

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 γ/V (γ — 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	α -LiBi	β -LiBi, Li ₃ Bi
Na	NaBi	Na ₃ Bi
K	KBi ₂	K ₃ Bi, K ₉ Bi ₇ и K ₃ PtBi ₂
Rb	RbBi ₂	Rb ₃ Bi, Rb ₃ Bi ₂ и Rb ₂ Bi
Cs	CsBi ₂	Cs ₃ Bi, Cs ₂ Bi
Ca	CaBi ₃	Ca ₃ Bi ₂
Sr	SrBi ₃	
Ba	BaBi ₃	
Mg	—	α -Mg ₃ Bi ₂ и β -Mg ₃ Bi ₂
Mn	—	MnBi
Rh	β - и γ -RhBi ₄ (RhBi ₃) RhBi	α -RhBi ₄ , α и β -RhBi ₂
Ir	—	IrBi, Ir ₂ Bi
Ni	NiBi ₃ , NiBi	—
Pb	γ - и β -PdBi ₂ , PdBi	γ -фаза, α и β -Pd ₃ Bi
Pt	β -PtBi ₂ , PtBi	α -PtBi ₂
Au	Au ₂ Bi	—
Ce	—	CeBi ₂ , CeBi, Ce ₃ Bi, Ce ₄ Bi ₃
Pr	—	PrBi

В табл. 1 указаны соединения K₉Bi₇, K₃Bi₂, Rb₃Bi₂, Rb₂Bi и Cs₂Bi, существование которых однозначно не установлено, а только предполагается. Для соединения RhBi₄ предполагается изменение состава на RhBi₃ [11]. Данные о существовании соединений IrBi и Ir₂Bi имеются в литературе [42, 43], но наши попытки получить эти соединения путем сплавления элементов не увенчались успехом. Возможно, соединения CeBi₂IrBi и β -LiBi окажутся сверхпроводниками.

Таблица 2

Металл	Соединение	$T_k, ^\circ\text{K}$		Соединение	$T_k, ^\circ\text{K}$
		α	β		
а) Температуры перехода в сверхпроводящее состояние для соединений висмута с металлами подгруппы никеля					
Ni	NiBi ₃	4,06		NiBi	4,25
Pd	PdBi ₂	1,7	4,25	PdBi	3,76
Pt	PtBi ₂	—	0,15	PtBi	1,21
б) температуры перехода в сверхпроводящее состояние для соединений висмута с щелочными и щелочноземельными металлами					
		$T_k, ^\circ\text{K}$	металл		
K	KBi ₂	3,58	Ca	CaBi ₃	2,00
Rb	RbBi ₂	4,25	Sr	SrBi ₃	5,62
Cs	CsBi ₂	4,75	Ba	BaBi ₃	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 PdBi_2 две модификации α и β переходят в сверхпроводящее состояние при различных температурах — 1,7 и 4,25° соответственно. У PtBi_2 низкотемпературная модификация не является сверхпроводящей, а высокотемпературная модификация — сверхпроводник. Соединение 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 RhBi_4 установлен состав RhBi_3 , поэтому не исключена возможность, что все три модификации будет иметь состав RhBi_3 .)

Для соединения 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
α - PdBi_2	1,7	2,78	3,29	2,78
β - PdBi_2	4,25	2,97	3,36	3,36

У соединения ThSi_2 две модификации, α и β , так же как и у соединения 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.

Изоморфизм

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

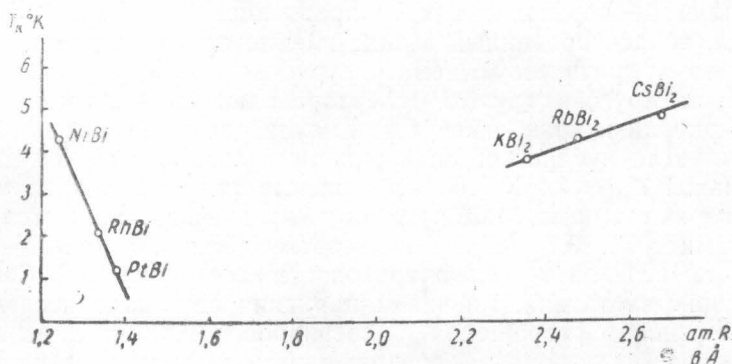


Рис. 2

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 ромбоэдрического 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 α - $PtBi_2$ до 6,42 Å у Rb_3Bi . 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 пла-

