

УДК 537.312.62

© 1991

## СВЕРХПРОВОДНИКИ С КВАЗИЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ПАРАМИ — ВИСМУТАТЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ $A^{IV}B^{VI}$ , ЛЕГИРОВАННЫЕ $III^6$ МЕТАЛЛАМИ

*М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес*

Из сравнения сверхпроводников на основе висмутатов и полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$ , легированных элементами  $III^6$  группы, а также купратных сверхпроводников следует, что 1) двухэлектронные квазилокализованные состояния, образующиеся при диспропорционировании  $s^1$ -ионов ( $2s^1 \rightarrow s^0 + s^2$ ), могут стимулировать сверхпроводимость; 2) для образования сверхпроводящего состояния в висмутатах и полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  нужно, чтобы уровень Ферми располагался внутри полосы двухэлектронных состояний, т. е. чтобы были ионы  $s^0$ , и  $s^2$  в более или менее равной концентрации. Однако важно, чтобы эти ионы не образовывали структуру с дальним или ближним порядком, при котором плотность двухэлектронных состояний на уровне Ферми уменьшается и может быть равной нулю; 3) одноэлектронные (зонные) носители тока необходимы, так как помогают ликвидировать щель в спектре двухэлектронных состояний; 4) хотя механизм образования пар в висмутатах и в слоях  $CuO_2$  купратов различен, образование квазилокализованных пар в слоях  $TiO$  или  $BiO$  высокотемпературных купратов облегчает обмен парами между слоями  $CuO_2$ .

Почти одновременно с купратными сверхпроводниками высокие  $T_c$  ( $\sim 30$  K) были получены еще у одного класса окислов — висмутатов  $(Ba_{1-x}K_xBiO_3)$  [1]. И купраты, и висмутаты являются сверхпроводниками II рода с очень большой  $x$ . Высказывается мнение [2], что и природа сверхпроводящего состояния у них должна быть одинаковой. Однако нам представляется, что висмутаты больше похожи не на купраты, а на сверхпроводники, получающиеся при легировании полупроводниковых соединений  $A^{IV}B^{VI}$  металлами  $III^6$  группы [3, 4]:  $Pb_{1-x}Tl_xTe$  [5] и  $Sn_{1-x}In_xTe$  [6]. Аналогия основывается на том, что  $Tl^{2+}$  и  $In^{2+}$  в  $A^{IV}B^{VI}$  так же, как и ионы  $Bi^{4+}$  в висмутатах, являются ионами  $s^1$ , которые в кристаллах и растворах обычно спонтанно диспропорционируют на ионы с пустой и заполненной  $s$ -оболочками ( $s^0$  и  $s^2$ ) [4]. Таким образом, в этих материалах существуют готовые локализованные (или, точнее, квазилокализованные) диамагнитные пары, которые наряду с куперовскими парами могут участвовать в образовании сверхпроводящего состояния.

Поскольку  $A^{IV}B^{VI}$  являются полупроводниками, в которых хорошо изучены свойства свободных носителей [7], на их примере проще попытаться выяснить роль локализованных и куперовских пар в образовании сверхпроводящего состояния.

### 1. Сверхпроводимость висмутатов и соединений $A^{IV}B^{VI}$

Среди нелегированных соединений  $A^{IV}B^{VI}$  сверхпроводимость обнаружена [8] у нестехиометрических соединений  $Sn_{1-\delta}Te$  ( $T_c \sim 0.2$  K) и  $Ge_{1-\delta}Te$  ( $T_c \sim 0.4$  K) при концентрации дырок  $\approx 1 \cdot 10^{21}$   $cm^{-3}$ . В  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$  сверхпроводимость не наблюдалась. Однако легирование

металлами III<sup>6</sup> группы ингода позволяет сделать эти соединения сверхпроводящими с довольно высокими  $T_c$ , причем при сравнительно небольших концентрациях носителей ( $\approx 1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>). Так, например, при легировании PbTe таллием [5] наблюдалась сверхпроводимость с  $T_c \approx 1.5$  К, а Sn<sub>1-x</sub>Te — индием [6] наблюдалась сверхпроводимость с  $T_c > 2$  К.

