Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 7, с. 589 – 599

Природа локального спаривания носителей заряда в семействе высокотемпературных сверхпроводников на основе $BaBiO_3$ (Миниобзор)

А. П. Менушенков[1)]

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 февраля 2025 г.
После переработки 10 февраля 2025 г.
Принята к публикации 27 февраля 2025 г.

Представлена модель локального спаривания носителей заряда в реальном пространстве в семействе висмутатных высокотемпературных сверхпроводящих оксидов, основанная на экспериментальных данных рентгеновской спектроскопии поглощения с использованием синхротронного излучения и излучения рентгеновского лазера на свободных электронах. Предложено объяснение природы двух энергетических щелей и диэлектрического состояния висмутата бария $BaBiO_3$, металлического состояния плюмбата бария $BaPbO_3$, фазовой диаграммы и появления сверхпроводимости при допировании $BaBiO_3$ свинцом и калием. Обсуждена возможность реализации как фононного, так и электронного механизма спаривания.

DOI: 10.31857/S0370274X25040081, EDN: DDLSIU

1. Введение. Уникальность родительского соединения семейства высокотемпературных сверхпроводящих оксидов (ВТСП) на основе висмутата бария $BaBiO_3$ впервые была отмечена в обзоре S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka [1], в котором при объяснении совокупности аномальных свойств семейства авторы пришли к выводу об отсутствии свободных электронов и существовании только спаренного состояния носителей заряда и двухчастичной проводимости в $BaBiO_3$. Однако, несмотря на использование самых современных экспериментальных и расчетных методов в десятках научных лабораторий (см., например, обзор [2] и ссылки в нем), убедительных свидетельств существования основного состояния $BaBiO_3$ в виде изначально двухчастичной системы до настоящего времени не было.

Недавно мы получили прямое экспериментальное доказательство спаривания носителей заряда в $BaBiO_3$ в реальном пространстве, проведя исследование рентгеновских спектров поглощения с временным разрешением tr-XAS на K-крае поглощения кислорода $BaBiO_3$ при резонансном фемтосекундном возбуждении через оптическую щель на Европейском рентгеновском лазере на свободных электронах EuXFEL [3]. В ходе эксперимента [3] мы впервые наблюдали трансформацию спектра изначально двухчастичной системы в спектр одночастичного ансамбля свободных носителей заряда, что стало прямым доказательством существования локальных пар электронов и дырок в основном состоянии висмутата бария $BaBiO_3$. В результате были подтверждены основные положения ранее предложенной модели локального спаривания электронов и дырок на верхней антисвязывающей $Bi6s$–$O2p_{\sigma^*}$ орбитали соседних октаэдрических комплексов, основанной на экспериментальных данных рентгеновской спектроскопии поглощения XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) и EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) на синхротронном излучении [4].

В настоящей работе мы представляем развитие этой модели на основе анализа поведения локальной электронной структуры $BaBiO_3$ в течение первой пикосекунды после резонансного фемтосекундного возбуждения через оптическую щель [3], который показал, что диспропорционирование $Bi6s$–$O2_{p^*}$-связи, являющееся причиной трансформации гипотетического соединения $BaBi^{4+}O_3$ в основное состояние $BaBiO_3$, происходит только благодаря локальному спариванию электронов и дырок на соседних октаэдрах. С единой точки зрения объяснены основные аномальные свойства семейства висмутатов со структурой перовскита, включая природу оптической и транспортной щелей и диэлектрическое состояние в $BaBiO_3$, металлическое состояние в $BaPbO_3$, полную фазовую диаграмму и появление сверхпроводимости при допировании $BaBiO_3$ свинцом и калием. Обсуждена возможность реализации как фо-

[1)]e-mail: apmenushenkov@mephi.ru

ионного, так и электронного механизма спаривания локальных носителей заряда.

2. Механизм локального спаривания носителей заряда в $BaBiO_3$. Диэлектрическое состояние висмутата бария $BaBiO_3$, который согласно расчетам [5, 6] должен быть металлом, изначально объяснялось диспропорционированием валентности висмута $2Bi^{4+} \rightarrow Bi^{3+} + Bi^{5+}$ [7, 8] в гипотетическом соединении $BaBi^{4+}O_3$. Эта схема продолжает активно использоваться во многих работах (см., например [2]), несмотря на то, что она противоречит отсутствию расщепления $4f$ Bi линий в рентгеновских фотоэлектронных спектрах (XPS) [9, 10]. В то же время на основании исследования влияния содержания кислорода на XANES-спектры, мы предложили другую схему: $2Bi^{4+} \rightarrow Bi^{3+} + Bi^{3+}\underline{L}^2$ (здесь $\underline{L}^2$ означает две дырки, распределенные по шести атомам кислорода, окружающим ион Bi) [11, 12], которая согласуется с данными XPS и используется в литературе в виде схемы диспропорционирования Bi6s–O2p связи [2]. При проведении EXAFS-исследований семейства висмутатов мы обнаружили аномальный низкотемпературный ангармонизм в виде колебаний ионов кислорода в двухъямном потенциале [4, 13], который объяснили различным электронным заполнением верхней антисвязывающей Bi6s–O2$p_{\sigma*}$-орбитали соседних октаэдрических комплексов BiO_6: на одном комплексе создается локальная электронная пара, в то время как на соседнем образуется пара дырок. В результате на основе объединения XANES- и EXAFS-данных впервые была предложена концепция локального спаривания электронов и дырок на соседних октаэдрических комплексах в $BaBiO_3$, сформулированная в виде новой модели диспропорционирования Bi6s–O2$p_{\sigma*}$-связи: $2Bi\underline{L}^1O_6 \rightarrow Bi\underline{L}^0O_6 + Bi\underline{L}^2O_6$ [4]. В этой модели $Bi\underline{L}^2O_6$ представляет собой малый октаэдр, несущий пару дырок $\underline{L}^2$ и проявляющий свойства, характерные для жестко-связанной молекулы с вакантной верхней антисвязывающей (разрыхляющей) Bi6s–O2$p_{\sigma*}$-орбиталью. Большой мягкий октаэдр $Bi\underline{L}^0O_6$ содержит электронную пару $\underline{L}^0$ и ведет себя аналогично слабо-связанной молекуле с полностью заполненной Bi6s–O2$p_{\sigma*}$-орбиталью. Туннелирование локальных пар между соседними комплексами в соответствии с динамическим обменом $Bi\underline{L}^0O_6 \leftrightarrow Bi\underline{L}^2O_6$ вызывает колебания атомов кислорода в двухъямном потенциале [4, 13].

Согласно расчетам [5, 6, 14, 15] гипотетическое соединение $BaBi^{4+}O_3$ должно иметь простую кубическую структуру перовскита. На основании результатов XFEL-эксперимента [3] это состояние хорошо описывается состоянием локальной электронной и кристаллической структуры $BaBiO_3$, возникающим при возбуждении резонансным лазерным импульсом через оптическую щель в конце первой пикосекунды на конечной стадии возбуждения $|1\rangle$, которое представляет из себя простую кубическую структуру перовскита из одинаковых $Bi\underline{L}^1O_6$ комплексов с одной дыркой и одним электроном на верхней антисвязывающей Bi6s–O2$p_{\sigma*}$-орбитали (рис. 1, левая панель).

