

# О бистабильном поведении низкочастотной комбинационно активной фононной линии в сверхпроводящем оксиде $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

А. П. Сайко<sup>1)</sup>, С. А. Маркевич

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 2 августа 2004 г.

Дано теоретическое объяснение двухпетлевого температурного гистерезиса интегральной интенсивности комбинационного рассеяния света для линии с частотой  $50 \text{ см}^{-1}$  в монокристалле сверхпроводящего оксида  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ .

PACS: 74.25.Kc, 74.25.Gz

Бескупратный сверхпроводник  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  (ВКВО) с температурой перехода  $T_c \cong 32 \text{ К}$  (для образцов с  $x \cong 0.37$ ) занимает особое место среди высокотемпературных оксидных сверхпроводников. Сверхпроводящие соединения ВКВО кристаллизуются в кубическую перовскитную структуру и не содержат аналога слоев  $\text{CuO}_2$ , присущих купратам, диамагнитны и не обладают статичным магнитным порядком. Хотя наличие значительного изотопического эффекта и величина сверхпроводящей щели согласуются с результатами стандартной модели БКШ, однако для объяснения высоких значений  $T_c$ , низких плотностей состояний носителей заряда необходимо привлекать помимо фононного иные механизмы формирования сверхпроводящего состояния.

В последнее время становится общепринятым [1], что уникальные свойства этих соединений во многом определяются динамикой и электронной структурой октаэдров  $\text{BiO}_6$ . Колебательный спектр ВКВО сильно зависит от концентрации  $x$  допанта (калия), однако для всех образцов с различными  $x$  характерно наличие фононного колебания с частотой  $50 \text{ см}^{-1}$ . Такая линия появляется в спектрах комбинационного рассеяния света для  $XX$ -поляризации благодаря вращательной дисторсии  $R$ -типа [2]. Интенсивность линии наибольшая в металлических образцах с  $x \approx 0.33$  и обладает интригующей особенностью – гистерезисным поведением двухпетлевого вида в зависимости от температуры в области  $10\text{--}200 \text{ К}$  [2]. Интересно, что в этой же температурной области наблюдается решеточная нестабильность с сильным смягчением упругих модулей и их гистерезисным температурным поведением для образцов с  $x \approx 0.37$ , обнаруженная с помощью ультразвуковых измерений [3].

Ниже мы покажем, что существование линии  $50 \text{ см}^{-1}$  в спектрах комбинационного рассеяния света и ее бистабильное поведение могут быть объяснены с привлечением существующих представлений о динамике строительных блоков кристаллической решетки ВКВО – октаэдров  $\text{BiO}_6$  – и их электронной структуры.

Установлено [4], что существует два типа октаэдров  $\text{BiO}_6$  с двумя различными длинами связи  $\text{Bi-O}$  и жесткостями. Кристаллическая структура материнского соединения  $\text{BaBiO}_3$  представляет собой чередование расширенных (мягких) и сжатых (жестких) октаэдров  $\text{BiO}_6$ . Различается и электронная структура мягких и жестких октаэдров: в мягком октаэдре  $\text{BiO}_6$  две разрыхляющие орбитали заполнены полностью 20 электронами, а в жестком октаэдре  $\text{Bi}\underline{\underline{L}}^2\text{O}_6$  – 18 электронами и имеется один свободный уровень (дырочная пара –  $\underline{\underline{L}}^2$ ) в верхней разрыхляющей орбитали. Допирование  $\text{BaBiO}_3$  калием эквивалентно добавлению дырок и ведет к частичной замене больших мягких октаэдров на малые жесткие. Это вызывает уменьшение и постепенное исчезновение статических бризерных и поворотных дисторсий. Как результат, структура соединения в среднем становится кубической при уровне допирования  $x \geq 0.37$  по данным нейтронной дифракции [5]. Однако EXAFS-анализ четырех ближайших сфер окружения висмута для образцов с  $x \geq 0.37$  свидетельствует о локальных разворотах октаэдров на  $4\text{--}5^\circ$  [6], а спектры комбинационного рассеяния – о понижении симметрии относительно простой кубической [7]. Более того, установлено [1, 8], что ионы кислорода, принадлежащие одновременно октаэдрам  $\text{BiO}_6$  и  $\text{Bi}\underline{\underline{L}}^2\text{O}_6$ , колеблются в двухъямном асимметричном потенциале, в то время как ионы кислорода, принадлежащие одинаковым октаэдрам  $\text{Bi}\underline{\underline{L}}^2\text{O}_6$ , – в простом гармоническом потенциале. Двухъямность обусловлена

