

**АНГАРМОНИЗМ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$** А.П.Менушенков<sup>1)</sup>, К.В.Клементьев, П.В.Конарев, А.А.Мешков

Московский государственный инженерно-физический институт

115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 12 мая 1998 г.

Исследованы температурные зависимости рентгеновских спектров поглощения выше  $L_3$ -края поглощения висмута в сверхпроводящем оксиде  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ . Установлено отличие локальной структуры от простой кубической, на которую указывают данные рентгеновской и нейтронной дифракции. Показано, что атомы кислорода движутся в ангармоническом двухъямном потенциале, возникающем вследствие существования двух неэквивалентных типов октаэдрического окружения висмута. Колебания в таком потенциале приводят к модуляции длин связей Bi-O с малой частотой вращательной (типа "tilting") моды кислородных октаэдров и, таким образом, вызывают сильное электрон-фононное взаимодействие, объясняющее достаточно высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c \sim 30$  К.

PACS: 61.10.Lx, 74.25.-q

Вопрос о возможной эквивалентности механизмов сверхпроводимости в кубических перовскитных системах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  (BPB) и  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  (KBV) на основе  $\text{BaBiO}_3$  и в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) на основе меди, имеющих слоистую двумерную структуру перовскита, остается ключевым для понимания природы высокотемпературной сверхпроводимости. Такие важные особенности структуры перовскита, как нестабильность решетки по отношению к мягкой вращательной моде (типа tilting – качание) комплексов  $\text{CuO}_n$  или  $\text{BiO}_6$  [1, 2] и сильно анизотропные тепловые факторы колебаний кислородных ионов [3, 4], свидетельствующие о большой амплитуде колебаний этих ионов во вращательной моде [5], характерны для обоих классов сверхпроводящих оксидов – висмутатов и купратов. Указанные особенности обуславливают существенно ангармонический характер колебаний ионов кислорода в перовскито-подобных структурах, который может быть описан движением в двухъямном потенциале и является основой ангармонической модели ВТСП [6]. В этой модели показано, что ангармоническая константа связи  $\lambda_s$  превосходит константу в гармоническом приближении  $\lambda_{ph}$ :

$$\lambda_s/\lambda_{ph} \approx d^2\bar{\omega}/\langle u^2 \rangle \omega_s \gg 1, \quad (1)$$

что объясняет высокие критические температуры как купратных ВТСП, так и систем BPB-KBV (здесь  $d$  – амплитуда колебаний в потенциале с двумя минимумами,  $\omega_s$  – частота мягкой вращательной моды, а  $\langle u^2 \rangle$  – средне-квадратичное смещение ионов в гармоническом приближении со средней частотой  $\bar{\omega}$ ).

В рамках ангармонической модели установлена корреляция  $T_c$  со структурными переходами в  $\text{La}(\text{M})\text{CuO}_4$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [7]. В экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  обнаружена неустойчивость решетки вблизи  $T_c$  относительно смещений ионов кислорода в локальной моде типа вращения всей  $\text{CuO}_5$

<sup>1)</sup> e-mail: menushen@htsc.mephi.ru

пирамиды, так же, как и в  $\text{LaCuO}_4$  [8], что подтверждено исследованиями локальной структуры методом поляризационной External X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)-спектроскопии [9].

Все эти данные указывают на возможную связь структурной неустойчивости перовскито-подобных решеток с переходом в сверхпроводящее состояние. Однако слоистая структура медно-оксидных соединений, наличие неэквивалентных позиций меди и большое число различных длин Cu – O связей усложняют анализ EXAFS-спектров. В то же время, простота кубической трехмерной структуры ВРВ-ВКВ систем существенным образом облегчает интерпретацию экспериментальных данных, сохраняя сходство характерных для перовскито-подобных решеток особенностей.