Поскольку свободные электроны и дырки находятся на энергетическом уровне химического потенциала μ_0, то соединение является металлом с наполовину заполненной зоной, как это предсказывалось в расчетах [5, 6, 14, 15]. В то же время наш эксперимент [3] показал, что такое состояние метастабильно и система вынуждена трансформироваться в энергетически более выгодное основное состояние $|0\rangle$ в соответствии с механизмом диспропорционирования Bi6s–O2$p_{\sigma*}$-связи: $2Bi\underline{L}^1O_6 \rightarrow Bi\underline{L}^0O_6 + Bi\underline{L}^2O_6$ [4] (рис. 1).

При этом важно отметить, что в нашей модели спаривания [3, 4] локальные пары электронов и дырок в соседних октаэдрах жестко связаны между собой. Наличие электронной пары $\underline{L}^0$ на уровне энергии $E_0(\underline{L}^0)$ в большом октаэдре предполагает наличие дырочной пары $\underline{L}^2$ на уровне энергии $E_0(\underline{L}^2)$ в соседнем малом октаэдре, а конфигурацию локальной электронной структуры основного состояния $BaBiO_3$ следует понимать как $E_0(\underline{L}^0) + E_0(\underline{L}^2)$ (рис. 1, правая панель). Именно различное заполнение ($\underline{L}^2$ или $\underline{L}^0$) верхней антисвязывающей Bi6s–O2$p_{\sigma*}$-орбитали определяет конфигурацию и размер октаэдра и является основной причиной дыхательных и вращательных искажений кубической решетки, но не наоборот, как это предполагается, например, в работах [16, 17] на основании DFT расчетов. Одинаковая заселенность $\underline{L}^1$ разрыхляющей орбитали Bi6s–O2$p_{\sigma*}$ соседних октаэдров определяет их одинаковый размер и отсутствие искажений кубической структуры, состоящей из идентичных $Bi\underline{L}^1O_6$ октаэдров (рис. 1, левая панель).

Как можно видеть на рис. 1, простым переводом одной дырки $\underline{L}^1 \rightarrow \underline{L}^2$ (или электрона $\underline{L}^1 \rightarrow \underline{L}^0$) на соседний октаэдр, как это предполагается, например, в [16, 17], осуществить процесс диспропорционирования Bi6s–O2p-связи и перевести систему в основное состояние нельзя. Переход $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ не может произойти в одну стадию, минуя промежуточное состояние $|2\rangle$, поскольку уже на начальной стадии перевода одной дырки (или электрона) на соседний октаэдр нарушается одинаковое заполнение верхней антисвязывающей Bi6s–O2$p_{\sigma*}$-орбитали соседних октаэдров. Как отмечено выше, это вызывает моноклинное ис-

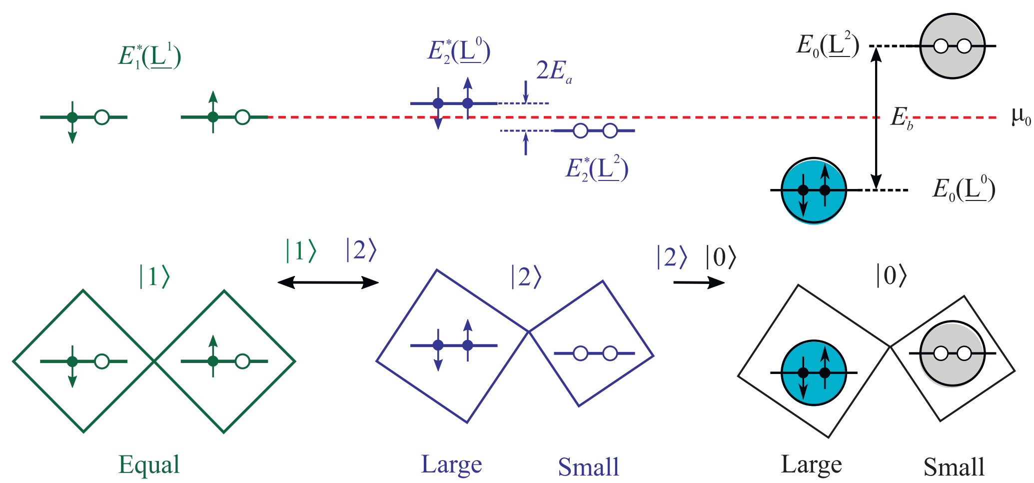

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема механизма диспропорционирования Bi6s–O2p_{σ^*}-связи. Показан процесс перестройки локальной электронной (вверху) и локальной кристаллической (внизу) структуры гипотетического соединения $BaBi^{4+}O_3$. Левая панель $|1\rangle$: метастабильное металлическое одночастичное состояние гипотетического соединения $BaBi^{4+}O_3$ с простой кубической структурой перовскита. Средняя панель $|2\rangle$: промежуточное одночастичное состояние системы с моноклинно-искаженной кубической структурой и неспаренными электронами и дырками на уровнях $E_2^*(\underline{L}^0)$ и $E_2^*(\underline{L}^2)$ соответственно. Правая панель $|0\rangle$: основное двухчастичное состояние бозонного полупроводника $BaBiO_3$ с моноклинно-искаженной кубической структурой и спаренными электронами и дырками на соседних октаэдрах. E_b – энергия спаривания, μ_0 – химический потенциал. Обозначение энергетических уровней взято из работы [3]

кажение кубической решетки, требует затрат энергии и приводит к повышению энергии обоих электронов и обеих дырок на величину, равную энергии деформации решетки E_a (напомним, что энергия дырочных уровней отсчитывается в противоположную сторону по сравнению с электронными). В результате при переходе $|1\rangle \to |2\rangle$ в одночастичном энергетическом спектре возникает щель $2E_a$ (рис. 1, средняя панель), которая в двухчастичном спектре основного состояния $BaBiO_3$ является транспортной щелью и играет роль активационной энергии.

Переход в основное состояние $|0\rangle$ становится энергетически выгодным лишь на второй стадии $|2\rangle \to |0\rangle$ только благодаря процессу спаривания носителей заряда. Два электрона на уровне $E_2^*(\underline{L}^0)$ и две дырки на уровне $E_2^*(\underline{L}^2)$ образуют пары $E_0(\underline{L}^0)$ и $E_0(\underline{L}^2)$ с энергией связи E_b между ними, при этом в систему выделяется энергия, равная ширине оптической щели $E_G = E_b + 2E_a$, и компенсируются затраты энергии на первой стадии. В результате этого перехода система трансформируется в наиболее энергетически выгодное основное состояние $|0\rangle$ бозонного полупроводника $BaBiO_3$, имеющего моноклинно-искаженную структуру с локальными парами электронов $\underline{L}^0$ и дырок $\underline{L}^2$ на верхней антисвязывающей Bi6s–O2p_{σ^*} орбитали большого и малого октаэдров соответственно (рис. 1, правая панель).

