

Резонансное комбинационное рассеяние в сверхпроводящем $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

А. П. Менушенков¹⁾, И. А. Троян⁺, М. И. Еремед^{*}

Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 115409 Москва, Россия

⁺ Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 142092 Троицк, Московская обл., Россия

^{*} Max-Planck Institut für Chemie, 55020 Mainz, Germany

Поступила в редакцию 8 апреля 2003 г.

Исследовано влияние энергии кванта возбуждающего лазерного излучения на форму спектров комбинационного рассеяния $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ с $x = 0.25, 0.40$ и 0.50 . Показано, что увеличение длины волны лазерного излучения с 488 нм до 750 нм слабо влияет на амплитуды и частоты линий в спектрах не-сверхпроводящего состава с $x = 0.25$. Обнаружен значительный рост интенсивности и существенный сдвиг характерных частот для оптимально допированного ($x = 0.40$) и передопированного ($x = 0.50$) сверхпроводящих составов. Это указывает на то, что во всей области сверхпроводимости $0.37 \leq x \leq 0.50$ локальная симметрия кристаллической решетки $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ отличается от идеальной кубической симметрии, которая существует согласно литературным данным. Наблюдение резонансных явлений при сдвиге энергии кванта возбуждающего лазера к энергии оптической щели свидетельствует о существовании локальных электронных пар во всем диапазоне $0.37 \leq x \leq 0.50$ сверхпроводящих составов и говорит в пользу механизма сверхпроводимости $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, предложенного нами ранее на основе экспериментального исследования рентгеновских спектров поглощения.

PACS: 74.20.Mn, 74.25.Gz, 74.90.+n, 78.30.-j

В спектрах комбинационного рассеяния диэлектрического BaBiO_3 , являющегося исходным соединением для сверхпроводящих оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (ВРВО) и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (ВКВО), присутствует фоновая мода $\omega_b \simeq 570 \text{ см}^{-1}$ с очень высокой интенсивностью, более чем на порядок превышающей интенсивность других мод [1–3]. Необычным является резонансный характер возбуждения указанной моды, проявляющийся в наблюдении аномально высокой амплитуды лишь при совпадении энергии кванта возбуждающего лазера $h\nu$ с шириной оптической щели $E_g \simeq 1.9 \text{ эВ}$ [2, 3]. Изначально существование указанной моды приписывалось статическому “дыхательному” искажению кубической решетки BaBiO_3 в виде упорядоченного чередования малых (с радиусом R_S) и больших (с радиусом R_L) кислородных октаэдров с ионами Bi в центре. Комбинация статических дыхательного и вращательного (поворота октаэдров вокруг псевдокубических осей типа [110]) искажений вызывает суммарное моноклинное искажение решетки BaBiO_3 , соответствующее пространственной группе $I2/m$, понижая ее симметрию от идеальной кубической [4]. Наблюдение активных фоновых мод в спектрах комбинационного рассея-

ния BaBiO_3 является прямым следствием указанного понижения симметрии решетки [3, 5].

Допирование BaBiO_3 калием приводит к исчезновению указанных статических искажений решетки вблизи границы фазового перехода диэлектрик-металл $x \approx 0.37$, а также к появлению сверхпроводимости. В результате, согласно данным упругого рассеяния нейтронов [6], сверхпроводящие составы ВКВО с $x \geq 0.37$ имеют симметрию $Rm\bar{3}m$ идеальной кубической решетки перовскита, которая, в соответствие с симметрично-групповым анализом, не должна иметь мод, активных в спектрах комбинационного рассеяния [5, 7]. В то же время эксперименты указывают на существование достаточно интенсивных в комбинационном рассеянии мод в оптимально допированных ($x = 0.4$) сверхпроводящих составах ВКВО [3, 5, 7, 8]. Это объясняется понижением симметрии простой кубической решетки за счет либо влияния допирования и дефектной структуры [5], либо присутствия локальных искажений структуры в сверхпроводящих составах [7]. Для передопированных сверхпроводящих составов ВКВО спектры комбинационного рассеяния не содержат активных фоновых мод, откуда делается вывод об отсутствии искажений идеальной решетки перовскита при $x \geq 0.45$ и, как следствие, о традиционном БКШ

¹⁾ e-mail: menushen@htsc.mephi.ru

механизме сверхпроводимости в кубических перовскитах $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ [3].