Среди висмутатов высокие  $T_c$  наблюдаются также только у легированных соединений ВаPb<sub>1-x</sub>Vi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $T_c \approx 12$  К при  $x \approx 0.25$ ) [9, 10] и Ва<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> ( $T_c \approx 30$  К при  $x = 0.4$ ) [1], в то время как исходные соединения ВаPbO<sub>3</sub> и ВаBiO<sub>3</sub> сверхпроводимости не показывают и являются соединениями

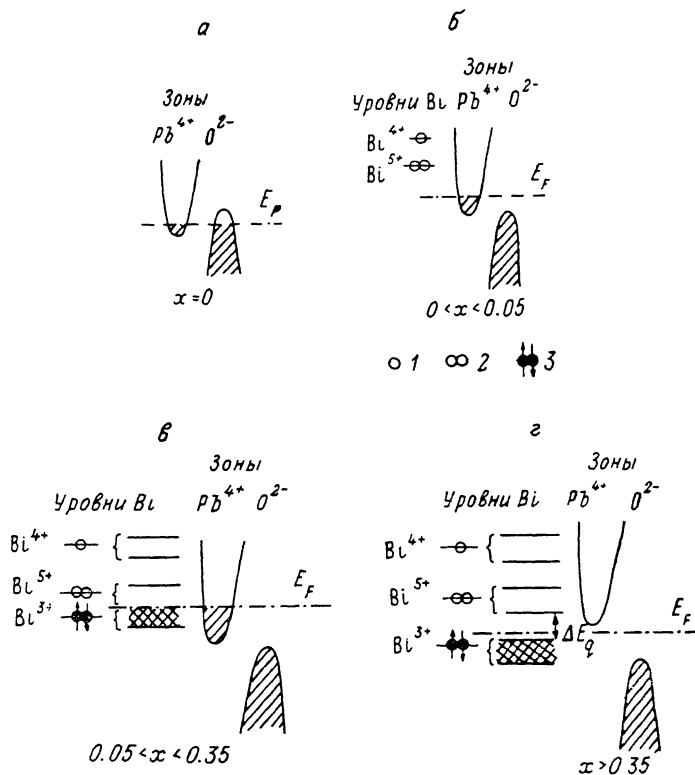


Рис. 1. Изменение зонной схемы ВаPb<sub>1-x</sub>Vi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> при увеличении  $x$ :  $x=0$  (а),  $0 < x < 0.05$  (б),  $0.05 < x < 0.35$  (в),  $x > 0.35$  (г).

Штриховка — заполненные одноэлектронные состояния, двойная штриховка — заполненные двухэлектронные состояния. 1 — одноэлектронный незаполненный уровень 2 — двухэлектронный незаполненный уровень. 3 — пара электронов. г: показана щель в спектре двухэлектронных состояний  $\Delta E_g$ .

с резко различными свойствами: одно — металл, другое — изолятор. Возникает вопрос: что же происходит при легировании, приводящем к появлению сверхпроводимости.

Рассмотрим сначала ВаPbO<sub>3</sub>. Вследствие перекрытия валентной зоны и зоны проводимости это соединение является металлом (рис. 1, а). При замещении Pb на Vi в ВаPbO<sub>3</sub> [10] концентрация электронов растет. Это естественно, так как у Vi на один электрон больше, чем у Pb, и поэтому Vi должен быть в данном случае донором. При  $x=0.05$ , когда  $n_{\text{холл}} = 1 \times 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, появляется сверхпроводимость. Температура перехода в сверхпроводящее состояние достигает максимума ( $T_c = 12$  К) при  $x = 0.25$  ( $n_{\text{холл}} = (3 \div 4) \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>); при дальнейшем росте  $x$   $T_c$  уменьшается. При  $x = 0.35$  сверхпроводимость исчезает. Замещение Pb висмутом сопровождается увеличением сопротивления с ростом  $x$  и переходом от металлического характера температурной зависимости  $\rho(T)$  к полупроводниковому.

Чистый ВаBiO<sub>3</sub> является изолятором с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 1$  эВ, поскольку ионы Vi<sup>3+</sup> и Vi<sup>5+</sup>, образующиеся при диспропор-

ционировании  $\text{Bi}^{4+}$ , образуются разные подрешетки, что можно также рассматривать и как образование волны зарядовой плотности (ВЗП) [11]. Замещение Ва калием в  $\text{BaBiO}_3$  разрушает ВЗП, делает висмутовые узлы эквивалентными и создает условия для обмена электронами или парами и появления сверхпроводимости.