Картина образования энергетической щели E_b в процессе локального спаривания электронов и дырок в висмутате бария $BaBiO_3$ на уровне химического потенциала μ_0 в реальном пространстве при комнатной температуре (рис. 1) аналогична процессу возникновения энергетической щели 2Δ в теории Бардина–Купера–Шрифера (БКШ) при спаривании зонных электронов на уровне Ферми в импульсном пространстве в традиционных сверхпроводниках при температуре перехода в сверхпроводящее состояние. Однако, в отличие от низкотемпературных сверхпроводников, где вследствие взаимодействия с фононами свободные электроны образуют куперовские пары в импульсном пространстве, в висмутате бария $BaBiO_3$ происходит одновременный процесс спаривания носителей заряда, локализованных в реальном пространстве: электронов на больших октаэдрах и дырок – на малых октаэдрах. При этом энергетическая щель E_b, в отличие от 2Δ, не является сверхпроводящей, так как пары локализованы с энергией $2E_a$ и не могут свободно передвигаться. Энергия E_b является энергией спаривания, и, как показано в следующих разделах, ее сохранение гарантирует сохранение спаренного состояния и обеспечивает переход в сверхпроводящее состояние при допировании $BaBiO_3$ калием или свинцом в соответствии с механизмом сверхпроводимости, описанном нами ранее в модели пространственно-разделенной ферми-бозе смеси [18–20].

Очень большая величина энергии спаривания $E_b \approx 1.5$ эВ может указывать либо на экстремально большое значение константы электрон-фононного взаимодействия λ в случае фононного, или биполяронного механизма спаривания [1, 16, 21, 22], либо на существование другого, например, электронного механизма [23, 24], и оставляет вопрос о природе отрицательного потенциала Андерсона U′ [25] открытым для дискуссий. Используя в рамках фононного механизма подход Харди и Флокена для произвольного ангармонического потенциала [21] и параметры реального двухъямного потенциала колебаний атомов кислорода из наших EXAFS-данных [4], мы получили оценку величины константы электрон-фононного взаимодействия λ, достаточную для объяснения $T_c \approx \approx 30$ K в $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ в биполяронной модели [4]. Однако, результаты XFEL эксперимента [3] показали, что временной масштаб, характерный для разрушения электронных и дырочных пар ~ 150 фс и обратной рекомбинации в спаренное состояние ~ 240 фс, чрезвычайно мал в сравнении с временем перестройки решетки ~ 1.5 пс. Это обстоятельство вызывает сомнение в возможности достижения в фононном механизме величины константы электрон-фононного взаимодействия, необходимой для реализации процесса локального спаривания за столь короткое время, которое значительно меньше времен, типичных для фононной подсистемы. Поэтому, учитывая результаты эксперимента [3], мы полагаем, что механизм спаривания носителей заряда в висмутатах должен иметь скорее не фононную [1, 16, 21, 22], а электронную природу, как это предполагалось, например в [23, 24]. При этом нельзя также исключать возможность реализации динамического механизма спаривания, в котором решетка может играть косвенную роль, способствуя процессу спаривания через динамический вклад, например, в виде колебаний атомов кислорода в двухъямном потенциале.

Важно также отметить, что представленная на рис. 1 схема дает более глубокое понимание природы оптической щели. Оптическая щель E_G бозонного полупроводника $BaBiO_3$ проявляется в спектре оптической проводимости в виде необычного острого пика при энергии фотона $\hbar\omega_G = E_G \approx 2$ эВ и принципиально отличается от запрещенной зоны обычного полупроводника, которая описывает переход электронов из заполненной зоны в зону свободных состояний с корневой зависимостью плотности состояний от энергии [1, 26]. Поскольку свободные носители заряда отсутствуют, то в одночастичном энергетическом спектре $BaBiO_3$ нет ни занятых, ни свободных уровней с разностью энергии ~ 2 эВ и нет инжекции фотоносителей через полупроводниковую щель, как это предполагается, например, в работе [27]. Резонансный пик оптической проводимости возникает потому, что квант света с энергией $\hbar\omega_G$ вызывает диссоциацию локальных электронных и дырочных пар и приводит к рождению свободных носителей заряда, которые вносят вклад в проводимость, создавая пик в спектре оптической проводимости при $\hbar\omega_G \approx 2$ эВ. Однако, в отличие от [27], эти носители заряда переходят не на какой-то виртуальный уровень с энергией ~ 2 эВ, а появляются в результате разрушения локальных пар на уровне энергии $E_1^*(\underline{L}^1)$, совпадающем с уровнем химического потенциала μ_0 (рис. 1). Таким образом, ширина оптической щели бозонного полупроводника – это энергия, которую необходимо затратить для разрушения спаренного состояния электронов и дырок в $BaBiO_3$.

3. Особенности формирования пространственно-разделенной ферми-бозе смеси в $BaBiO_3$ при допировании калием. Результаты эксперимента на XFEL [3] позволяют глубже понять процессы перестройки локальной электронной структуры висмутата бария BaBiO3 при его допировании калием, описанные нами ранее в модели пространственно-разделенной ферми-бозе смеси [18–20]. Согласно [1], $BaBiO_3$ демонстрирует полупроводниковое поведение с транспортной щелью $E_a \approx 0.24$ эВ, которая не проявляется в спектрах ни фотопроводимости, ни оптического поглощения, ни фотоакустики [1, 26]. Перенос заряда может осуществляться только в виде двухчастичной проводимости локальными парами при преодолении энергии локализации $2E_a$ [1, 4, 18–20]. В рамках описания двухчастичной проводимости перестройка локальной электронной структуры $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ в зависимости от степени допирования схематично представлена на рис. 2, на котором отдельно показаны бозонные и фермионные вклады в двух- и одночастичную плотности состояний.

В отсутствие допирования ($x = 0$) в основном (двухчастичном) состоянии $BaBiO_3$ свободная и заполненная бозонные зоны разделены транспортной (активационной) щелью $2E_a$, препятствующей свободному перемещению локальных пар в пространстве, и это состояние можно рассматривать в виде бозонного (двухчастичного) аналога обычного полупроводника с запрещенной зоной $2E_a$ и бозонным химическим потенциалом μ_0 в центре этой зоны. Фермионная зона проводимости отсутствует, валентные $O2p_\pi$-электроны локализованы (выделено желтой заливкой) и не могут участвовать в проводимости вследствие отсутствия зоны свободных одночастичных состояний. Поэтому при $x = 0$ ферми-бозе