<sup>1)</sup>e-mail: saiko@iftp.bas-net.by

различающимся заполнением верхней разрыхляющей орбитали в октаэдрах  $\text{BiO}_6$  и  $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ . При туннелировании иона кислорода из одной ямы в другую одновременно переходит электронная пара от октаэдра  $\text{BiO}_6$  к октаэдру  $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$  и, соответственно, они меняются ролями, то есть происходит динамический обмен  $\text{BiO}_6 \leftrightarrow \text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ . В [1] сверхпроводимость в висмутатах рассматривается как такого сорта движения локальных электронных пар.

По мере увеличения допанта число октаэдров  $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$  увеличивается и при  $x \geq 0.33$  в решетке возникают трехмерные комплексы – пространственно перекрывающиеся октаэдры  $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ , свободный энергетический уровень в них расширяется в зону проводимости и при занулении энергии локализации электронных пар формируется металлическая проводимость [1], благодаря чему все октаэдры в комплексе могут совершать когерентные вращательные колебания (например, вокруг оси [001]). На рис.1 представлено схематическое изображение такого комп-

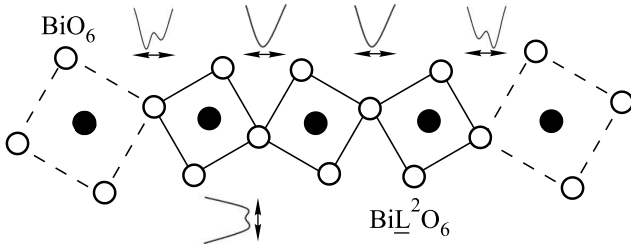


Рис.1. Схематическое изображение кооперированного комплекса октаэдров в плоскости  $\text{BiO}_2$ , в направлении [100] (см. текст); черные кружки – Bi, белые – O

лекса в плоскости  $\text{BiO}_2$  октаэдров вдоль направления [100]. Динамический обмен октаэдров ролями  $\text{BiO}_6 \leftrightarrow \text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ , осуществляющийся за счет выхода иона кислорода из глобального минимума асимметричного двухъямного потенциала и передачи пары электронов октаэдру  $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ , в данном случае затруднен, так как для этого потребовалось бы рассогласование кооперативного движения всего комплекса октаэдров  $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ . Кооперативность, во-первых, приводит к подавлению флуктуационных перескоков иона кислорода из глобального минимума в локальный при нагревании системы до определенного значения температуры, во-вторых, согласованные вращательные колебания октаэдров комплекса, локально искажающие кубическую перовскитную структуру, могут стать комбинационно активными, что и происходит в действительности в случае колебания с частотой  $50 \text{ см}^{-1}$ . При этом появление локальных искажений кубической структуры благодаря корре-

лированным вращательным колебаниям октаэдров во всем таком комплексе можно рассматривать как локально реализующийся фазовый переход типа смещения (на это на рис.1 указывает симметричный потенциал с двумя мелкими минимумами в направлении [010]).

Появление локальных искажений и решеточной нестабильности при вращательных дисторсиях октаэдров вокруг оси [001] будем рассматривать в рамках гамильтониана

$$H = \sum_i \left( \frac{P_i^2}{2M} + \frac{M\nu_o^2}{2} Q_i^2 + \frac{B}{4} Q_i^4 \right) - \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} v_{ii'} Q_i Q_{i'}, \quad (1)$$

где  $\nu_o$  – локальная частота малых осцилляций в отсутствие взаимодействий ( $\nu_o = 50 \text{ см}^{-1}$  в нашем случае),  $Q_i$  – обобщенная координата, описывающая повороты октаэдров,  $B$  – константа ангармоничности,  $v_{ii'}$  – константы взаимодействия,  $M$  – масса. Асимметричный двухъямный потенциал для описания движения иона кислорода, принадлежащего октаэдрам  $\text{BiO}_6$  и  $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ , выберем в виде

$$V = \frac{\alpha}{2} q^2 - \frac{\beta}{3} q^3 + \frac{\gamma}{4} q^4, \quad (2)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma (> 0)$  – константы,  $q$  – обобщенная координата иона. Колебания октаэдров зависят от положения ионов кислорода в двухъямном потенциале, что может быть учтено введением кубического и четвертого членов взаимодействия:

$$H_{int}^{(3)} = q^2 \sum_k \lambda_k^{(3)} Q_k, \quad H_{int}^{(4)} = q^2 \sum_{k,k'} \lambda_{k,k'}^{(4)} Q_k Q_{k'}, \quad (3)$$

