

Авторы благодарны В. Н. Матвееву, предоставившему монокристаллы меди; сотрудникам ИМЕТ АН СССР, оказавшим большую помощь при работе на высоковольтном электронном микроскопе; Ч. В. Копецкому за постоянное внимание к работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Фикс В. Б. ЖЭТФ, 1981, т. 80, № 6, с. 2313—2316.
- [2] Спицын В. И., Троицкий О. А. Электропластическая деформация металлов. М.: Наука, 1985. 159 с.
- [3] Вдовин Е. Е., Касумов А. Ю., Копецкий Ч. В., Левинсон И. Б. ЖЭТФ, 1987, т. 92, № 3, с. 1026—1041.
- [4] Хириш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.
- [5] Гантмагер В. Ф., Гаспаров В. А., Кулеско Г. И., Матвеев В. Н. ЖЭТФ, 1972, т. 63, № 11, с. 1752—1757; Касумов А. Ю., Копецкий Ч. В., Кожанчик Л. С., Матвеев В. Н. ФТТ, 1981, т. 23, № 1, с. 271—275.
- [6] Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1968. 643 с.
- [7] Займан Р. Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962. 488 с.
- [8] Watts B. R. Proceed. 17th Conf. Low. Temp. Phys., LT-17, 1984, Part II, p. 1097—1098, North-Holland.

Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых
материалов АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
22 мая 1987 г.
В окончательной редакции
4 сентября 1987 г.

УДК 537.312.62 : 537.226

Физика твердого тела, том 30, в. 1, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 1, 1988

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В ПЕРОВСКИТАХ

Л. Г. Никифоров

Как известно, твердым растворам на основе сегнетоэлектрика BaBiO_3 уделяется все возрастающее внимание. Это связано с сосуществованием сегнетоэлектричества и сверхпроводимости в этих системах [1]. Причем температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c , как отмечено в [2], необычно высока (до 13 К) для перовскитов.

Целью настоящей работы являлось выяснение возможностей значительного повышения T_c в перовскитах. Согласно теории БКШ,

$$T_c \sim \Theta e^{-1/g}, \quad (1)$$

где Θ — дебаевская температура; $g < 1$. С другой стороны, известна взаимосвязь Θ со структурными параметрами, температурой плавления и составом вещества [3]

$$\Theta = 172 (\delta/V)^{1/3} (kT_{пл}z/M)^{1/2}, \quad (2)$$

где δ — структурный множитель, зависящий от типа решетки Браве и геометрии упаковки атомов; V — объем элементарной ячейки; $T_{пл}$ — температура плавления, К; M — молярная масса; z — число атомов в формульной единице; k — постоянная Больцмана.

Таким образом, имеем

$$T_c \sim (\delta/V)^{1/3} (kT_{пл}z/M)^{1/2} e^{-1/g}. \quad (3)$$

Формула (3) позволяет сделать некоторые прогнозы относительно возможностей повышения T_c . Прежде всего отметим, что величина δ в значитель-

ной степени зависит от геометрической упаковки атомов в перовскитах, которая, как известно, может быть охарактеризована «толеранц-фактором» t , определяемым из известного соотношения

$$R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_B + R_O),$$

где R_A , R_B и R_O — соответственно ионные радиусы ионов A , B и O . При $t \geq 1$ структуру можно рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку ионов A и O , в таких случаях $\delta = 2/\sqrt{2}$. В случае же $t < 1$ $\delta = 1$. Зависимость Θ от геометрии упаковки атомов вполне очевидна и связана с доминирующей ролью отдельных атомов в распространении звуковых колебаний [4]. С целью подтверждения указанной зависимости Θ , а следовательно, и T_c от t в таблице сопоставлены результаты расчетов Θ по формуле (2) с литературными данными [5, 6] для ряда перовскитов. Как видно, соответствие очень хорошее при учете зависимости δ от t . Некоторым исключением является KTaO_3 , у которого величина Θ сильно зависит от методики ее определения, что связано с особенностями ангармонических взаимодействий у этого соединения [7]. Отметим также, что формула (2) гораздо лучше согласуется с экспериментом, чем любая из известных формул [3].