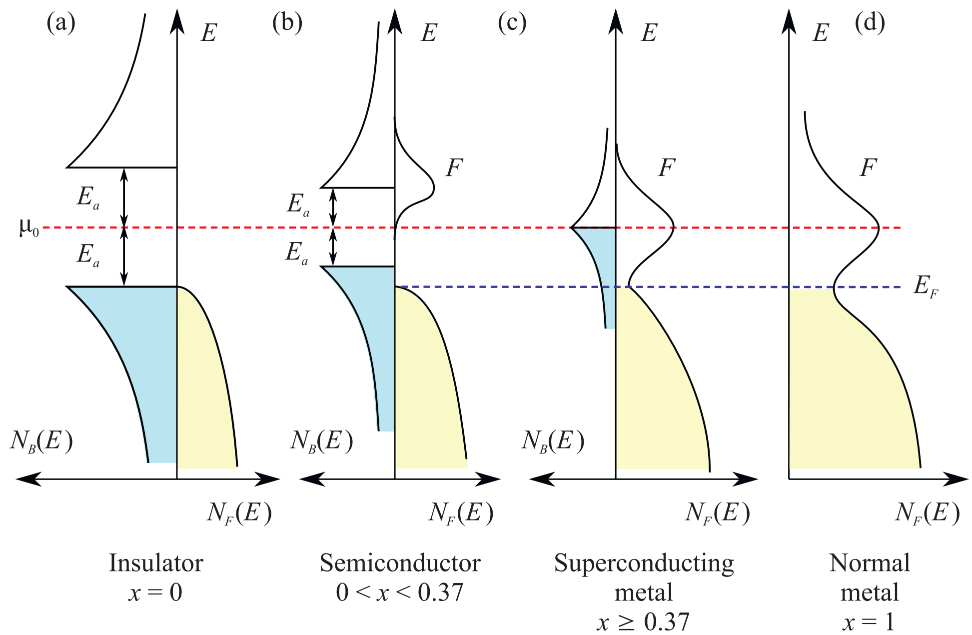

Рис. 2. (Цветной онлайн) Схематичное изображение перестройки локальной электронной структуры $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ в зависимости от степени допирования x (модифицированный рис. 3 из статьи [20]). Вклады бозонной $N_B(E)$ и фермионной $N_F(E)$ плотности состояний показаны отдельно, поскольку они пространственно разделены. Заполненные бозонная и фермионная зоны выделены голубой и желтой заливкой, соответственно. Незанятые бозонная и фермионная зоны не имеют заливки. $2E_a$ – активационная щель; μ_0 – химический потенциал

смесь не образуется (рис. 2a). Перенос заряда в электрическом поле осуществляется локальными парами за счет последовательной замены больших октаэдров на малые по цепочке $Bi\underline{L}^2O_6 \to Bi\underline{L}^0O_6 \to Bi\underline{L}^2O_6$. Результаты измерения эффекта Холла указывают на дырочный тип проводимости в $BaBiO_3$ [1, 2], который проявляется в виде движения локальных дырочных пар на фоне решетки из октаэдров, имеющих в центре одинаковые ионы Bi^{3+} [4]. На каждом шаге пары дырок вынуждены дважды преодолевать энергию деформации решетки E_a при трансформации большого октаэдра в малый и обратно, что проявляется в виде транспортной щели $2E_a$. Туннелирование локальных пар в двухъямном потенциале способствует переносу заряда, благодаря динамическому обмену $Bi\underline{L}^2O_6 \leftrightarrow Bi\underline{L}^0O_6$.

При допировании $BaBiO_3$ калием замена каждых двух атомов Ba^{2+} на два атома K^+ добавляет две дырки и приводит к замене части больших октаэдров $Bi\underline{L}^0O_6$ на малые $Bi\underline{L}^2O_6$. Однако эти дополнительные дырки находятся в неспаренном состоянии, поскольку рядом нет больших октаэдров $Bi\underline{L}^0O_6$ со спаренными электронами [3, 4].

При $0 < x < 0.37$ вследствие объединения малых окаэдров $Bi\underline{L}^2O_6$ в кластер происходит расщепление свободных дырочных уровней $\underline{L}^2$ верхней антисвязывающей $Bi6s$–$O2p_{\sigma^*}$ орбитали, из которых начинает формироваться фермионная зона проводимости F, пока еще отделенная энергетической щелью от валентной зоны $O2p_\pi$-электронов (рис. 2b). В бозонной подсистеме это приводит к постепенной смене основного типа носителей заряда с дырочного на электронный в соответствии с холловскими данными [2], поскольку перенос заряда через “дырочный” фермионный кластер из $Bi\underline{L}^2O_6$ октаэдров по цепочке $Bi\underline{L}^0O_6 \to Bi\underline{L}^2O_6 \to Bi\underline{L}^2O_6$ может осуществляться только электронными парами $\underline{L}^0$. При этом с увеличением степени допирования x транспортная щель $2E_a$ сужается, способствуя росту двухчастичной проводимости бозонного полупроводника, но не исчезает, и при $0 < x < 0.37$ $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ демонстрирует полупроводниковый механизм проводимости, который постепенно меняется от простого экспоненциального (активационного) к моттовскому с переменной длиной прыжка [28]. Таким образом, при малых степенях допирования $0 < x < 0.37$ ферми-бозе смесь начинает формироваться, но она пока разделена и пространственно и энергетически (рис. 2b).

На рисунке 2c представлена схема появления состояния сверхпроводящего металла при достижении и превышении порога перколяции $x \geq 0.37$, когда рост числа малых октадэров $n_0 \cdot (1 + x)/2$ (n_0 – концентрация элементарных ячеек) приводит к образованию непрерывного фермионного $Bi\underline{L}^2O_6$–$Bi\underline{L}^2O_6$

кластера в кубической решетке вдоль осей типа [100]. На границе $x = 0.37$ и в бозонной и в фермионной подсистеме одновременно происходит фазовый переход диэлектрик–металл. В фермионной подсистеме свободные уровни верхней антисвязывающей Bi6s–O2p_{σ^*} орбитали малых $\mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^2\mathrm{O}_6$ октаэдров сливаются в зону проводимости F, которая перекрывается с заполненной валентной зоной O2p_π-электронов, образуя металлическое состояние ферми-жидкости с уровнем Ферми E_F.

В бозонной подсистеме транспортная щель $2E_a$ закрывается ($E_a = 0$), локальные электронные пары $\underline{\mathrm{L}}^0$ из больших октаэдров $\mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^0\mathrm{O}_6$ делокализуются, но не распадаются, благодаря сохранению энергии связи $E_b = E_G \approx 0.5$ эВ [29, 30]. Перемещение локальных электронных пар в электрическом поле по цепочке $\mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^0\mathrm{O}_6 \rightarrow \mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^2\mathrm{O}_6 \rightarrow \mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^2\mathrm{O}_6$ вдоль осей типа [100] становится свободным, обеспечивая состояние бозонного сверхпроводящего металла, шунтированного фермионной компонентой [4, 18–20]. В результате, при $x \geq 0.37$ в системе образуется пространственно-разделенная ферми-бозе смесь из свободных электронов (фермионов) и локальных электронных пар (бозонов) (рис. 2c). По-видимому, нормальная металлическая проводимость в $\mathrm{Ba}_{1-x}\mathrm{K}_x\mathrm{BiO}_3$ обусловлена в основном фермионным вкладом, при этом существование бозонной составляющей подтверждается экспериментами Хеллмана и Хартфорда [31], в которых бозонный вклад наблюдался в виде двухчастичного туннелирования в нормальном состоянии.