В  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  легирование  $\text{III}^6$  металлами приводит к образованию на фоне зонных состояний узкой полосы квазилокализованных состояний. При этом в разных соединениях эта полоса примесных уровней может занимать разное положение по отношению к краям запрещенной зоны [3, 4]. Например, уровень  $\text{In}$  в  $\text{PbTe}$  (рис. 2, а) лежит выше дна зоны проводимости (ЗП) на 0.08 эВ.<sup>1</sup> Уровень  $\text{Tl}$  в  $\text{PbTe}$  (рис. 2, б) лежит ниже края валентной зоны (ВЗ) на  $\sim 0.2$  эВ, чему соответствует холловская концентрация дырок  $(7 \div 10) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [3]. Добавляя в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Me}_x^{\text{III}6}\text{Te}$  донорные или акцепторные примеси (Na, I. . .), можно в широких пределах менять отношение концентраций  $\text{Me}^{3+}$  к  $\text{Me}^{1+}$ , почти не изменяя концентрацию зонных носителей.

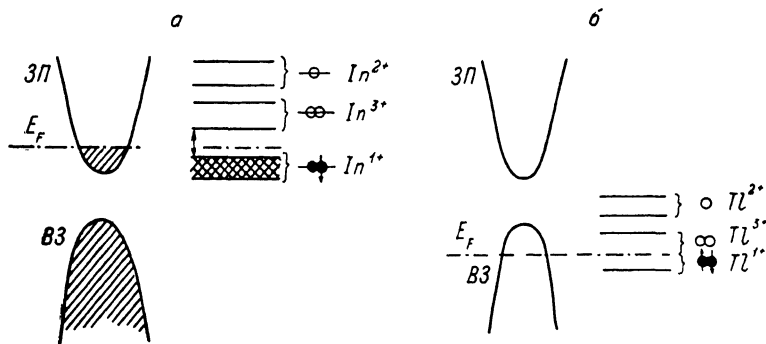


Рис. 2. Зонные схемы  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  (а) и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$  (б).

а — в спектре двухэлектронных состояний имеется щель  $\Delta E_g$ , б — нет щели.

## 2. Параметры, определяющие $T_c$ соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

В отличие от металлов и других Ферми-жидкостей  $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$  является примером системы, где сосуществуют два типа электронных состояний: квазилокализованные примесные диамагнитные пары ( $\text{Tl}^{1+} - \text{Tl}^{3+}$ ) и зонные дырки с малой эффективной массой и большой подвижностью. Сверхпроводимость в такой системе рассматривалась в ряде работ [12, 13].

Если считать, что сверхпроводящее состояние образуется в подсистеме блоховских электронов, то, как в теории БКШ [11],

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \omega \exp(-1/V_{KK'} D^{(1)}(\varepsilon_F)), \quad (1)$$

где  $D^{(1)}(\varepsilon_F)$  — плотность одноэлектронных зонных состояний на уровне Ферми. Но взаимодействие  $V_{KK'}$  может быть усилено в результате электрон-фононного взаимодействия на примесях [6]. Хотя примесей может быть всего  $\sim 1\%$ , волновые функции могут концентрироваться на них, что согласуется с сильным резонансным рассеянием дырок на ионах  $\text{Tl}$  в  $\text{PbTe}$  [3]. Возможно также образование сверхпроводящего состояния и на основе квазилокализованных пар. Если в первом приближении пренебречь хаотичностью в расположении примесей, то можно получить [12] выражение, аналогичное теории БКШ

$$k_B T_c = 1.14 (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2} \exp[-1/V_{RR'} D^{(2)}(\varepsilon_F)], \quad (2)$$

<sup>1</sup> При образовании твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  с  $\text{In}$  уровень  $\text{In}$  с ростом содержания олова опускается, пересекает запрещенную зону и входит в валентную зону.

