

$\times \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ ), поэтому исследование размытого ФП в данном случае сильно затруднено. В широком интервале температур от 15 до 120 °С пиросигнал ряда облученных образцов изменяется незначительно, аномалии  $\rho(T)$  не наблюдается. Существование пироотклика в глубокой пара-электрической фазе, на наш взгляд, свидетельствует об образовании в ЦТСЛ 8/65/35 при радиационном воздействии областей, которые сохраняют поляризованность даже в тех температурных интервалах, где симметрия решетки основной части объема становится кубической.

Полученные результаты подтверждают данные работ [4, 10] о заметном размытии ФП в ЦТСЛ при ее облучении. Отметим, что изменение свойств облученных образцов ЦТСЛ 8/65/35 более существенно, что связано с большим влиянием внешних воздействий (в частности,  $\gamma$ -облучения) на их структуру [4, 5].

В заключение авторы благодарят А. Р. Штернберга и А. Н. Рубулиса (ИФТТ, Латв. ГУ им. П. Стучки) за предоставленные образцы ЦТСЛ.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [2] Пешиков Е. В. Действие радиации на сегнетоэлектрики. Ташкент: ФАН, 1972. 143 с.
- [3] Naertling G. H. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 75. P. 25—55.
- [4] Штернберг А. Н., Гринвалд Г. Ж., Шебанов Л. А. Актуальные проблемы сегнетоэлектрических фазовых переходов. Рига, Латв. ГУ, 1983. С. 44—63.
- [5] Завадский Э. А., Ищук В. М. Метастабильные состояния сегнетоэлектриков. Киев: Наукова думка, 1987. 255 с.
- [6] Штернберг А. Н., Фрицберг В. Я. Физические свойства сегнетоэлектрических материалов. Рига, Латв. ГУ, 1981. С. 3—12.
- [7] Shaulov A., Bell M. I., Smith W. A. // *J. Appl. Physics*. 1979. V. 50. P. 4913—4919.
- [8] Большакова Н. Н., Рудяк В. М., Соколова И. Д. // Тез. докл. III Межведомств. семинара-выставки «Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики». Рига, 1988. С. 72—74.
- [9] Bogomolov A. A., Dabizha T. A. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 74. P. 81—85.
- [10] Sternberg A., Shebanov L., Rubulis A. // *Ferroelectrics*. 1986. V. 69. P. 95—104.

Калининский  
государственный университет  
Калинин

Поступило в Редакцию  
19 декабря 1988 г.

УДК 537.312.62

*Физика твердого тела, том 31, в. 6, 1989*  
*Solid State Physics, vol. 31, № 6, 1989*

## $T_c$ И СТРУКТУРА КУПРАТНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

*М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес*

1. На основании имеющихся экспериментальных данных, даже без количественной теории, можно уже сделать некоторые заключения о том, какие факторы сопутствуют увеличению  $T_c$  купратных сверхпроводников (КС).

а) Сверхпроводимость КС связана с взаимодействием электронов в слоях  $\text{CuO}_2$  в структурах слоистых перовскитов.

б) Если в слоях  $\text{CuO}_2$  все ионы меди находятся в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ,  $s=1/2$ ), то купраты являются АФ изоляторами Мотта—Хаббарда. Сверхпроводимость появляется только при введении дырок ( $\text{Cu}^{3+}$ ) в слой  $\text{CuO}_2$ .<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Часть электронной плотности дырок может быть локализована на лигандах  $\text{O}^{2-}$ ; для дальнейшего это не очень существенно.

Экспериментальные данные [1] по легированию  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  гетеровалентными примесями показывают, что максимальные  $T_c$  получаются, когда концентрации  $\text{Cu}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в слоях  $\text{CuO}_2$  примерно равны, т. е. хаббардовская подзона заполнена наполовину; при этом термоэдс в нормальной фазе близка к нулю [2].

в) При облучении КС величина  $T_c$  быстро падает [3].  $T_c$  уменьшается и при введении примесей в слой  $\text{CuO}_2$  ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Li}$  [4]). Это показывает, что для сверхпроводимости важно сохранение трансляционной симметрии в слоях  $\text{CuO}_2$ .

г) Сверхпроводимость сильно анизотропна и определяется в основном взаимодействием внутри слоев  $\text{CuO}_2$ , однако представляется весьма полезным увеличить взаимодействие между дырками в слоях  $\text{CuO}_2$ , особенно в сверхпроводящей фазе, т. е. парами дырок.

