaften von Titan, Hafnium und Zirkon sind erst wenig erforscht.

Die Umwandlungen polymorpher supraleitender Wismutverbindungen verändern - ähnlich den allotropen Umwandlungen bei den Elementen - die supraleitenden Eigenschaften. So gehen bei

---

<sup>1</sup> Es ist nicht ausgeschlossen, daß für ausreichend dicke Wismutfilme die Abhängigkeit der  $T_c$  von der Dicke die Folge einer Änderung der kleinsten Atomabstände sein könnte.

$\text{PdBi}_2$  die zwei Modifikationen und bei verschiedenen Temperaturen -  $1,7$  bzw.  $4,25^\circ$  - in den supraleitenden Zustand über. Bei  $\text{PtBi}_2$  ist die Niedertemperatur-Modifikation nicht supraleitend, während die Hochtemperatur-Modifikation ein Supraleiter ist. Die Verbindung  $\text{RhBi}_4$  kristallisiert in drei Modifikationen, wovon eine nicht supraleitend ist; die beiden anderen Modifikationen sind Supraleiter mit verschiedenen  $T_c$ . (Es muß jedoch hierzu bemerkt werden, daß - wie die in der Arbeit [11] gewonnenen Werte erkennen lassen - für eine der drei früher vermuteten polymorphen Kristallformen von  $\text{RhBi}_4$  die Zusammensetzung  $\text{RhBi}_3$  festgestellt wurde; daher ist die Möglichkeit, daß alle drei Modifikationen die Zusammensetzung  $\text{RhBi}_3$  haben, nicht ausgeschlossen.)

Für die Verbindung  $\text{PdBi}_2$  wachsen die kleinsten Atomabstände beim Übergang aus der Niedertemperatur-Modifikation in die Hochtemperatur-Modifikation an (Tafel 4). Es ist von Interesse festzustellen, daß bei einer und derselben Zusammensetzung eine Vergrößerung der Atomabstände zu einer Verringerung der Dichte und Erhöhung von  $T_c$  führt.

Bei der Verbindung  $\text{ThSi}_2$  gehen die zwei Modifikationen -  $\alpha$  und  $\beta$  - genauso wie im Falle der Verbindung  $\text{PdBi}_2$  bei verschiedenen Temperaturen -  $3,16$  bzw.  $2,41^\circ$  K - in den supraleitenden Zustand über [53].

### Isomorphie

Auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen kann man zwei isomorphe supraleitende Gruppen von Wismutverbindungen unterscheiden: die eine - mit Alkalimetallen - Kalium, Rubidium, Zäsium der Zusammensetzung  $\text{AB}_2$  - und die andere - mit Übergangsmetallen - Nickel, Rhodium und Platin der Zusammensetzung  $\text{AB}$ . In Zeichnung 2 sind die  $T_c$  für diese zwei isomorphen Gruppen in Abhängigkeit vom Atomradius der zweiten Komponente aufgeführt. Die Steigung der Geraden für die erste und

die zweite Gruppe ist unterschiedlich; im ersten Fall führt das Anwachsen des Atomradius der zweiten Komponente zum Ansteigen von  $T_c$ , im zweiten Fall jedoch zum Absinken von  $T_c$ .

Eine Analyse der gewonnenen Angaben läßt die Schlußfolgerung zu, daß bei supraleitenden Wismutverbindungen, die eine isomorphe Struktur aufweisen, sich  $T_c$  beim Austausch der zweiten Komponente linear mit dem Atomradius der veränderlichen Komponente ändert.

#### Die Beziehung zwischen $T_c$ und den kleinsten Atomabständen

Schon im Jahre 1945 wurde von einem der Autoren [25] die Vermutung ausgesprochen, daß sich reines Wismut bei hohen Drücken als Supraleiter erweisen kann, d.h. Wismut ist gleichsam ein virtueller Supraleiter. Chester und Jones haben dies experimentell bestätigt [51]. Es wurde oben darauf hingewiesen, daß die Existenz einer supraleitenden Wismutmodifikation mit einer Struktur, die sich von der des rhomboedrischen Wismuts unterscheidet, vermutet wird. Bis auf den heutigen Tag ist eine Bestimmung der Struktur supraleitenden Wismuts jedoch nicht durchgeführt worden.

Wenn man Wismut als virtuellen Supraleiter betrachtet, so kann man versuchen, das Auftreten oder Verschwinden der supraleitenden Eigenschaften mit der Änderung seiner Kristallstruktur (Atomstruktur) in Verbindung zu bringen. Als Charakteristik der Kristallstruktur (Atomstruktur) kann man die kleinsten Atomabstände annehmen.

Die kleinsten Atomabstände Wismut - Wismut ändern sich bei den verschiedenen Wismutverbindungen innerhalb des weiten Bereichs von 2,78 Å bei  $\alpha$ -PtBi<sub>2</sub> bis 6,42 Å bei Rb<sub>3</sub>Bi. Wenn man alle Wismutverbindungen in einer Reihe nach der Größe der kleinsten Atomabstände anordnet und in dieser Reihe diejenigen Verbindungen aussondert, die Supraleitfähigkeit besitzen,



kann man folgende Gesetzmäßigkeit feststellen: supraleitend sind diejenigen Verbindungen, die die "optimalen" Abstände Wismut - Wismut haben. Verbindungen sowohl mit kleinen Abständen Wismut - Wismut als auch mit großen Abständen Wismut - Wismut sind keine Supraleiter. Alle Verbindungen, für die die Abstände Wismut - Wismut innerhalb des "optimalen" Bereichs liegen, sind Supraleiter. Der Bereich der "optimalen" Atomabstände Wismut - Wismut erstreckt sich - wie in Zeichnung 3 gezeigt wird - von 3,1 bis 3,8 Å. Die Bereiche der Atomabstände, die für das Auftreten von Supraleitfähigkeit ungünstig sind, sind schraffiert dargestellt. Eine Korrelation der Atomabstände Wismut - Wismut mit den supraleitenden Eigenschaften von Wismutverbindungen wird weiter unten hergestellt. Wenn man die Temperaturen des Übergangs in den supraleitenden Zustand ( $T_c$ ) in die graphische Darstellung einzeichnet, so kann man für die zwei Gruppen isomorpher Verbindungen vom Typ  $MeBi_2$ , wobei Me - Kalium, Rubidium und Zäsium ist und  $MeBi$ , wobei Me - Nickel, Rhodium und Platin ist <sup>1</sup>, zwei Geraden erhalten, die sich in dem Punkt mit der Ordinate  $(T_c)_{max} = 6^\circ K$  schneiden. Die Temperaturen für den Übergang in den supraleitenden Zustand aller übrigen bekannten supraleitenden Wismutverbindungen liegen in der Nähe der erwähnten Geraden oder innerhalb des von ihnen gebildeten Dreiecks.

