

**В.М. Иоффе**

Новосибирск, 630064, Новогодняя, д.16, к16.

E-mail: [alkornsk@mail.ru](mailto:alkornsk@mail.ru)

Web site: [www.v-ioffe.ru](http://www.v-ioffe.ru)

### **Возможно ли создание материалов с ионной сверхпроводимостью?**

Идея заключается в том, что в качестве носителя заряда использовать не куперовскую пару, а ион, являющийся бозоном, и попытаться найти материалы, в которых эффективная масса такого иона достаточно мала для достижения высокотемпературной ионной сверхпроводимости.

Рассматривались ионные кристаллы LiCl, LiF, LiBr, LiI с изотопом лития  $Li^6$ . Расчеты показывают, что температура Бозе - конденсации ионов лития в кристаллах порядка  $10^{-36}$  -  $10^{-43}$  К. При сжатии упомянутых кристаллов вследствие перекрытия волновых функций соседних ионов лития температуру Бозе-конденсации можно увеличить. Из расчетов следует, что сжатие кристаллов на 20-22 процента по всем трем направлениям приводит к превышению температуры Бозе конденсации ионов  $Li^6$  над комнатной. Создание материалов с сверхпроводимостью при комнатной температуре можно попробовать практически осуществить, например методами молекулярно лучевой эпитаксии, формируя гетероструктуры, содержащие толстые и тонкие слои специально подобранных составов.

Ионные кристаллы, т.е. кристаллы образованные из положительных и отрицательных ионов, широко известны. Ионные кристаллы как правило являются диэлектриками по причине отсутствия в них свободных электронов т.е. все электронные состояния в валентной зоне таких кристаллов заполнены [1]. Для определенности рассмотрим ионные кристаллы LiF, LiCl, LiBr, LiI со структурой кристаллической решетки типа NaCl. Очевидно что распределение ионов Li в кристаллической решетке ионных кристаллов подчиняется уравнению Шредингера, которое обладает трансляционной симметрией. Поскольку масса иона лития меньше массы ионов фтора хлора брома и йода для волновой функции иона лития в кристалле  $\psi(\vec{r})$  можно записать:

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1)$$

$$H = -(\hbar^2 / 2m)\Delta + U(\vec{r}) \quad (2)$$

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{n}) \quad (3)$$

$H$  - гамильтониан в котором  $\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$ ,  $\hbar$  - постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ,  $m$  - масса иона лития,  $U(\vec{r})$  - потенциальная энергия иона в кристалле. Уравнение отличается от известного уравнения для распределения электронов в кристаллах см., например, [2], только величиной массы иона от массы электрона. То есть опираясь на хорошо известный анализ таких уравнений можно заключить что энергия ионов в ионных кристаллах является функцией волнового вектора  $\vec{k}$  причем уравнение разрешимо только в определенных диапазонах энергий. Другими словами возникают ионные зоны энергий. В известных ионных кристаллах LiF, LiCl, LiBr, LiI отсутствует волновая ионная проводимость. Что означает на языке зонной теории по аналогии с электронными зонами, что все состояния в нижней (валентной) ионной зоне заняты а расстояние до следующей пустой ионной зоны велико. В соответствии с принципом Паули в такой зоне невозможно перераспределение ионов по энергиям и импульсам поскольку ион не может перейти в квантовое состояние занятое другим ионом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Почему отсутствует в обычных ионных кристаллах волновая ионная проводимость? Ведь поскольку имеет место спиновое вырождение у ионов  $Li^7$  число свободных состояний в зоне должно вроде бы значительно

Заметим однако что принцип Паули применим только к частицам с полуцелым спином. В том случае когда спин иона целый при приложении внешнего электрического поля происходит перераспределение ионов по энергиям и импульсам и в полностью занятой зоне. То есть возможна ионная проводимость. Хорошо известно, что ион является бозе частицей то есть частицей с целым спином в том случае когда суммарная величина числа электронов протонов и нейтронов входящих в состав иона четна в противном случае ион является фермионом [3]. Заметим, что кристаллы, образованные однозарядными ионами, встречающиеся в природе образованы фермионами. Исключение - ион изотопа  $\text{Li}^6$ , в состав которого входят 3 нейтрона, 3 протона и 2 электрона.

Произведем оценку возможных характеристик ионных кристаллов  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$  на основе изотопа  $\text{Li}^6$  в приближении сильной связи (анализ совпадает с аналогичным расчетом для электронов [2].)

Пусть гамильтониан иона лития в молекуле  $H_i = -(\hbar^2 / 2m)\Delta + U_i(\vec{r})$ , в этом случае за нулевое приближение берется линейная комбинация собственных функций этого гамильтониана, удовлетворяющая теореме Блоха (т.е. амплитуда волновой функции должна обладать периодичностью решетки.)

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} e^{2\pi i \vec{l} \cdot \vec{r}} \psi(\vec{r} - \vec{l}) \quad (4)$$

$\psi(\vec{r} - \vec{l})$  собственная волновая функция оператора  $H_i$  для иона лития, в узле решетки  $\vec{l}$  которой расположен отрицательный ион.

Если  $U_k(\vec{r}) - U_i(\vec{r})$  - отличие потенциала в кристалле от молекулярного потенциала (молекулу образует положительный ион лития и отрицательный ион галогена), то в первом приближении имеем для энергии иона в кристалле:

$$E(\vec{k}) = E_i - \sum_{\vec{l}} E(\vec{l}) e^{2\pi i \vec{l} \cdot \vec{k}}$$

$$E(\vec{l}) = - \int \psi_i^*(\vec{r} + \vec{l}) \{U_k(\vec{r}) - U_i(\vec{r})\} \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}$$

Интегрирование ведется по объему кристалла,  $\psi_i$ - нормированная волновая функция для основного состояния иона лития в молекуле.

Для простой кубической решетки типа  $\text{NaCl}$  учитывая только взаимодействие соседей, получим:

превышать число ионов в единице объема. Отсутствие ионной волновой проводимости возможно только в том случае, если нет вырождения по спину у ионов лития. Однако, скорее всего энергетически выгодно ионам лития иметь только одно значение спина. В самом деле: в приближении Гейзенберга (при объяснении ферромагнетизма) показано, что изменение энергии электронной системы, состоящей из двух атомов или ионов, при изменении взаимной ориентации их спиновых моментов выглядит:

$U_{\text{обм}} = -2A(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$ , где  $U_{\text{обм}}$  - обменная энергия,  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  - спиновые моменты взаимодействующих атомов. Причем величина обменного интеграла ( $A$ ) во всех известных расчетах квантовых систем положительна (за исключением расчета обменного взаимодействия между электронами у материалов с незаполненными внутренними электронными оболочками) и составляет порядка одного eV и выше. Поскольку противоположно направленные  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  спиновые моменты ионов лития и галогена соответствуют минимуму энергии системы, а величина равная минимальной разности обменных энергий при изменении спина на 1 у одного из ионов  $2A(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - 2A(\mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{S}_j - 1)) \gg kT$ , то все ионы лития в кристалле (или некоторой его части) имеют только одно конкретное значение спина, соответствующего минимуму энергии. Что эквивалентно полностью заполненной валентной зоне. Этим по нашему мнению может объясняться отсутствие волновой ионной проводимости во всех ионных кристаллах. Но главная причина в слабом перекрытии ионных волновых функций.

$$E(\vec{k}) = E(k_1, k_2, k_3) = E_i - E(0) + 2E(100)\{\cos ak_1 + \cos ak_2 + \cos ak_3\} \quad (5)$$

$$E(0) = -\int \psi_i^*(\vec{r})\{U_k(\vec{r}) - U_i(\vec{r})\}\psi_i(\vec{r})d\vec{r} \quad (6)$$

$$E(100) = -\int \psi_i^*(\vec{r} + \vec{a})\{U_k(\vec{r}) - U_i(\vec{r})\}\psi_i(\vec{r})d\vec{r} \quad (7)$$

$k_1, k_2, k_3$  - проекции волнового вектора на различные кристаллографические направления (оси X, Y, Z),  $a$  - постоянная решетки.

Для нахождения эффективной массы иона  $\text{Li}^6$  в кристалле воспользуемся соотношением хорошо известным в приближении сильной связи для решетки типа NaCl:

$$m^* = \hbar^2 / (2E(100)a^2) \quad (8)$$

Если выбрать молекулярный потенциал в виде:

$$U_i(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \lambda \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (9)$$

И рассчитать  $\lambda, \rho$  по методике изложенной в [1], то мы получим из (9) потенциальные кривые Фиг. 1.