Однако рентгеновские спектры поглощения (EXAFS) [9–11] показали, что решетка ВКВО локально искажена во всем диапазоне содержания калия $0.37 \leq x \leq 0.50$, соответствующем области сверхпроводимости. Эти искажения носят динамический характер и проявляются в виде колебаний ионов кислорода, принадлежащих одновременно двум типам октаэдров с различным электронным заполнением, в ангармоническом двухъямном потенциале. Из предложенной в [10] и развитой в [11–13] модели взаимосвязи локальной электронной и локальной кристаллической структур ВКВО следует, что во всей области сверхпроводимости $0.37 \leq x \leq 0.50$, включая передопированные составы с $x \geq 0.45$, при резонансном возбуждении излучением лазера с $h\nu = E_g$ в спектрах комбинационного рассеяния должны наблюдаться активные фоннные моды. Отсутствие таких мод в спектрах передопированных образцов с $x \geq 0.45$, измеренных с использованием аргонового лазера [3], по нашему мнению, обусловлено не отсутствием локальных искажений кубической решетки, а выходом из резонанса между энергией кванта $h\nu$ возбуждающего лазера и оптической щелью E_g . Дело в том, что допирование $BaBiO_3$ калием приводит к уменьшению оптической щели в сверхпроводящей металлической фазе до величины $E_g \simeq 0.5$ эВ [14], что значительно меньше энергии квантов $h\nu \simeq 2.4$ эВ Ar^+ -лазера. Измерений с использованием более длинноволновых лазеров до настоящего времени не проводилось.

В работе [12] нами предсказан рост интенсивности комбинационного рассеяния сверхпроводящих составов с $x \geq 0.37$ при приближении энергии кванта возбуждающего лазера к величине оптической щели. В настоящей статье мы приводим результаты проведенного экспериментального исследования влияния энергии кванта возбуждающего лазера на характер спектров комбинационного рассеяния сверхпроводящих составов $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ с целью проверки предсказаний модели [12].

Спектры комбинационного рассеяния в диапазоне $100 \div 2500$ cm^{-1} снимались при комнатной температуре на спектрометре Jobin Yvon HR-640 с охлаждаемым жидким азотом CCD детектором. Для подавления отраженного лазерного излучения использовался набор голографических фильтров. Исследовались монокристаллические образцы $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ с $x = 0.25$ (несверхпроводящий состав), $x = 0.40$ ($T_c = 26$ К) и $x = 0.50$ ($T_c = 16$ К), выращенные электрохимическим способом по методике, описанной в

[15]. В качестве возбуждающих лазеров использовались Ar^+ -лазер ($\lambda = 488$ нм) и Ti-сапфир-лазер ($\lambda = 700$ нм и $\lambda = 750$ нм), накачиваемый излучением Ar -лазера. Лазерное излучение фокусировалось в пятно диаметром ~ 50 мкм на поверхности свежего скола монокристаллического образца. Измерения проводились при малых уровнях мощности ~ 1 мВт для того, чтобы избежать возможного выхода кислорода с поверхности при локальном нагреве. Об отсутствии этого эффекта свидетельствует неизменность спектральных кривых при многократном повторении процедуры регистрации спектров. Спектральные кривые нормировались на единицу в коротковолновой области спектра (~ 1500 cm^{-1}), в которой практически отсутствует частотная зависимость интенсивности комбинационного рассеяния.

На рис.1 и рис.2 показаны спектры комбинационного рассеяния ВКВО с $x = 0.25, 0.40$ и 0.50 , изме-

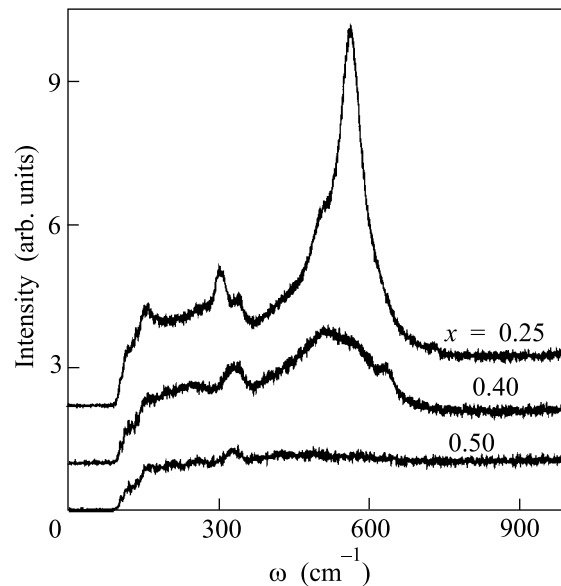


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния ВКВО при возбуждении Ar^+ -лазером с длиной волны 488 нм