EXAFS-исследования [10, 11] сверхпроводящего состава ВКВ с  $x = 0.4$  показали отличие локальной структуры от идеальной кубической, на которую указывают интегральные методы структурного анализа, основанные на дифракции нейтронов или рентгеновских лучей [12]. Так, анализ ближайших четырех координационных сфер окружения висмута [11] позволил установить присутствие локального беспорядка в виде поворота кислородных октаэдров на угол  $\sim 4 - 5^\circ$  вокруг псевдокубических осей типа [110] или [111]. Вопрос о динамическом или статическом характере указанного вращения октаэдров не может быть однозначно решен только на основании EXAFS-эксперимента, однако в пользу динамики свидетельствуют следующие экспериментальные данные:

- отсутствие каких-либо признаков статического беспорядка при измерении сильно анизотропных термических факторов колебаний кислорода, вытянутых вдоль направления, перпендикулярного к Bi – O связи [3];
- анализ парной функции радиального распределения в экспериментах по дифракции нейтронов, указывающий на динамическое искажение решетки [13];
- характер спектров комбинационного (рамановского) рассеяния [14, 15];
- результаты исследования диффузного рассеяния электронов [16];
- данные исследования ЯМР и ЯКР спектров на ионах  $^{137}\text{Ba}$  в ВРВ [17].

В дополнение к этому следует отметить, что фотоэмиссионные спектры указывают на неэквивалентность окружения висмута в ВКВ [18, 19], на невозможность описания особенностей  $\text{Bi}4f$ -дублета в рамках неискаженной кубической решетки [20] и также трактуются в пользу динамического искажения решетки [21].

В настоящей статье мы приводим результаты анализа низкотемпературных исследований EXAFS-спектров ближайшего кислородного окружения висмута в  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ , проведенного в приближении динамического характера локальных искажений решетки. Анализ показывает, что атомы кислорода движутся в сильно ангармоничном двухъямном потенциале, возникающем вследствие существования двух разных типов октаэдрического окружения висмута, сохраняющегося неэквивалентным и в простой кубической решетке. Параметры потенциала строго зависят от содержания калия и температуры. Колебания в таком потенциале приводят к модуляции длин Bi – O связей с малой частотой вращательной моды кислородных октаэдров и, таким образом, вызывают сильное электрон-фононное взаимодействие, что объясняет относительно высокие температуры сверхпроводящего перехода, наблюдаемые в этих соединениях.

Рентгеновские спектры поглощения записывались на линии D13 накопительного кольца DCI синхротронного центра LURE (Orsay, France) при энергии 1.85 ГэВ и

максимальном токе позитронного пучка в кольце 300 мА, с использованием двухкристального монохроматора Si(311). Энергетическое разрешение спектров составляло  $\sim 2$  эВ на 13 кэВ. Низкотемпературные измерения были выполнены с использованием прокачанного гелиевого криостата. Методика обработки EXAFS-спектров описана нами ранее в работе [22].

После выделения частотной зависимости коэффициента поглощения выше  $\text{ViL}_3$  края, EXAFS-функция  $\chi(k)$  была отфильтрована с помощью преобразования Фурье для получения вклада от ближайшей кислородной сферы. На рис. 1а представлен вид экспериментальной  $\chi(k)k^2$  функции (сплошная линия) для образца ВКВ с  $x = 0.4$  при температуре 7 К. Сбой фазы и перетяжка в области  $12 \div 14 \text{ \AA}^{-1}$  показывают, что сложный вид функции не может быть описан односферным гармоническим приближением (см. штриховую кривую), поэтому потенциал колебаний атомов кислорода отличается от гармонического и имеет достаточно сложный вид. (Следует отметить, что отмеченные сбой фазы и перетяжка наблюдались и в ранее опубликованных EXAFS-спектрах [10, 23], однако не принимались во внимание при анализе вследствие искусственного ограничения области обработки спектров значениями волнового вектора до  $14 \text{ \AA}^{-1}$ .)