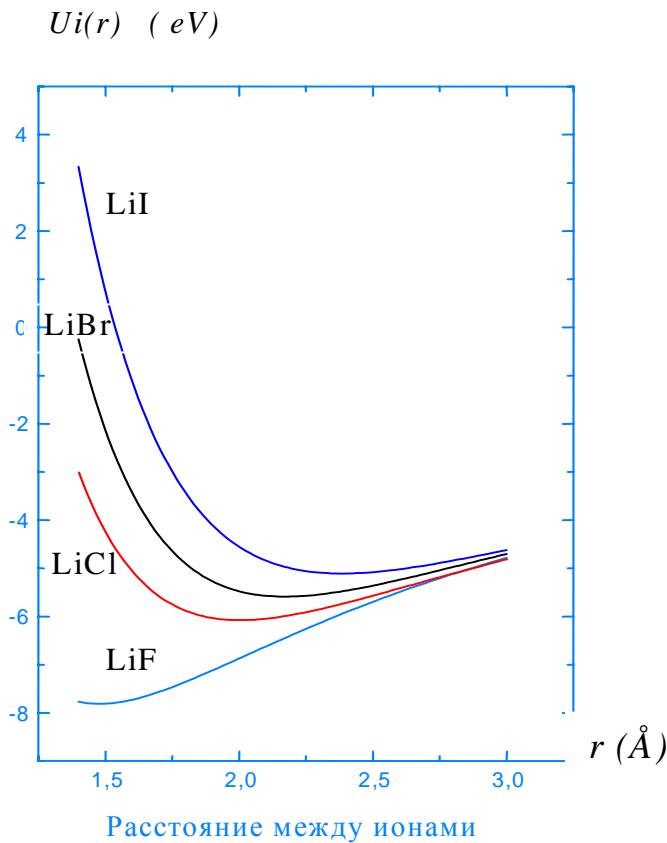


Fig 1 Вид потенциальных кривых иона лития в молекуле по (9).

Поскольку минимумы потенциальных кривых ( $E_{min}$ ) отличаются от наблюдаемых энергий диссоциации молекул, проведем уточнение молекулярного потенциала:

$$U_i(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(r - \Delta r)} + \lambda \exp\left(-\frac{r - \Delta r}{\rho}\right) + C$$

$C=0$  при  $r>r_c$ ,  $C=\Delta U=E_d-E_{min}$ , при  $r<r_m$ ,  $C=0,5\Delta U(1+\cos[\pi(r-r_m)/(r_c-r_m)])$  когда  $r_c>r>r_m$

$\Delta r=0$  при  $r>r_c$ ,  $\Delta r=r_m-r_r$ , при  $r<r_m$ ,  $\Delta r=0,5(r_m-r_r)(1+\cos[\pi(r-r_m)/(r_c-r_m)])$  когда  $r_c>r>r_m$

Постоянные решетки кристаллов ( $r_c=a/2$ ) параметры  $\lambda$  и  $\rho$  приведены в [1].

размеры молекул ( $r_m$ ) и энергии диссоциации молекул на атомы в [4] средство электрона к галогену и потенциалом ионизации лития заимствованы из [5].

Таблица 1. Параметры для расчета молекулярного потенциала.

Материал	$a/2$ Постоянная решетки Å	$r_m$ Размер Молекулы Å	$\Delta E$ Разность между средством электрона к галогену и потенциалом ионизации лития eV	$E_d$ Энергия Диссоциации молекулы на атомы eV	$\lambda$ eV	$E_d-E_d+\Delta E$ Энергия диссоциации и молекулы на ионы eV	$r_f$ Расчетное расстояние между ионами в молекуле по (9) Å	$\rho$ Å	$E_{min}$ eV
LiF	2,014	1,564	-1,9	6,0	308,3	-7,9	1,48	0,291	-7,814
LiCl	2,570	2,021	-1,6	4,8	510,4	-6,4	2,002	0,330	-6,003
LiBr	2,751	2,170	-1,9	4,4	615,6	-5,9	2,168	0,340	-5,589
LiI	3,000	2,392	-2,2	3,6	624	-5,8	2,39	0,366	-5,109

Вид уточненного молекулярного потенциала на фиг.2

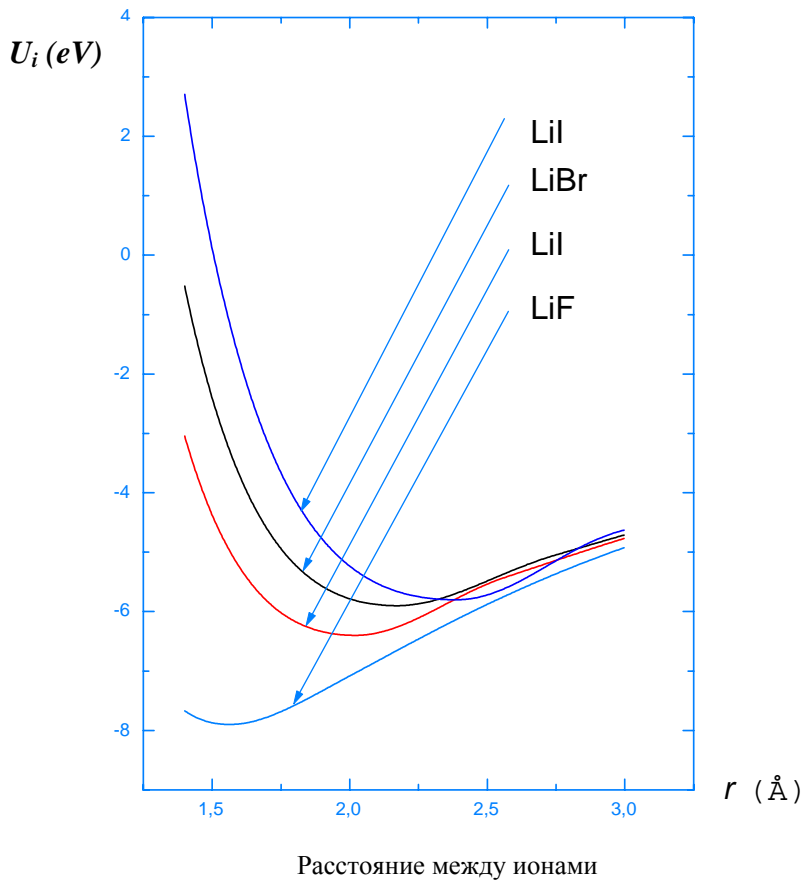


Fig.2 Уточненный потенциал иона Li в молекулах LiF, LiCl, LiBr, LiI

**Нахождение молекулярных волновых функций.**

Для основного состояния волновая функция иона лития в молекуле  $\psi(r)$  сферически симметрична и находится из решения уравнения Шредингера :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + (E - U_i(r))\psi = 0 \quad (16)$$

$$U_i(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(r - \Delta r)} + \lambda \exp\left(-\frac{r - \Delta r}{\rho}\right) + C \quad (17)$$

Влияние массы иона галогена ( $M_h$ ) на рассчитываемые величины в дальнейшем учитывается, путем замены в (16)  $m$  на  $mM_h/(m+M_h)$ .

Для численного решения (16-17) используем условия, приведенные ниже.

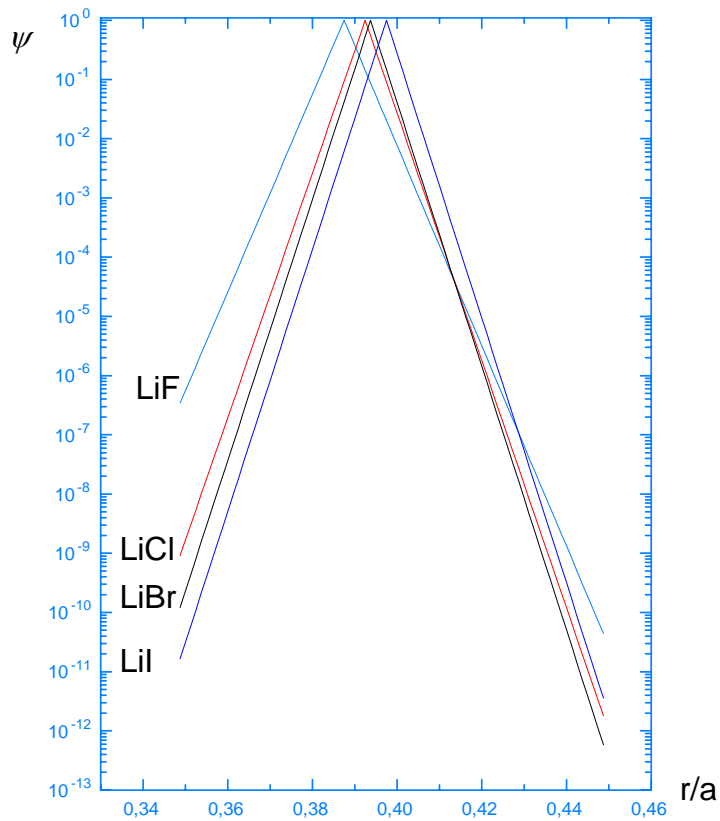
$$\psi(r) = 1, \quad r=r_m \quad (18)$$

$$\psi(r) = 0, \quad r=0 \quad (19)$$

$$\psi(r) = 0, \quad r = a = 2r_c \quad (20)$$

$$E = E_d \quad (21)$$

Результаты расчетов приведены на фиг. 3



Расстояние между ионами в молекуле

Фиг.3. Волновые функции иона лития

Нормированная волновая функция дается соотношением:

$$\psi_i = \psi / \sqrt{\int 4\pi r^2 \psi^2(r) dr} \quad (22)$$

Нормированные волновые функции приведены на фиг.4.

