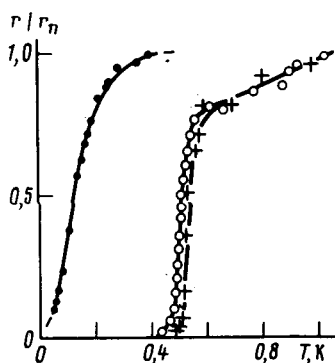


ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ И СВЕРХПРОВОДНИКИ С ТЯЖЕЛЫМИ ФЕРМИОНАМИ

Н.Е.Алексеевский

Исследован ряд соединений бериллия. У нескольких обнаружена сверхпроводимость. Образцы $U\text{Be}_{13}$ имели $T_c \approx 0,6\text{К}$, а $\partial H_{c2} / \partial T \approx 270\text{кЭ/К}$ в согласии с (5). Растворение в $U\text{Be}_{13}$ изоструктурных $Zr\text{Be}_{13}$ и CeBe_{13} резко снижало T_c и $\partial H_{c2} / \partial T$.

Исследованию сверхпроводимости бериллия и ряда соединений на его основе, как известно, посвящено много работ ¹⁻⁴. В последнее время интерес к соединениям бериллия вновь возрос в связи с особенностями свойства бериллида урана $U\text{Be}_{13}$ ⁵. Это соединение по данным ⁵ имеет $T_c = 0,85\text{К}$; $\partial H_{c2} / \partial T = 257\text{кЭ/К}$; $\gamma = 1,1\text{Дж/моль}\cdot\text{К}^2$ и $m^* = 192 m_0$.



Кривые перехода в сверхпроводящее состояние; + — $U\text{Be}_{13}$ при поле $H = 0$, \circ — $U\text{Be}_{13}$ при поле $H = 11\text{кЭ}$
 \bullet — $U_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{Be}_{13}$ при поле $H = 0$

Проведенные нами исследования соединений бериллия ^{1,4} показали, что, например, $W\text{Be}_{13}$ переходит в сверхпроводящее состояние при 4,1К. Представляло интерес провести дополнительное изучение соединений бериллия. Были исследованы CeBe_{13} , $Zr\text{Be}_{13}$, HfBe_{13} , а также $U\text{Be}_{13}$ в области температур до 0,02К. При этом у нескольких соединений была обнаружена сверхпроводимость. Для сверхпроводящих соединений были изучены зависимости критического магнитного поля от температуры, а для некоторых систем — зависимость сопротивления от магнитного поля и от температуры. Образцы готовились плавкой компонент в высокочастотной печи в тиглях из окиси бериллия, в некоторых случаях плавка проводилась в небольшой дуговой печи с вольфрамовым электродом и водоохлаждаемым медным подом. Для измерений в области сверхнизких температур использовался прибор, описанный в ⁶, в котором для адиабатического размагничивания использовался эрбий-иттрий-алюминиевый гранат. Для измерения критических магнитных полей H_{c2} образец и термометр укреплялись на одном конце медного холодопровода, другой конец которого был приклеен к цилиндрическому стержню из граната. Магнитное поле $\approx 16\text{кЭ}$ создавалось электромагнитом. Когда образец помещался в магнитное поле, гранат опускался в магнитный экран, укрепленный в средней части ярма магнита. Этот прибор подобен прибору, использовавшемуся нами ранее, в котором в качестве рабочего тела применялись хромокалиевые квасцы ⁷. Давление создавалось в наковальнях Бриджмена, изготовленных также из эрбий-иттрий-алюминиевого граната, размагничивание которого позволяло понижать температуру сжатого образца до 0,1К. В таблице приведены некоторые результаты измерений. Из приведенных данных видно, что у большинства бериллиевых соединений и сплавов критические магнитные поля малы и лишь у $U\text{Be}_{13}$ они имеют аномально большое значение, согласующееся с результатами работы ⁵. Если из полученных значений $\partial H_{c2} / \partial T$ и ρ_n оценить электронную теплоемкость, то оказывается, что коэффициент Зоммерфельда γ составляет несколько мДж/моль $\cdot\text{К}^2$. Как уже отмечалось, в отличие от большинства