где  $D^{(2)}(\epsilon_F)$  — плотность двух электронных состояний на уровне Ферми, которая входит также и в электронную теплоемкость<sup>2</sup>

$$\gamma = 1/3\pi^2 k_B^2 [D^{(1)}(\epsilon_F) + 1/2 D^{(2)}(\epsilon_F)], \quad (3)$$

$\epsilon_1, \epsilon_2$  — расстояния от  $\epsilon_F$  до краев примесной полосы,

$$V_{RR'} = \langle z \rangle t_{RR'} / n_R, \quad (4)$$

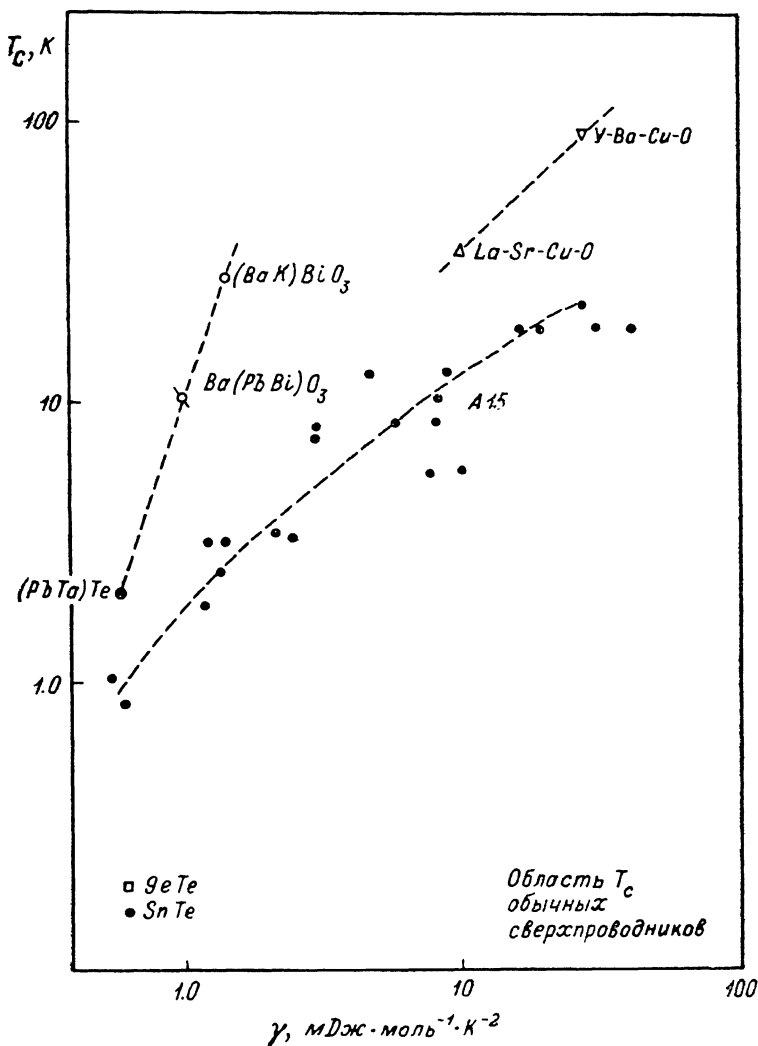


Рис. 3. Зависимость  $T_c$  от  $\gamma$ .

Штриховые линии проведены условно для облегчения сравнения разных классов сверхпроводников.

где  $n_R$  — концентрация двухэлектронных центров,  $t_{RR'}$  — энергия трансляции пар на этих центрах,  $\langle z \rangle$  — среднее число ближайших соседей.

Если же считать, что доминирующим процессом для образования сверхпроводящего состояния является взаимодействие между куперовскими парами и квазилокализованными парами  $V_{RK}$ , то получается [12]

$$k_B T_c = 1.14 (\hbar\omega)^{1/2} (\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/4} \exp[-1/V_{RK} [D^{(1)}(\epsilon_F) D^{(2)}(\epsilon_F)]^{1/2}]. \quad (5)$$

<sup>2</sup> Множитель 1/2 в (3) появляется вследствие того, что функция распределения пар по узлам  $f_0 = [1 + \exp(2(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T)]^{-1}$ , где  $\epsilon$  — энергия на один электрон в паре [4].

Следует [2], обозначим в координатах ( $T_c$ ,  $\gamma$ ) точки разные различные сверхпроводники (рис. 3). Видно, что висмутаты и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$  обладают при тех же  $\gamma$  большими  $T_c$  по сравнению с металлическими сверхпроводниками. Это указывает на присутствие в них более сильного сверхпроводящего взаимодействия, чем в металлах, и это сильное взаимодействие естественно было бы связать с наличием в этих материалах квазилокализованных электронных пар в нормальном состоянии при  $T > T_c$ .