ренные для двух длин волн возбуждающих лазеров с $\lambda = 488$ нм и $\lambda = 750$ нм. Спектральные кривые, полученные при использовании Ar -лазера, идентичны аналогичным, измеренным другими авторами как на керамических образцах [8] так и на монокристаллах [5, 7] и тонких эпитаксиальных пленках [3, 16]. Из сравнения кривых на рис.1 и рис.2 видно, что для несверхпроводящего образца $x = 0.25$ ни амплитуда, ни частотный состав комбинационного рассеяния практически не зависят от длины волны лазерного излучения. В то же время, для сверхпроводящих составов ($x = 0.40, 0.50$) сдвиг энергии кванта возбуж-

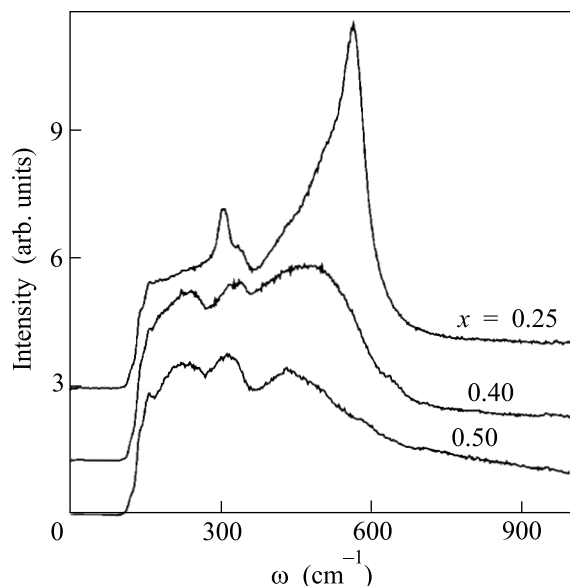


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния ВКВО при возбуждении Ti-сапфир-лазером с длиной волны 750 нм

дающего лазера к энергии оптической щели приводит как к сдвигу частот фононных мод, так и к росту их амплитуд. Наибольшее влияние длины волны возбуждающего лазера проявляется в спектрах передопирированного образца с $x = 0.50$ (см. рис. 3). Если при $\lambda = 488$ нм в спектре присутствует единственная

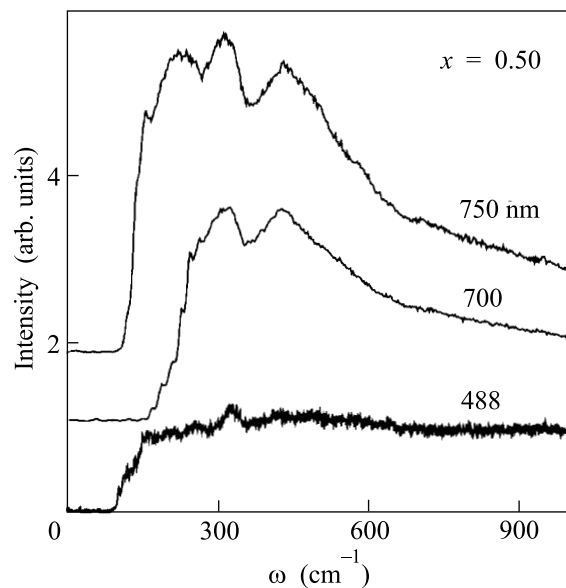


Рис. 3. Зависимость спектров комбинационного рассеяния передопирированного образца $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{BiO}_3$ от длины волны возбуждающего лазера

очень слабая линия ($\omega \approx 330$ см⁻¹), то для $\lambda = 750$ нм можно наблюдать хорошо выраженные максимумы

на частотах 440, 320, 230 и 160 см⁻¹. Это однозначно указывает на то, что особенности спектров комбинационного рассеяния в металлической сверхпроводящей области ВКВО обусловлены не дефектной структурой или неоднородностями образцов, как это предполагалось ранее [3, 5, 8], а имеют глубокие физические причины, связанные с особенностями локальной электронной структуры ВКВО.