Здесь следует отметить, что по мере допирования BaBiO_3 калием, растет число малых жестких $\mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^2\mathrm{O}_6$ октаэдров и решетка сжимается, несмотря на то, что ионные радиусы Ba^{2+} и K^+ практически совпадают. В процессе образования непрерывного $\mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^2\mathrm{O}_6$–$\mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^2\mathrm{O}_6$ кластера, статические искажения дыхательной и вращательной моды постепенно исчезают и при $x = 0.37$ интегрально решетка становится близкой к простой кубической [32]. При этом за счет внутренних напряжений радиус большого $\mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^0\mathrm{O}_6$ октаэдра уменьшается до размеров малого $\mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^2\mathrm{O}_6$ октаэдра, способствуя свободному перемещению локальных электронных пар $\underline{\mathrm{L}}^0$ по фермионному кластеру [4]. Однако, вследствие сохранения локальных пар электронов и дырок на соседних октаэдрах, на локальном уровне решетка отличается от простой кубической [33], что проявляется в наблюдении двухъямного потенциала колебаний части атомов кислорода в EXAFS-спектрах при $x = 0.4$ и 0.5 [4]. Несмотря на выравнивание при $x \geq 0.37$ значений радиусов октаэдров, мы здесь и далее будем использовать названия “большой” и “малый”, понимая под этим различное электронное заполнение верхней антисвязывающей Bi6s–O2p_{σ^*} орбитали.

Переход к KBiO_3 должен был бы привести к потере сверхпроводящих свойств соединения в результате полной замены больших $\mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^0\mathrm{O}_6$ октаэдров на малые октадрические комплексы $\mathrm{Bi}\underline{\mathrm{L}}^2\mathrm{O}_6$. Бозонная подсистема (локальные электронные пары и бозонная плотность состояний) отсутствует и соединение KBiO_3 должно проявлять свойства ферми-жидкости несверхпроводящего металла с пустой зоной проводимости F из свободных уровней верхней антисвязывающей Bi6s–O2p_{σ^*} орбитали, перекрывающейся с заполненной валентной зоной O2p_π-электронов на уровне Ферми E_F (рис. 2d). Однако, вследствие наличия предела растворимости калия в BaBiO_3 $x \approx 0.5$, соединение KBiO_3 может существовать только гипотетически. Поэтому для анализа предельного случая $x = 1$ мы использовали электронную структуру несверхпроводящего металлического плюмбата бария BaPbO_3, который в нашей модели является электронным аналогом гипотетического KBiO_3. Принимая во внимание то, что результаты расчетов зонной структуры [5] и экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии [34, 35] указывают на сдвиг уровня Ферми в BaPbO_3 в сторону меньших энергий на 0.25–0.5 эВ относительно BaBiO_3, мы считаем, что аналогичный сдвиг должен наблюдаться и при переходе от BaBiO_3 к KBiO_3. В нашем представлении этот энергетический сдвиг связан с переходом от бозонного полупроводника BaBiO_3 с уровнем собственного химического потенциала μ_0 при $x = 0$ к несверхпроводящему фермионному металлу KBiO_3 с собственным химическим потенциалом μ_F (уровнем Ферми E_F) при $x = 1$ (рис. 2a–d).

4. Особенности формирования пространственно-разделенной ферми-бозе смеси при допировании BaBiO_3 свинцом. Описание механизма фазового перехода диэлектрик–металл и появления сверхпроводимости при замене части атомов висмута на атомы свинца в $\mathrm{BaPb}_{1-x}\mathrm{Bi}_x\mathrm{O}_3$ (BPBO), оказывается более сложным по сравнению с $\mathrm{Ba}_{1-x}\mathrm{K}_x\mathrm{BiO}_3$ (BKBO), несмотря на то, что систему BPBO начали исследовать значительно раньше, чем BKBO.

Предложенная ранее трактовка природы металлического состояния плюмбата бария BaPbO_3 крайне противоречива [2, 6, 34–39]. Так, согласно работе [36], BaPbO_3 проявляет металлическую проводимость из-за перекрытия антисвязывающей Pb6s–O2p_{σ^*}-зоны с несвязывающей O2p_π-зоной, которая частично заполнена электронами, в то время как авторы работы [35] рассматривают три различные версии появления металлических свойств $BaPbO_3$, но приходят к выводу, что ни одна из них не является удовлетворительной. При этом отмечается, что расхождение между расчетами и экспериментом для $BaPbO_3$ выражено сильнее, чем для $BaBiO_3$, несмотря на то, что принятая в расчетах простая кубическая кристаллическая структура близка к реальной структуре $BaPbO_3$ [35, 37], а основная причина расхождения – это недостатки одночастичного приближения, используемого в расчетных методах [37].

Проведенные нами низкотемпературные EXAFS-исследования показали, что в отличие от $BaBiO_3$, в котором наблюдаются колебания атомов кислорода в двухъямном потенциале, в $BaPbO_3$ колебания являются гармоническими [4]. Учитывая это, мы пришли к выводу, что в $BaPbO_3$, в котором свинец имеет на один электрон меньше, чем висмут, два соседних октаэдра имеют свободную верхнюю антисвязывающую $Pb6s$–$O2p_{\sigma^*}$-орбиталь и являются жесткими $Pb\underline{L}^2O_6$ комплексами, такими же, как комплексы $Bi\underline{L}^2O_6$ в $BaBiO_3$. В этом случае локальных электронных пар нет, и туннелирование вместе с двухъямным потенциалом отсутствует. Таким образом, локальная электронная структура октаэдрических комплексов в $BaPbO_3$ аналогична структуре комплексов $Bi^{3+}\underline{L}^2O_6$ в $BaBiO_3$ и может быть представлена как $Pb^{2+}\underline{L}^2O_6$, а не $Pb^{4+}O_6$, вследствие компенсации части заряда свинца двумя дырками $\underline{L}^2$, распределенными по октаэдрическому комплексу $Pb^{4+} \to Pb^{2+}\underline{L}^2$.

Конфигурация $Pb^{2+}\underline{L}^2O_6$ позволяет объяснить причину появления зоны проводимости и металлического состояния в плюмбате бария $BaPbO_3$. Действительно, все октаэдрические $Pb^{2+}\underline{L}^2O_6$ комплексы объединены в реальном пространстве в непрерывный кластер, поэтому их свободные уровни $\underline{L}^2$ расщепляются в зону проводимости и, пересекаясь с валентной зоной $O2p_\pi$-электронов, формируют состояние ферми-жидкости, полностью аналогичное состоянию, образованному при пространственном объединении $Bi\underline{L}^2O_6$-комплексов при $x \geq 0.37$ в $BaBiO_3$ (см. рис. 2c и d). При этом две дырки $\underline{L}^2$ на верхней антисвязывающей $Pb6s$–$O2p_{\sigma^*}$-орбитали находятся в неспаренном состоянии, поскольку рядом нет больших комплексов с парами электронов. Не менее успешно конфигурация $Pb^{2+}\underline{L}^2O_6$ позволяет объяснить возникновение сверхпроводимости в BPBO аналогично случаю BKBO. Перестройка локальной электронной структуры при переходе от $BaBiO_3$ к $BaPbO_3$, схематично представлена на рис. 3.