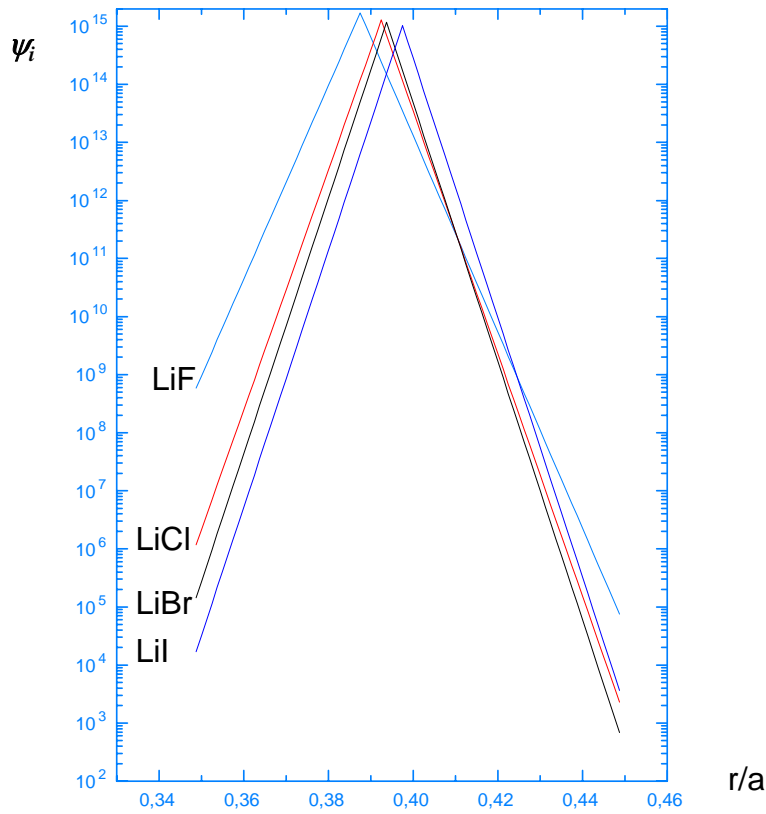


Fig.4. Волновые нормированные функции иона лития в молекулах LiF, LiCl, LiBr, LiI

В свою очередь из (7) имеем:

$$E(100) \approx -\int \psi_i^*(r+a) \left\{ U_k \left( \frac{a}{2} \right) - U_i \left( \frac{a}{2} \right) \right\} \psi_i(r) dr \quad (23)$$

Подставляя волновую функцию для основного состояния в (23), получим значение обменного интеграла  $E(100)$  после чего вычисляем по (8) значение эффективной массы иона лития. Температуру бозе-конденсации ( $T_b$ ) определим по формуле [6]:

$$T_b = \frac{2\pi\hbar^2}{m^*k_B} \left( \frac{N}{2.612 \times V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{2\pi\hbar^2}{m^*k_B} \left( \frac{0.5}{2.612 \times \left( \frac{a}{2} \right)^3} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (24)$$

$k_B$  - постоянная Больцмана,  $N/V$  - число бозонов в единице объема. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Экспериментально наблюдаемые энергии связи  $U_k(a/2)$  иона в кристалле взяты из[1]

Таблица 2

Кристалл	$U_k(a/2)$ eV	$U_i(a/2)$ eV	$m^*/m_e$ ( $m_e$ -масса электрона)	$T_b$ °K
Li <sup>6</sup> F	10,525	7,13	$0,13 \cdot 10^{39}$	$0,35 \cdot 10^{-33}$
Li <sup>6</sup> Cl	8,64	5,8	$0,1 \cdot 10^{46}$	$0,25 \cdot 10^{-40}$
Li <sup>6</sup> Br	8,24	5,5	$0,27 \cdot 10^{48}$	$0,8 \cdot 10^{-43}$
Li <sup>6</sup> I	7,72	5	$0,85 \cdot 10^{46}$	$0,24 \cdot 10^{-41}$

Заметим, что при столь больших эффективных массах иона лития при реальных температурах ионные кристаллы являются диэлектриками. В самом деле, если предположить что в идеальном ионном кристалле (без дефектов) для ионов лития определяющий механизм рассеяния является рассеяние на акустических фононах., то можно оценить удельное сопротивление ионных кристаллов  $\rho_c$  по отношению к металлам  $\rho_c \approx \rho_m (m^*/m_e)^{5/2}$  где  $\rho_m = 10^{-5}$  Ом см – характерная величина удельных сопротивлений металлов. Реальная ионная проводимость кристаллов, определяемая дефектами решетки на много порядков выше.

Если сжать кристалл до размеров, хорошего перекрытия соседних волновых функций ионов Li<sup>6</sup>, то температуру Бозе конденсации ионов Li<sup>6</sup> можно существенно увеличить. Обозначив постоянную решетки сжатого кристалла  $a_s$ , имеем:

$$E(100) \approx -\int \psi_i^*(r+a_s) \left\{ U_k\left(\frac{a}{2}\right) - U_i\left(\frac{a}{2}\right) \right\} \psi_i(r) dr \quad (25)$$

Подставляя волновую функцию для основного состояния в (25), получим значение обменного интеграла  $E(100)$  после чего вычисляем значение эффективной массы иона лития и температуру бозе-конденсации ( $T_b$ ):

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2E(100)a_s^2} \quad (26)$$

$$T_b = \frac{2\pi\hbar^2}{m^*k_B} \left( \frac{0.5}{2.612 \times \left(\frac{a_s}{2}\right)^3} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (27)$$

Результаты расчетов приведены на фиг. 5 ,6.



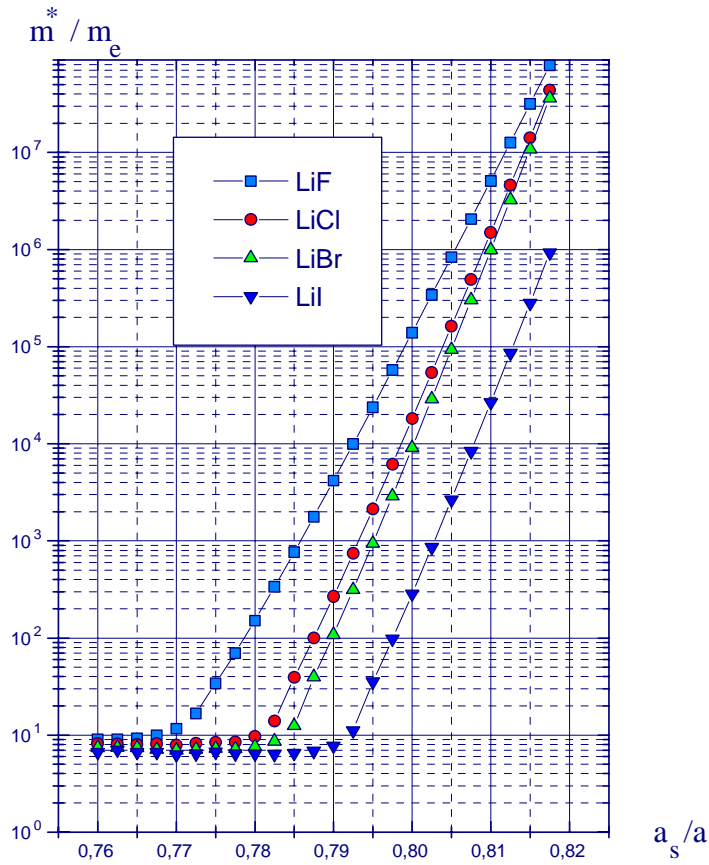


Fig. 5. Зависимость эффективной массы  $m^*$  иона  $\text{Li}^6$  от сжатия кристалла,  $a_s$  – постоянная решетки сжатого кристалла,  $m_e$  – масса электрона,  $a$  – постоянная решетки кристалла до сжатия