Дебаевский параметр некоторых перовскитов

Состав соединений	t	$\delta^{1/2}$	Θ , К	
			расчет по (2)	по данным [5, 6]
SrTiO_3	0.96	1	410	413, 390
BaTiO_3	1.03	$\sqrt{2}$	456	432, 477
$\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$	< 1	1	≈ 240	222 —
$\text{BaBi}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{O}_3$	< 1	1	≈ 190	≈ 200 —
KTaO_3	1.0	$\sqrt{2}$	380	311, 580

Таким образом, возможно скачкообразное увеличение T_c примерно в 1.5 раза путем изменения «толеранц-фактора». Некоторое изменение T_c возможно также путем варьирования M , $T_{\text{п.т}}$, V . При поисках новых сверхпроводящих составов важно оценить значение каждого составного компонента. Так, например, в сверхпроводниках системы $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ сегнетоэлектрик BaBiO_3 обеспечивает, во-первых, высокую концентрацию носителей зарядов из-за наличия ионов Bi^{3+} и Bi^{5+} . Во-вторых, у этого сегнетоэлектрика очень велика диэлектрическая проницаемость ϵ при высоких температурах [8]. При частичном замещении атомов Bi атомами Pb максимум ϵ смещается в область низких температур. Это также, как известно, важно для возникновения сверхпроводимости. Наиболее простой путь повышения T_c , по-видимому, заключается в частичном замещении Ba^{2+} более крупными катионами, как Cs^+ , Fr^+ , Tl^+ и др., при одновременном замещении части кислорода одновалентными анионами, что связано с необходимостью сохранить равенство концентраций ионов Bi^{3+} и Bi^{5+} (при уменьшении концентрации Bi^{5+} T_c резко уменьшается). Конечно необходимо, чтобы при таких замещениях сохранилась структура перовскита. Можно было бы заменить ионы Bi^{3+} и Bi^{5+} на Sb^{3+} и Sb^{5+} , однако такое замещение вряд ли достигнет цели, так как BaSbO_3 не является сегнетоэлектриком. Известно, что сосуществование сегнетоэлектричества и сверхпроводимости не случайно. И дело здесь не только в высоком значении ϵ , но и в наличии низкочастотных поперечных оптических колебаний с малой величиной волнового вектора у сегнетоэлектриков, способствующих образованию куперовских пар электронов.

Можно надеяться, что $T_c = 13$ К — это не предел для сегнетоэлектрических сверхпроводников. Не исключено, что формула (3) совместно с гипо-

тезой о скачкообразном характере зависимости T_c от геометрии упаковки атомов (даже в пределах определенного структурного типа) позволит значительно увеличить T_c . Учитывая, что высокотемпературная сверхпроводимость — важнейшая и сложнейшая проблема современной науки, рабочие гипотезы и критерии в этой области представляют несомненный интерес. Отметим также, что идея о зависимости T_c от геометрии упаковки атомов может явиться полезным дополнением к теории БКШ, в которой не учитываются структурные особенности сверхпроводника. Хотя в настоящей работе автор ограничился структурным типом перовскита, аналогичные рассуждения могут быть применимы и для других структур.

Л и т е р а т у р а

- [1] Богатко В. В., Веневцев Ю. Н. Изв. АН СССР, сер. Неорганич. матер., 1984, т. 20, № 1, с. 127—133.
- [2] Протасов Е. А., Зайцев-Зотов С. В., Веневцев Ю. Н., Богатко В. В. ФТТ, 1978, т. 20, № 11, с. 3503—3505.
- [3] Никифоров Л. Г. Тез. докладов II Всесоюзной конференции «Актуальные проблемы получения и применения сегнетоэлектрических материалов». М.: Изд. НИИТ-ЭХИМ, 1984. 100 с.
- [4] Сокольский Ю. М. ЖФХ, 1979, т. 53, № 9, с. 2214—2217.
- [5] Lawless W. N. Phys. Rev., 1978, vol. B 17, N 3, p. 1458—1459.
- [6] Itoh T., Kitazawa K., Tanaka S. J. Phys. Soc. Jap., 1984, vol. 53, N 8, p. 2668—2673.
- [7] Иванов С. А., Веневцев Ю. Н. ФТТ, 1983, т. 25, № 8, с. 2246—2250.
- [8] Никифоров Л. Г., Климов В. В., Веневцев Ю. Н. Электронная техн., серия 14, Материалы, 1969, № 1, с. 4—5.

Андроповский авиационный
технологический институт
Андропов

Поступило в Редакцию
3 июля 1985 г.
В окончательной редакции
21 сентября 1987 г.