При $x = 1$ рис. 3a полностью повторяет рис. 2a: в бозонном полупроводнике $BaBiO_3$ заполненная и свободная бозонные зоны разделены транспортной (активационной) щелью $2E_a$, препятствующей свободному перемещению локальных пар в пространстве; фермионная зона и ферми-бозе смесь на этой стадии отсутствуют. $BaBiO_3$ проявляет дырочный тип проводимости, подтверждаемый результатами холловских измерений [1, 2].

При допировании $BaBiO_3$ свинцом происходит замена каждой пары большого и малого октаэдров $Bi\underline{L}^0O_6$–$Bi\underline{L}^2O_6$ с ионами висмута в центре на пару одинаковых октаэдров $Pb\underline{L}^2O_6$–$Pb\underline{L}^2O_6$ с ионами свинца в центре. Это добавляет две дырки в систему, также как и при допировании $BaBiO_3$ калием, причем эти дополнительные дырки находятся в неспаренном состоянии, как в $BaPbO_3$.

При $1 > x > 0.35$ пространственное объединение $Pb\underline{L}^2O_6$ комплексов в кластер, длина которого растет со степенью допирования свинцом $(1 - x)$, вызывает расщепление свободных уровней $\underline{L}^2$ верхней антисвязывающей $Pb6s$–$O2p_{\sigma^*}$-орбитали, из которых начинает формироваться фермионная зона проводимости F, пока еще отделенная энергетической щелью от валентной зоны $O2p_\pi$-электронов. При этом валентная зона $O2p_\pi$-электронов в $Pb\underline{L}^2O_6$ комплексах (выделена зеленой заливкой на рис. 3b) накладывается на зону $O2p_\pi$-электронов в $Bi\underline{L}^2O_6$ комплексах (выделена желтой заливкой на рис. 3b), плотность состояний в которой уменьшается с ростом степени допирования свинцом $(1 - x)$ пропорционально уменьшению числа висмутовых октаэдров x. Одновременно с этим ширина и плотность состояний фермионной зоны F растут за счет увеличения количества свободных уровней $\underline{L}^2$ пропорционально росту числа $Pb\underline{L}^2O_6$ октаэдров $n_0 \cdot (1 - x)$ (n_0 – концентрация элементарных ячеек) (рис. 3b).

В бозонной подсистеме при $1 > x > 0.35$ с увеличением степени допирования свинцом $(1 - x)$ транспортная щель $2E_a$ уменьшается, способствуя росту двухчастичной проводимости в состоянии бозонного полупроводника, аналогично случаю допирования калием, но пока еще не исчезает. При этом плотность свободных и занятых состояний бозонной зоны также уменьшается пропорционально уменьшению числа висмутовых октаэдров x. В результате при $1 > x > 0.35$ в $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ доминирует полупроводниковый механизм проводимости. Таким образом, при малой степени допирования $1 > x > 0.35$ ферми-бозе смесь начинает формироваться, но пока остается разделенной и пространственно и энер-

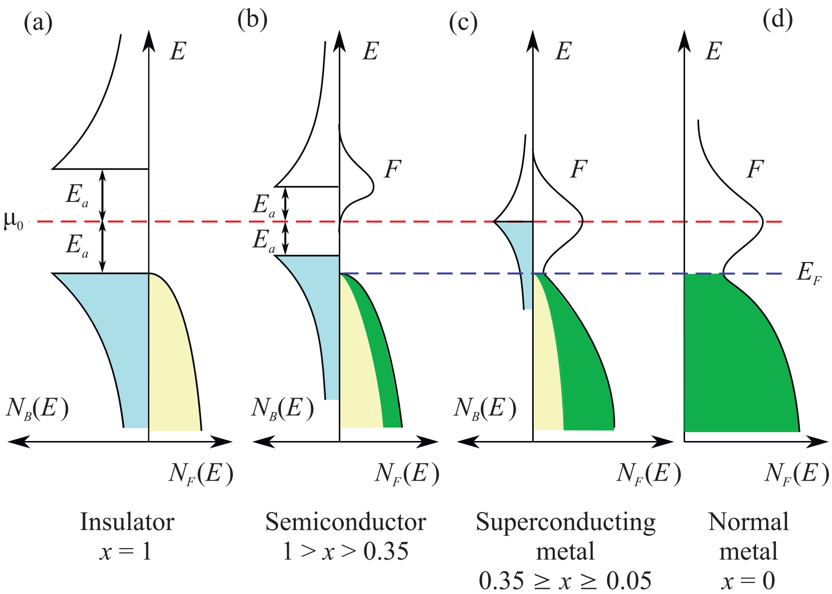

Рис. 3. (Цветной онлайн) Схематичное изображение перестройки локальной электронной структуры $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ в зависимости от степени допирования свинцом $(1-x)$. Вклады бозонной $N_B(E)$ и фермионной $N_F(E)$ плотностей состояний показаны отдельно, поскольку они пространственно разделены. Заполненная бозонная зона в $Bi\underline{L}^0O_6$ октаэдрах выделена голубой заливкой. Незанятая бозонная зона в $Bi\underline{L}^2O_6$ октаэдрах и незанятая фермионная зона F в $Pb\underline{L}^2O_6$ октаэдрах не имеют заливки. Заполненные зоны валентных $O2p_\pi$-электронов в $Bi\underline{L}^2O_6$ и $Pb\underline{L}^2O_6$ октаэдрах выделены желтой и зеленой заливкой, соответственно. $2E_a$ – активационная щель; μ_0 – химический потенциал

гетически (рис. 3b). В процессе допирования свинцом, также как и при допировании калием в соответствии с холловскими данными [1, 2] происходит смена типа проводимости и основным носителем заряда становятся электронные пары. Однако, в отличие от BKBO, пары электронов $\underline{L}^0$ с висмутовых $Bi\underline{L}^0O_6$ октаэдров перемещаются через фермионный кластер из свинцовых $Pb\underline{L}^2O_6$ октаэдров по цепочке $Bi\underline{L}^0O_6 \rightarrow Bi\underline{L}^2O_6 \rightarrow Pb\underline{L}^2O_6 \rightarrow Pb\underline{L}^2O_6$.

На рисунке 3c ($0.35 \geq x \geq 0.05$) представлено состояние системы при достижении фазового перехода диэлектрик–металл, который, по литературным данным [1, 6, 38, 39] происходит при $x \approx 0.35$. В соответствии с нашей моделью, причиной фазового перехода диэлектрик–металл является превышение расчетного порога перколяции $x = 0.37$ для 3D-системы, также как и в случае BKBO. При превышении порога перколяции рост числа $Pb\underline{L}^2O_6$ октадэров $n_0 \cdot (1-x)$ приводит к образованию непрерывного фермионного $Pb\underline{L}^2O_6$–$Pb\underline{L}^2O_6$ кластера вдоль осей типа [100], в бозонной подсистеме транспортная щель $2E_a$ закрывается ($E_a = 0$), локальные электронные пары в октаэдрах $Bi\underline{L}^0O_6$ делокализуются, но не распадаются благодаря сохранению энергии связи $E_b = E_G \approx 0.6$ эВ [1, 26]. Происходит переход диэлектрик-металл и возникает состояние сверхпроводящего бозонного металла также, как и в BKBO.