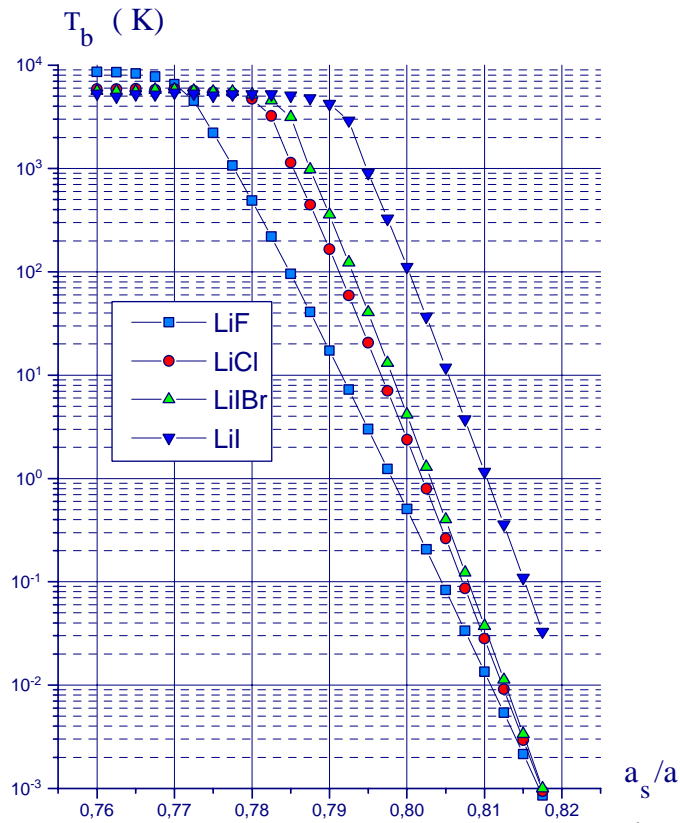
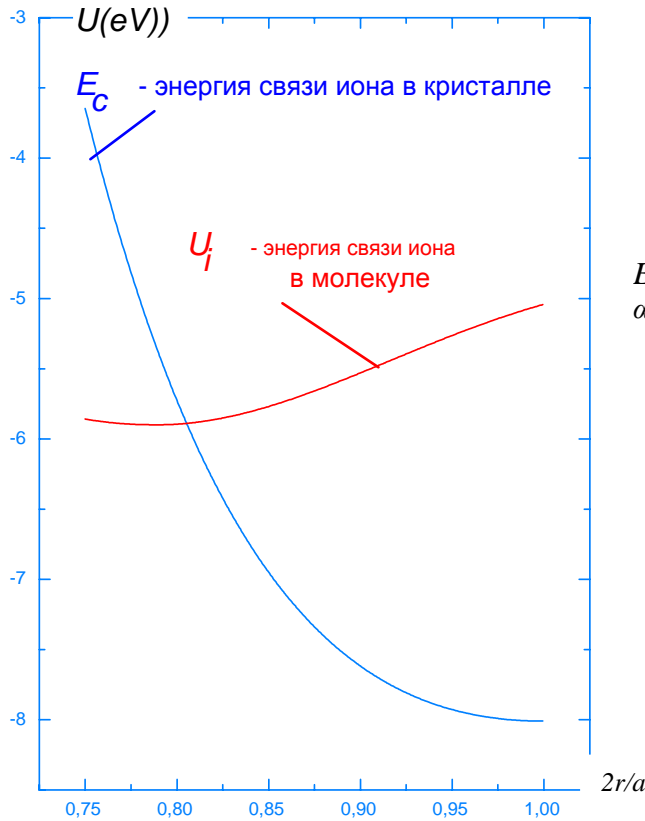


Fig. 6. Зависимость температуры бозе конденсации иона  $\text{Li}^6$  от сжатия кристалла,  $a_s$  – постоянная решетки сжатого кристалла,  $a$  – постоянная решетки кристалла до сжатия.

Из расчетов следует, что для превышения температуры Бозе-конденсации над комнатной следует сжать LiF на 22%, LiCl на 21,3%, LiBr на 21%, LiI на 20,3%. Насколько точны полученные результаты, сказать сложно, поскольку задача решалась приближенно, а точное решение получить затруднительно. Однако даже если полученные значения эффективной массы иона лития увеличить в 25 раз, то все равно при 21-22 процентном сжатии кристаллов температура Бозе-конденсации ионов лития будет превышать комнатную температуру. А используемое приближение при применении к электронам не приводит к ошибкам в порядке вычисляемых величин.



$$E_c = -\alpha q^2 / 4\pi\epsilon_0 r (1 - (r\rho/r_o^2) \exp((r_o - r)/\rho)).$$

$\alpha = 1.748$  – постоянная Маделунга,  $r_o = a/2$ .

$$U_i(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(r - \Delta r)} + \lambda \exp\left(-\frac{r - \Delta r}{\rho}\right) + C$$

Фиг.6а. Энергия связи, как функция расстояния между ионами Li и Br

Эти результаты качественно можно объяснить, заметив, что в недеформируемых кристаллах энергия связи иона в молекуле превышает соответствующую энергию связи в кристалле. Вследствие чего ионы лития находятся в узлах кристаллической решетки. В сжатых кристаллах уже при  $a_s/a \sim 0,8$  энергия связи иона в кристалле становится равной энергии связи иона в молекуле. И ионы лития вследствие снятия потенциального барьера могут перемещаться по кристаллу от одной молекулы к другой. См Фиг. 6а.

Практика полупроводниковых технологий показывает, что при эпитаксиальном росте пленки одного полупроводникового материала (Ge) на подложке из другого полупроводникового материала (Si), размеры решетки пленки повторяют размеры решетки подложки. Рассогласование решеток в системе Si/Ge ~ 4%. Это наблюдается тогда, когда толщина пленки достаточно мала (не превышает несколько монослоев) и решетки обоих материалов имеют одинаковый

характер химических связей элементов, образующих решетки. Чаще на подложке Si с целью уменьшения дислокаций и формирования пленок с большой толщиной выращивают смесь кремния и германия ( $Si_xGe_{1-x}$ ) [7]. Подобные закономерности наблюдаются при эпитаксиальном выращивании ионных материалов [9].

То есть сжатие кристалла можно осуществить, если на кристаллической подложке, выполненной из материала с относительно малой постоянной решетки, вырастить тонкий слой сжимаемого кристалла, поверх которого сформировать толстый эпитаксиальный слой кристалла из материала, совпадающего с материалом подложки. Можно также сформировать структуру, в которой чередуются толстые сжимающие слои толщиной в десятки или сотни монослоев с тонкими сжимаемыми слоями толщиной в 1-3 монослоя. Смотрите фиг.7.

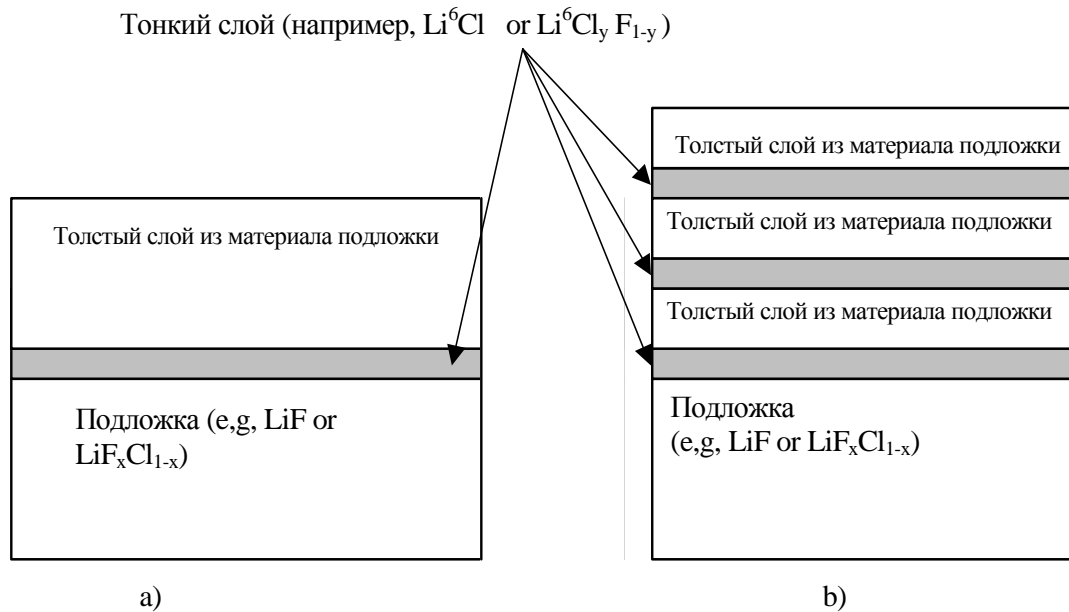


Fig.7. Структуры с сжимаемыми тонкими кристаллическими слоями.

Такой метод сжатия кристалла можно попробовать практически осуществить, формируя толстые и тонкие слои например методами молекулярно лучевой эпитаксии. Причем нежелательно чтобы толщина тонкого слоя превышала 1-1,5 постоянной решетки (2-3 монослоя). Сжатие более толстых слоев до требуемой величины порядка 20 процентов из за большого рассогласования постоянных решеток сжимаемого и сжимающего кристаллов скорее всего практически неосуществимо. Полагая, что постоянная решетки сжатого кристалла совпадает с постоянной решетки сжимающего кристалла рассчитаем по 25-27 температуру бозе конденсации и эффективную массу иона лития в некоторых структурах.

Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Материал подложки и толстого слоя (слоев)	Материал тонкого слоя (слоев)	Отношение эффективной массы иона $Li^6$ к массе электрона $m^*/m_e$	Температура бозе конденсации ионов $Li^6$ $T_b$ °К	$a_s/a$
$LiF$ ( $a_s/2=2,014 \text{ \AA}$ )	$Li^6Cl$	24	1870	0,784

$LiF$ ( $a_{\sqrt{2}}=2,014 \text{ \AA}$ )	$Li^6Br$	7,9	5700	0,732
$LiF$ ( $a_{\sqrt{2}}=2,014 \text{ \AA}$ )	$Li^6I$	8,2	5460	0,671
$NaF$ ( $a_{\sqrt{2}}=2,317 \text{ \AA}$ )	$Li^6I$	6,5	5250	0,772
$LiH$ ( $a_{\sqrt{2}}=2,04 \text{ \AA}$ )	$Li^6Cl$	1270	34,5	0,793
$LiH$ ( $a_{\sqrt{2}}=2,04 \text{ \AA}$ )	$Li^6Br$	8,14	5400	0,741
$LiH$ ( $a_{\sqrt{2}}=2,04 \text{ \AA}$ )	$Li^6I$	6	5780	0,68

Если на подложке сжимающего кристалла сформировать сетку из сжимаемого кристалла (Фиг.8)

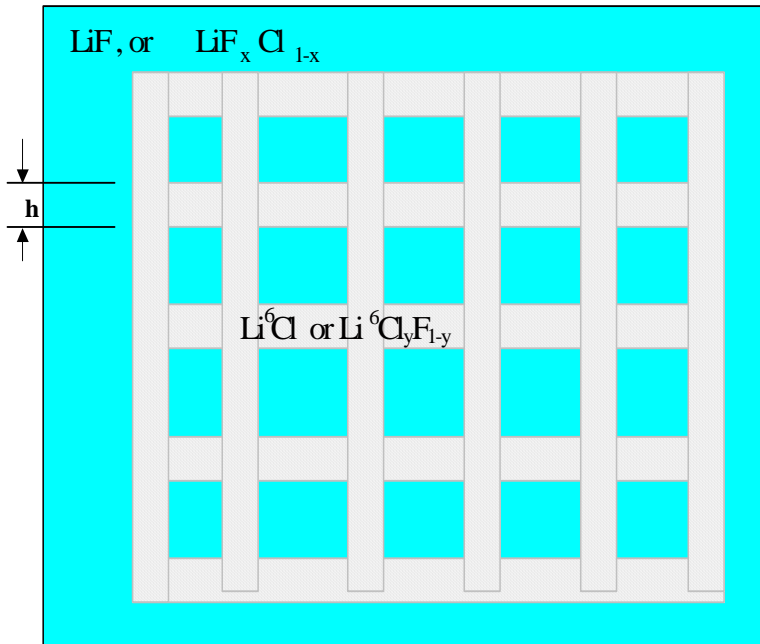


Fig.8. Сетка из сжимаемого кристалла на сжимающем кристалле.

А на внешней поверхности сформировать толстый кристаллический сжимающий слой из материала подложки, то можно сжать кристалл по всем трем направлениям. Но и в этом случае скорее всего высота сжимаемого кристалла и ширина сетки  $h$  по видимому не должны превышать несколько постоянных решеток.

Температура Бозе конденсации есть температура, ниже которой в кристалле может наблюдаться ионная сверхпроводимость, поскольку ионы  $Li^6$  образуют одно квантовое состояние.

Если взглянуть на таблицы 2 и 3, то можно утверждать, что попытка наблюдения сверхпроводящего состояния у ионных кристаллов с  $Li^6$  неразрешимая задача, поскольку требуются температуры меньше чем  $-10^{-40} \text{ }^\circ\text{K}$ . Однако для сжатых кристаллов в структурах с сжимаемыми и сжимающими слоями возможна фиксация ионной сверхпроводимости (если рассмотренные допущения соответствует действительности) при комнатной температуре и выше.

С целью уменьшения влияния на эпитаксиальное наращивание рассогласования размеров кристаллических решеток и с целью уменьшения дислокаций сжимаемые слои лучше использовать в виде смеси. Например, на подложке из  $LiF$  сформировать пленку из  $(Li^6Cl)_{1-x}(Li^6F)_x$ . Соединение  $(Li^6Cl)_{1-x}(Li^6F)_x$  по плотности ионов тем ближе к  $LiF$ , чем больше  $x$ . Что позволяет сжимать его до необходимого перекрытия соседних волновых функций иона лития

в меньшей степени. При  $x < 0,5$  электрические свойства такого соединения скорее всего не будут существенно отличаться от свойств  $\text{Li}^6\text{Cl}$  (волновые функции большей части соседних ионов лития по-прежнему перекрываются в прежней степени). Во всяком случае, в пленке  $(\text{Li}^6\text{Cl})_{1-x}(\text{Li}^6\text{F})_x$  сформированной на подложке LiF всегда найдутся области в которых можно наблюдать ионную сверхпроводимость.

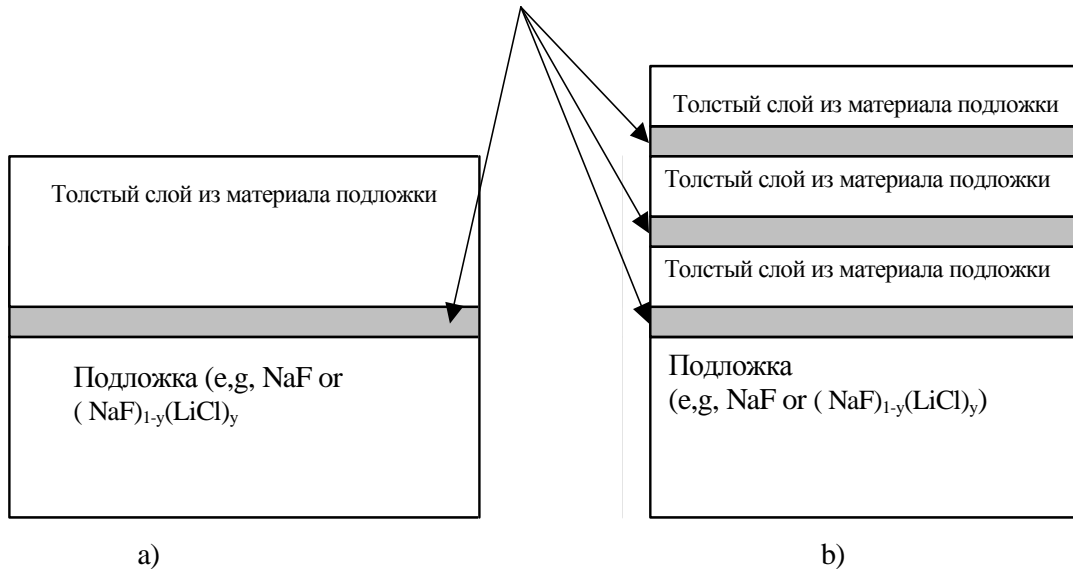
Для достижения поставленных целей достаточно перекрытия двух из шести молекулярных волновых функций. Если научиться изготавливать упорядоченные твердые растворы, то можно довести  $x$  до  $1-1/3=0,67$ . Но пока технологи этого не умеют делать.

С целью уменьшения влияния на эпитаксиальное наращивание рассогласования размеров кристаллических решеток сжимающих и сжимаемых слоев, слои можно выполнять из комбинации материалов типа твердых растворов.

Проиллюстрируем это следующим примером.

В системе  $\text{Li}^6\text{I} / \text{NaF}$  рассогласование решеток составляет порядка 22,8% ( $a_s/a=0,772$ ). Если в  $\text{Li}^6\text{I}$  добавить немного  $\text{Li}^6\text{F}$ , то мы получим соединение  $(\text{Li}^6\text{I})_{1-x}(\text{Li}^6\text{F})_x$ . Если  $x < 0,5$ , то электрические свойства такого соединения скорее всего не будут существенно отличаться от свойств  $\text{Li}^6\text{I}$  (волновые функции большей части соседних ионов лития перекрываются в прежней степени). При этом среднюю величину расстояния между ближайшими соседними ионами ( $a_c$ ) соединения  $(\text{Li}^6\text{I})_{1-x}(\text{Li}^6\text{F})_x$  можно существенно приблизить по величине к постоянной решетки  $a_s$  сжимающего материала NaF (подложки). В следствие чего эпитаксиальное наращивание будет происходить с меньшим числом дислокаций.  $a_c = (a(1-x) + xb)$ ,  $b$ - постоянная решетки добавленного материала ( $\text{Li}^6\text{F}$ ),  $a$ - постоянная решетки сжимаемого материала ( $\text{Li}^6\text{I}$ ). При  $x=0,3$  имеем  $a_c=2,7042$  (Å),  $a_s/a_c=0,9014$ . При условии, что постоянная решетки сжатой пленки  $(\text{Li}^6\text{I})_{1-x}(\text{Li}^6\text{F})_x$  совпадает с постоянной решетки подложки из NaF, сжимая  $(\text{Li}^6\text{I})_{0,7}(\text{Li}^6\text{F})_{0,3}$  на 9% ,мы добьемся сжатия  $\text{Li}^6\text{I}$  на 22,8%! Поскольку сжатие в 22,8% излишне большое (достаточно 20,5%), для еще большего уменьшения дислокаций при эпитаксиальном наращивании пленки подложку (и толстые сжимающие слои) можно формировать из твердого раствора, например  $(\text{NaF})_{1-y}(\text{LiCl})_y$

Тонкий слой (например,  $(\text{Li}^6\text{I})_{1-x}(\text{Li}^6\text{F})_x$  or  $(\text{Li}^6\text{I})_{1-x}(\text{NaF})_x$



Кроме того, ионные кристаллы должны сжиматься лучше, чем полупроводники, поскольку модули объемных упругостей ( $B$ ) у ионных кристаллов меньше (например  $B_{Ge}/B_{LiI} \approx 4,4$ ). И осуществление сжатия ионных соединений в гетероструктурах  $\sim 20\%$  не кажется совершенно нереальным, поскольку к примеру для сжатия  $\text{LiI}$  на 18% требуются такие же усилия как для сжатия  $\text{Ge}$  на 4%;