В  $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ , меняя заполнение примесной полосы легированием Na, можно разделить вклады в электронную теплоемкость блоховских и квазилокализованных электронов. Получается, что  $\gamma^{(1)} \simeq 0.2$ ,  $\gamma^{(2)} \simeq 0.6$  мдж/моль  $\text{K}^2$  при концентрации Tl порядка 1 ат.%. Таким образом, видно, что основной вклад в электронную теплоемкость вносят квазилокализованные состояния.<sup>3</sup> Скачок теплоемкости  $\Delta C_{эл}/C_{эл}$  при переходе в сверхпроводящее состояние у  $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$  получается близким к теоретическому значению 1.43. Это показывает, что квазилокализованные пары непосредственно участвуют в сверхпроводимости. У  $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$  ширина полосы примесных состояний  $\delta \simeq n_R D^{(2)}(\epsilon_F)$  порядка 10–20 мэВ. Если сверхпроводимость действительно определяется квазилокализованными парами, то из (2), (4) получается, что  $t_{RR'}$  должно быть порядка 1 мэВ или даже меньше при среднем расстоянии между примесями  $\sim 15 \text{ \AA}$ . Поскольку  $t_{RR'}$  — энергия трансляции пары, она должна быть много меньше энергии трансляции одного электрона. Однако надо иметь в виду, что в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$  уровни квазилокализованных пар попадают в зону разрешенных делокализованных состояний и поэтому волновая функция электронов (или дырок) за пределами примесного центра может спадать довольно медленно. Поэтому перекрытия волновых функций примесных двухэлектронных уровней может оказаться достаточно для образования сверхпроводящего состояния даже при концентрации  $\sim 1$  ат.%. Возможно также, что сверхпроводимость получается за счет обмена куперовских пар с квазилокализованными примесными парами. Соответствующее взаимодействие  $V_{RK}$  в формуле (5) получается  $\sim 3 \cdot 10^{-23}$  эВ/см<sup>3</sup>.

### 3. Щель в спектре примесных состояний III<sup>6</sup> металлов в A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>

При участии квазилокализованных пар в сверхпроводящем состоянии в экспоненту формул (2), (5) входит  $D^{(2)}(\epsilon_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми. При упорядочении примесей в спектре двухэлектронных состояний может возникнуть при низких температурах на уровне Ферми щель, что должно отразиться и на электронной теплоемкости. Действительно, у  $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$  квазилокализованные состояния дают дополнительный вклад в  $\gamma$ , а у  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  этого вклада нет [6] (рис. 2, а, б), хотя растворимость In в PbTe значительно выше, чем Tl. Видимо, поэтому  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  не является сверхпроводником до самых низких температур.

Обсуждение, почему  $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$  имеют разные свойства [14], начнем с оценки  $E_{кул}$  — энергии кулоновского упорядочения примеси с зарядом  $+1$  ( $\text{Me}^{3+}$ ) и  $-1$  ( $\text{Me}^{1+}$ ) по отношению к решетке  $\text{Pb}^{2+}$ . На один ион

$$E_{кул} = 1/2 (\alpha_M q^2 / \epsilon_0 \langle a \rangle).$$

Полагая  $\epsilon_0 = 400$  [7],  $\alpha_M \sim 1.75$  и  $\langle a \rangle \sim 15 \text{ \AA}$  (при концентрации примесей 1 ат.%), получаем  $E_{кул} \sim 2$  мэВ. Таким образом, в PbTe энергия кулоновского упорядочения получается как раз того же порядка, что и энергия

<sup>3</sup> То, что эти состояния двухэлектронные, подтверждается также отсутствием влияния магнитного поля на теплоемкость при низких  $T$  [6].