Анализ результатов начнем с объяснения резонанса в исходном соединении BaBiO_3 . Это соединение является весьма необычным полупроводником, поскольку характеризуется двумя энергетическими щелями: оптической, $E_g \approx 1.9$ эВ, и активационной, $E_a \approx 0.24$ эВ. При этом активационная щель не проявляется ни в спектрах инфракрасного отражения, ни в спектрах оптической проводимости, ни в фотоакустических экспериментах, и в качестве единственно возможного механизма, не противоречащего экспериментальным данным, авторы работы [17] предлагают объяснение ее существования за счет двухчастичной (биполярной) проводимости. Оптическая щель не имеет характерной для полупроводников формы края поглощения и наблюдается в виде резонансного пика оптической проводимости или инфракрасного отражения при энергиях $h\nu \approx 1.9$ эВ [3, 14, 17]. Принято считать, что эта щель обусловлена существованием в BaBiO_3 волны зарядовой плотности (ВЗП) [18], однако малая спектральная ширина резонансного пика $\Delta \approx 0.8$ эВ [3, 14] указывает скорее на локальный характер возбужденного уровня, чем на зонное поглощение.

Мы объяснили природу двух энергетических щелей особенностями локальной электронной структуры BaBiO_3 , обусловленной упорядоченным чередованием кислородных октаэдров с различным электронным заполнением: комплексов BiO_6 и BiL^2O_6 , где L^2 означает присутствие пары дырок в разрыхляющей молекулярной орбитали $\text{Bi}6s\text{-}O2p_{\sigma^*}$ октаэдрического комплекса [10–13]. Иными словами, электронная структура исходного BaBiO_3 представляет собой упорядоченное чередование пар электронов и пар дырок, локализованных в реальном пространстве на соседних октаэдрических комплексах. Свободных фермионов в такой системе нет, и проводимость, как и в [17], возможна лишь за счет парного (двухчастичного) возбуждения через активационную щель $2E_a \approx 0.48$ эВ, которая является энергией локализации пары. Поскольку фотон не может возбудить электронную пару как целое, то естественно, что эта щель не проявляется в оптических экспериментах.

Фотон может разрушить пару, перебросив один из электронов из октаэдра BiO_6 на свободный уро-

вень в соседнем октаэдре $Bi\bar{L}^2O_6$, однако для этого необходима существенно большая энергия $E_g = 2E(Bi\bar{L}^1O_6) - E(Bi\bar{L}^2O_6 + BiO_6) = E_b + 2E_a$, где E_b – энергия связи пары [12, 13]. При этом возникает локальная деформация решетки в виде преобразования двух различных октаэдров $Bi\bar{L}^2O_6$ и BiO_6 в два одинаковых $Bi\bar{L}^1O_6$, имеющих по одной дырке в разрыхляющей молекулярной орбитали $Bi6s-2p_{\sigma^*}$. При резонансном совпадении энергии кванта возбуждающего лазера и оптической щели для исходного $BaBiO_3$ эта деформация настолько велика, что порождает в спектрах комбинационного рассеяния дыхательную моду $\omega_b \approx 570 \text{ см}^{-1}$ такой высокой интенсивности, которая позволяет наблюдать ее гармоники вплоть до пятого порядка [2].

Допирование $BaBiO_3$ калием приводит к замене части BiO_6 комплексов на $Bi\bar{L}^2O_6$, создавая области их пространственного перекрытия. Энергия локализации пары (активационная щель) исчезает на границе фазового перехода диэлектрик–металл при $x \geq 0.37$, однако, согласно данным инфракрасного отражения [14], оптическая щель E_g , которая при $E_a = 0$ совпадает с энергией связи пары, уменьшается, но не исчезает, гарантируя сохранение локальных электронных пар и в металлической области. Локальные пары могут свободно перемещаться в реальном пространстве в процессе динамического обмена $BiO_6 \leftrightarrow Bi\bar{L}^2O_6$ и, как показано в [12, 13], их когерентное движение при $T \leq T_c$ обуславливает переход в сверхпроводящее состояние. Максимум оптического поглощения смещается от $E_g \approx 1.9 \text{ эВ}$ в $BaBiO_3$ к $E_g \approx 0.5 \text{ эВ}$ в $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$, а спектральная ширина возрастает от $\Delta \approx 0.8 \text{ эВ}$ до $\Delta \approx 1.6 \text{ эВ}$ [14], отражая процесс делокализации ранее локализованных состояний.