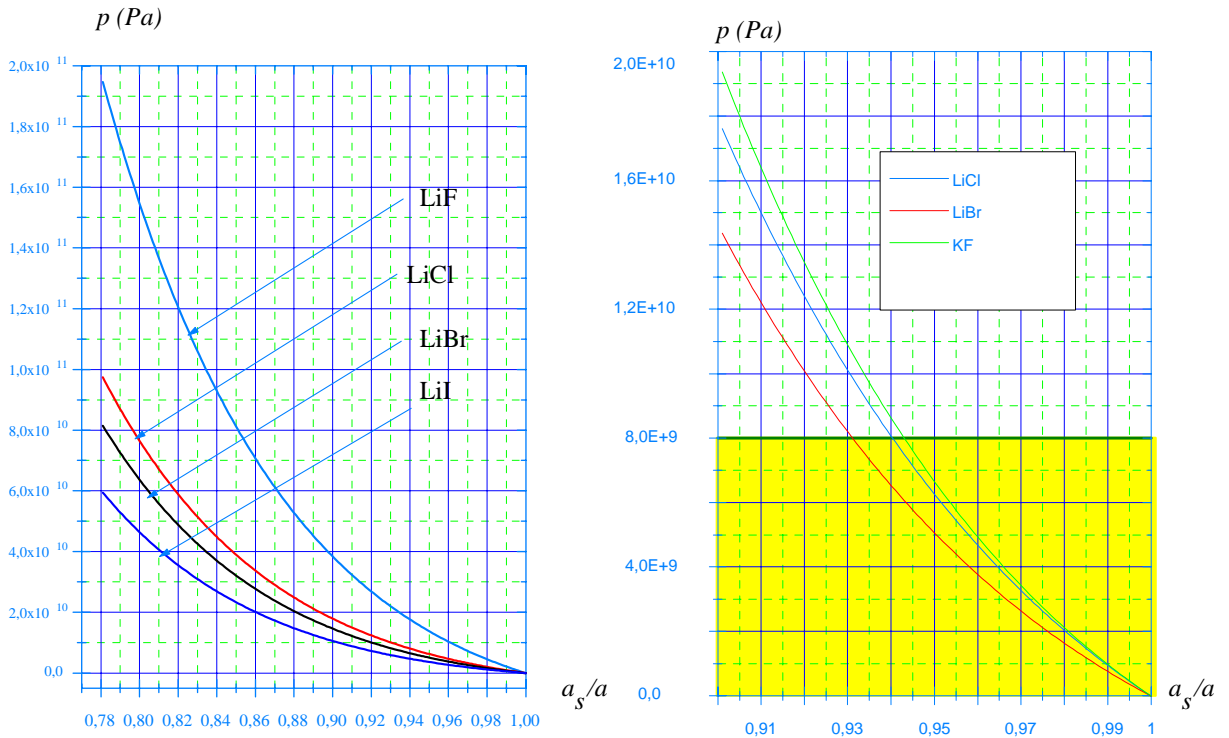
$B_{\text{LiI}}=18,83 \cdot 10^9$ ,  $B_{\text{LiBr}}=25,66 \cdot 10^9$ ,  $B_{\text{LiCl}}=31,53 \cdot 10^9$ ,  $B_{\text{LiF}}=69.8 \cdot 10^9$  Па. [8]).

Из вычислений следует, что величина необходимого давления для получения сверхпроводящего  $\text{Li}^6\text{I}$  больше  $\sim 50\text{-}70 \cdot 10^9$  Па. Получение таких давлений осуществимо. Результаты вычислений приведены ниже.

$$p = -1/6r^2 \, dE/dr .$$

$$E = -\alpha q^2 / 4\pi\epsilon_0 r (1 - rp/r_o^2) \exp((r_o - r)/\rho) .$$

$\alpha = 1.748$  – постоянная Маделунга,  
 $r_o = a/2$ .  
 $E$  – Энергия связи иона в кристалле.

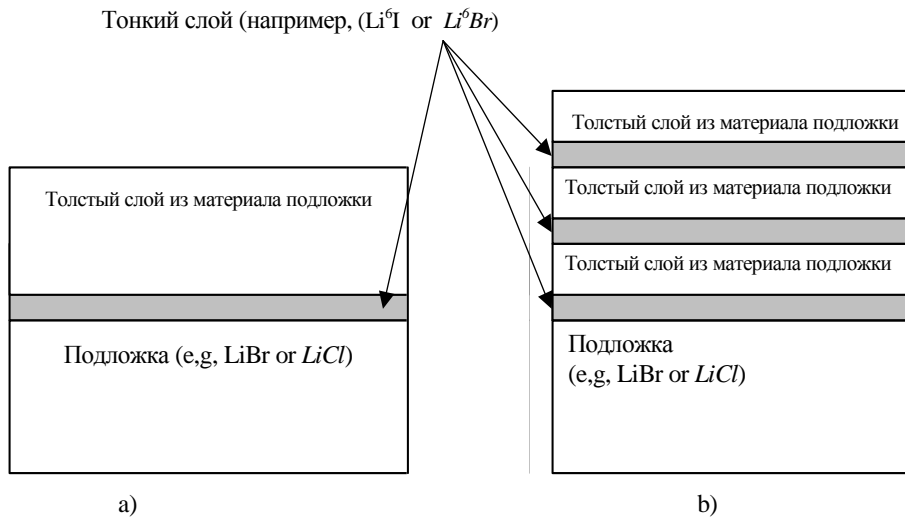


Зависимость постоянной кристаллической решетки от величины давления.

Можно в несколько раз уменьшить величины давлений. Для этого достаточно изготовить заведомо практически реализуемые гетероструктуры с рассогласованием кристаллических решеток в которых менее 10% . Например  $\text{LiI} / \text{LiBr}$  ( $\text{LiBr}$ - материал подложки и толстых слоев ,  $\text{LiI}$ - материал тонкого слоя) или  $\text{LiBr} / \text{LiCl}$  ( $\text{LiCl}$ - материал подложки и толстых слоев,  $\text{LiBr}$ - материал тонкого слоя). И подвергнуть полученные гетероструктуры гидростатическому давлению. См ниже..

**Гетероструктуры с малым( менее20%) рассогласованием решеток.**

Substrate and thick overlayer material	Thin layer material	Lattice compression $a_s / a$
$\text{LiCl}$ ( $a_s/2=2,570 \text{ \AA}$ )	$\text{Li}^6\text{I}$	0,857
$\text{NaF}$ ( $a_s/2=2,317 \text{ \AA}$ )	$\text{Li}^6\text{Br}$	0,842
$\text{KF}$ ( $a_s/2=2,674 \text{ \AA}$ )	$\text{Li}^6\text{I}$	0,891
$\text{LiBr}$ ( $a_s/2=2,751 \text{ \AA}$ )	$\text{Li}^6\text{I}$	0,917
$\text{RbF}$ ( $a_s/2=2,815 \text{ \AA}$ )	$\text{Li}^6\text{I}$	0,938
$\text{NaCl}$ ( $a_s/2=2,820 \text{ \AA}$ )	$\text{Li}^6\text{I}$	0,940
$\text{LiCl}$ ( $a_s/2=2,570 \text{ \AA}$ )	$\text{Li}^6\text{Br}$	0,934



Вместо  $Li^6I$  можно использовать  $(Li^6I)_x(Li^6Br)_{1-x}$ , вместо  $Li^6Br$  можно использовать  $(Li^6Br)_x(Li^6Cl)_{1-x}$ .

Современная техника позволяет достигнуть величин гидростатических давлений в интервале 8-100 GPa в рабочих камерах малого объема, выполненных из алмаза. Если давления менее 8 GPa то объем рабочих камер не ограничен. В связи с этим имеет смысл попытаться сформировать гетероструктуру  $Li^6I/LiCl$  либо  $(Li^6I)_{1-x}(NaF)_x/LiCl$  либо  $(Li^6I)_{1-x}(Li^6F)_x/LiCl$  либо  $(Li^6I)_{1-x}LiCl_x/LiCl$ . ( $LiCl$  - материал подложки и толстых слоев) и подвергнуть эту гетероструктуру давлению величиной менее 8 GPa

#### Заключение

*Насколько справедливо применение зонной теории к описанию ионов в ионных кристаллах не ясно. Справедливость применения зонной теории к электронам имеет многочисленные экспериментальные подтверждения. Но автору неизвестно существует ли математическое обоснование зонной теории для электронов. По отношению к ионам нет экспериментальных фактов подтверждающих или отвергающих обоснованность применения зонной модели. Ведь современное состояние эксперимента не позволяет исследовать магнитные и электрические свойства веществ при температурах меньших  $10^{-40}$  К. Так же скорее всего никто не сжимал ионные кристаллы с изотопом лития на 20 процентов, поскольку относительно недавно только научились сжимать в пределах по порядку величины достаточных для возможной экспериментальной проверки преимущественно только тонкие полупроводниковые слои. Из за обменного взаимодействия электронов тут для ионов ферми частиц есть свои особенности. Ионы фермионы скорее всего даже при сжатии решетки ведут себя подобно электронам в полностью заполненной зоне. В идеале следовало бы решить задачу многих тел с учетом взаимодействия ионов и валентных электронов. Но решение такой задачи и приведение решения к виду достаточному для получения измеряемых величин скорее всего осуществить не реально. Поэтому только эксперимент может ответить на вопрос описывают ли приведенные расчеты реальность или нет.*