сверхпроводников на основе бериллия, UBe_{13} имеет аномально высокое значение γ , которое составляет $1,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}^2$. T_c образцов UBe_{13} , измеренное по середине кривой перехода, составляло $\approx 0,6 \text{ К}^1$. При давлении $\approx 14 \text{ кбар}$ T_c возросло на $0,07$. (Рентгеновские определения постоянной решетки "а" позволяют предположить наличие максимума на зависимости $T_c(a)$). Проведенные предварительные измерения ЭДС Холла показали, что UBe_{13} имеет дырочную проводимость. При $4,2 \text{ К}$ $n = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. С ростом температуры от $2,5$ до 100 К константа Холла падает примерно в 12 раз. Несмотря на различие в T_c , исследованные в данной работе образцы UBe_{13} по своим свойствам были подобны исследованным в ⁵. Например, они имели аналогичную зависимость $r(T)$. При понижении температуры от комнатной до двух градусов сопротивление образца увеличивается вдвое. В области от двух градусов до $1,6$ практически остается постоянным, а затем линейно уменьшается примерно вдвое до $T = T_c$. (В отличие от UBe_{13} , у образцов $ZrBe_{13}$ при понижении температуры сопротивление падает в $10 - 20$ раз). Исследование систем $U_{1-x}Zr_xBe_{13}$ и $U_{1-x}W_xBe_{13}$ показало, что в то время, как в первом случае имеется хорошая растворимость $ZrBe_{13}$ в UBe_{13} , на что указывает плавное изменение постоянной решетки с x , во втором случае система является неоднородной. В образцах $U_{1-x}W_xBe_{13}$ присутствуют такие фазы как UBe_{13} , WBe_{22} и WBe_2 . Отсутствие растворимости приводит к тому, что когда кроме UBe_{13} присутствует несверхпроводящая фаза WBe_2 , T_c сплава = $0,57 \text{ К}$, а $(\partial H_{c2}/\partial T)_{T \rightarrow T_c} = 144 \text{ кЭ/К}$. Если же в сплаве присутствует сверхпроводящая фаза WBe_{22} , T_c которой = $4,15 \text{ К}$, то T_c образца $\approx 4 \text{ К}$, а $(\partial H_{c2}/\partial T)_{T \rightarrow T_c} = 343 \text{ Э/К}$.

По-видимому, в этом случае сверхпроводимость образца определяется присутствием WBe_{22} .

В случае $U_{1-x}Zr_xBe_{13}$ T_c резко падает с x , и уже при $x = 0,1$ составляет $\approx 0,07 \text{ К}$, а $\partial H_{c2}/\partial T \approx 15 \text{ кЭ/К}$. При больших значениях x , например, при $x = 0,5$, T_c становится меньше $0,02 \text{ К}$, а затем возрастает до $1,3$ при $x \rightarrow 1$. Сильное уменьшение T_c наблюдалось также при введении в UBe_{13} $CeBe_{13}$, которое также растворяется в UBe_{13} . В этом случае при $x = 0,15$, $T_c \approx 0,12 \text{ К}$, а $\partial H_{c2}/\partial T \approx 20 \text{ кЭ/К}$. Таким образом растворение в UBe_{13} небольшого количества $ZrBe_{13}$ или $CeBe_{13}$, приводящее к плавному изменению параметров решетки, вызывает резкое уменьшение T_c и $\partial H_{c2}/\partial T$.

Таблица 2)

Состав	T_c , К	$\partial H_{c2}/\partial T$, кЭ/К	ρ_n , $10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	$\gamma_{\text{экс}}$	$\gamma_{\text{ср}}$	Структура
				мДж моль \cdot К^2	мДж моль \cdot К^2	
UBe_{13}	0,55	270	4,8	1100	7,97	$NaZn_{13}$
$ZrBe_{13}$	1,34	0,15	1,3	2,2	2,25	$NaZn_{13}$
$CeBe_{13}$	$< 0,01$	—	7	—	—	$NaZn_{13}$
$U_{0,9}Zr_{0,1}Be_{13}$	0,07	15	62	0,5	—	$NaZn_{13}$
$U_{0,85}Ce_{0,15}Be_{13}$	0,12	20	30	1,5	—	$NaZn_{13}$
$HfBe_{13}$	0,35	—	1,6	—	2,06	ГЦК
WBe_{13}	4,1	0,57	11	0,97	0,720	ОЦТ
Mo_6S_8Be	2,58	7	9	33	8,79	ромб.

Приведенные в таблице значения T_c соответствуют температуре, при которой $r(T) = 1/2r_n$.

1) В последнее время нами были получены образцы с $T_c = 0,88 \text{ К}$.

2) Недавно нами была обнаружена сверхпроводимость $YbBe_{13}$. При этом $T_c = 0,4 \text{ К}$, а $\partial H_{c2}/\partial T = 4,32 \text{ кЭ/К}$.

Приведенные выше данные по электронной теплоемкости, полученные на соединениях бериллия с переходными и редкоземельными металлами не вызывают удивления, так как по порядку величины соответствуют значениям γ многих металлических систем. Они не слишком сильно отличаются от средних значений, рассчитанных из γ_{Be} и γ для второй компоненты. С другой стороны, исключительно высокие значения γ , полученные для UBe_{13} являются уникальными. Для объяснения таких высоких значений γ в различных работах привлекались такие гипотезы, как возникновение ферми-жидкости тяжелых фермионов⁵, сверхпроводимость, вызванная P -спариванием⁸, особенности свойств кондо-решетки и пр.⁹. Высказывалось мнение, что необычные свойства UBe_{13} определяются в основном атомами U и связаны со спецификой поведения $5f$ -электронов⁵. Однако, ряд соединений урана, такие как U_6Fe , переходящие в сверхпроводящее состояние при $T_c = 3,8\text{K}$ ¹⁰, хотя и имеют достаточно высокие критические магнитные поля (которые также связываются с $5f$ электронами урана), существенно отличаются от UBe_{13} . Так, например, у U_6Fe $\frac{\partial H_{c2}}{\partial T} = 34,2 \text{ кЭ/К}$, а $\gamma = 155 \text{ мДж/моль} \cdot \text{К}^2$, т. е. почти в десять раз меньше, чем у UBe_{13} . С другой стороны, у некоторых фаз Шевреля $\frac{\partial H_{c2}}{\partial T}$ также имеют достаточно большие значения, составляющие, например, для $\text{PbMo}_6\text{S}_8 \approx 55 \text{ кЭ/К}$ (в этом случае $m^* \approx 10 m_0$).