д) Можно предположить, что полезным является и увеличение количества соседних плоскостей  $\text{CuO}_2$  в «блоке», ибо это также делает сверхпроводимость более трехмерной.

Сравним с этих позиций «старые» КС ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ )<sup>2</sup> с «новыми» КС, содержащими  $\text{Tl}$  и  $\text{Bi}$ .

2. Слои  $\text{Cu}^{z+}\text{O}_2$ , где заряд ионов меди  $z$  лежит в пределах 2—3, имеют отрицательный заряд. Поэтому они должны чередоваться со слоями, имеющими положительный заряд, например слоями  $\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}$  в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Y}^{3+}$  в 1—2—3 или  $\text{Ca}^{2+}$  в КС с  $\text{Tl}$  или  $\text{Bi}$ . При этом между слоями возникает электрическое поле. Энергия этого поля будет минимальной, когда заряд одного слоя компенсируется зарядом в соседнем слое, — это известный структурный принцип компенсации заряда на минимальном расстоянии [5]. Если в структуре есть нейтральный слой (например,  $\text{BaO}$  в 1—2—3), то энергия электрического поля в кристалле будет минимальна, когда напряженность поля в этих слоях равна нулю. Отсюда следует, что в триплете  $\text{CuO}_2\text{—Y}^{3+}\text{—CuO}_2$ , закрытом с двух сторон слоями  $\text{BaO}$ , средний заряд ионов меди должен быть близок к 2.5 [6].

Таким образом, в структуре 1—2—3 концентрация носителей оптимальна, трансляционная симметрия слоев  $\text{CuO}_2$  не нарушается ни в самих слоях  $\text{CuO}_2$ , ни в соседних слоях, а в сверхпроводимости участвуют два слоя. Этим структура 1—2—3 выгодно отличается от  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ , где при легировании нарушается трансляционная симметрия вследствие введения гетеровалентных ионов и, по-видимому, образования кислородных вакансий при больших  $x$ .

3. «Новые» КС [7] имеют общую формулу  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ . Они состоят из блока, в котором слой  $\text{CuO}_2$  разделены слоями  $\text{Ca}^{2+}$ . К этому блоку сверху и снизу примыкают слои  $\text{BaO}$ , между которыми находятся по два слоя  $\text{TlO}$ . Материал с  $n=1$  имеет  $T_c=0$ , при  $n=2$   $T_c \approx 80$  К, при  $n=3$   $T_c \approx 125$  К, а при  $n=4$   $T_c$  предположительно должно быть 150 К [7, 8]. Отметим, что новые материалы не являются твердыми растворами — каждый катион занимает свой слой. Если применить к этим материалам принцип компенсации заряда на минимальном расстоянии и считать, что среднее электрическое поле поперек слоев  $\text{BaO}$  равно нулю, то получается, что ионы  $\text{Tl}$  в слоях  $\text{TlO}$  имеют средний заряд +2, а средний заряд ионов  $\text{Cu}$  равен +4 при  $n=1$ ; +3 при  $n=2$ ; +2.67 при  $n=3$ ; +2.5 при  $n=4$  и стремится к +2 при  $n \rightarrow \infty$ . Полученные значения  $z_{\text{Cu}}$  при  $n=2$  и, особенно, при  $n=1$  представляются парадоксальными.<sup>3</sup>

Мы покажем, что решить этот парадокс можно, предложив, что слои  $\text{TlO}$  являются донорами электронов, а слои  $\text{CuO}_2$  акцепторами. Если ионы  $\text{Tl}$  в слоях  $\text{TlO}$  рассматривать как суперпозицию  $\text{Tl}^{2+}$  и  $\text{Tl}^{3+}$  (или  $\text{Tl}^{1+}$  и  $\text{Tl}^{3+}$ , если ионы  $\text{Tl}^{2+}$  диспропорционируют, как в водных растворах), а ионы  $\text{Cu}$  в слоях  $\text{CuO}_2$  — как суперпозицию  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{3+}$ , то сле-

<sup>2</sup> В дальнейшем в тексте  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  обозначено 1—2—3.

<sup>3</sup> В висмутовых керамиках ситуация сложнее, так как двойные слои окиси висмута содержат избыточный кислород ( $\text{Bi}_2\text{O}_{2+\delta}$ ) [9].