В результате при измерении спектров комбинационного рассеяния с помощью Ar-лазера ($h\nu \approx 2,4 \text{ эВ}$) происходит выход из оптического резонанса $h\nu = E_g$ и, по сравнению с $x = 0.25$, наблюдаются гораздо меньшие амплитуды фоновых мод в оптимально допированном образце ($x = 0.40$) и их практическое отсутствие в передопированном составе ($x = 0.50$) (см. рис.1). Использование Ti-сапфир-лазера с длиной волны 750 нм ($h\nu \approx 1.65 \text{ эВ}$) позволило нам приблизиться, хотя и не очень значительно, к максимуму оптической проводимости ($E_g \approx 0.5 \text{ эВ}$), но даже этого относительно малого сдвига оказалось достаточно для резонансного возбуждения локальной деформации решетки, возникающей при развале электронных пар, и наблюдения интенсивных фоновых мод в спектрах сверхпроводящих образцов (см. рис.2, 3). Учитывая, что согласно [14], амплитуда оптической

проводимости при $h\nu \approx 1.65 \text{ эВ}$ для $x = 0.40$ составляет менее 20% от амплитуды в максимуме вблизи 0.5 эВ и, естественно, еще меньшее значение для $x = 0.50$, мы прогнозируем более чем 5-кратное увеличение амплитуд фоновых мод в спектрах комбинационного рассеяния передопированных сверхпроводящих образцов с $x > 0.45$ при более точном соблюдении условий резонанса, которого можно достичь за счет применения лазеров с большими длинами волн ($\lambda \approx 2000 \text{ нм}$), чем используемый нами Ti-сапфир-лазер.

Другим важным результатом настоящей работы является наблюдение достаточно значительного вклада в фон сигнала комбинационного рассеяния в коротковолновой области непрерывного спектра. Присутствие этого фона в купратных высокотемпературных сверхпроводниках связывается с отличиями от традиционных механизмами сверхпроводимости [19]. По мнению авторов [3], отсутствие этого фона в ВКВО указывает на традиционный механизм сверхпроводимости в кубических перовскитах на основе висмута, что отличает их свойства от купратов. Наблюдение фона в работе [20] авторы [3] приписывают возможной дефектной структуре и неоднородностям образцов. Наши измерения, проведенные на

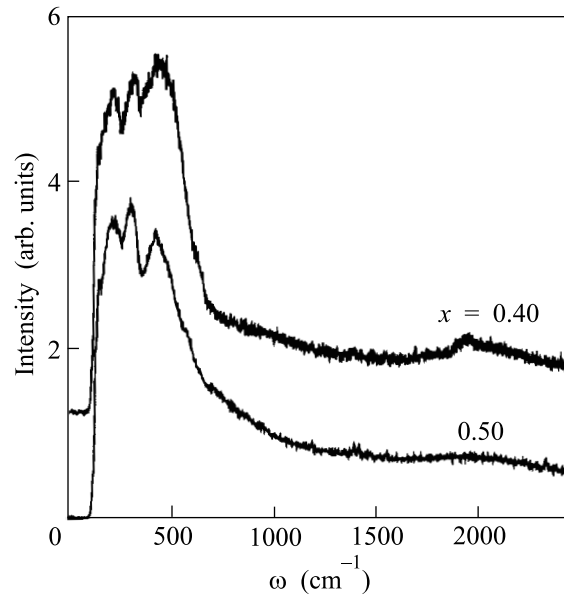


Рис.4. Спектральные зависимости комбинационного рассеяния оптимально допированного $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ и передопированного $Ba_{0.5}K_{0.5}BiO_3$ сверхпроводящих составов в коротковолновой области спектра при возбуждении Ti-сапфир-лазером с длиной волны 750 нм

длине волны 750 нм (см. рис.4), указывают на присутствие в спектрах сверхпроводящих образцов до-

статочного заметного фона в области $1500 \div 2500 \text{ см}^{-1}$, сравнимого с наблюдаемым для купратов. Это говорит о нетрадиционном, отличном от БКШ, механизме сверхпроводимости в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ и, возможно, свидетельствует в пользу схожести механизмов сверхпроводимости в оксидах на основе висмута и меди.

