

## О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ, ИНДУЦИРОВАННОЙ ДАВЛЕНИЕМ

Г.М.Гандельман, М.А.Федоров

В последнее время стало известно, что некоторые металлы (Cs, Ba, Y, Ce), расположенные в левом нижнем углу периодической таблицы Менделеева, не проявляя в обычных условиях свойства сверхпроводимости, обнаруживают его при высоком давлении [1, 2]. Причина этого явления пока остается не вполне ясной. По мнению автора работы [2] индуцированная давлением сверхпроводимость в этих металлах "вызвана особой формой потенциала иона".

Цель настоящей работы попытаться объяснить индуцированную давлением сверхпроводимость с точки зрения изменения зонной структуры элементов под давлением. При этом мы будем опираться на результаты численных расчетов зонной структуры различных элементов в зависимости от давления, подробное изложение которых можно найти в обзоре [3]. Мы хотим также обратить внимание экспериментаторов на то, что возникновение сверхпроводимости под давлением, по-видимому, может наблюдаться и у других металлов, расположенных в первых трех группах таблицы Менделеева. По нашему мнению, индуцированную давлением сверхпроводимость можно обнаружить у Rb, Sr, а также K, Ca и Sc.

Зонная структура металлов, расположенных в первых трех группах таблицы Менделеева, при слабых давлениях во многом сходна с энергетической структурой свободных атомов. Характерным для них является наличие, наряду с  $s$ -полосой, незаполненных  $d$ -полос в первой группе и частично заполненных  $d$ -полос во второй и третьей. Например, в Ca это  $4s$ - и  $3d$ -полосы, в Sr  $5s$ - и  $4d$ -полосы, а в Ba  $6s$ - и  $5d$ -полосы. С увеличением номера группы увеличивается заполнение  $d$ -полос. Ce и другие лантаниды, отличаются тем, что имеют частично заполненную  $f$ -полосу.

При повышении давления зонная структура этих металлов претерпевает существенные изменения, которые заключаются в следующем. По мере сжатия,  $d$ -полосы, расположенные при нормальном давлении выше поверхности Ферми, начинают опускаться и выходят на ферми-поверхность. В свою очередь  $s$ -полосы поднимаются и приближаются к  $d$ -полосам, так, что в некотором интервале давлений,  $s$ - и  $d$ -полосы оказываются перекрытыми. Происходит электронная перестройка, при которой электроны переходят с  $s$ -полос на незаполненные  $d$ -полосы. При дальнейшем сжатии  $s$ -полоса оказывается незаполненной и располагается выше  $d$ -полосы.

Давления, при которых происходят электронные перестройки, существенно зависят от сжимаемости вещества и увеличиваются с увеличением номера группы. Например, в K и Ca это давление 150 – 200 кбар, соответствующие сжатиям в 4 – 5 раз. В таблице, взятой из [3], приведено эффективное число электронов в Ca в различных полосах в зависимости от его степени сжатия ( $\delta$  – отношение плотности сжатого вещества к плотности вещества при нормальном давлении). Видно, что при слабом давлении в основном заполнена  $4s$ -полоса, она имеет 1,9 элект-

трона, а  $3d$ -полоса – 0,1 электрона (число валентных электронов в  $Ca$  равно двум). Но уже при  $\delta = 3$ ,  $3d$ -полоса более заполнена, чем  $4s$ -полоса. При  $\delta = 4$  перестройка закончена и все валентные электроны находятся в  $3d$ -полосе.

$\delta$	$4s$	$3d$
1,5	1,9	0,1
2	1,5	0,5
3	0,7	1,3
4	0,01	1,99

Аналогичным образом происходит электронная перестройка и у других элементов, с той только разницей, что в игре участвуют другие  $s$ - и  $d$ - или  $f$ -полосы. Что касается элементов, расположенных в других группах периодической таблицы, в частности переходных, то в них при повышении давления  $d$ -полосы тоже опускаются, но электронная перестройка менее выражена, поскольку уже при нормальном давлении они имеют достаточно заполненные  $d$ -полосы.

В этом смысле металлы  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $Sr$  и  $Y$ , можно назвать предпереходными не только потому, что они в периодической таблице расположены раньше переходных, но и так как у них происходит заполнение  $d$ -полос при повышении давления.

Вообще говоря, электронные перестройки не обязательно сопровождать структурным фазовым переходом, однако они проявляются во многих явлениях. Например, в  $K$  [4] наблюдается аномальный рост электросопротивления в соответствующей области давлений. Характерно то, что опускание  $d$ -полос становится заметным задолго до полного перекрытия  $s$ - и  $d$ -полос. Это дает основание думать, что  $d$ -уровни при повышении давления проявляют себя как резонансные. Недавно этот факт был положен в основу работ [5, 6], посвященных влиянию  $d$ -уровней на кинетические явления в  $K$ ,  $Rb$  и  $Cs$  при нормальном давлении. Авторы этих работ рассматривают  $d$ -уровни как резонансные в электрон-ионном рассеянии и получают результаты, в частности для электросопротивления, находящиеся в более хорошем согласии с экспериментом по сравнению с результатами других авторов.

Переходя теперь к сверхпроводимости мы видим, что возникновение сверхпроводимости под давлением можно легко понять с точки зрения изменения зонной структуры элементов. При повышении давления слабо заполненные  $d$ - или  $f$ -уровни опускаются и начинают играть роль резонансных. Это сказывается на электрон-ионном рассеянии и приводит к увеличению матричного элемента электрон-фононного взаимодействия. Результатом этого является появление сверхпроводимости и возрастание электросопротивления с давлением при температурах выше критической.

Возможность того, что сверхпроводимость  $Ce$  под давлением связана с существованием  $4f$ -уровней обсуждается в [2], но ставится под сомнение в связи с обнаружением сверхпроводимости в  $Y$ , где нет близко расположенных к ферми-поверхности  $f$ -состояний. С нашей точки

зрения эти результаты не противоречат один другому, поскольку мы считаем, что сверхпроводимость  $Y$  связана с увеличением числа  $d$ -состояний на поверхности Ферми при увеличении давления. Отметим, что переходные металлы, содержащие два  $d$ -электрона (Ti, Zr, Hf) и более (V, Nb, Ta) уже являются сверхпроводниками при нормальном давлении, причем температура сверхпроводящего перехода растет с увеличением числа  $d$ -электронов.

В заключение выражаем благодарность А.И.Русинову, обратившему наше внимание на работы [1, 2] и П.С.Кондратенко за полезные обсуждения.

Всесоюзный

Научно-исследовательский институт  
оптико-физических измерений

Поступила в редакцию  
4 января 1971 г.

### Литература

- [1] J. Witting. Phys. Rev. Lett., 21, 1250, 1968; J. Witting, B. T. Matthias. Phys. Rev. Lett., 22, 634, 1969.
  - [2] J. Wittig. Phys. Rev. Lett., 24, 812, 1970.
  - [3] А.И.Воропинов, Г.М.Гандельман, В.Г.Подвальный. УФН, 100, 193, 1970.
  - [4] R. A. Stager, H. G. Drickamer. Phys. Rev., 132, 124, 1963.
  - [5] V. Bortolani, C. Calandra. Nuovo Cim., 58B, 393, 1970.
  - [6] V. Bortolani, C. Calandra. Phys. Rev., 1B, 2405, 1970.
-