дует ожидать, что  $\text{Cu}^{3+}$  будут оттягивать электроны от  $\text{Tl}^{2+}$  (или  $\text{Tl}^{1+}$ ), пока разность сродства к электрону между ионами меди и таллия в решетке не уравнивается разностью потенциалов  $V$  на слое  $\text{BaO}$ . При этом средний заряд, перетекающий с донорного слоя на акцепторный слой, получается равным  $\Delta z = \epsilon V a^2 / 4 \pi d q$ , где  $\epsilon$  — эффективная диэлектрическая проницаемость среды,  $a$  — расстояние между ионами  $\text{Cu}$  в слоях  $\text{CuO}_2$ ,  $d$  — расстояние между слоями  $\text{TlO}$  и  $\text{CuO}_2$ ,  $q$  — заряд электрона. Подставляя  $\epsilon \simeq 5$  (в основном электронная поляризуемость),  $a \simeq 4 \text{ \AA}$ ,  $d \simeq 4.5 \text{ \AA}$ , получаем  $\Delta z \simeq 0.1 V$  (В).

Однако сродство к электрону ионов  $\text{Tl}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{3+}$  в решетке неизвестно. Если в качестве грубой оценки использовать данные для свободных ионов (29.8 В для  $\text{Tl}$  и 36.8 В для  $\text{Cu}$ ), то получается  $V \simeq 7$  В. Эта оценка представляется завышенной, так как ионный радиус  $\text{Cu}^{3+}$  значительно меньше, чем  $\text{Tl}^{3+}$ . С другой стороны, известно, что в водном растворе нормальный потенциал реакции  $\text{Tl}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Tl}^{1+}$  равен 1.25 В [10], а реакции  $\text{Cu}^{3+} + e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  больше, чем 1.8 В [11], т. е. в растворе  $V > 0.55$  В. Последняя оценка представляется заниженной еще и потому, что в растворе ионы имеют по 6 лиганд, а в решетке у меди 5 лиганд, у таллия — 9. Поэтому  $V$  скорее всего равно нескольким вольтам, а перетекание заряда ( $2 \Delta z$  на  $n$  ионов  $\text{Cu}$  в блоке  $(\text{CuO}_2)_n$ ) составляет несколько десятых элементарного заряда. При перетекании заряда в слое  $\text{BaO}$  должно возникать сильное электрическое поле, направленное от слоя  $\text{TlO}$  к слою  $\text{CuO}_2$ . Наличие этого поля подтверждается большой «шероховатостью» слоев  $\text{BaO}$  — ионы  $\text{Ba}^{2+}$  смещены по отношению к  $\text{O}^{2-}$  в сторону слоев  $\text{CuO}_2$  на величину, равную 0.69  $\text{ \AA}$  для  $n=1$ , 0.62  $\text{ \AA}$  для  $n=2$  и 0.53  $\text{ \AA}$  для  $n=3$  [7]. Для сравнения отметим, что в кристаллах 1—2—3, где нет основания ожидать большого поля в слоях  $\text{BaO}$ , шероховатость значительно меньше — всего 0.3  $\text{ \AA}$ .

4. Имеющиеся экспериментальные данные указывают, что у таллиевых и висмутовых КС анизотропия в сверхпроводящем состоянии выражена слабее, чем у 1—2—3. Известно, что присутствие ионов, заряд которых отличается на 2 единицы, может стимулировать сверхпроводимость. Например, примесь  $\text{Tl}$  ( $\text{Tl}^{1+} - \text{Tl}^{3+}$ ) стимулирует образование сверхпроводимости ( $T_c \simeq 2.5$  К) у полупроводникового соединения  $\text{PbTe}$  [12], которое без  $\text{Tl}$  не является сверхпроводником, а висмут ( $\text{Bi}^{3+} - \text{Bi}^{5+}$ ) определяет сверхпроводимость окислов  $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_3$  и  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$  ( $T_c$  до 30 К) [13]. Можно предположить, что у таллиевых и висмутовых КС ионы  $\text{Tl}^{1+} - \text{Tl}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+} - \text{Bi}^{5+}$  также могут стимулировать сверхпроводимость. Эти же ионы благодаря переходам пар в слой  $\text{TlO}$  могут создавать более сильную связь между разными блоками слоев  $\text{CuO}_2$ .

Таким образом, у  $\text{Bi}$  и  $\text{Tl}$  КС можно а) получить концентрацию носителей, близкую к оптимальной, не нарушая трансляционную симметрию; б) получить большее количество слоев  $\text{CuO}_2$  в одном блоке; в) усилить сверхпроводящую связь в направлении, перпендикулярном слоям  $\text{CuO}_2$ .