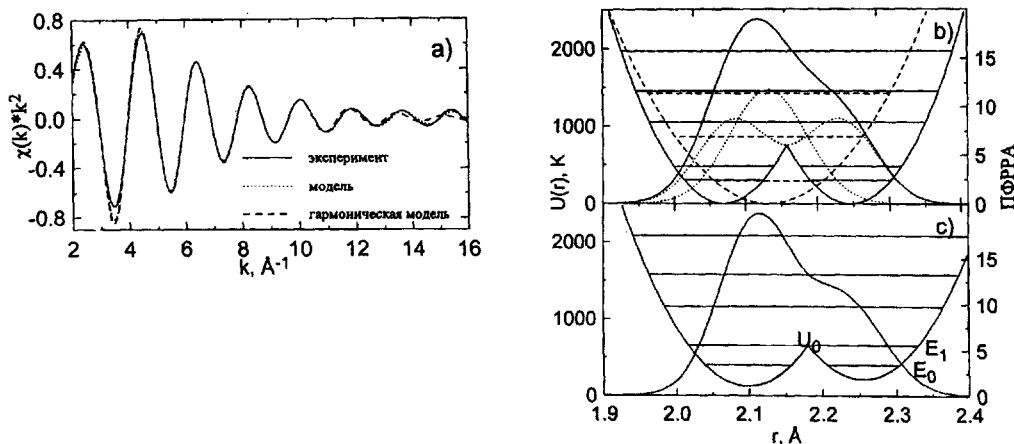


Рис. 1. Анализ первой координационной сферы спектра поглощения на  $\text{L}_3 \text{ Bi}$  в  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ : а – экспериментальная EXAFS-функция (сплошная линия), модельная (пунктирная) и модельная в односферном гармоническом приближении (штриховая); модельные потенциалы для случая независимого (b) и связанного (c) движений атомов кислорода с соответствующими собственными уровнями энергии и ПФРРА. Модельная EXAFS-функция (см. пунктир) построена для потенциала (c)

Для восстановления вида потенциала мы воспользовались методикой построения модельной EXAFS-функции  $\chi(k)$ , использованной при описании сильно ангармонических колебаний апикального кислорода в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [9]. В качестве основы для построения потенциала использована модельная схема динамического искажения решетки ВКВ, учитывающая асимметрию вращательной моды (см. рис. 2), предложенная в [24].

EXAFS-исследования  $\text{BaBiO}_3$  [10, 22] показали, что висмут находится в двух неэквивалентных позициях, характеризующихся не только различными длинами (статическим искажением "дыхательной" моды), но и различными жесткостями  $\text{Bi-O}$  связей. Октаэдрические комплексы  $\text{Bi(I)O}_6$  меньшего радиуса,  $R_s = 2.12 \text{ \AA}$ , имеют

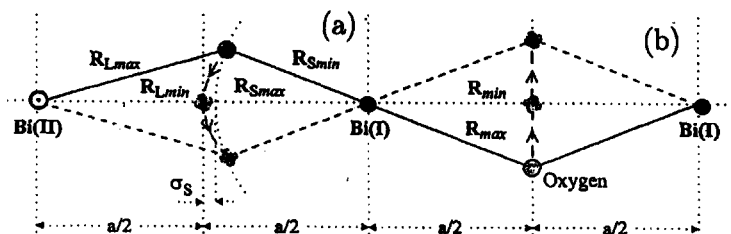


Рис.2. Схема динамического локального искажения решетки  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ . Для простоты показано движение двух из шести атомов кислорода каждого октаэдра

более жесткую связь, характеризуемую температурой Эйнштейна  $\Theta_E = 490$  К, чем комплексы  $\text{Bi(II)O}_6$  большего радиуса ( $R_I = 2.28$  Å,  $\Theta = 290$  К) [10]. Разные жесткости связи в  $\text{BiO}_6$  комплексах обусловлены их различной электронной структурой:  $\text{Bi(I)L}^2\text{O}_6$  и  $\text{Bi(II)O}_6$ , где  $L^2$  означает присутствие пары дырок в  $2p$ -орбиталях октаэдрического кислородного окружения висмута в соответствии с предложенной в [25] моделью диспропорционирования его валентности. (Более точно под  $L^2$  следует понимать пару дырок в сильно гибридизированной разрыхляющей  $6s(\text{Bi})2p_\sigma^*$ -орбитали октаэдрического комплекса.) Следствием отличий в жесткостях  $\text{Bi-O}$  связей является обнаруженная нами асимметрия статического поворота кислородных октаэдров (искажения вращательной моды) в  $\text{BaBiO}_3$  при низких температурах [22].