где  $Q_k$  – фурье-компоненты координат  $Q_i$ ,  $\lambda_k^{(3)}$  и  $\lambda_{k,k'}^{(4)}$  – коэффициенты связи. Перенормировку затравочной частоты ( $\nu_o \rightarrow \nu_r$ ) в приближении самосогласованных фононов по взаимодействию четвертого порядка в (1) и в первом и втором приближениях теории возмущений по  $H_{int}^{(4)}$  и  $H_{int}^{(3)}$ , соответственно, можно представить в виде (см. отчасти [9])

$$\begin{aligned} \nu_r^2 = \nu_o^2 + \frac{3B}{M_{\text{eff}}} (\langle Q \rangle^2 + \langle \delta Q^2 \rangle) + \\ + \frac{2\lambda_{k,k}^{(4)}}{M_{\text{eff}}} (\langle q \rangle^2 + \langle \delta q^2 \rangle) - \\ - \frac{(\lambda_k^{(3)})^2}{m M_{\text{eff}} \Omega^2} (4\langle q \rangle^2 + \langle \delta q^2 \rangle). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\langle Q \rangle$  и  $\langle \delta Q^2 \rangle = \langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle$  – среднестатистическое значение координаты и ее дисперсия (аналогичный смысл имеют  $\langle q \rangle$  и  $\langle \delta q^2 \rangle$ ),  $M_{\text{eff}}$  – эффек-

тивная масса комплекса октаэдров, производящих локальную дисторсию  $\langle Q \rangle$  (комплекс может иметь линейные размеры в 4–6 октаэдров),  $\Omega^2 = \frac{1}{m}[\alpha - 2\beta\langle q \rangle + 3\gamma(\langle q \rangle^2 + \langle \delta q^2 \rangle)]$  – частота иона кислорода в двухъямном потенциале. Средние  $\langle q \rangle$  и  $\langle \delta q^2 \rangle$  определяются самосогласованно из уравнений:

$$\langle \delta q^2 \rangle = \frac{1}{2m\Omega} \operatorname{cth} \frac{\Omega}{2\theta}, \quad (5)$$

$$(\beta - 3\gamma\langle q \rangle)\langle \delta q^2 \rangle = \alpha\langle q \rangle - \beta\langle q \rangle^2 + \gamma\langle q \rangle^3,$$

а  $\langle Q \rangle$  и  $\langle \delta Q^2 \rangle$  –

$$\langle \delta Q^2 \rangle = \frac{\theta}{M_{\text{eff}}\nu_o^2},$$

$$M_{\text{eff}}\nu_o^2 + 3B\langle \delta Q^2 \rangle + B\langle Q \rangle^2 - v = 0, \quad (6)$$

где  $v = \sum_i v_i v_i$ ,  $m$  – масса иона кислорода,  $\theta = k_B T$ ; при выводе (4) учтено, что частота колебаний октаэдров много меньше частоты иона кислорода. В преимущественно интересующей нас области температур  $k_B T \gg \nu_o$ , поэтому ради упрощения дисперсия  $\langle \delta Q^2 \rangle$  представлена классической формулой в (6).  $M_{\text{eff}}$  может быть найдена из сопоставления температуры локального фазового перехода  $T_o$ , оцениваемой по формуле  $k_B T_o \approx M_{\text{eff}}\nu_o^2 \langle Q \rangle_{\text{max}}^2$ , с экспериментально измеренной  $T_o^{\text{exp}}$ . Так как  $\langle Q \rangle_{\text{max}} \approx 0.15 \text{ \AA}$  для разворота октаэдров на  $5^\circ$  при постоянной решетки  $a \approx 4.3 \text{ \AA}$ , а  $T_o^{\text{exp}} \approx 300 \text{ K}$  [2], то получаем оценку –  $M_{\text{eff}} \approx 800m$ , то есть комплекс состоит из 200 октаэдров и занимает примерно  $25 \times 25 \times 25 \text{ \AA}^3$ . Параметры  $\alpha, \beta, \gamma$  потенциала (2) оцениваются на основе данных EXAFS-анализа: по высоте потенциального барьера  $\sim 0.026 \text{ эВ}$  и координатам локального максимума  $\sim 0.075 \text{ \AA}$  и локального минимума  $\sim 0.15 \text{ \AA}$  [8].