В пользу того, что $5f$ электроны в основном ответственны за сверхпроводимость UBe_{13} , в⁵ сообщается, что такие соединения как LaBe_{13} , LuBe_{13} и ThBe_{13} не обнаруживают перехода в сверхпроводящее состояние вплоть до $0,45\text{K}$. Однако, как следует из настоящего сообщения ряд соединений бериллия, имеющих структуру подобную UBe_{13} являются сверхпроводниками.

Возможно, что для того, чтобы проявились специфические свойства $5f$ электронов необходимо, чтобы атомы урана находились в "благоприятной" кристаллической решетке. В такой решетке $5f$ электроны U будут достаточно сильно локализоваться. Для бериллидов урана такой решеткой, по-видимому, является решетка типа NaZn_{13} . Соединения кристаллизующиеся в такой решетке, также как и фазы Шевреля можно отнести к кластерным соединениям¹¹, среди которых имеется ряд сверхпроводников с необычными свойствами. Следует, однако, напомнить, что в фазах Шевреля введение урана приводит к понижению T_c и H_{c2} , а UMo_6S_8 не являлся сверхпроводником^{12 1)}. Возможно, что в случае UBe_{13} подобно тому, как это отмечалось в⁹ для CeCu_2Si_2 , имеет место резонансное состояние типа Абрикосова – Сула, которое, естественно, будет весьма чувствительным к изменению параметров системы. Не исключено также, что в случае UBe_{13} может возникать ковалентная неустойчивость^{13, 14}. В этом случае H_{c2} может стремиться к бесконечности, в то время как J_c будет стремиться к нулю¹⁵. Проведенные нами предварительные измерения J_c , по-видимому, не исключают и такую возможность.

Выражаю благодарность Е.П.Хлыбову за проведение рентгеновского контроля образцов, Ю.А.Денискину, В.Ю.Сальникову и Н.А.Тихоновой за помощь в эксперименте.

Литература

1. Алексеевский Н.Е., Михайлов Н.Н. ЖЭТФ, 1962, 43, 2110.
2. Bucher E., Heiniger F. Phys. Lett., 1965, 19, 263.
3. Olsen C.E., Matthias V.T., Hill H.: H. Z. Phys., 1967, 200, 7.

¹⁾ В последнее время нами был приготовлен образец $\text{U}_{1,2}\text{Mo}_{6,4}\text{S}_8$, который переходит в сверхпроводящее состояние при $T = 0,25\text{K}$ и имеет $\frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \approx 7 \text{ кЭ/К}$. По рентгеновским данным, кроме фазы Шевреля в нем присутствовали Mo_2S_3 и оксисульфид урана UOS.

4. *Алексеевский Н.Е., Закосяренко В.М.* ДАН, 1973, 208, 303.
5. *Ott H.R., Rudiger H., Fisk Z., Smith J.L.* Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 1595.
6. *Alekseevskii N.E., Dodokin A.P., Bazan C., Bagdasarov Kh.S., Fedorov E.A., Belyaev L.M.* Gyogenics, 1981, 598.
7. *Alekseevskii N.E., Gaydukov Yu.P.* Zh Exper. Teor. Fiz. Pisma, 1953, 25, 383.
8. *Ott H.R., Rudiger H., Rice T.M., Ueda K., Fisk Z., Smith J.L.* Phys. Rev. Lett., 1984, 52, 1690.
9. *Алиев Ф.Г., Брандт Н.Б., Мощалков В.В., Петренко О.В., Чудинов С.М., Ясницкий Р.И.* ЖЭТФ, 1984, 86, 255.
10. *DeLong L.E., Huber J.G., Jang K.N., Maple M.B.* Phys. Rev. Lett., 1983, 51, 312.
11. *Alekseevskii N.E.* Gyogenics, 1980, 20, 257.
12. *Alekseevskii N.E., Mitin A.V., Bazan C., Gren B., Folcik L.* Solid State Commun., 1982, 41, 569.
13. *Алексеевский Н.Е., Митин А.В., Вольф Г.* ЖЭТФ, 1983, 84, 2, 686.
14. *Allen P.B., Dynes R.C.* Phys. Rev., 1975, B12, 905.
15. *Булаевский Л.Н., Собянин А.А., Хомский Д.И.* ЖЭТФ, 1984, 87, 854.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6 июня 1984 г.