При допировании  $\text{BaBiO}_3$  калием замена каждого двух ионов  $\text{Ba}^{2+}$  на  $\text{K}^+$  создает дополнительную пару дырок в  $6s(\text{Bi})2p_\sigma^*$ -орбиталях. Количество малых жестких октаэдров (несущих пару дырок) растет в соответствии с соотношением между числом малых и больших октаэдров в  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ , равным  $(1+x)/(1-x)$ . В результате статические искажения "дыхательной" и вращательной мод исчезают, средние длины  $\text{Bi-O}$  связей выравниваются, но, вследствие сохранения разных жесткостей  $\text{Bi-O}$  связей, позиции висмута остаются неэквивалентными [24]. Таким образом, динамика вращательных колебаний кислорода асимметрична относительно атомов висмута при соприкосновении разных типов  $\text{Bi(I)O}_6$ - $\text{Bi(II)O}_6$  октаэдров (область а на рис.2) и симметрична в случае соседства одинаковых  $\text{Bi(I)O}_6$  октаэдров (область б на рис.2).

Для описания EXAFS-функции в приближении однократного рассеяния достаточно рассмотреть систему двух атомов поглотитель – рассеиватель, представив их взаимные колебания колебанием частицы приведенной массы в поле потенциала, зависящего от расстояния между ними. Для атома О области б этот потенциал гармоничен вследствие эквивалентности соседних октаэдрических комплексов:  $U_b(r) = A(r - x_1)^2/2$ . Для области а рис.2: если атомом-поглотителем является  $\text{Bi(I)}$ , то расстояние  $\text{Bi-O}$  до ближайших атомов кислорода меньше половины параметра решетки, если же атомом-поглотителем является  $\text{Bi(II)}$ , то расстояние  $\text{Bi-O}$  до ближайших атомов кислорода больше половины параметра решетки. В результате в функции распределения атомов кислорода относительно висмута возникают два максимума для первой координационной сферы, а колебательный потенциал имеет два минимума, симметричных относительно середины связи  $\text{Bi(I)-Bi(II)}$  и может быть описан как двойной параболический:  $U_a(r) = B(r - x_2)^2/2$  при  $r < r_0$ ,  $B(r - x_3)^2/2$  при  $r > r_0$ , где  $r_0$  определяется из условия непрерывности. Далее, находя для данного потенциала собственные значения энергии  $E_n$  и соответствующие им волновые

функции  $\Psi_{n_i}$  получаем парную функцию радиального распределения атомов Bi-O (ПФРРА):

$$g(r) = N \sum |\psi_n(r)|^2 \exp(-E_n/kT) / \sum \exp(-E_n/kT),$$

где  $N$  – координационное число, из которой находим EXAFS-функцию:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_{n_a, n_b} |F(k, \pi)| \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} [g(r) \sin(2kr + \phi_j(k)) / r^2] dr \quad (2)$$

(здесь  $\varphi(k)$  – фазовый сдвиг,  $F(k)$  – амплитуда рассеяния).