Для кристаллов с перовскитной кубической структурой члены главного порядка в разложении поляризуемости по степеням комбинационно активных мод решетки отсутствуют в силу симметрии и основной вклад в тензор комбинационного рассеяния света дают члены второго порядка, поэтому в нашем случае интегральную интенсивность рассеяния света можно выразить в виде

$$I \sim \langle Q \rangle^2 \langle \delta Q^2 \rangle = \langle Q \rangle^2 \frac{\theta}{M_{\text{eff}}\nu_o^2} \quad (7)$$

или, учитывая второе уравнение в (6), имеем для приведенной интенсивности:

$$\frac{I}{\theta} \sim \frac{\langle Q \rangle^2}{2B\langle Q \rangle^2 + v}. \quad (8)$$

При температурах выше критической температуры  $T_o$  локального фазового перехода типа смещения  $\langle Q \rangle = 0$  и, в соответствии с формулой (8), интенсивность  $I = 0$ ; с появлением локальных искажений  $\langle Q \rangle^2 \sim T_o - T$  для температурной области  $T < T_o$  интенсивность  $I \neq 0$  и возрастает при понижении температуры. Теоретически рассчитанная использованием формул (8), (4)–(6) температурная зависимость приведенной интенсивности  $I/\theta$  качественно согласуется с экспериментальной кривой (рис.2). Очевидно, что температурный гистерезис в виде двух-

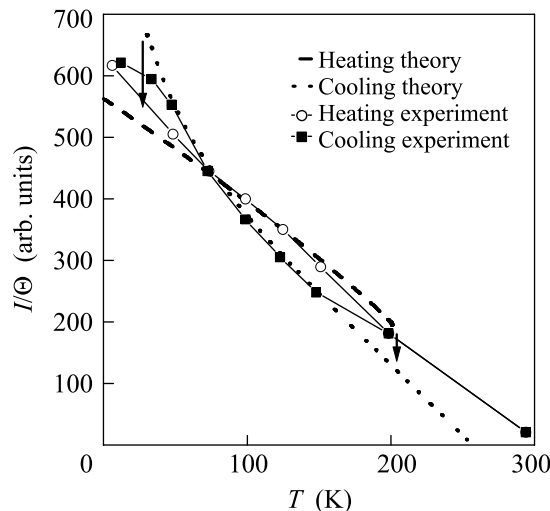


Рис.2. Гистерезисное поведение приведенной интегральной интенсивности комбинационного рассеяния света для линии с частотой  $50 \text{ см}^{-1}$  в монокристалле  $\text{Ba}_{0.67}\text{K}_{0.33}\text{BiO}_3$ ;  $B = 4.6 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^{-4}$ ,  $v = 3.11 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^{-2}$ ,  $\lambda_k^{(3)} = 1.65 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\lambda_{kk}^{(4)} = 1.24 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^{-4}$ ,  $\alpha = 3.69 \cdot 10^1 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^{-2}$ ,  $\beta = 7.5 \cdot 10^2 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\gamma = 3.3 \cdot 10^3 \text{ эВ} \cdot \text{ \AA}^{-4}$ ,  $M_{\text{eff}} = 800m$ ,  $m$  – масса атома кислорода

петлевой кривой обусловлен температурной перенормировкой частоты  $\nu_o$  за счет взаимодействий  $H_{\text{int}}^{(3)}$  и  $H_{\text{int}}^{(4)}$  (см. рис.3). Напомним, что эти взаимодействия представляют собой нелинейную связь вращательных колебаний октаэдров с колебаниями бризерного типа ионов кислорода в двухъямном потенциале в направлении  $[100]$ . Учет вклада только от  $H_{\text{int}}^{(3)}$  или только от  $H_{\text{int}}^{(4)}$  приводит к простому гистерезису – однопетлевому: в области бистабильности интенсивность рассеянного свет меньше при охлаждении и больше при нагревании образца, если учитывается  $H_{\text{int}}^{(4)}$ , а с учетом только  $H_{\text{int}}^{(3)}$  обход гистерезисной кривой обращается, то есть кривая охлаждения оказывается сверху, нагревания – снизу. Конкуренция вкладов от  $H_{\text{int}}^{(3)}$  (с минусом, так как вклад отличен от нуля во втором порядке теории возмущений)