#### Список литературы

- [1] Goncalves A. P., Santos I. C., Lopes E. B., Henriques R. T. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7476—7481.
- [2] Yu R. C., Naughton M. J., Yan X., Chaikin P. M. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7963—7966.
- [3] Müller P., Gerstenberg H., Fischer M., Schindler W. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 3. P. 223—225.
- [4] Endoh Y., Yamada K., Birgeneau R. J., Gabbe D. R. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7443—7453; Westerholt K., Arndt M., Wüller H. J., Bach H., Staucke P. // Physica C. 1988. V. 153. P. 862—863.
- [5] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. 408 с.
- [6] Красинькова М. В., Мойжес Б. Я. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 10. С. 2905—2909.
- [7] Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T., Nakabayashi Y., Igarashi H. // Physica C. 1988. V. 156. N 1. P. 97—102.
- [8] Wu P. T., Liu R. S., Liang J. M., Lee W. H., Chang L., Chen L. J., Chang C. T. // Physica C. 1988. V. 156. N 1. P. 109—112.

- [9] Manthiram A., Goodenough J. B. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 5. P. 420—422.
- [10] Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. 390 с.
- [11] Latimer W. M. // The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions. N. Y., Prentice-Hall, Inc., 1952. 392 p.
- [12] Черник И. А., Лыков С. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 5. С. 1400.
- [13] Sava R. J., Batlogg B., Krajewski J. J., Farrow R. et al. // Nature. V. 332. P. 814—815.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
19 декабря 1988 г.

УДК 537.622.5; 537.632

Физика твердого тела, том 31, в. 6, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 6, 1989

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ АНИЗОТРОПИИ БОРАТА ЖЕЛЕЗА

*В. Е. Зубов, Г. С. Криничик, В. Н. Селезнев, М. Б. Стругацкий*

В работах [1, 2] на естественных небазисных гранях монокристаллов бората железа ( $\text{FeVO}_3$ ) магнитооптическим методом при комнатной температуре исследован поверхностный магнетизм — макроскопический переходный магнитный слой, обусловленный поверхностной магнитной анизотропией. Анизотропия появляется вследствие изменения симметрии окружения приповерхностных магнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . С помощью магнитооптических экваториального (ЭЭК) и полярного (ПЭК) эффектов Керра были исследованы грани кристаллов  $\text{FeVO}_3$  типа  $(10\bar{1}4)$ ,  $(11\bar{2}0)$  и  $(11\bar{2}3)$ . Оказалось, что на гранях типа  $(10\bar{1}4)$  имеется одноосная магнитная анизотропия, которая существенно отличается от анизотропии в объеме. Ось легкого намагничивания (ЛО) на поверхности перпендикулярна линии пересечения грани  $(10\bar{1}4)$  с базисной гранью  $(0001)$ . Критическое поле  $H_k$ , при котором происходит стирание поверхностного магнетизма, направлено вдоль линии пересечения граней  $(10\bar{1}4)$  и  $(001)$  — трудной оси (ТО) — и равно 1.6 кЭ. На гранях типа  $(11\bar{2}0)$  и  $(11\bar{2}3)$  поверхностная анизотропия оказалась малой, и зарегистрировать ее с помощью эффектов Керра не удалось. Развита в [1] теория, учитывающая магнитодипольное взаимодействие приповерхностных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , правильно описывает симметрию наблюдающейся поверхностной анизотропии, а рассчитанные значения  $H_k$  по порядку величины совпадают с измеренными.

Одним из путей дальнейшего изучения поверхностного магнетизма бората железа является вариация его магнитных параметров и исследование влияния этой вариации на поверхностные магнитные характеристики. Варьировать можно, например, намагниченность подрешеток кристалла, изменяя его температуру или разбавляя магнитные подрешетки немагнитными ионами. Целью настоящей работы является исследование температурной зависимости константы поверхностной анизотропии на гранях типа  $(10\bar{1}4)$  кристаллов  $\text{FeVO}_3$  при изменении температуры от азотной до точки Нееля.

Температурная зависимость поверхностной анизотропии изучалась с помощью ЭЭК. Поскольку эффекты Керра пропорциональны намагниченности приповерхностного слоя магнетика, то путем измерения ЭЭК определялись кривые намагничивания тонкого слоя (толщиной менее 0.1 мкм) кристаллов  $\text{FeVO}_3$ . Полевые зависимости ЭЭК измерялись в спектральном максимуме эффекта при  $\hbar\omega = 3.5$  эВ [1]. Для исследований при азотной температуре использовался вакуумный оптический криостат.