Es ist interessant festzustellen, daß die Spitze des in Zeichnung 3 dargestellten Dreiecks nahe an der  $T_c$  der supra-

---

<sup>1</sup> Für die Verbindung  $RhBi$  läßt sich eine Änderung von  $T_c$  beobachten, was auf eine Änderung der Zusammensetzung der Verbindung (Löslichkeit) zurückzuführen ist. Die Temperaturen für den Übergang -  $2,06$  und  $2,2^\circ K$  - stimmen mit der Änderung der Atomabstände Wismut - Wismut dieser Verbindung überein. Für die Verbindung  $PtBi$  werden verschiedene  $T_c$  beobachtet:  $1,21$  [35] und  $2,4^\circ K$  [31]. Die erste bezieht sich auf die getemperte Legierung, die zweite auf die schnell abgeschreckte Legierung. Die nach Angaben der Arbeit [54] ermittelten Atomabstände entsprechen der  $T_c = 1,21^\circ$ . Nach den Werten des Aufsatzes [8] entsprechen die Abstände Wismut - Wismut für die Verbindung  $PtBi$   $T_c = 2,4^\circ K$ . Dieser Punkt fällt auf die Gerade; er bedarf jedoch einer Überprüfung.

leitenden Wismutmodifikation liegt. Auf der Grundlage der Werte von Zeichnung 3 ist die normale Wismutmodifikation nicht supraleitend, da die kleinsten Atomabstände unter dem Optimum liegen. Für die nichtsupraleitenden Verbindungen  $\alpha = \text{RhBi}_4$  und  $\alpha = \text{PtBi}_2$  liegen die kleinsten Atomabstände ebenfalls unter dem Optimum. In den Bereich oberhalb des Optimums fällt eine Reihe von Wismutverbindungen, die mit einer geringen Ausnahme nicht Metalleigenschaften besitzen.

Alle bekannten supraleitenden Wismutverbindungen haben eine  $T_c$ , die unter der  $T_c$  der supraleitenden Wismutmodifikation liegt.

Wir nehmen an, das in den supraleitenden Wismutverbindungen gefundene Optimum der Atomabstände Wismut - Wismut  $3,50 \text{ \AA}$  träge auch in der supraleitenden Modifikation reinen Wismuts zu. Wir setzen voraus, daß diese Modifikation eine kubische Struktur besitzt. (Auf die Abnahme der Anisotropie der Kristallstruktur von normalem Wismut bei Druck weisen die Versuche von N.B. Brandt hin [56], der eine (unkehrbare) rückläufige Verringerung der Anisotropie des elektrischen Widerstands im Magnetfeld beobachtet hat.)

Für die hypothetischen Wismutmodifikationen einer raumzentrierten und einer flächenzentrierten Zelle haben wir  $a = 4,04 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_x = 10,4 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $a = 4,95 \text{ \AA}$ ,  $\sigma_x = 11,3 \text{ g/cm}^3$ <sup>1</sup>. Aus den Werten von Bridgeman [55] ist bekannt, daß eine Herabsetzung des Volumens für die supraleitende Wismutmodifikation  $\Delta v/v = -0,145$  beträgt. Von daher ist die Dichte dieser Modifikation  $\sigma \approx 11,3 \text{ g/cm}^3$ . Von Interesse ist die Feststellung, daß diese Größe mit der für eine der oben errechneten hypothetischen Wismutmodifikationen (die flächenkonzentrierte) berechneten Dichte zusammenfällt.

---

1 Die hexagonal dichteste Packung ( $a = 3,50$  und  $c = 5,70 \text{ \AA}$ ) liefert die gleiche berechnete Dichte  $\sigma_x = 11,4 \text{ g/cm}^3$ .

### Schlußfolgerungen

Die Röntgenstruktur- und physikalisch-chemischen Untersuchungen der Wismutlegierungen mit Alkali-, Erdalkali- und nicht-supraleitenden Übergangselementen zeigen eine große Vielfalt supraleitender Wismutverbindungen nach Zusammensetzung, Kristallsystemen und Strukturtypen, die in einer Reihe von Fällen einen zusammengesetzten <komplizierten> Charakter aufweisen.

Die polymorphen Umwandlungen bei supraleitenden Wismutverbindungen ändern - ähnlich den allotropen Umwandlungen bei den Elementen - ihre supraleitenden Eigenschaften.

Es werden zwei isomorphe Gruppen supraleitender Wismutverbindungen unterschieden: eine Gruppe mit Alkalimetallen - Kalium, Rubidium und Zäsium der Zusammensetzung  $AB_2$  und eine andere mit Übergangsmetallen - Nickel, Rhodium und Platin der Zusammensetzung  $AB$ . Bei den Werten der isomorphen Wismutverbindungen ändert sich  $T_c$  linear mit dem Atomradius der veränderlichen Komponente.

Die Änderung der kleinsten Atomabstände Wismut - Wismut ruft eine Änderung der  $T_c$  der isomorphen Verbindungen hervor. Im Falle von Wismutverbindungen mit Alkalimetallen führt eine Vergrößerung der kleinsten Atomabstände zu einer Erhöhung von  $T_c$ . Im Falle von Wismutverbindungen mit Übergangsmetallen führt eine Vergrößerung der kleinsten Atomabstände zu einer Verminderung von  $T_c$ .

Die kleinsten Atomabstände Wismut - Wismut ändern sich bei verschiedenen Wismutverbindungen innerhalb eines weiten Bereichs. Sowohl Wismutverbindungen mit kleinen als auch mit großen Abständen Wismut - Wismut sind keine Supraleiter. Alle Verbindungen, für die die Abstände Wismut - Wismut innerhalb des "optimalen" Bereichs (3,1 - 3,8 Å) liegen, sind Supraleiter.

Die supraleitende Wismutmodifikation wird eine flächenzentrierte Zelle besitzen.--

Erläuterungen zu den Tafeln

Tafel 1

Wismutverbindungen mit nichtsupraleitenden Metallen

Metall	supraleitende Verbindungen	nichtsupraleitende Verbindungen
--------	----------------------------	---------------------------------

Tafel 2

Metall	Verbindung	$T_c, ^\circ K$		Verbindung	$T_c, ^\circ K$
		$\alpha$	$\beta$		

- a) Temperaturen des Übergangs in den supraleitenden Zustand für Wismutverbindungen mit Metallen der Nickel-Untergruppe
- b) Temperaturen des Übergangs in den supraleitenden Zustand für Wismutverbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen

$T_c, ^\circ K$	Metall
-----------------	--------

Tafel 3

Verbindung	$T_c$	Atomabstände, Å		
		Bi - Pd	Bi - Bi	Pd - Pd

Tabelle S. 124/125

Werte für die <Atom-> Kristallstrukturen von Wismutverbindungen mit nichtsupraleitenden Elementen

S. 124

Verbindung	$T_c, ^\circ K$	Kristallsystem	Raumgruppe	Strukturtyp
------------	-----------------	----------------	------------	-------------

S. 125

						Mindestatomabstand Å		
a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ oder $\beta$	Z	$\sigma_x, g/cm^3$	Bi - Bi	Bi - Me	Me - Me

