

11/48

16 272

Vestnik Moskovskogo universiteta  
Serija matematiki, mehaniki, astronomii, fiziki, chimii  
14 (1959) 3, S. 113/115

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

ZUR FRAGE DER SUPRALEITFÄHIGKEIT VON WISMUTVERBINDUNGEN MIT  
ALKALIMETALLEN

Bekanntlich gehen Wismutlegierungen mit Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Zäsium [1, 2] in den supraleitenden Zustand über. Die Supraleitfähigkeit dieser Legierungen wird durch intermetallische Verbindungen, die von Wismut und einem Alkalimetall gebildet werden, hervorgerufen. Für Wismutverbindungen mit Lithium, Natrium und Kalium sind die Verbindungen LiBi, NaBi und KBi<sub>2</sub> für die Supraleitfähigkeit verantwortlich. Für Wismutlegierungen mit Rubidium und Zäsium wurde festgestellt, daß die Supraleitfähigkeit durch wismutreiche Verbindungen entsteht. Nach den Daten der Arbeiten [3, 4] sind derartige Verbindungen in diesen Systemen RbBi<sub>2</sub> und CsBi<sub>2</sub>. Röntgenographische Untersuchungen [3 - 5] der Struktur der Verbindungen KBi<sub>2</sub>, RbBi<sub>2</sub>, CsBi<sub>2</sub> ergaben, daß diese Verbindungen eine isomorphe Gruppe bilden, im kubischen Kristallsystem kristallisieren und eine Struktur vom Typ Cu<sub>2</sub>Mg besitzen. In Tabelle 1 sind die Werte aufgeführt, die diese Kristalle charakterisieren.

Bei einer Analyse der kritischen Temperaturen der Wismutverbindungen mit Alkalimetallen kann eine lineare Abhängigkeit zwischen der T<sub>c</sub> der Verbindung und dem Atomradius des Alkalimetalls (s. Zeichnung) festgestellt werden. Dabei fällt die Verbindung LiBi aus dieser linearen Abhängigkeit heraus. Es ist möglich, daß dieselbe lineare Abhängigkeit zwischen T<sub>c</sub> und dem Atomradius auch für Verbindungen mit Erdalkalimetallen (s.

Zeichnung) besteht. Es muß jedoch bemerkt werden, daß wenn für die isomorphen Verbindungen  $\text{KBi}_2$ ,  $\text{RbBi}_2$  und  $\text{CsBi}_2$  ein Vergleich der  $T_c$  mit dem Atomradius durchaus zulässig ist, eine solche Gegenüberstellung für die Verbindung  $\text{NaBi}$  <sup>1</sup>, die ein anderes Gitter aufweist, weniger begründet ist.

Wenn man die Änderung der Atomabstände bei einer Änderung der  $T_c$  der isomorphen Verbindungen betrachtet, so kann festgestellt werden, daß bei einem Anwachsen der  $T_c$  von  $\text{KBi}_2$  zu  $\text{CsBi}_2$  eine Vergrößerung der kleinsten Atomabstände erfolgt, wobei eine lineare Abhängigkeit zwischen dem kleinsten Abstand und  $T_c$  besteht. <sup>2</sup>.

Unter Anwendung der Beziehung zwischen  $dH_k/dT$  und  $\gamma$  (dem Koeffizienten bei linearem Glied der spezifischen Elektronenwärme) kann man mit den bekannten Werten  $dH_k/dT$   $\gamma$  für die drei isomorphen Verbindungen bestimmen.

In Tabelle 2 sind die Werte für  $dH_k/dT$  und die aus ihnen errechneten Werte für  $\gamma$  aufgeführt. Aus Tabelle 2 geht hervor, daß  $\gamma$  von  $\text{LiBi}$  zu  $\text{CsBi}_2$  ansteigt.

Es muß hierzu bemerkt werden, daß für supraleitende Wismutverbindungen mit Alkalimetallen die in der Literatur [7] erwähnte lineare Abhängigkeit zwischen  $T_c$  und  $\frac{\gamma}{v}$  - wobei  $v$  das Atomvolumen ist - offensichtlich nicht beobachtet wird. Wenn man jedoch die Abhängigkeit  $T_c = f(\gamma^{1/2})$  konstruiert, so zeigt sich, daß die Punkte in der Nähe einer Geraden, die durch den Koordinatenursprung verläuft, liegen. (Bei der Ermittlung von  $\gamma$  bestimmen wir den Wert  $v$  als mittleres Volumen pro Atom der Verbindung.)