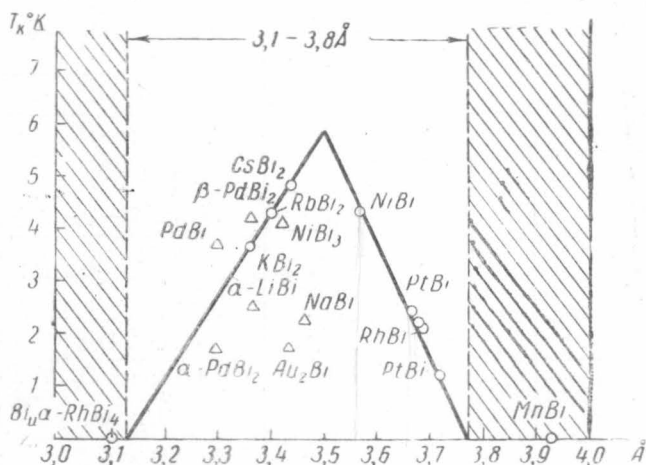


Рис. 3

тина*, можно получить две прямые линии, пересекающиеся в точке с ординатой $(T_k)_{\max} = 6,0^\circ\text{K}$. 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 $\alpha = \text{RhBi}_4$ и $\alpha = \text{PtBi}_2$ 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 $2,2^\circ\text{K}$ согласуются с изменением межатомных расстояний висмут—висмут у этого соединения. Для соединения PtBi наблюдаются различные T_k — 1,21 [35] и $2,4^\circ\text{K}$ [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 $T_k = 2,4^\circ\text{K}$. Эта точка ложится на прямую, однако она требует проверки.

Данные по атомно-кристаллическим структурам соединений

Соединение	T_k °K	Сингония	Пространственная группа	Тип структуры
Bi	—	ромбоэдр.	$R\bar{3}m - D_{3d}^5$	As
α -LiBi	2,47	тетрагон.	$P4/mmm - D_{4h}^1$	искаж. CsCl
Li_3Bi	—	кубическ.	$Fm\bar{3}m - O_h^5$	BiF_3
NaBi	2,25	тетрагон.	$P4/mmm - D_{4h}^1$	искаж. CsCl
Na_3Bi	—	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	Na_3As
KBi_2	3,58	кубическ.	$Fd\bar{3}m - O_h^7$	Cu_2Mg
α - K_3Bi	—	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	Na_3As
$RbBi_2$	4,25	кубическ.	$Fd\bar{3}m - O_h^7$	Cu_2Mg
Rb_3Bi	—	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	Na_3As
$CsBi_2$	4,75	кубическ.	$Fd\bar{3}m - O_h^7$	Cu_2Mg
Cs_3Bi	—	кубическ.	$Fd\bar{3}m - O_h^7$	Cs_3Sb
α - Mg_3Bi_2	—	гексагон.	$C\bar{3}m - D_{3d}^3$	La_2O_3
MnBi	—	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	AsNi
Au_2Bi	1,7	кубическ.	$Fd\bar{3}m - O_h^7$	Cu_2Mg
α -RhBi ₄	—	кубическ.	$Ia\bar{3}d - O_h^{10}$	—
$RhBi_3(\beta$ -RhBi ₄)	3,2	ромбическ.	$Pnma - D_{2h}^{16}$	NiBi ₃
γ -RhBi ₄	2,7	гексагон.		
α -RhBi ₂	—			
β -RhBi ₂	—	моноклин.		
RhBi	2,06 2,2	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	AsNi
NiBi ₃	4,06	ромбическ.	$Pnma - D_{2h}^{16}$	—
NiBi	4,25	гексагон.	$C6/mmc - D_{6h}^4$	AsNi
α -PdBi ₂	1,7	моноклин.	$C2/m - C_{2h}^3$	—
β -PdBi ₂	4,25	тетрагон.	$I4mmm - D_{4h}^{17}$	—
PdBi	3,7	ромбическ.	$Ccm2_1 - C_{2h}^{12}$	—
α -PtBi ₂	—	кубическ.	$Pa\bar{3} - T_v^6$	пирит FeS ₂
β -PtBi ₂	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	α или β	Z	$\sigma_{кр}$ 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	6,908	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. 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. Журавлев Н. Н., Степанова А. А. и Зюзин Н. И. **ЖЭТФ** (в печати).
55. Briduman 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