Literatur

1. <sup>V</sup>Zdanov, G.S., <sup>V</sup>Glagoleva, V.P.,  
<sup>V</sup>Zuravlev, N.N., <sup>V</sup>Venevcev, Ju.N. <sup>V</sup>ZETF, 25, 116, 1953
2. <sup>V</sup>Glagoleva, V.P., <sup>V</sup>Zdanov, G.S. <sup>V</sup>ZETF, 26, 337, 1954
3. <sup>V</sup>Zuravlev, N.N., <sup>V</sup>Zdanov, G.S. <sup>V</sup>ZETF, 28, 228, 1955
4. <sup>V</sup>Alekseevskij, N.E., <sup>V</sup>Zdanov, G.S.,  
<sup>V</sup>Zuravlev, N.N. <sup>V</sup>ZETF, 28, 237, 1955
5. <sup>V</sup>Glagoleva, V.P., <sup>V</sup>Zdanov, G.S. <sup>V</sup>ZETF, 25, 248, 1953
6. <sup>V</sup>Zuravlev, N.N., <sup>V</sup>Zdanov, G.S. <sup>V</sup>ZETF, 28, 228, 1955
7. <sup>V</sup>Zdanov, G.S. Trudy Instituta kristallografii, 10, 231, 1954
8. <sup>V</sup>Zdanov, G.S., <sup>V</sup>Zuravlev, N.N.,  
<sup>V</sup>Kuz'min, R.N., <sup>V</sup>Soklakov, A.I. Kristallografija, 3,  
373, 1958
9. <sup>V</sup>Zuravlev, N.N., <sup>V</sup>Smirnov, V.A. Kristallografija, 1959  
(im Druck)
10. <sup>V</sup>Zuravlev, N.N., <sup>V</sup>Mingazin, T.A.,  
<sup>V</sup>Zdanov, G.S. <sup>V</sup>ZETF, 34, 820, 1958
11. <sup>V</sup>Zuravlev, N.N. <sup>V</sup>ZETF, 34, 827, 1958
12. <sup>V</sup>Zdanov, G.S., <sup>V</sup>Zuravlev, N.N.,  
<sup>V</sup>Kuz'min, R.N. <sup>V</sup>ZNCh, 3, 750, 1958
13. <sup>V</sup>Alekseevskij, N.E., <sup>V</sup>Zuravlev, N.N.,  
<sup>V</sup>Lifanov, I.I. <sup>V</sup>ZETF, 27, 1954; 125, 1954
14. <sup>V</sup>Zuravlev, N.N., <sup>V</sup>Zdanov, G.S. <sup>V</sup>ZETF, 25, 485, 1958
15. <sup>V</sup>Chejker, D.M., <sup>V</sup>Zdanov, G.S.,  
<sup>V</sup>Zuravlev, N.N. <sup>V</sup>ZETF, 25, 623, 1953
16. <sup>V</sup>Zevin, L.S., <sup>V</sup>Zdanov, G.S.,  
<sup>V</sup>Zuravlev, N.N. <sup>V</sup>ZETF, 25, 751, 1953
17. <sup>V</sup>Zuravlev, N.N. <sup>V</sup>ZETF, 32, 1305, 1957
18. <sup>V</sup>Zuravlev, N.N., <sup>V</sup>Kertes, L. <sup>V</sup>ZETF, 32, 1957
19. <sup>V</sup>Glagoleva, V.P., <sup>V</sup>Zdanov, G.S. <sup>V</sup>ZETF, 30, 1956
- 20.- 21. <sup>V</sup>Alekseevskij, N.E. <sup>V</sup>ZETF, 19, 358, 1949;  
22, 200, 1952

22. Alekseevskij, N.E., <sup>V</sup>Zdanov, G.S.,  
Zuravlev, N.N. <sup>V</sup>ZETF, 25, 1953; 123, 1953
23. Alekseevskij, N.E., Brandt, N.B.,  
Kostina, T.I. <sup>V</sup>ZETF, 21, 1951; 951, 1951
24. Alekseevskij, N.E., Brandt, N.B.,  
Kostina, T.I. Izv. AN SSSR, ser. fiz.,  
26, 223, 1952
25. Alekseevskij, N.E. J. Phys., 9, 350, 1945
26. - 30. Alekseevskij, N.E. <sup>V</sup>ZETF, 18, 101, 1948; 19, 71,  
1949; 20, 863, 1950; 23, 610  
1952; 23, 484, 1952
31. Alekseevskij, N.E., Gajdukov, Ju.P. <sup>V</sup>ZETF, 25, 383, 1953
32. Matthias, B.T., Hulm, J.K. Phys. Rev., 87, 799, 1952
33. Matthias, B.T., Garenzwit, E. Phys. Rev., 107, 1558, 1957
34. Matthias, B.T. Phys. Rev., 91, 413, 1953
35. Matthias, B.T. Phys. Rev., 90, 487, 1953
36. <sup>V</sup>Senberg, D. Sverchprovodimost'. IL, M.,  
1955
37. Lazarev, B.G., Sudavcev, A.I.,  
Smirnov, A.P. <sup>V</sup>ZETF, 33, 1059, 1957
38. Ginzburg, V.L. Sverchprovodimost'. Izd-vo  
AN SSSR, 1946
39. Daunt, J.G. Phys. Rev., 80, 911, 1950
40. Matthias, B.T. Progress in Low Temp. Phy-  
sics, 2, 1957
41. <sup>V</sup>Zdanov, G.S. Vestn. MGU, ser. mat., mech.  
astron., fiz., chimii, No 4,  
51, 1957
42. Belonogov, R.S. ISFChA AN SSSR, 36, 1938
43. Hansen, M. Constitution of binary alloy  
Sec. Edition. New York, To-  
ronto, London, 1958
44. Mooser, E., Plarsen, W.B. Phys. and Chem. of solids,  
7, NI, 43, 1958
45. Buckel, W., Hilsch, R. Z. Phys., 138, 109, 1954
46. Abrikosov, A.A., Zavarickij, N.B. Dopolnenie k rysskomu pere-  
vodu knigi D. Senberga  
"Sverchprovodimost'". IL,  
1955

47. Hilsch, R. Oxford. Conf. Low Temp.,  
p. 119, 1951
- 48.- 49. Zavarickij, N.V. DAN SSSR, 86, 687, 1952;  
91, 787, 1953
50. Buckil, W. Z. Phys., 138, 136, 1954
- 51.- 52. Chandraseker, R.S., Hilsch, J.K. Phys. and Chem. of solids.,  
7, 259, 1958
53. Hardy, G.F., Hulm, J.K. Phys. Rev., 93, 1004, 1954
54. <sup>V</sup>Zuravlev, N.N., <sup>V</sup>Stepanova, A.A.,  
<sup>V</sup>Zjuzin, N.I. ZETF (im Druck)
55. Bridgeman, P.W. Phys. Rev., 60, No. 4, 351,  
1941
56. Brandt, N.B. Dissertacija, MGU, 1954

[<sup>V</sup>ZETF = <sup>V</sup>Zurnal eksperimental'noj i teoreticeskoj fiziki  
<Zeitschrift für experimentelle und theoretische  
Physik>]

Eingegangen in der Redaktion  
am 27. 2. 1959

Lehrstuhl für Festkörper-  
physik

---

Anmerkung des Übersetzers:

Bei den Termini in < > handelt es sich um die wörtliche Übersetzung.