Автор надеется, что кто-то из читателей способствует созданию гетероструктур, описанных выше. Автор выражает благодарности Максудову А.И., Кореневу А.Г., Старцеву А.И. и Чикичеву С.И., без помощи которых появление данной работы было бы затруднительно.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Москва, "Наука", 1978 г., стр. 126-137.
- [2] Киреев П. С., Физика полупроводников, Москва, "Высшая школа" 1975 г., стр. 48-107
- [3] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, "Наука", 1972 г., стр.160
- [4]Краснов К.С. и др, Молекулярные постоянные неорганических соединений, Химия, 1968.
- [5] Таблицы физических величин, Атомиздат,1976,стр. 175,425
- [6] Киттель Ч., Статистическая термодинамика, Наука, 1977, стр. 235
- [7] Болховитянов Ю.Б.,Пчеляков О.П.,Чикичев С.И., Физические основы получения напряженных и полностью релаксированных Si-Ge эпитаксиальных пленок. Успехи физических наук, т.4, № 7, стр 689-716 (2001).
- [8]Физические величины справочник под редакцией Григорьева И.С.,Мейликова Е.З, Энергоатомиздат,Москва,1991,стр86-90.
- [9]Koichiro Saiki, Fabrication and characterization of epitaxial films of ionic materials, Applied Surface Science 113/114(1997)9-17

#### Дополнение

Для приближенного вычисления обменного интеграла использовалась формула:

$$E(100) \approx - \int \psi_i^*(r + a_s) \left\{ U_k \left( \frac{a}{2} \right) - U_i \left( \frac{a}{2} \right) \right\} \psi_i(r) dr \quad (25)$$

Более корректно получится, если заменить в этой формуле  $a/2$  на  $a_s/2$  и учесть влияние давления на энергию связи иона в кристалле.

С учетом того, что объем одной молекулы в кристалле составляет  $2r^3$ , для энергии связи иона в кристалле, при наличии давления имеем

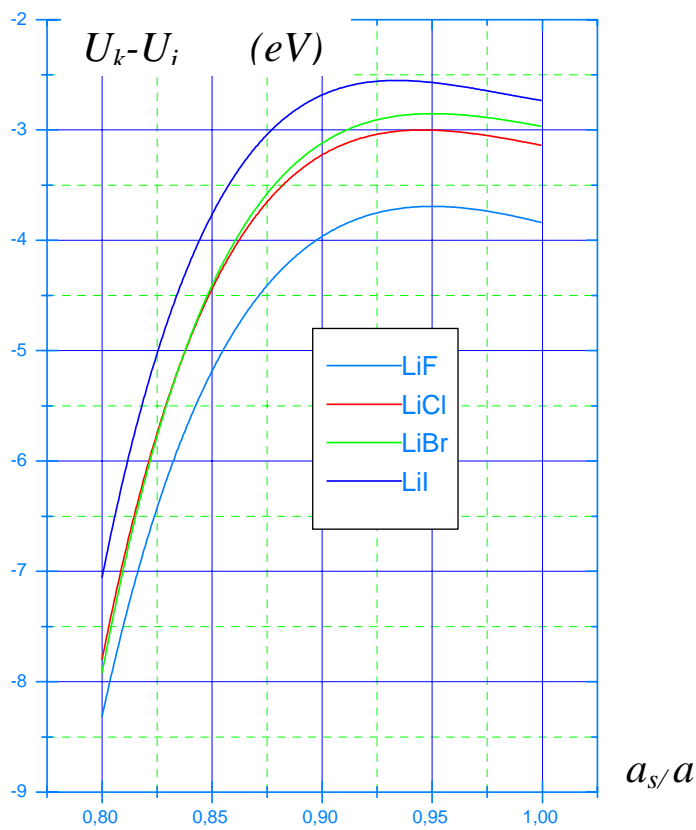
$$U_k = -\alpha q^2 / 4\pi\epsilon_0 r (1 - rp/r_o^2) \exp((r_o - r)/\rho) + 2P(r^3 - r_o^3), \text{ где } P - \text{давление,}$$

$$\alpha = 1.748 - \text{постоянная Маделунга, } r_o = a/2.$$

Связь между давлением ( $P$ ) и расстоянием между ионами ( $r = a_s/2$ ) в решетке типа NaCl дается соотношением  $dU_k/dr = 0$ .

Для энергии связи иона в молекуле имеем:

$$U_i(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(r - \Delta r)} + \lambda \exp\left(-\frac{r - \Delta r}{\rho}\right) + C$$



Из результатов расчетов, приведенных выше, следует, что при  $a_s/a \sim 0,8$  величина обменного интеграла становится примерно в 2,5 раза больше по сравнению с предыдущей аппроксимацией. Во столько раз уменьшается эффективная масса иона лития и возрастает температура Бозе-конденсации.

### Обсуждение

Почему рассматривались именно ионные кристаллы с изотопом лития ?

**1. Структура типа NaCl обеспечивает минимальное расстояние между ионами с противоположными зарядами в ионных кристаллах по сравнению CsCl-структурой.**



2. Высокая сжимаемость ионных кристаллов. В особенности LiI-почти рекордная среди неорганических бинарных соединений.

3. Большой выбор различных кристаллов с различной от единиц до десятков процентов степенью рассогласования кристаллических решеток.

4. Насколько мне известно, при давлениях в десятки GPa не наблюдается фазовых переходов в однозарядных ионных кристаллах, приводящих к наличию электронной компоненты тока в ионных кристаллах.

Получение ионной сверхпроводимости с использованием других ионов-бозонов менее вероятно.

К ионам-бозонам относится также однозарядный ион дейтерия и некоторые двухзарядные ионы образующиеся в химических соединениях.

У LiD как и у материалов, содержащих двузарядные ионы сжимаемость значительно ниже чем у LiBr, LiI. Для достижения необходимого сжатия по видимому требуются давления более сотни GPa. Под необходимым сжатием понимается сжатие при котором происходит перекрытие молекулярных волновых функций соседних ионов, то есть расстояние между ближайшими ионами, имеющими противоположный заряд, при сжатии в кристалле должно быть меньше либо равно соответствующему расстоянию в молекуле.

Получение столь высоких чисто гидростатических давлений на сегодня нереально. При таких давлениях (см. ,например, Физическая энциклопедия,Т1,стр 548-550,1988) происходит нарастание дислокаций, расширяются зоны разрешенных энергий для электронов и возможен переход твердых тел в металлическое состояние. При переходе твердых тел в металлическое состояние в сжатом кристалле происходит изменение спина и заряда ионов и вообще некорректно определить является ли тот или иной ион бозоном или фермионом поскольку вопрос от положительного или от отрицательного иона оторвался электрон в зону проводимости кристаллической решетки как правило не имеет однозначного ответа.

И как следствие предположения об ионном взаимодействии, описываемом периодическим потенциалом по отношению к иону-бозону неприменимы. Практически отсутствует выбор материалов, которые можно было бы эффективно использовать в качестве сжимаюих слоев.

Кислоты DCI, DI, DBr, DF при замораживании не образуют тип NaCl-структуры. В виду малости размеров межионных расстояний для этих кислот не существует других материалов, которые можно было бы использовать в качестве сжимающих подложек.

Я приведу некоторые возражения на мою работу, которые я получил в беседах и переписке от различных специалистов, сопроводив их коротким пояснением, почему мне эти доводы не кажутся достаточно убедительными

1. Можно привести возражение, что в ионных кристаллах вообще нет ни положительных ни отрицательных ионов, а понятие о них всего лишь удобный прием, рамки применения которого не ясны. Однако измеряемая проводимость ионных кристаллов при комнатной температуре определяется перемещением ионов по вакансиям кристаллической решетки и при комнатной температуре составляет величину порядка  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  (Ohm cm)<sup>-1</sup>.

*Возражение №2* заключается в сомнение в том, что эффективную массу иона можно сделать в сотни раз меньше его гравитационной массы, поскольку в металлах эффективная масса электрона порядка  $m_e$

У меня возможно то же бы могли возникнуть такие сомнения перед началом работы если бы я не знал что в некоторых полупроводниковых материалах эффективная масса электрона много меньше  $m_e$  (в GaAs в 20, а в InSb в 70 раз меньше  $m_e$ )

*Возражение №3 заключается в том, что оспаривается правомерность применения приближения сильной связи.*

Насколько верно описывает то или иное приближение реальную задачу в случае, когда точное решение получить нельзя может ответить только эксперимент. Однако известно что это приближение, хотя и носит ориентировочный характер, дает качественно верные результаты при расчете электронной зонной структуры как для металлов так и для полупроводников не приводит к ошибкам в порядке вычисляемых величин в эффективных масс электронах и дырок, и результаты тем точнее чем меньше величина интеграла перекрытия, а именно такой случай малого перекрытия волновых функций ионов лития и реализуется при рассмотрении ионных кристаллов, когда размер сжатой постоянной кристаллической решетки больше  $2r_m$  ( $r_m$  - расстояние между ионами в молекуле). Однако даже если полученные значения эффективной массы иона лития увеличить в 30 -40 раз, то все равно при 21-22 процентном сжатии кристаллов температура Бозе-конденсации ионов лития будет превышать комнатную температуру.