Модельные потенциалы с собственными уровнями энергии и ПФРРА для ВКВ  $x = 0.4$  при  $T = 7$  К приведены на рис.1b для случая независимого движения атомов в областях а и б рис.2. Однако вращательное колебание соседних атомов кислорода в модели связанных "жестких" октаэдров когерентно [24] и поэтому связанная система совершает колебания в интегральном потенциале, полученном из суммы потенциалов областей а и б (рис.2), взятых с соответствующими весами  $(1-x)$  и  $x$  (см. рис.1c). Модельная EXAFS-функция, построенная на основе полученного потенциала связанных колебаний, приведена на рис.1a в виде пунктирной кривой и показывает практически полное совпадение с экспериментом. На рис.1c приведены также ПФРРА и нижние уровни энергии  $E_0$  и  $E_1$  интегрального двухъямного потенциала. Следует отметить, что значительная амплитуда ПФРРА в области потенциального барьера и превышение  $E_1$  над  $U_0$  указывают на высокую вероятность туннелирования атома кислорода между октаэдрами, то есть на динамический обмен позиций  $\text{Bi(I)O}_6 \leftrightarrow \text{Bi(II)O}_6$  (при этом области а и б также взаимно меняются и пара дырок переносится (туннелирует) с одного октаэдра на другой). При низких температурах туннелирование состояний  $\text{Bi(I)O}_6 \leftrightarrow \text{Bi(II)O}_6$  наиболее вероятно при прохождении ионом кислорода линии  $\text{Bi(I)}-\text{Bi(II)}$  (такое движение обусловлено вращательной модой, так как расстояние между потенциальными минимумами в этот момент наименьшее). Поэтому частота туннелирования должна определяться частотой вращательной моды  $\omega_s$ . Оценка частоты туннелирования дает значение  $\omega_t = E_1 - E_0 = 251$  К ( $174 \text{ см}^{-1}$ ), что хорошо совпадает со значением частоты  $\omega_s = 170 - 180 \text{ см}^{-1}$ , полученной из спектров комбинационного (рамановского) рассеяния [15].

Необходимо отметить, что формула (1) получена в работе [6] в приближении равенства деформационных потенциалов для ангармонической моды ( $s$ ) и в гармоническом приближении ( $ph$ ), усредненных по поверхности Ферми:  $J_s^2 = J_{ph}^2$ . Однако расчеты [26, 27] показывают, что деформационный потенциал "дыхательной" (гармонической) моды почти на порядок превышает деформационный потенциал "вращательной" (ангармонической) моды, что ставит под сомнение правомочность оценки (1). Наши результаты снимают это противоречие, указывая на то, что вследствие неэквивалентности  $\text{BiO}_6$  комплексов, асимметричное вращательное колебание в области а рис.2 способствует динамическому обмену  $\text{Bi(I)O}_6 \leftrightarrow \text{Bi(II)O}_6$ , вызывающему дополнительную модуляцию длин связей Bi-O, эквивалентную возбуждению "дыхательной" моды на малой частоте  $\omega_t = \omega_s$ . По-видимому, это является основной причиной сильного электрон-фононного взаимодействия в системе ВКВ и должно приводить к большой константе эффективного электронного притяжения  $\lambda_s$  ( $\lambda_s \sim 1/\omega_s^2$  [6]). Наши оценки дают  $\lambda_s \approx 2.6$  при  $\omega_s \approx 170 \text{ см}^{-1}$ , что в соответствии с

выражением для промежуточной силы связи  $T_c \approx 0.05\omega_s (\lambda_s - 0.25)$  [28] приводит к значению критической температуры  $T_c \approx 30$  К в  $\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ , хорошо совпадающей с экспериментом.

Авторы выражают благодарность программному комитету LURE (Франция) за возможность проведения экспериментов на синхротроном пучке, S.Benazeth, J.Purans за помощь в эксперименте и А.П.Русакову за предоставление образцов ВКВ. Работа частично поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-19099а) и программой "Университеты России".