---

Stuttgart, den 3.6.1969

i.A.

*Monika Wagenknecht*

(Monika Wagenknecht)  
Dipl.-Übersetzerin

Н. Н. ЖУРАВЛЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. Е. АЛЕКСЕЕВСКИЙ

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА

В последние годы появилось много работ по исследованию сверхпроводимости у ряда интерметаллических соединений и сплавов, образованных несверхпроводящими элементами. В связи с этим значительный интерес должны представлять кристаллохимические исследования сверхпроводников. Такие исследования проводились нами. Результаты этих работ были опубликованы в серии статей [1—19].

В настоящей статье излагаются некоторые результаты анализа полученных нами кристаллохимических данных по структуре сверхпроводящих соединений висмута. Сопоставление кристаллохимических данных со сверхпроводящими свойствами произведено на основании известных результатов, в значительной мере полученных одним из авторов в лаборатории Института физических проблем АН СССР [20—35].

Как известно, в настоящее время в сверхпроводящем состоянии могут быть получены 24 элемента [36, 37]. На рис. 1 эти элементы обведены жирными линиями. В таблице Менделеева можно выделить две группы сверхпроводящих элементов. Одна расположена в области переходных металлов, а другая — среди В-подгрупп. Элементы, для которых не установлена сверхпроводимость, образуют три изолированные друг от друга области. Большинство элементов из групп лантанидов и актинидов на сверхпроводимость не исследовалось (кроме лантана, неодима, европия, тория и урана [36]).

Со времени открытия сверхпроводимости делались попытки установить корреляцию между возможностью появления сверхпроводимости у данного элемента, свойствами металла в сверхпроводящем состоянии и некоторыми параметрами, характеризующими свойства данного элемента в несверхпроводящем состоянии.

Такого рода корреляцией, например, является зависимость между атомным объемом сверхпроводящих элементов и точкой перехода в сверхпроводящее состояние. Такая связь, как известно, заключается в том, что все сверхпроводящие элементы занимают довольно ясно выраженную область на кривой атомных объемов. Атомные объемы



сверхпроводящих элементов лежат вблизи минимумов кривой, выражающей зависимость атомного объема от порядкового номера элемента [38].

В работе [39] отмечалась возможность существования линейной зависимости между  $\gamma/V$  ( $\gamma$  — коэффициент при линейном члене теплоемкости металла,  $V$  — атомный объем) и температурой перехода в сверхпроводящее состояние. При этом, как отмечает автор, все сверхпроводники можно расположить на двух прямых ( $\gamma/V = f(T_k)$ ).

В ряде работ нами отмечалась возможность зависимости  $T_k$  от концентрации электронов проводимости, причем такая зависимость должна была представлять кривую с максимумом [24]. Возникновение сверхпроводимости у соединений, образованных несверхпроводящими металлами, рассматривалось как следствие приближения электронной концентрации к оптимальной.

Рассматривая сверхпроводящие соединения, образуемые различными несверхпроводящими элементами, можно было бы также отметить, что такие соединения подчиняются правилу электронного усреднения, которое в известной мере аналогично принципу образования ферромагнитных гейслеровых сплавов [41].

В последнее время в ряде работ стало фигурировать эмпирическое правило, согласно которому появление сверхпроводимости возможно для тех соединений, у которых среднее число валентных элект-

Li													Be	B	C	N	O	F	Ne
Na													Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm										

Рис. 1

тронов заключено между 2 и 8 [40]. Необходимо, однако, отметить большую эластичность этого правила, так как на основании этого правила исключаются лишь элементы первой группы, а, с другой стороны, многие соединения, имеющие среднее число валентных электронов между 2 и 8, не являются сверхпроводниками.

### Способность висмута к образованию соединений с различными элементами периодической таблицы и характер их электрических свойств

Известны соединения висмута со следующими несверхпроводящими металлами: литием, натрием, калием, рубидием, цезием, магнием, кальцием, стронцием, барием, марганцем, никелем, родием, палладием, иридием, платиной, золотом, церием, празеодимом. С хромом, железом, кобальтом, молибденом, вольфрамом, медью, серебром и бериллием при непосредственном сплавлении элементов висмут не образует

соединений. Данных о сплавах скандия, иттрия и других несверхпроводящих лантанидов с висмутом в литературе не имеется.

Вышеперечисленные несверхпроводящие металлы образуют с висмутом ряд соединений, имеющих состав, приведенный в табл. 1.

Таблица 1

Соединения висмута с несверхпроводящими металлами

Металл	Сверхпроводящие соединения	Несверхпроводящие соединения
Li	$\alpha$ -LiBi	$\beta$ -LiBi, Li <sub>3</sub> Bi
Na	NaBi	Na <sub>3</sub> Bi
K	KBi <sub>2</sub>	K <sub>3</sub> Bi, K <sub>9</sub> Bi <sub>7</sub> и K <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>
Rb	RbBi <sub>2</sub>	Rb <sub>3</sub> Bi, Rb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> и Rb <sub>2</sub> Bi
Cs	CsBi <sub>2</sub>	Cs <sub>3</sub> Bi, Cs <sub>2</sub> Bi
Ca	CaBi <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>
Sr	SrBi <sub>3</sub>	
Ba	BaBi <sub>3</sub>	
Mg	—	$\alpha$ -Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> и $\beta$ -Mg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>
Mn	—	MnBi
Rh	$\beta$ - и $\gamma$ -RhBi <sub>4</sub> (RhBi <sub>3</sub> ) RhBi	$\alpha$ -RhBi <sub>4</sub> , $\alpha$ и $\beta$ -RhBi <sub>2</sub>
Ir	—	IrBi, Ir <sub>2</sub> Bi
Ni	NiBi <sub>3</sub> , NiBi	—
Pd	$\gamma$ - и $\beta$ -PdBi <sub>2</sub> , PdBi	$\gamma$ -фаза, $\alpha$ и $\beta$ -Pd <sub>3</sub> Bi
Pt	$\beta$ -PtBi <sub>2</sub> , PtBi	$\alpha$ -PtBi <sub>2</sub>
Au	Au <sub>2</sub> Bi	—
Ce	—	CeBi <sub>2</sub> , CeBi, Ce <sub>3</sub> Bi, Ce <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>
Pr	—	PrBi

В табл. 1 указаны соединения K<sub>9</sub>Bi<sub>7</sub>, K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub>Bi и Cs<sub>2</sub>Bi, существование которых однозначно не установлено, а только предполагается. Для соединения RhBi<sub>4</sub> предполагается изменение состава на RhBi<sub>3</sub> [11]. Данные о существовании соединений IrBi и Ir<sub>2</sub>Bi имеются в литературе [42, 43], но наши попытки получить эти соединения путем сплавления элементов не увенчались успехом. Возможно, соединения CeBi<sub>2</sub>IrBi и  $\beta$ -LiBi окажутся сверхпроводниками.