- 
- 1 Infolgedessen, daß  $\text{LiBi}$  offensichtlich in zwei Modifikationen kristallisiert [6], ist ein Vergleich der Daten für  $\text{LiBi}$  mit anderen Verbindungen am wenigsten überzeugend.
  - 2 Bei Wismutverbindungen mit Nickel, Rhodium und Platin der Zusammensetzung  $\text{AB}$  läßt sich eine lineare Abnahme von  $T_c$  mit einer Vergrößerung des Atomradius der zweiten Komponente beobachten. Weiter wird dabei eine reziproke (umgekehrte) Abhängigkeit zwischen  $T_c$  und den kleinsten Atomabständen beobachtet.

Literatur

- |  |   |
|--|---|
| 1. Alekseevskij, N.E., Brandt, N.B., Kostina, T.I.           | Izv. AN SSSR, ser. fiz. 16 (1952) 233             |
| 2. Alekseevskij, N.E.  | <sup>V</sup> ZETF, 23, 610, 1952                  |
| 3. <sup>V</sup> Zuravlev, N.N., Mingazin, T.A., Zdanov, G.S. | <sup>V</sup> ZETF, 34, 820, 1958                  |
| 4. <sup>V</sup> Zuravlev, N.N.                               | <sup>V</sup> ZETF, 34, 827, 1958                  |
| 5. Zintl, E., Harder, A.                                     | Z. Phys. Chem. 16, 206, 1932                      |
| 6. Chansen, M.   | Struktura binarnych splavov. GONTI, M. - L., 1941 |
| 7. Daun, J.G.  | Phys. Rev., 80, 911, 1950                         |

Erläuterungen der Tabellen

Tabelle 1

Verbindung	$T_c$	$a, \text{Å}$	R - Me	kleinste Atomabstände, Å		
				Bi - Me	Me - Me	Bi - Bi

Tabelle 2

Verbindung	$T_c, ^\circ\text{K}$	$\frac{dH_k}{dT}, \text{erg/grad}$	$\sigma_x, \text{g/cm}^3$	$\frac{\gamma}{V} \cdot 10^{-2}$ erg/grad · cm <sup>3</sup>
------------	-----------------------	------------------------------------	---------------------------	--

Eingegangen in der Redaktion  
am 27.2.1959

Lehrstuhl für  
Festkörperphysik

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

## К ВОПРОСУ О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Как известно, сплавы висмута с литием, натрием, калием, рубидием и цезием [1, 2] переходят в сверхпроводящее состояние. Сверхпроводимость этих сплавов вызывается интерметаллическими соединениями, образованными висмутом и щелочным металлом. Для сплавов висмута с литием, натрием и калием за сверхпроводимость ответственны соединения  $\text{LiBi}$ ,  $\text{NaBi}$ ,  $\text{KBi}_2$ . Для сплавов висмута с рубидием и цезием было установлено, что сверхпроводимость создается соединениями, богатыми висмутом. По данным работ [3, 4], такими соединениями в этих системах являются  $\text{RbBi}_2$  и  $\text{CsBi}_2$ . Рентгенографические исследования [3—5] структуры соединений  $\text{KBi}_2$ ,  $\text{RbBi}_2$ ,  $\text{CsBi}_2$  показали, что эти соединения образуют изоморфную группу, кристаллизуются в кубической сингонии и обладают структурой типа  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . В табл. 1 приведены данные, характеризующие эти кристаллы.

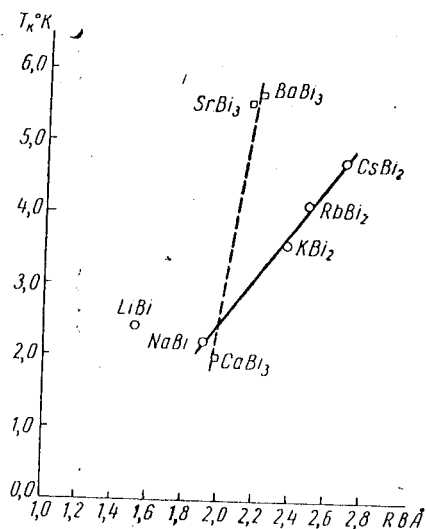
Таблица 1

Соединение	$T_k$	a, Å	R—Me	Минимальные межатомные расстояния, Å		
				Bi—Me	Me—Me	Bi—Bi
$\text{KBi}_2$	3,58	9,501	2,36	3,94	4,11	3,36
$\text{RbBi}_2$	4,25	9,609	2,48	3,98	4,16	3,40
$\text{CsBi}_2$	4,75	9,746	2,68	4,04	4,22	3,44