трансляции  $t_{RR'}$ , оцененная из экспериментальных значений  $T_c$  и  $D^{(2)}(\epsilon_F)$ , в  $Pb_{1-x}Tl_xTe$ . Это показывает, что появление или исчезновение щели в полосе примесных состояний в действительности определяется довольно тонким балансом между энергией кулоновского упорядочения и энергией делокализации.<sup>4</sup> Следует учитывать при этом, что энергия трансляции  $t_{RR'}$  (в отличие от  $E_{cyl}$ ) должна сильно зависеть от расстояния и характера волновых функций электронов на примесном уровне. Наличие щели у  $Pb_{1-x}In_xTe$  и отсутствие ее у  $Pb_{1-x}Tl_xTe$  можно объяснить тем, что у  $Pb_{1-x}In_xTe$  значительно меньше концентрация свободных носителей тока, которые могут эффективно экранировать кулоновское взаимодействие между примесями [16]. По-видимому, важно также, что ионные радиусы  $In^{1+}$ ,  $In^{3+}$  и их среднее значение (1.30, 0.92 и 1.11 Å соответственно) [17] сильнее отличаются от радиуса  $Pb^{2+}$  (1.26 Å), чем соответствующие величины для Tl (1.36, 1.06 и 1.21 Å). А чем больше различие в ионных радиусах, тем больше деформация решетки возле центра и меньше  $V_{RR'}$  и  $V_{RK}$ . Следует также учесть, что Tl и Pb — соседи в периодической системе, и поэтому потенциалы остова ионов у них должны быть ближе, чем у In и Pb.

Отметим некоторые другие экспериментальные факты, полученные на  $A^{IV}B^{VI}$  и показывающие, что не только концентрация носителей определяет  $T_c$ . Хотя у  $Pb_{1-x}In_xSe$  концентрация электронов значительно больше, чем у  $Pb_{1-x}In_xTe$  ( $1 \cdot 10^{20}$  и  $6 \cdot 10^{18}$ ), но и у  $Pb_{1-x}In_xSe$  сверхпроводимость не обнаружена [18]. В то же время у  $Sn_{1-x}In_xTe$ , где и концентрация носителей велика, и остовы ионов близки (In и Sn — соседи в периодической системе), наблюдается сверхпроводимость с  $T_c \sim \sim 2$  К [6].

#### 4. Локализация носителей у висмутатов

У  $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$  вследствие большей концентрации легирующих ионов и меньшей диэлектрической проницаемости тенденция к упорядочению локализованных пар ( $Bi^{3+}$ ) и пустых узлов ( $Bi^{5+}$ ) должна быть выражена значительно сильнее, чем у  $III^6$  примесей в  $A^{IV}B^{VI}$ . Кроме того, и концентрация свободных носителей у висмутатов значительно больше, чем в  $A^{IV}B^{VI}$ .

В  $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$  при увеличении  $x$  Bi ведет себя сначала, как обычный донор (рис. 1, б) [10]: с ростом  $x$  поднимается уровень Ферми в зоне проводимости и растет концентрация электронов, но увеличивается сопротивление. Наблюдаемое увеличение сопротивления можно объяснить появлением сильного рассеяния электронов на ионах  $Bi^{5+}$  подобно тому, как в  $Pb_{1-x}Tl_xTe$  в [3, 4] рост сопротивления связывается с сильным рассеянием электронов на ионах  $Tl^{3+}$  благодаря наличию резонансного уровня ( $Tl^{2+}$ ) (рис. 2, б). При  $x=0.05$  появляется сверхпроводимость. Это можно связать с тем, что при  $x=0.05$  уровень Ферми достигает уровня образования квазилокализованных пар  $Bi^{3+}$  (рис. 1, в).

Отметим, что с ростом давления  $T_c$  в  $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$  уменьшается (в отличие от купратных сверхпроводников) со скоростью  $2.9 \cdot 10^{-5}$  К/бар при  $x=0.25$  [19]. Так как радиус  $Bi^{3+}$  больше, чем радиус  $Pb^{4+}$ , то под давлением концентрация  $Bi^{3+}$  должна уменьшаться и соотношение между концентрациями  $Bi^{3+}$  и  $Bi^{5+}$  должно становиться менее благоприятным для сверхпроводимости.<sup>5</sup>

<sup>4</sup> Образование щели в спектре примесных состояний приводит и к резкому увеличению времени жизни носителей примесной фотопроводимости у  $Pb_{1-x}In_xTe$  [15] в отличие от  $Pb_{1-x}Tl_xTe$ .

<sup>5</sup> Интересно отметить, что в соединениях  $2H-TaSe_2$  и  $2H-NbSe_2$  сверхпроводимость сосуществует с ВЗП [21], которые, как считается, в этом случае связаны с неустойчивостью поверхности Ферми, а не с образованием локализованных пар (например,  $Ta^{3+}-Ta^{5+}$ ). Но и здесь ВЗП мешает сверхпроводимости; так, под давлением, когда ВЗП уменьшается,  $T_c$  довольно быстро растет, а после исчезновения ВЗП рост  $T_c$  с давлением резко уменьшается [21].