Таблица 2

Металл	Соединение	T <sub>k</sub> , °K		Соединение	T <sub>k</sub> , °K
		$\alpha$	$\beta$		
а) Температуры перехода в сверхпроводящее состояние для соединений висмута с металлами подгруппы никеля					
Ni	NiBi <sub>3</sub>	4,06		NiBi	4,25
Pd	PdBi <sub>2</sub>	1,7	4,25	PdBi	3,76
Pt	PtBi <sub>2</sub>	—	0,15	PtBi	1,21
б) температуры перехода в сверхпроводящее состояние для соединений висмута с щелочными и щелочноземельными металлами					
		T <sub>k</sub> , °K	металл		
K	KBi <sub>2</sub>	3,58	Ca	CaBi <sub>3</sub>	2,00
Rb	RbBi <sub>2</sub>	4,25	Sr	SrBi <sub>3</sub>	5,62
Cs	CsBi <sub>2</sub>	4,75	Ba	BaBi <sub>3</sub>	5,69

С элементами, расположенными правее группы сверхпроводящих элементов В-подгрупп, висмут не образует сверхпроводящих соединений. С бором, углеродом, кремнием, германием, азотом, фосфором, мышьяком и сурьмой висмут вообще не образует соединений, а его соединения с кислородом, серой, селеном, теллуrom, фтором, хлором, бромом и йодом не обладают сверхпроводящими свойствами. Наиболее металлические из них обладают полупроводниковыми свойствами [44].

Для ряда сверхпроводящих соединений висмута наблюдается зависимость  $T_k$  от порядкового номера второго компонента в том случае, когда изменяемые компоненты являются химическими аналогами, что иллюстрируется данными табл. 2.

Для сплавов висмута с металлами подгруппы никеля (табл. 2, а) возрастание порядкового номера второго компонента приводит к снижению  $T_k$ , а для сплавов висмута со щелочными и щелочноземельными металлами (табл. 2, б) возрастание порядкового номера второго компонента приводит к возрастанию  $T_k$ .

### Разнообразие типов симметрии кристаллов сверхпроводников

Структурные данные (табл. 3) показывают большое разнообразие сверхпроводящих соединений по составу, сингониям и типам структур, которые в ряде случаев имеют сложный характер. Так, например, сверхпроводимостью обладают соединения кристаллизующиеся:  $RbBi_2$  — в кубической сингонии,  $\beta-PdBi_2$  — в тетрагональной сингонии,  $\beta-PtBi_2$  — в тригональной сингонии,  $RhBi$  — в гексагональной сингонии,  $NiBi_3$ ,  $PdBi$  — в ромбической сингонии (причем  $PdBi^*$ , как было показано в работе [15], обладает структурой без центра симметрии) и  $\alpha-PdBi_2$  — в моноклинной сингонии.

### Полиморфизм

Как известно, среди сверхпроводящих элементов наблюдаются случаи полиморфизма. Элементы галлий, олово и висмут, ограничивающие группу сверхпроводящих элементов, образованную элементами В-подгрупп, а также, вероятно, бериллий, изменяют сверхпроводящие свойства с изменением структуры. Обычная модификация галлия переходит в сверхпроводящее состояние при  $1,07^\circ K$ , а другая модификация галлия, конденсированная в виде пленки при  $4^\circ K$ , имеет критическую температуру  $8,4^\circ K$  [45]. Белое олово, кристаллизующееся в тетрагональной модификации, переходит в сверхпроводящее состояние при  $3,73^\circ K$ . Кубическая модификация серого олова — полупроводник и не является сверхпроводником.

Ромбоэдрическая модификация висмута не переходит в сверхпроводящее состояние до  $0,05^\circ K$  [36]. Висмут, конденсированный в виде пленки при  $4^\circ K$ , переходит в сверхпроводящее состояние при  $6^\circ K$  [46—49], при этом отмечалось, что температура перехода пленок висмута из сверхпроводящей модификации в несверхпроводящую зависит от толщины пленки. Электронографическое исследование [50] сконден-

\* Соединение  $PdBi$  является единственным сверхпроводником, для которого установлена структура без центра симметрии. Существование сверхпроводника со структурой без центра симметрии является весьма важным фактом. В связи с этим нами будет проведено более детальное изучение атомно-кристаллической структуры  $PdBi$ .

сированных при 4,2°K пленок галлия и висмута показало некоторое изменение параметров решеток этих металлов\*.

Висмут, подвергнутый всестороннему сжатию при давлении выше 25 000 атм, переходит в сверхпроводящее состояние при температуре 7°K [51]. Возможно, что сверхпроводимость висмутовых пленок, полученных путем конденсации, и образцов, подвергнутых действию высокого давления, связана с получением в том и другом случае одной и той же кристаллической модификации [46]. Гексагональная модификация бериллия не переходит в сверхпроводящее состояние до 0,06°K, а бериллий, конденсированный в виде пленки при температуре жидкого гелия, имеет критическую температуру около 8°K [37].

Элементы другой группы сверхпроводимости — лантан, титан, гафний, цирконий и уран — могут кристаллизоваться в нескольких модификациях. Для кубической модификации лантана  $T_k = 5,4^\circ\text{K}$ , а для гексагональной  $T_k = 3,9^\circ\text{K}$  [46]. Уран кристаллизуется в трех модификациях, две из которых, ромбическая и кубическая, являются сверхпроводниками с  $T_k$  0,7—0,8 и 1,8°K соответственно, а третья — тетрагональная не переходит в сверхпроводящее состояние [52]. Сверхпроводящие свойства титана, гафния и циркония еще мало исследованы.

Полиморфные превращения у сверхпроводящих соединений висмута, подобно аллотропным превращениям у элементов, изменяют сверхпроводящие свойства. Так, у  $\text{PdBi}_2$  две модификации  $\alpha$  и  $\beta$  переходят в сверхпроводящее состояние при различных температурах — 1,7 и 4,25° соответственно. У  $\text{PtBi}_2$  низкотемпературная модификация не является сверхпроводящей, а высокотемпературная модификация — сверхпроводник. Соединение  $\text{RhBi}_4$  кристаллизуется в трех модификациях, одна из которых несверхпроводящая, две другие — сверхпроводники, имеющие различные  $T_k$ . (Следует, однако, заметить, что, как показывают данные, полученные в работе [11], для одной из трех ранее предполагавшихся полиморфных форм кристаллов  $\text{RhBi}_4$  установлен состав  $\text{RhBi}_3$ , поэтому не исключена возможность, что все три модификации будет иметь состав  $\text{RhBi}_3$ .)

Для соединения  $\text{PdBi}_2$  при переходе из низкотемпературной модификации в высокотемпературную минимальные межатомные расстояния возрастают (табл. 4). Интересно отметить, что при одном и том же составе увеличение межатомных расстояний приводит к уменьшению плотности и увеличению  $T_k$ .