Если проанализировать критические температуры соединений висмута со щелочными металлами, то можно констатировать наличие линейной зависимости между  $T_k$  соединения и атомным радиусом щелочного металла (см. рис.). При этом соединение  $\text{LiBi}$  выпадает из этой линейной зависимости. Возможно, что такая же линейная зависимость между  $T_k$  и атомным радиусом имеет место и для соединений со щелочноземельными металлами (см. рис.). Следует, однако, отметить, что если для изоморфных соединений  $\text{KBi}_2$ ,  $\text{RbBi}_2$ ,  $\text{CsBi}_2$  сопоставление

$T_k$  с атомным радиусом является вполне допустимым, то для соединения  $\text{NaBi}^*$ , имеющего другую решетку, такое сопоставление менее обоснованно.

Если рассматривать изменение межатомных расстояний при изменении  $T_k$  изоморфных соединений, то можно отметить, что при возрастании  $T_k$  от  $\text{KBi}_2$  к  $\text{CsBi}_2$  происходит увеличение минимальных



межатомных расстояний, причем имеет место линейная зависимость между минимальным расстоянием и  $T_k^{**}$ .

Используя соотношение между  $dH_k/dT$  и  $\gamma$  (коэффициентом при линейном члене электронной теплоемкости), можно по известным значениям  $dH_k/dT$  определить  $\gamma$  для трех изоморфных соединений.

В табл. 2 приведены значения  $dH_k/dT$  и вычисленные из них значения  $\gamma$ . Из табл. 2 видно, что  $\gamma$  возрастает от  $\text{LiBi}$  к  $\text{CsBi}_2$ .

Таблица 2

Соединение	$T_k$ , °K	$\frac{dH_k}{dT}$ , эрг/град	$\sigma_x$ , г/см <sup>3</sup>	$\frac{\gamma}{V} \cdot 10^{-2}$ , эрг/град·см <sup>3</sup>
Li Bi	2,47	170	7,48	11,6
Na Bi	2,22	100	6,71	4,0
K Bi <sub>2</sub>	3,58	155	6,908	9,6
Rb Bi <sub>2</sub>	4,25	192	7,536	14,8
Cs Bi <sub>2</sub>	4,75	260	7,903	27,0

\* В связи с тем что  $\text{LiBi}$ , по-видимому, кристаллизуется в двух модификациях [6], сопоставление данных по  $\text{LiBi}$  с другими соединениями наименее убедительно.

\*\* У соединений висмута с никелем, родием и платиной состава  $\text{AB}$  наблюдается линейное уменьшение  $T_k$  с увеличением атомного радиуса второго компонента. При этом наблюдается также обратная зависимость между  $T_k$  и минимальными межатомными расстояниями.

Следует отметить, что для сверхпроводящих соединений висмута со щелочными металлами, по-видимому, не наблюдается отмечавшаяся в литературе [7] линейная зависимость между  $T_k$  и  $\frac{\gamma}{v}$ ; где  $v$  — атомный объем. Однако, если построить зависимость  $T_k = f(\gamma^{1/3})$ , то оказывается, что точки располагаются вблизи прямой, проходящей через начало координат. (При определении  $\gamma$  значение  $v$  определим как средний объем на атом соединения.)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеевский Н. Е., Брандт Н. Б., Костина Т. И. Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 233, 1952.
2. Алексеевский Н. Е. ЖЭТФ, 23, 610, 1952.
3. Журавлев Н. Н., Мицгазин Т. А., Жданов Г. С. ЖЭТФ, 34, 820, 1958.
4. Журавлев Н. Н. ЖЭТФ, 34, 827, 1958.
5. Zintl E., Harder A. Z. Phys. Chem., 16, 206, 1932.
6. Хансен М. Структура бинарных сплавов. ГОНТИ, М.—Л., 1941.
7. Daup J. G. Phys. Rev., 80, 911, 1950.

Поступила в редакцию  
27.2 1959 г.

Кафедра физики твердого тела