При дальнейшем увеличении  $x$  в  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  растут одновременно и концентрация электронов, и концентрация пар, что проявляется в увеличении электронной теплоемкости [20], увеличении  $T_c$  и в уменьшении константы Холла  $R_H$  [10].<sup>6</sup> При  $x > 0.25$  наблюдаемый рост сопротивления при уменьшении температуры, а также уменьшение электронной теплоемкости  $\gamma$  указывают на уменьшение плотности состояний на уровне Ферми. Так как кулоновское упорядочение дает наибольший выигрыш в энергии, когда концентрации  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  равны, то при возникновении щели, сопровождающей упорядочение, концентрация зонных электронов начинает уменьшаться.

При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{Bi}$  уменьшается и выигрыш в энергии за счет трансляции электронов проводимости. Это должно приводить к подъему дна зоны проводимости, в результате чего при  $x > 0.35$   $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  становится изолятором.<sup>7</sup>

Рассмотрим теперь  $\text{BaBiO}_3$ . Вследствие того что ионы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  образуют две разные подрешетки, это соединение, как уже отмечалось, является изолятором (оптическая щель  $\sim 1$  эВ [21]). При гетеровалентном замещении  $\text{Ba}$  на  $\text{K}$  или  $\text{Rb}$  концентрация  $\text{Bi}^{3+}$  уменьшается, а  $\text{Bi}^{5+}$  увеличивается. Уровень Ферми опускается, и появляются зонные носители (дырки) с малой эффективной массой  $m^* \simeq 0.15 m_0$  [2]. Неравенство концентраций  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  и наличие свободных носителей тока разрушают ближний порядок в расположении ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  и ликвидируют щель в спектре двухэлектронных состояний. Сопротивление при этом уменьшается и приобретает металлический характер. Таким образом создаются условия для образования сверхпроводящего состояния.

Отметим также, что у  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  и  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  недавно был измерен [22] изотопический эффект, возникающий при замене  $\text{O}^{16}$  на  $\text{O}^{18}$ . Получено  $\alpha = 0.21 \div 0.22$ , что согласуется с предположением, что сверхпроводимость определяется главным образом взаимодействием  $V_{RK}$  (формула (5)) между локализованными парами и куперовскими парами.

В заключение резюмируем основные выводы, полученные из сравнения сверхпроводников на основе висмутатов и полупроводников  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , легированных элементами III<sup>6</sup> группы, а также купратных сверхпроводников.

1. Двухэлектронные квазилокализованные состояния, образующиеся при диспропорционировании  $s^1$ -ионов ( $2s^1 \rightarrow s^0 + s^2$ ), могут стимулировать сверхпроводимость. Это видно и на примере купратных сверхпроводников, где максимальные  $T_c$  получаются при введении  $\text{Bi}$  ( $\text{Bi}^{3+} - \text{Bi}^{5+}$ ).  $\text{Tl}$  ( $\text{Tl}^{1+} - \text{Tl}^{3+}$ ) или  $\text{Pb}$  ( $\text{Pb}^{2+} - \text{Pb}^{4+}$ ).

2. Для образования сверхпроводящего состояния в висмутатах и полупроводниках  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , легированных III<sup>6</sup> металлами, нужно, чтобы уровень Ферми располагался внутри полосы двухэлектронных состояний, т. е. желательно, чтобы были ионы  $s^0$  и  $s^2$  в более или менее равной концентрации. Однако при этом важно, чтобы эти ионы не образовывали структуру с дальним или ближним порядком, при котором плотность двухэлектронных состояний на уровне Ферми уменьшается и может быть равной нулю. Одноэлектронные (зонные) носители тока также необходимы, но играют скорее вспомогательную роль, помогая ликвидировать щель в спектре двухэлектронных состояний. Подтверждение тому — высокие  $T_c$  у висмутатов получаются и при электронной ( $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ) и при дырочной ( $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ) проводимости.

3. У купратов и висмутатов можно предположить наличие готовых пар носителей (как в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ ) при  $T > T_c$ , т. е. в нормальном состоя-

<sup>6</sup> Как видно из [10], при больших  $x$  в выражении  $R = A/nq$  Холл-фактор  $A$  получается меньше единицы, что делает определение холловской концентрации неточным.