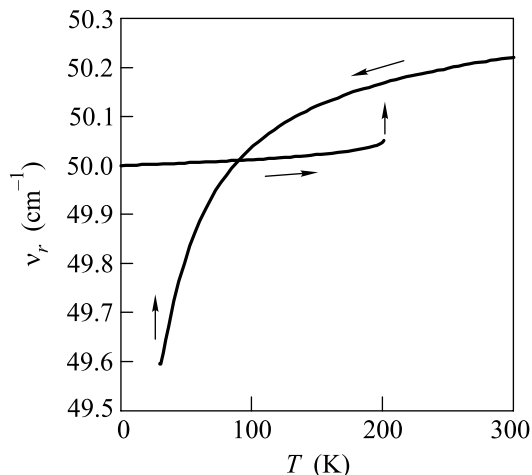


Рис.3. Температурная зависимость ренормированной частоты  $\nu_r$  от температуры  $T$ , построенная по формуле (4)

и от  $H_{\text{int}}^{(4)}$  (с плюсом, если  $\lambda_{kk}^{(4)} > 0$ ) формирует гистерезисную кривую двухпетлевого вида.

Таким образом, наличие фоновой линии с частотой  $50 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния света в монокристалле сверхпроводящего оксида  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  и бистабильное температурное поведение ее интегральной интенсивности отражают ряд особенностей локальной решеточной и электронной структур этого соединения. Во-первых, появление такой линии обусловлено вращением жестких и мягких октаэдров  $\text{BiO}_6$ . При этом вращательные дисторсии реализуются в форме локального фазового перехода типа смещения, испытываемого кооперированным комплексом жестких октаэдров, которые могут обмениваться ролями с мягкими октаэдрами благодаря колебаниям бризерного типа ионов кислорода в двухъямном потенциале. Во-вторых, интегральная интенсивность комбинационного рассеяния света для данной линии спадает при отогреве об-

разца и обращается в нуль при критической температуре  $T_0$  локального фазового перехода типа смещения, то есть когда кооперированные когерентные колебания комплекса октаэдров разрушаются и исчезают локальные искажения кубической перовскитной структуры. В-третьих, температурный гистерезис интегральной интенсивности обусловлен несимметричным характером зависимости вращательных колебаний октаэдров с ренормированной частотой  $\nu_r$  от двух неэквивалентных положений иона кислорода, переносящего электронную пару от мягкого к жесткому октаэдру, причем бистабильное поведение этого иона в двухъямном потенциале обеспечивается кооперативным поведением комплекса октаэдров, кроме того, конкуренция вкладов от взаимодействий  $H_{\text{int}}^{(3)}$  и  $H_{\text{int}}^{(4)}$  в  $\nu_r$  формирует гистерезисную кривую двухпетлевого вида для зависимости интенсивности от температуры.

1. A. P. Menushenkov, K. V. Klementev, A. V. Kuznetsov, and M. Yu. Kagan, *ЖЭТФ* **120**, 700 (2001).
2. Yu. G. Pashkevich, V. P. Gnezdilov, A. V. Eremenko et al., *Int. J. Mod. Phys.* **14**, 3637 (2000).
3. S. Zherlitsyn, B. Lüthi, V. Guzakov et al., *Eur. Phys. J.* **16**, 59 (2000).
4. D. E. Cox and A. W. Sleight, *Acta Crystallogr.* **35**, 1 (1989).
5. Shiyou Pei, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski et al., *Phys. Rev.* **B41**, 4126(1990).
6. Y. Yacoby, S. M. Heald, and E. A. Stern, *Solid State Commun.* **101**, 801 (1997).
7. M. Braden, W. Reichardt, W. Schmidbauer et al., *J. Superconductivity* **8**, 595 (1995).
8. А. П. Менушенков, К. В. Клементьев, П. В. Конарев, А. А. Мешков, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 977 (1998).
9. А. П. Сайко, В. Е. Гусаков, *ЖЭТФ* **116**, 168 (1999); **108**, 757 (1995).