Таким образом, исследования спектров комбинационного рассеяния сверхпроводящих образцов ВКВО, проведенные с использованием Тi-сапфир-лазера ($\lambda = 750 \text{ нм}$), показали несостоятельность основных выводов работы [3], посвященной аналогичным исследованиям, выполненным с использованием более коротковолнового Ar^+ -лазера ($\lambda = 514.5 \text{ нм}$), в которой утверждаются: а) отсутствие оптической щели в сверхпроводящей области ВКВО, б) существование идеальной кубической структуры перовскита при $x \geq 0.37$, в) реализация в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ традиционного БКШ механизма сверхпроводимости, отличного от механизма сверхпроводимости купратов.

Нами получено новое независимое подтверждение того факта, что в отличие от сложившегося в литературе мнения об идеальной кубической структуре сверхпроводящих составов ВКВО с $x \geq 0.37$, их решетка локально искажена даже для передопированного состава с $x = 0.50$. Согласно модели [12], искажение решетки связано с сохранением при допировании локальных электронных пар, энергия связи которых, проявляющаяся в виде оптической щели, гарантирует их существование во всем диапазоне $0.37 \leq x \leq 0.50$ сверхпроводящих составов. Наблюдение резонансных явлений при сдвиге энергии кванта возбуждающего лазера в длинноволновую область подтверждает факт существования оптической щели в сверхпроводящей области и говорит в пользу механизма сверхпроводимости $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, предложенного в работах [12, 13]. Присутствие достаточно значительного фона в коротковолновой области спектров комбинационного рассеяния сверхпроводящих монокристаллических образцов ВКВО является дополнительным аргументом в пользу схожести механизмов сверхпроводимости в оксидах на основе висмута и меди.

Авторы благодарны Р. Балеру (R. Boehler) за поддержку работы, А. В. Кузнецову и М. Ю. Кагану за

полезные обсуждения. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 02-02-16942), программой “Интеграция” (Госконтракт Б-0048) и проектом “Сверхпроводимость мезоскопических и сильно коррелированных систем” Минпромнауки РФ.

1. S. Sugai, S. Uchida, K. Kitazawa et al., Phys. Rev. Lett. **55**, 426 (1985).
2. S. Sugai, Phys. Rev. **B47**, 3621 (1987).
3. S. Tajima, M. Yoshida, N. Koshizuka et al., Phys. Rev. **B46**, 1232 (1992).
4. D. E. Cox and A. W. Sleight, Solid State Commun. **19**, 969 (1976).
5. B. Lederle, C. Thomsen, C. Escribе-Filippini et al., Physica **C235–240**, 2523 (1994).
6. Shiyou Pei, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski et al., Phys. Rev. **B41**, 4126 (1990).
7. N. V. Anshukova, A. I. Golovashkin, V. S. Gorelik et al., J. Molecular Structure **219**, 147 (1990).
8. K. F. McCarty, H. B. Radousky, D. G. Hinks et al., Phys. Rev. **B40**, 2662 (1989).
9. А. П. Менушенков, К. В. Клементьев, П. В. Конарев, А. А. Мешков, Письма в ЖЭТФ **67**, 977 (1998).
10. А. П. Менушенков, Поверхность **12**, 58 (1999).
11. А. П. Menushenkov and K. V. Klementev, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3767 (2000).
12. А. П. Menushenkov, K. V. Klementev, A. V. Kuznetsov, and M. Yu. Kagan, ЖЭТФ **120**, 700 (2001).
13. А. П. Menushenkov, K. V. Klementev, A. V. Kuznetsov, and M. Yu. Kagan, Physica **B312–313**, 31 (2002).
14. S. H. Blanton, R. T. Collins, K. H. Kelleher et al., Phys. Rev. **B47**, 996 (1993).
15. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова и др., ЖЭТФ **108**, 2132 (1995).
16. H. Sato, T. Ido, S. Ushida et al., Phys. Rev. **B48**, 6617 (1993).
17. S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, Phase Transition **8**, 95 (1987).
18. L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. **B28**, 4227 (1983).
19. C. M. Varma, S. Schmitt-Rink, and E. Abrahams, Phys. Rev. Lett. **63**, 1996 (1989).
20. S. Sugai, Y. Enomoto, and T. Murakami, Solid State Commun. **72**, 1193 (1989).