<sup>7</sup> Вообще говоря, в  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  с увеличением  $x$  возможно образование квазилокализованных пар и на свинце ( $\text{Pb}$ ). Однако мы считаем, что это маловероятно, так как ион  $\text{Pb}^{2+}$  вследствие больших размеров занимает в перовскитах  $\text{ABO}_3$  положение А, а не В.

нии. Однако механизм образования пар в висмутатах и в слоях  $\text{CuO}_2$  купратов, по-видимому, различен — в купратах спаривание скорее магнитной природы, а в висмутатах — поляризационной (отрицательная энергия Хаббарда).

Образование квазилокализованных пар в слоях  $\text{TlO}$  или  $\text{BiO}$  высокотемпературных купратов, возможно, облегчает обмен парами между слоями  $\text{CuO}_2$ , который является «слабым местом» купратных сверхпроводников.

### Список литературы

- [1] Cava R. J., Batlogg B., Krajewski J. J., Farrow R. C. et al. // *Nature*. 1988. V. 332. P. 814—815.
- [2] Batlogg B., Cava R. J., Schneemeyer L. F., Espinosa G. P. // *IBM J. Develop.* 1989. V. 33. N 3. P. 208—214.
- [3] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // *УФН*. 1985. Т. 145. № 1. С. 51—86.
- [4] Драбкин И. А., Мойжес Б. Я. // *ФТП*. 1981. Т. 15. № 4. С. 625—648.
- [5] Черник И. А., Лыков С. Н. // *Письма в ЖТФ*. 1981. Т. 7. № 2. С. 94—96; *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 5. С. 1400—1406.
- [6] Бушмарина Г. С., Драбкин И. А., Компанец В. В., Парфеньев Р. В. и др. // *ФТТ*. 1986. Т. 28. № 4. С. 1094—1099; Schelankov A. L., Shamshur D. V., Parfeniev R. V., Drabkin I. A. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. Suppl. 26—3. P. L13—L14.
- [7] Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbS}$ , М., 1968. 383 с.
- [8] Коэн М., Гладстоун Г., Йенсен М., Шриффер Дж. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. М., 1972. 316 с.
- [9] Sleight A. W., Gielson I. L., Bierstedt P. E. // *Sol. St. Comm.* 1975. V. 17. N 1. P. 27—28; Cox D. E., Sleight A. W. // *Sol. St. Comm.* 1976. V. 19. N 10. P. 969—973.
- [10] Thanh T. D., Кома А., Танака С. // *Appl. Phys.* 1980. V. 22. N 3. P. 205—212.
- [11] Уайт Р., Джэбелл Т. Дальний порядок в твердых телах. М., 1982. 448 с.
- [12] Мойжес Б. Я., Супрун С. Г. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 2. С. 441—448.
- [13] Robaszkiewicz S., Michas R., Ranninger J. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. N 1. P. 180—201.
- [14] Драбкин И. А., Мойжес Б. Я. // *ФТП*. 1983. Т. 17. № 6. С. 969—972.
- [15] Акимов Б. А., Брандт Н. Б., Рябова Л. Н., Холлов Д. Р. // *Письма в ЖТФ*. 1980. Т. 6. № 20. С. 1269—1273.
- [16] Шкловский Б. Н., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [17] Вайнштейн Б. К., Фрадкин А. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. М., 1979. Т. 2. 360 с.
- [18] Прокофьева Л. В., Зарубо С. В., Насрединов Ф. С., Серегин П. П. // *Письма в ЖЭТФ*. 1981. Т. 33. № 1. С. 14—16.
- [19] Chu C. W., Huang S., Sleight A. W. // *Sol. St. Comm.* 1976. V. 18. N 8. P. 977—979.
- [20] Itoh T., Kitazawa K., Tanaka S. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1984. V. 53. N 8. P. 2668—2673.
- [21] Tajima S., Uchida S., Masaki H., Takagi H. et al. // *Phys. Rev. B*. 1985. V. 32. N 10. P. 6302—6311.
- [22] Batlogg B., Cava R. J., Rupp L. W., Jr, Mujsce A. M. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. N 14. P. 1670—1673.

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

Поступило в Редакцию  
27 февраля 1990 г.