Смещение точки фазового перехода диэлектрик–металл и появления сверхпроводимости от порога перколяции $x = 0.37$ к $x \approx 0.35$, по нашему мнению, связано с небольшим отличием величин радиусов октаэдрических комплексов с ионами висмута и ионами свинца в центре в соответствии с данными EXAFS-спектроскопии [4], проявляющимся в виде локальных неоднородностей и микродеформаций в структуре $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ [40].

При $0.35 \geq x \geq 0.05$ в фермионной подсистеме закрывается щель между заполненной зоной валентных $O2p_\pi$-электронов и свободной фермионной зоной F из расщепленных $\underline{L}^2$ уровней верхней антисвязывающей $Pb6s$–$O2p_{\sigma^*}$ орбитали в $Pb\underline{L}^2O_6$ октаэдрах; зона F превращается в зону проводимости и формирует состояние ферми-жидкости с уровнем Ферми E_F, перекрываясь с заполненной зоной валентных $O2p_\pi$-электронов (выделена зеленой заливкой на рис. 3c). В $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ образуется пространственно-разделенная ферми-бозе смесь, которая при $x = 0.25$ демонстрирует максимальное значение критической температуры $T_c \approx 13$ K. При этом нормальная металлическая проводимость так же, как и в BKBO, обусловлена в основном фермионным вкладом (рис. 3c).

Дальнейшее повышение степени допирования свинцом $(1-x)$ приводит к потере сверхпроводящих свойств соединения при $x = 0$ в результате полной замены висмутовых $Bi\underline{L}^0O_6$–$Bi\underline{L}^2O_6$ октаэдров на свинцовые октадрические комплексы $Pb\underline{L}^2O_6$. Бозонная подсистема (локальные электронные пары и бозонная плотность состояний) перестает существовать, и состояние плюмбата бария $BaPbO_3$ описывается состоянием ферми-жидкости несверхпроводящего металла с пустой зоной проводимости F, перекрывающейся с заполненной валентной зоной $O2p_\pi$-электронов на уровне Ферми E_F (рис. 3d), аналогично состоянию гипотетического соединения $KBiO_3$ на рис. 2d. То обстоятельство, что сверхпроводимость пропадает несколько раньше, при $x = 0.05$, по-видимому, также связано с существованием локальных неоднородностей и микродеформаций в структуре $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ [40].

В завершение представленного в этом разделе анализа более подробно обсудим механизм свободного перемещения локальных электронных пар в пространстве в бозонном сверхпроводящем металле $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ при $0.35 \geq x \geq 0.05$. В отличие от BKBO здесь перемещение электронных пар $\underline{L}^0$ из комплексов $Bi\underline{L}^0O_6$ осуществляется через непрерывный свинцовый фермионный кластер [4]. Этому способствует рассмотренная нами выше электронная структура свинцового октаэдра $Pb^{2+}\underline{L}^2O_6$. Действительно, в этом случае в электрическом поле между комплексами происходит последовательный обмен электронными парами по цепочке: $Bi\underline{L}^0O_6$–$Bi\underline{L}^2O_6 \rightarrow Bi\underline{L}^0O_6$–$Pb\underline{L}^2O_6 \rightarrow Pb\underline{L}^0O_6$–$Pb\underline{L}^2O_6 \rightarrow Pb\underline{L}^0O_6$–$Bi\underline{L}^2O_6 \rightarrow Bi\underline{L}^0O_6$–$Bi\underline{L}^2O_6$, что приводит к перемещению электронных пар $\underline{L}^0$ вдоль осей типа [100], обеспечивая сверхпроводящее состояние при $T \leq T_c$ [4]. Вместе с электронными парами по цепочке также перемещается двухъямный потенциал колебаний атомов кислорода, объединяющих соседние висмутовые и свинцовые октаэдрические комплексы с различным заполнением $\underline{L}^0$ и $\underline{L}^2$ верхних антисвязывающих $Bi(Pb)6s$–$O2p_{\sigma^*}$-орбиталей. Туннелирование в двухъямном потенциале способствует свободному перемещению локальных электронных пар $\underline{L}^0$ в перовскитной решетке [4, 18–20].

Реальная возможность переноса локальных электронных пар $\underline{L}^0$ через свинцовый фермионный кластер $Pb\underline{L}^2O_6$–$Pb\underline{L}^2O_6$ получила доказательство в виде предсказанной нами сверхпроводимости в соединении на основе $BaPbO_3$, не содержащем атомов висмута [4]. Действительно, в $BaPbO_3$ комплексам $Pb\underline{L}^2O_6$ не хватает электронов для заполнения верхней антисвязывающей $Pb6s$–$O2p_{\sigma^*}$-орбитали и образования локальных электронных пар. Поэтому частичное замещение Ba^{2+} на трехвалентный металл, например, La^{3+}, должно привести к созданию части комплексов $Pb\underline{L}^0O_6$ с парами электронов $\underline{L}^0$ на верхней антисвязывающей $Pb6s$–$O2p_{\sigma^*}$-орбитали и перевести $BaPbO_3$ в сверхпроводящее состояние. В результате, опираясь на предсказание сверхпроводимости в рамках нашей модели [4], мы получили новый сверхпроводник $Ba_{1-x}La_xPbO_3$ с $T_c \approx 11$ K, не содержащий атомов висмута в своем составе [41].

Механизм возникновения когерентного состояния и дальнего порядка, обеспечивающий переход в сверхпроводящее состояние при понижении температуры был подробно описан нами ранее в рамках модели пространственно-разделенной ферми-бозе смеси [18–20].

5. Заключение. Таким образом, прямое доказательство существования в висмутате бария $BaBiO_3$ спаривания носителей заряда в реальном пространстве, полученное в результате проведения уникального эксперимента на Европейском рентгеновском лазере на свободных электронах EuXFEL [3], дало важные дополнительные аргументы в пользу сформулированной ранее модели локального спаривания электронов и дырок на верхней антисвязывающей $Bi6s$–$O2p_{\sigma^*}$-орбитали соседних октаэдрических комплексов в $BaBiO_3$ [4]. Анализ поведения локальной электронной структуры $BaBiO_3$ в течение первой пикосекунды после резонансного фемтосекундного возбуждения через оптическую щель [3] показал, что диспропорционирование $Bi6s$–$O2p_{\sigma^*}$-связи, являющееся причиной трансформации гипотетического соединения $BaBi^{4+}O_3$ в основное состояние $BaBiO_3$, происходит только благодаря локальному спариванию электронов и дырок на соседних октаэдрах. При этом именно спаривание ответственно за диэлектрическое состояние и природу оптической и транспортной щелей в $BaBiO_3$, так же, как и за другие аномальные свойства семейства висмутатов. Большая величина энергии спаривания $E_b \approx 1.5$ эВ и чрезвычайно малый в сравнении с временем перестройки решетки ~ 1.5 пс временной масштаб, характерный для разрушения электронных и дырочных пар ~ 150 фс и обратной рекомбинации в спаренное состояние ~ 240 фс [3], позволили сделать вывод, что механизм спаривания носителей заряда в висмутатах имеет скорее не фононную, а электронную природу.