Таблица 3

Соединение	$T_k$	Межатомные расстояния, Å		
		Bi—Pd	Bi—Bi	Pd—Pd
$\alpha$ - $\text{PdBi}_2$	1,7	2,78	3,29	2,78
$\beta$ - $\text{PdBi}_2$	4,25	2,97	3,36	3,36

У соединения  $\text{ThSi}_2$  две модификации,  $\alpha$  и  $\beta$ , так же как и у соединения  $\text{PdBi}_2$ , переходят в сверхпроводящее состояние при различных температурах: 3,16 и 2,41°K соответственно [53].

\* Не исключено, что для достаточно толстых пленок висмута зависимость  $T_k$  от толщины могла бы быть следствием изменения минимальных межатомных расстояний.

## Изомерфизм

На основании проведенных исследований можно выделить две изоморфные группы сверхпроводящих соединений висмута: одну — со щелочными металлами — калием, рубидием и цезием состава  $AB_2$  и другую с переходными металлами — никелем, родием и платиной состава  $AB$ . На рис. 2 приведены  $T_k$  для этих двух изоморфных групп в зависимости от атомного радиуса второго компонента. Наклон прямых для

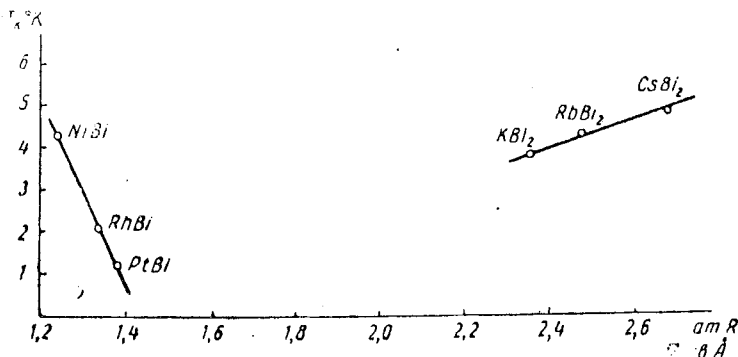


Рис. 2

первой и второй группы различен; в первом случае возрастание атомного радиуса второго компонента приводит к возрастанию  $T_k$ , а во втором случае — к снижению  $T_k$ :

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что у сверхпроводящих соединений висмута, обладающих изоморфными структурами, при замене второго компонента  $T_k$  меняется линейно с атомным радиусом заменяемого компонента.

### Связь $T_k$ с минимальными межатомными расстояниями

Еще в 1945 г. один из нас [25] высказал предположение, что чистый висмут при высоких давлениях может оказаться сверхпроводником, то есть висмут как бы является виртуальным сверхпроводником. В 1953 г. Честер и Джонс это подтвердили экспериментально [51]. Выше было отмечено, что предполагается существование сверхпроводящей модификации висмута со структурой, отличной от ромбоэдрической висмута. Однако до настоящего времени определение структуры сверхпроводящего висмута проведено не было.

Если рассматривать висмут как виртуальный сверхпроводник, то появление или исчезновение сверхпроводящих свойств можно попытаться поставить в связь с изменением его атомной структуры. В качестве характеристики атомной структуры можно взять минимальные межатомные расстояния.

Минимальные межатомные расстояния висмут—висмут у различных соединений висмута изменяются в широких пределах от 2,78 Å у  $\alpha$ -PtBi<sub>2</sub> до 6,42 Å у Rb<sub>3</sub>Bi. Располагая все соединения висмута в ряд по величине минимальных межатомных расстояний и выделяя в этом ряду соединения, обладающие сверхпроводимостью, можно отметить следующую закономерность: сверхпроводящими являются соединения, обладающие «оптимальными» расстояниями висмут—висмут. Соеди-

нения как с малыми расстояниями висмут — висмут, так и с большими расстояниями висмут — висмут не являются сверхпроводниками. Все соединения, для которых расстояния висмут — висмут лежат внутри «оптимального» интервала, являются сверхпроводниками. Интервал «оптимальных» межатомных расстояний висмут — висмут, как показано на рис. 3, простирается от 3,1 до 3,8 Å. Области межатомных расстояний, неблагоприятные для возникновения сверхпроводимости, заштрихованы. Корреляция межатомных расстояний висмут — висмут со сверхпроводящими свойствами соединений висмута проводится ниже. Если нанести на график температуры перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_k$ ), то для двух групп изоморфных соединений типа  $MeBi_2$ , где Me — калий, рубидий и цезий, и  $MeBi$ , где Me — никель, родий и платина,

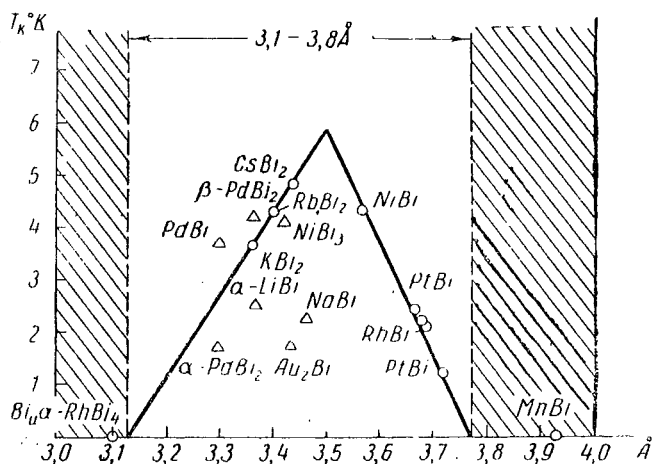


Рис. 3

типа\*, можно получить две прямые линии, пересекающиеся в точке с ординатой  $(T_k)_{max.} = 6^\circ K$ . Температуры перехода в сверхпроводящее состояние всех остальных известных сверхпроводящих соединений висмута лежат вблизи указанных прямых или внутри образованного ими треугольника.

Интересно отметить, что вершина треугольника, показанного на рис. 3, близка к  $T_k$  сверхпроводящей модификации висмута. На основании данных рис. 3, обычная модификация висмута несверхпроводящая, так как минимальные межатомные расстояния лежат ниже оптимума. Для несверхпроводящих соединений  $\alpha = RhBi_4$  и  $\alpha = PtBi_2$  минимальные межатомные расстояния также лежат ниже оптимума. В область выше оптимума попадает ряд соединений висмута, которые за небольшим исключением не обладают металлическими свойствами.

\* Для соединения  $RhBi$  наблюдается изменение  $T_k$ , что относится за счет изменения состава соединения (растворимость). Температуры перехода 2,06 и  $2,2^\circ K$  согласуются с изменением межатомных расстояний висмут — висмут у этого соединения. Для соединения  $PtBi$  наблюдаются различные  $T_k$  — 1,21 [35] и  $2,4^\circ K$  [31]. Первая относится к отожженному сплаву, вторая — к сплаву быстро охлажденному. Межатомные расстояния, определенные по данным работы [54], соответствуют  $T_k = 1,21^\circ$ . По данным работы [8], расстояния висмут — висмут для соединения  $PtBi$  соответствуют  $T_k = 2,4^\circ K$ . Эта точка ложится на прямую, однако она требует проверки.