1. W.E.Pickett, R.E.Cohen, and H.Krakauer, *Physica* **B169**, 45 (1991); *Phys. Rev. Lett.* **67**, 228 (1991).
2. S.Ushida, K.Kitazawa, and S.Tanaka, *Phase Transitions* **8**, 95 (1987).
3. J.P.Wignacourt, J.S.Swinnea, H.Steinfink, and J.B.Goodenough, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1753 (1988).
4. G.H.Kwei, J.A.Goldstone, A.C.Lawson et al., *Phys. Rev.* **B39**, 7378 (1989).
5. R.M.Hazen, *Physical Properties of High-temperature Superconductors*, v.2, Ed. D.M.Ginsberg, World Scientific, Singapore, 1990, p.221.
6. N.M.Plakida, V.L.Aksenov, and S.L.Drechsler, *Proc. of the Adriatic Res. Conf. on HTSC*, Trieste, 5-8 July, 1987, World Scientific, Singapore, 1987, p.1071; *Europhys., Lett.* **4**, 1309 (1987).
7. M.K.Grawford, W.E.Farneth, R.L.Harlow et al., *Physica* **C235-240**, 170 (1994).
8. M.Arai, R.Yamada, Y.Hidaka et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 359 (1992).
9. J.Mustre de Leon, S.D.Conradson, I.Batiatic et al., *Phys. Rev.* **B45**, 2447 (1992).
10. S.M.Heald, D.DiMarzio, M.Groft et al., *Phys. Rev.* **B40**, 8828 (1989).
11. Y.Yacoby, S.M.Heald, and E.A.Stern, *Solid State Commun.* **101**, 801 (1997).
12. S.Pei, J.D.Jorgensen, B.Dabrowski et al., *Phys. Rev.* **B41**, 4126 (1990).
13. H.D.Rosenfeld and T.Egami, in: *Lattice Effects in High- $T_c$  Superconductors*, Eds. Y.BarYam and T.Egami, World Scientific, Singapore, 1992, p.105.
14. S.Sugai, S.Ushida, K.Kitazawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 426 (1985); S.Sugai, Y.Emomoto, and T.Murakami, *Solid State Commun.* **72**, 1193 (1989).
15. K.F.McCarty, H.B.Radousky, D.G.Hinks et al., *Phys. Rev.* **B40**, 2662 (1989); H.Minami, T.Uzumaki, and H.Uwe, *Proc 8-th Int. Symp. Superconductivity*, Hamamatsu, 1995, *Advances in Superconductivity VIII* Springer-Verlag, Tokyo, 1996, p.429.
16. Y.Koyama and M.Ishimaru, *Phys. Rev.* **B45**, 9966 (1992); Y.Koyama, S.-I.Nakamura, and Y.Ynoue, *Phys. Rev.* **46**, 9186 (1992).
17. K.Kumagai, Yu.V.Piskunov, A.Yu.Yakubovskii et al., *Physica* **C274**, 209 (1997).
18. T.J.Wagener, H.M.Meyer III, D.M.Hill et al., *Phys. Rev.* **B40**, 4532 (1989).
19. M.W.Ruckman, D.Di Marzio, Y.Jeon et al., *Phys. Rev.* **B39**, 7359 (1989).
20. M.Qvarford, V.G.Nazin, A.A.Zakharov et al., *Phys. Rev.* **B54**, 6700 (1989).
21. H.Namatame, A.Fujimori, H.Torii et al., *Phys. Rev.* **B50**, 13674 (1994).
22. A.P.Menushenkov, S.Benazeth, J.Purans et al., *Physica* **C277**, 257 (1997).
23. S.Salem-Sugui, Jr., E.E.Alp, S.M.Mini et al., *Phys. Rev.* **B43**, 5511 (1991).
24. A.P.Menushenkov, *Proc. of Intern. Workshop on High Temperature Superconductivity-Ten Years after its Discovery*, Jaipur, India, 1996, Eds. K.B.Karg, S.M.Bose, Narosa Publishing House, 1998, p.155; *Nucl. Instruments & Methods in Physics Research* **A405**, 365 (1998).
25. A.Yu.Ignatov, A.P.Menushenkov, V.A.Chernov, *Physica* **C271**, 32 (1996).
26. L.F.Mattheiss and D.R.Hannan, *Phys. Rev.* **B28**, 4227 (1983); *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2681 (1988).
27. M.Shirai, N.Szuki, and K.Motizuki, *J. Phys. Cond. Matter.* **2**, 3553 (1990).
28. J.M.Rowell, *Solid State Commun.* **19**, 1131 (1976).