Одинаковая перовскитная структура и другие общие свойства сверхпроводящих оксидов на основе висмута и меди, включая присутствие колебаний атомов кислорода в двухъямном потенциале, позволяют надеяться на успешное применение основных положений представленной модели для объяснения механизма спаривания носителей заряда в купратных ВТСП и построение теории высокотемпературной сверхпроводимости в оксидах со структурой перовскита.

Автор благодарит всех участников эксперимента на EuXFEL за вклад каждого в достижение важного научного результата, а также П. А. Алексеева, А. В. Кузнецова, А. А. Иванова, А. В. Красавина, В. Д. Неверова, А. Г. Савченко, В. П. Менушенкова, А. Бьянкони, А. Ярославцева, А. Шерца, К. Клементьева и М. Ю. Кагана за многочисленные обсуждения и полезные советы.

Финансирование работы. Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки Российской Федерации (Соглашение # 075-15-2021-1352).

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

1. S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, Phase Transit. **8**, 95 (1987).
2. R. L. Bouwmeester and A. Brinkman, Rev. Phys. **6**, 100056 (2021).
3. A. P. Menushenkov, A. Ivanov, V. Neverov et al. (Collaboration), Phys. Rev. Research **6**, 023307 (2024).
4. A. P. Menushenkov and K. V. Klementev, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3767 (2000).
5. L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **26**, 2686 (1982).
6. L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B **28**, 4227 (1983).
7. D. Cox and A. Sleight, Solid State Commun. **19**, 969 (1976).
8. D. E. Cox and A. W. Sleight, Acta Crystallogr., Sect. B **35**, 1 (1979).
9. M. Qvarford, V. G. Nazin, A. A. Zakharov et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **54**, 6700 (1996).
10. N. C. Plumb, D. J. Gawryluk, Y. Wang, Z. Risti'c, J. Park, B. Q. Lv, Z. Wang, C. E. Matt, N. Xu, T. Shang, K. Conder, J. Mesot, S. Johnston, M. Shi, and M. Radovi'c, Phys. Rev. Lett. **117**, 037002 (2016).
11. A. Menushenkov, A. Ignatov, K. Klementev, and D. Kochubey, Phys. B: Condens. Matter **208–209**, 295 (1995).
12. A. Ignatov, A. Menushenkov, and V. Chernov, Physica C **271**, 32 (1996).
13. А. П. Менушенков, К. В. Клементьев, П. В. Конарев, А. А. Мешков, Письма в ЖЭТФ **67**, 977 (1998).
14. Я. В. Жумагулов, А. В. Красавин, А. Е. Лукьянов, В. Д. Неверов, А. А. Ярославцев, А. П. Менушенков, Письма в ЖЭТФ **110**, 23 (2019).
15. A. E. Lukyanov, V. D. Neverov, Ya. V. Zhumagulov, A. P. Menushenkov, A. V. Krasavin, and A. Vagov, Phys. Rev. Res. **2**, 043207 (2020).
16. A. Khazraie, K. Foyevtsova, I. Elfimov, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **97**, 075103 (2018).
17. G. M. Dalpian, Q. Liu, J. Varignon, M. Bibes, and A. Zunger, Phys. Rev. B **98**, 075135 (2018).
18. A. P. Menushenkov, K. V. Klementev, A. V. Kuznetsov, and M. Y. Kagan, ЖЭТФ **120**, 700 (2001).
19. A. P. Menushenkov, K. V. Klementev, A. V. Kusnetsov, and M. Yu. Kagan, Physica B **312–313**, 31 (2002).
20. A. P. Menushenkov, A. V. Kuznetsov, K. V. Klementiev, and M. Y. Kagan, J. Supercond. Novel Magn. **29**, 701 (2016).
21. J. R. Hardy and J. W. Flocken, Phys. Rev. Lett. **60**, 2191 (1988).
22. A. E. Lukyanov, I. A. Kovalev, V. D. Neverov, Y. V. Zhumagulov, A. V. Krasavin, and D. Kochan, Phys. Rev. B **105**, 045131 (2022).
23. C. M. Varma, Phys. Rev. Lett. **61**, 2713 (1988).
24. A. Taraphder, H. R. Krishnamurthy, R. Pandit, and T. V. Ramakrishnan, Phys. Rev. B **52**, 1368 (1995).
25. P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **34**, 953 (1975).
26. S. Tajima, S. Uchida, A. Masaki, H. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, and A. Katsui, Phys. Rev. B **32**, 6302 (1985).
27. D. Nicoletti, E. Casandruc, D. Fu, P. Giraldo-Gallo, I. R. Fisher, and A. Cavalleri, Proc. Natl. Acad. Sci. **114**, 9020 (2017).
28. E. S. Hellman, B. Miller, J. M. Rosamilia, E. H. Hartford, and K. W. Baldwin, Phys. Rev. B **44**, 9719 (1991).
29. S. H. Blanton, R. T. Collins, K. H. Kelleher, L. D. Rotter, and Z. Schlesinger, Phys. Rev. B **47**, 996 (1993).
30. А. П. Менушенков, М. И. Еремец, И. А. Троян, Письма в ЖЭТФ **77**, 620 (2003).
31. E. S. Hellman and E. H. Jr. Hartford, Phys. Rev. B **52**, 6822 (1995)
32. S. Pei, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, D. G. Hinks, D. R. Richards, A. W. Mitchell, J. M. Newsam, S. K Sinha, D. Vaknin, and A. J. Jacobson, Phys. Rev. B **41**, 4126 (1990).
33. S. M. Heald, D. Di Marzio, M. Croft, M. S. Hegde, S. Li, and M. Greenblatt, Phys. Rev. B **40**, 8828 (1989)
34. M. Nagoshi, T. Suzuki, Y. Fukuda, K. Uekis, A. Tokiwa, M. Kikuchi, Y. Syono, and M. Tachiki, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 5769 (1992).
35. H. Namatame, A. Fujimori, H. Takagi, S. Uchida, F. M. F. de Groot, and J. C. Fuggle, Phys. Rev. B **48**, 16917 (1993).

36. A. M. Eufrasio, I. Pegg, A. Kafle, W. Wong-Ng, Q. Huang, and B. Dutta, Electron. Mater. **2**, 428 (2021).
37. F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B **44**, 5280 (1991).
38. R. Kashikar and B. R. K. Nanda, Appl. Phys. Lett. **119**, 152103 (2021).
39. S. Choudhary and R. Raghunathan, Adwanced Theory and Simulations **7**, 2400395 (2024).
40. R. Albertini, S. Macis, A. A. Ivanov, A. P. Menushenkov, A. Puri, V. Monteseguro, B. Joseph, W. Xu, A. Marcelli, P. L. Giraldo-Gallo, I. R. Fisher, A. Bianconi, and G. Campi, Condens. Matter **8**, 57 (2023).
41. А. П. Менушенков, А. В. Цвященко, Д. В. Еременко, К. В. Клементьев, А. В. Кузнецов, В. Н. Трофимов, Л. Н. Фомичева, Физика твердого тела **43**, 591 (2001).