Данные по атомно-кристаллическим структурам соединений

Соединение	$T_f, ^\circ\text{K}$	Сингония	Пространственная группа	Тип структуры
Bi	—	ромбоэдр.	$R\bar{3}m - D_{3d}^5$	As
$\alpha$ -LiBi	2,47	тетрагон.	$P4/mmm - D_{4h}^1$	искаж. CsCl
$\text{Li}_3\text{Bi}$	—	кубическ.	$Fm\bar{3}m - O_h^5$	$\text{BiF}_3$
NaBi	2,25	тетрагон.	$P4/mmm - D_{4h}^1$	искаж. CsCl
$\text{Na}_3\text{Bi}$	—	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	$\text{Na}_3\text{As}$
$\text{KBi}_2$	3,58	кубическ.	$Fd\bar{3}m - O_h^7$	$\text{Cu}_2\text{Mg}$
$\alpha$ - $\text{K}_3\text{Bi}$	—	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	$\text{Na}_3\text{As}$
$\text{RbBi}_2$	4,25	кубическ.	$Fd\bar{3}m - O_h^7$	$\text{Cu}_2\text{Mg}$
$\text{Rb}_3\text{Bi}$	—	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	$\text{Na}_3\text{As}$
$\text{CsBi}_2$	4,75	кубическ.	$Fd\bar{3}m - O_h^7$	$\text{Cu}_2\text{Mg}$
$\text{Cs}_3\text{Bi}$	—	кубическ.	$Fd\bar{3}m - O_h^7$	Cs,Sb
$\alpha$ - $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$	—	гексагон.	$C\bar{3}m - D_{3d}^3$	$\text{La}_2\text{O}_3$
MnBi	—	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	AsNi
$\text{Au}_2\text{Bi}$	1,7	кубическ.	$Fd\bar{3}m - O_h^7$	$\text{Cu}_2\text{Mg}$
$\alpha$ -RhBi <sub>4</sub>	—	кубическ.	$Ia\bar{3}d - O_h^{10}$	—
RhBi <sub>3</sub> ( $\beta$ -RhBi <sub>4</sub> )	3,2	ромбическ.	$Pnma - D_{2h}^{16}$	NiBi <sub>3</sub>
$\gamma$ -RhBi <sub>4</sub>	2,7	гексагон.		
$\alpha$ -RhBi <sub>2</sub>	—			
$\beta$ -RhBi <sub>2</sub>	—	моноклин.		
RhBi	2,06 2,2	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	AsNi
NiBi <sub>3</sub>	4,06	ромбическ.	$Pnma - D_{2h}^{16}$	—
NiBi	4,25	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	AsNi
$\alpha$ -PdBi <sub>2</sub>	1,7	моноклин.	$C2/m - C_{2h}^3$	—
$\beta$ -PdBi <sub>2</sub>	4,25	тетрагон.	$I4mmm - D_{4h}^{17}$	—
PdBi	3,7	ромбическ.	$Ccm2_1 - C_{2h}^{12}$	—
$\alpha$ -PtBi <sub>2</sub>	—	кубическ.	$Pa\bar{3} - T_v^6$	пирит $\text{FeS}_2$
$\beta$ -PtBi <sub>2</sub>	0,15	ромбоэдр.		
PtBi	1,21 2,4	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	AsNi
CeBi	—	кубическ.	$Fm\bar{3}m - O_h^5$	NaCl
PrBi	—	кубическ.	$Fm\bar{3}m - O_h^5$	NaCl

висмута с несверхпроводящими элементами

a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ или $\beta$	Z	$\sigma_{\text{л}}, \text{г/см}^3$	Минимальное межатомное расстояние Å		
						Bi - Bi	Bi - Me	Me - Me
4,736	—	—	57°14	2	9,84	3,10	—	—
3,361	—	4,24	—	1	7,48	3,36	3,19	3,36
6,708	—	—	—	4	5,05	4,74	3,35	4,74
3,46	—	4,80	—	1	6,71	3,46	3,43	3,46
5,448	—	9,655	—	2	3,71	5,45	3,14	3,23
9,501	—	—	—	8	6,108	3,36	3,94	4,11
6,178	—	10,933	—	2	3,00	6,18	3,56	3,65
9,609	—	—	—	8	7,54	3,40	3,98	4,16
6,42	—	11,46	—	2	3,76	6,42	3,71	3,83
9,746	—	—	—	8	7,90	3,44	4,04	4,22
9,305	—	—	—	4	5,01	4,04	4,04	4,04
4,666	—	7,401	—	1	5,83	4,67	2,96	3,35
4,30	—	6,10	—	2	8,97	3,94	2,91	3,05
7,942	—	—	—	8	16,0	3,44	3,29	2,81
14,928	—	—	—	24	11,24	3,10	2,80	—
9,1	4,2	11,4	—	4	11,0			
16,2	7,0	10,5	92°30	16	11,6			
4,094	—	5,663	—	2	12,65	3,685	2,752	2,83
4,075	—	5,669	—	2	—	3,682	2,744	2,835
8,875	4,077	11,477	—	4	10,90	3,42	2,65	2,53
4,070	—	5,35	—	2	11,6	3,57	2,70	2,68
12,74	4,25	5,665	102°35	4	11,65	3,29	2,78	2,78
3,362	—	12,983	—	2	11,87	3,36	2,97	3,36
7,203	8,707	10,662	—	16	12,56	3,30	2,92	2,70
6,683	—	—	—	4	13,58	2,78	2,78	4,72
6,44	—	6,25	—	3	13,5	—	—	—
4,315	—	5,49	—	2	15,2	3,71	2,84	2,745
4,20	—	5,55	—	2	—	3,68	2,79	2,77
6,487	—	—	—	4	8,49	4,58	3,24	4,58
6,448	—	—	—	4	8,68	4,56	3,22	4,56



Все известные сверхпроводящие соединения висмута имеют  $T_k$  ниже  $T_k$  сверхпроводящей модификации висмута.

Допустим, что оптимум межатомных расстояний висмут — висмут 3,50Å, найденный в сверхпроводящих соединениях висмута, имеет место также и в сверхпроводящей модификации чистого висмута. Положим, что эта модификация обладает кубической структурой. (На уменьшение анизотропии кристаллической структуры обычного висмута при сжатии указывают опыты Н. Б. Брандта [56], наблюдавшего обратимое уменьшение анизотропии электрического сопротивления в магнитном поле.)

Для гипотетических модификаций висмута объемноцентрированной и гранецентрированной ячеек имеем  $a = 4,04\text{Å}$ ,  $\sigma_x = 10,4 \text{ г/см}^3$  и  $a = 4,95\text{Å}$ ,  $\sigma_x = 11,3 \text{ г/см}^3$ \* соответственно. Из данных Бриджмена [55] известно, что уменьшение объема для сверхпроводящей модификации висмута составляет  $\Delta v/v = -0,145$ . Отсюда плотность этой модификации  $\sigma \approx 11,3 \text{ г/см}^3$ . Любопытно отметить совпадение этой величины с плотностью, вычисленной выше для одной из гипотетических модификаций висмута (гранецентрированной).