Чтобы решить задачу более точно необходимо найти периодический потенциал. Подставив периодический потенциал в уравнение Шредингера и используя метод плоских волн можно получить секулярное уравнение, решение которого дает точное  $E(k)$  в одноионном приближении. Чтобы найти периодический потенциал иона лития в сжатом кристалле видимо следует решить самосогласованную квантово механическую задачу для кристалла, содержащего достаточно большое количество молекул (порядка  $100 \times 100 \times 100$ ). Для чего предварительно следует найти полную систему молекулярных волновых функций иона лития и использовать метод, подобный методу Хартли-Фока. Причем в отличии от метода Хартли - Фока решение следует искать не в виде определителя Слэттера, а в виде суммы произведений различных перестановок молекулярных волновых функций для ионов лития. Это непростая и практически вряд ли решаемая задача, и если кто- то сумеет осуществить ее решение, то доверия к полученным результатам вряд ли будет больше, чем к приведенным выше оценкам.

*Возражение №4 заключается в том, что некоторым кажется, что для достижения результата требуются давления, необходимые для перекрытия волновых функций ядер лития. Величины этих давления на порядки выше величин давлений приведенных в работе.*

Возражение правомерно если бы мы сжимали  $Li^6$ . Но при сжатии ионных кристаллов ситуация иная. Волновая функция иона лития в молекуле, образованной литием с галогеном, имеет максимум вблизи поверхности сферы радиусом  $r_m$ . За пределами поверхности сферы происходит ее резкое падение. Следовательно, при сжатии кристалла поверхности соседних сфер сближаются, и интеграл перекрытия резко растет по мере сжатия до тех пор пока расстояние между противоположно заряженными ионами в кристаллической решетке больше соответствующего расстояния в молекуле ( $r_m$ ). При равенстве упомянутых расстояний происходит касание сфер и дальнейшее сжатие не может привести к существенному увеличению интеграла перекрытия. Что и подтверждается численными расчетами величины эффективной массы иона лития, которая обратно пропорциональна интегралу перекрытия. Результаты качественно можно объяснить, заметив, что в недеформируемых кристаллах энергия связи иона в молекуле превышает соответствующую энергию связи в кристалле. Вследствие чего ионы лития находятся в узлах кристаллической решетки. Уже при 20% сжатии кристаллов энергия связи иона в кристалле становится больше энергии связи иона

в молекуле. И ионы лития вследствие снятия потенциального барьера могут перемещаться по кристаллу<sup>2</sup>.

*Возражение №5 заключается в том, что некоторым кажется, что для получения разумного результата требуются учет корреляционного взаимодействия ионов лития между собой. Эти люди рассуждают примерно так. Поскольку ион лития прочно сидит в узле кристаллической решетки ионного кристалла, то мешает другим ионам лития занять его место и поэтому следует учитывать корреляционные эффекты.*

По моему мнению этого не надо делать. То, что ионы лития находятся в узлах кристаллической решетки и так описывается потенциалом, который согласован с наблюдаемыми размерами кристаллической решетки, ее упругими свойствами энергией диссоциации и размером молекул. То обстоятельство, что ион находится в узле кристаллической решетки, означает всего лишь высокую вероятность нахождения его в узле. В сжатом кристалле понятие узла кристаллической решетки, как точки минимума энергии иона лития вообще не имеет смысла. Энергию нахождения иона лития в узле кристаллической решетки (энергию связи иона в кристалле) легко посчитать. Пока эта энергия меньше энергии связи иона в молекуле можно полагать, что ион лития находится в узле решетки. В противном случае, а этот случай наступает уже при 18-20 процентном сжатии, минимум потенциала для иона лития в кристалле, может находиться не в точке, а скорее на целой поверхности, подобно поверхности сферы в молекуле.

О технической возможности создания предлагаемых гетероструктур ничего с полной уверенностью сказать нельзя, поскольку автору неизвестно об каких либо опытах по эпитаксиальному выращиванию очень тонких пленок, состоящих из соединений лития с галогенами на подложках, выполненных из ионных кристаллов. Единичные исследования с другими ионными материалами показали [9], что с уверенностью можно говорить о повторении постоянной решетки пленки толщиной в единицы моно молекулярных слоев постоянную решетки подложки при рассогласовании постоянных решеток используемых материалов до 10%. Использование в качестве сжимаемых слоев комбинаций LiI или LiBr с другими ионными соединениями позволяет существенно приблизить среднюю величину постоянной решетки таких соединений к постоянной решетки подложки в совокупности с высокой, почти рекордной среди бинарных химических соединений сжимаемостью LiI позволяет надеется на большее. Вполне возможно, что для создания материалов с высокотемпературной ионной сверхпроводимостью потребуются комбинация гидростатического сжатия с эпитаксией.

Для необходимого сжатия кристаллов необходимо применять давления величиной более 50 Гпа. На практике поскольку давление не вполне гидроскопично наблюдается существенный рост разупорядоченности в кристаллической структуре твердых тел подвергнутых аналогичным давлениям. В связи с чем возникают опасения, что при высоком давлении в связи с ростом нерегулярностей в кристаллической решетки, от последней, как периодического ансамбля почти ничего не останется. В том числе и с целью уменьшения таких опасений и используются гетероструктуры. Для необходимого сжатия такой структуры (например LiI/LiBr где рассогласование решеток в ~9%) требуются в несколько раз меньшие величины давления, чем 50 Гпа для сжатия LiI). Подложка и толстые, менее чем пленка, сжатые слои и следовательно, имеющие малые нерегулярности в кристаллической решетке, служат дополнительным фактором, обеспечивающим кристаллический порядок в пленке.

Предположим, что ионный сверхпроводник создан. Возникает вопрос что с ним делать.

Ионная сверхпроводимость имеет свои особенности. Обо всех отличиях ионной сверхпроводимости от электронной может идти речь только после проведения экспериментальных исследований. Проблематично использование ионных сверхпроводников в электрических цепях постоянного тока. Поскольку надо компенсировать потерю ионов на одном конце ионного сверхпроводника и бороться с

---

<sup>2</sup> Например в [ T. Yagi, T. Suziki, and S. Akimoto, J. Phys. Chem. Solids 44, 135(1983)] сообщается об изменении типа кристаллических решеток голоедных соединений натрия при давлениях 20-30 Гпа с NaCl на CsCl.

Если аналогичные структурные изменения происходят в соединениях лития с галогенами, то перемещение ионов в кристаллах возможно по крайней мере в условиях структурного перехода и при этих условиях также интересно поискать ионную сверхпроводимость.

избытком на другом. Эту особенность можно использовать для создания электрических емкостей. Контакт металл-ионный сверхпроводник-металл образует электрическую емкость. Величина этой емкости очевидно большая, поскольку электрическое поле сосредоточено в тонких приконтактных слоях (электроны из металла не могут перейти в ионный сверхпроводник, а ионы из ионного сверхпроводника в металл).

Я не вижу препятствий использования ионных сверхпроводников в цепях переменного тока. Переменный ток низкой частоты можно передавать практически без потерь посредством трансформаторной связи или через систему, состоящую из ионного сверхпроводника с омическими контактами, выполненными к примеру, из насыщенного водного раствора вещества (например LiI), или любого другого электролита, содержащего ионы  $Li^6$ . Либо омические контакты к сверхпроводнику выполнять непосредственно из  $Li^6$ , возможно, что в этом случае ионы  $Li^6$  могут из омического контакта туннелировать в сверхпроводник и наоборот. Замкнутая рамка изготовленная из ионного сверхпроводника, возможно может заменить громоздкие обмотки электрогенераторов и электродвигателей. Плотность внутри ионного сверхпроводника является идеальным СВЧ резонатором (без потерь). При помещении ионного Бозе-конденсата в магнитное поле в нем возникает ток, препятствующий проникновению магнитного поля вглубь сверхпроводящего материала, и не исчезающий при снятии магнитного поля, то есть имеется возможность создания сверхсильных источников магнитного поля. Последнее правда справедливо если эффект Мейсснера работает в ионных сверхпроводниках.

Я вспомнил об одной забавной идее, пришедшей мне в голову лет 15-20 назад, тогда ее никто из моих знакомых не захотел проверять. Заключалась она в следующем. Если раскрутить сверхпроводник, к примеру, выполненный в виде кольца, а затем остановить его, то носители заряда, отвечающие, за сверхпроводимость продолжают вращаться, создавая магнитное поле. В том случае, если при раскрутке Бозе-частицы остаются неподвижны источником магнитного поля становится вращающийся сверхпроводник. В свою очередь эффект Мейсснера внесет свои коррективы. Для обычных сверхпроводников, тема имеет ответвления – раскрутить сверхпроводник, при температуре выше критической, а затем вращающейся охладить, остановить вращение и посмотреть, какое магнитное поле будет в этом случае.

Все это в лучшем случае не совсем привычно, но с точки зрения создания источника сверхсильных магнитных полей в применении к ионным сверхпроводникам эта идея имеет преимущество, поскольку плотность сверхпроводящих ионов в ионных сверхпроводниках на порядки превышает плотность куперовских пар в традиционных сверхпроводниках. Причем появление магнитного поля должно видимо наблюдаться даже в случае отсутствия в ионных сверхпроводниках эффекта Мейсснера.