### Выводы

Физико-химические и рентгеноструктурные исследования сплавов висмута со щелочными, щелочноземельными и переходными несверхпроводящими элементами показывают большое разнообразие сверхпроводящих соединений висмута по составу, сингониям и типам структур, которые в ряде случаев имеют сложный характер.

Полиморфные превращения у сверхпроводящих соединений висмута подобно аллотропным превращениям у элементов изменяют их сверхпроводящие свойства.

Выделены две изоморфные группы сверхпроводящих соединений висмута: одна со щелочными металлами — калием, рубидием и цезием состава  $AB_2$  и другая с переходными металлами — никелем, родием и платиной состава  $AB$ . У данных изоморфных соединений висмута  $T_k$  меняется линейно с атомным радиусом заменяемого компонента.

Изменение минимальных межатомных расстояний висмут—висмут вызывает изменение  $T_k$  изоморфных соединений. В случае соединений висмута со щелочными металлами увеличение минимальных межатомных расстояний приводит к увеличению  $T_k$ . В случае соединений висмута с переходными металлами увеличение минимальных межатомных расстояний приводит к уменьшению  $T_k$ .

Минимальные межатомные расстояния висмут — висмут у различных соединений висмута изменяются в широких пределах. Соединения висмута как с малыми, так и с большими расстояниями висмут — висмут не являются сверхпроводниками. Все соединения, для которых расстояния висмут—висмут лежат внутри «оптимального» интервала (3,1—3,8Å), сверхпроводники.

Сверхпроводящая модификация висмута будет обладать гранецентрированной ячейкой.

\* Плотная упаковка в гексагональном варианте ( $a = 3,50$  и  $c = 5,70\text{Å}$ ) дает такую же расчетную плотность  $\sigma_x = 11,4 \text{ г/см}^3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов Г. С., Глаголева В. П., Журавлев Н. Н., Веневцев Ю. Н. ЖЭТФ, 25, 116, 1953.
2. Глаголева В. П., Жданов Г. С. ЖЭТФ, 26, 337, 1954.
3. Журавлев Н. Н. и Жданов Г. С. ЖЭТФ, 28, 228, 1955.
4. Алексеевский Н. Е., Жданов Г. С., Журавлев Н. Н. ЖЭТФ, 28, 237, 1955.
5. Глаголева В. П. и Жданов Г. С. ЖЭТФ, 25, 248, 1953.
6. Журавлев Н. Н. и Жданов Г. С. ЖЭТФ, 28, 228, 1955.
7. Жданов Г. С. Труды Института кристаллографии, 10, 231, 1954.
8. Жданов Г. С., Журавлев Н. Н., Кузьмин Р. Н., Соклаков А. И. Кристаллография, 3, 373, 1958.
9. Журавлев Н. Н. и Смирнов В. А. Кристаллография, 1959 (в печати).
10. Журавлев Н. Н., Мингазин Т. А., Жданов Г. С. ЖЭТФ, 34, 820, 1958.
11. Журавлев Н. Н. ЖЭТФ, 34, 827, 1958.
12. Жданов Г. С., Журавлев Н. Н., Кузьмин Р. Н. ЖНХ, 3, 750, 1958.
13. Алексеевский Н. Е., Журавлев Н. Н., Лифанов И. И. ЖЭТФ, 27, 1954; 125, 1954.
14. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С. ЖЭТФ, 25, 485, 1958.
15. Хейкер Д. М., Жданов Г. С., Журавлев Н. Н. ЖЭТФ, 25, 623, 1953.
16. Зевин Л. С., Жданов Г. С., Журавлев Н. Н. ЖЭТФ, 25, 751, 1953.
17. Журавлев Н. Н. ЖЭТФ, 32, 1305, 1957.
18. Журавлев Н. Н., Кертес Л. ЖЭТФ, 32, 1957.
19. Глаголева В. П., Жданов Г. С. ЖЭТФ, 30, 1956.
- 20—21. Алексеевский Н. Е., ЖЭТФ, 19, 358, 1949; 22, 200, 1952.
22. Алексеевский Н. Е., Жданов Г. С., Журавлев Н. Н. ЖЭТФ, 25, 1953; 123, 1953.
23. Алексеевский Н. Е., Брандт Н. Б., Костина Т. И. ЖЭТФ, 21, 1951; 951, 1951.
24. Алексеевский Н. Е., Брандт Н. Б., Костина Т. И. Изв. АН СССР, сер. физ., 26, 223, 1952.
25. Алексеевский Н. Е., J. Phys., 9, 350, 1945.
- 26—30. Алексеевский Н. Е. ЖЭТФ, 18, 101, 1948; 19, 71, 1949; 20, 863, 1950; 23, 610, 1952; 23, 484, 1952.
31. Алексеевский Н. Е., Гайдуков Ю. П. ЖЭТФ, 25, 383, 1953.
32. Matthias V. T., Hulm J. K. Phys. Rev., 87, 799, 1952.
33. Matthias V. T., Sagenzwit E. Phys. Rev., 107, 1558, 1957.
34. Matthias V. T. Phys. Rev., 91, 413, 1953.
35. Matthias V. T. Phys. Rev., 90, 487, 1953.
36. Шенберг Д. Сверхпроводимость. ИЛ, М., 1955.
37. Лазарев Б. Г., Судаевцев А. И., Смирнов А. П. ЖЭТФ, 33, 1059, 1957.
38. Гинзбург В. Л. Сверхпроводимость. Изд-во АН СССР, 1946.
39. Daunt J. G. Phys. Rev., 80, 911, 1950.
40. Matthias V. T. Progress in Low Temp. Physics, 2, 1957.
41. Жданов Г. С. Вестн. МГУ, сер. мат., мех., астрон., физ., химии, № 4, 51, 1957.
42. Белоногов Р. С. ИСФХА АН СССР, 36, 1938.
43. Hansen M. Constitution of binary alloys. Sec. edition. New York, Toronto, London, 1958.
44. Mooser E., Plarsen W. B. Phys. and Chem. of solids, 7, NI, 43, 1958.
45. Buckel W., Hilsch R. Z. Phys., 138, 109, 1954.
46. Абрикосов А. А., Заварицкий Н. В. Дополнение к русскому переводу книги Д. Шенберга «Сверхпроводимость». ИЛ, 1955.
47. Hilsch R. Oxford. Conf. Low Temp., p. 119, 1951.
- 48—49. Заварицкий Н. В. ДАН СССР, 86, 687, 1952; 91, 787, 1953.
50. Buckel W. Z. Phys., 138, 136, 1954.
- 51—52. Chandraseker R. S., Hilsch J. K. Phys. and Chem. of solids., 7, 259, 1958.
53. Hardy G. F., Hulm J. K. Phys. Rev., 93, 1004, 1954.
54. Журавлев Н. Н., Степанова А. А. и Зюзин Н. И. ЖЭТФ (в печати).
55. Bridgman P. W. Phys. Rev., 60, No. 4, 351, 1941.
56. Брандт Н. Б. Диссертация, МГУ, 1954.

Поступила в редакцию  
27.2 1959 г.

Кафедра физики твердого тела