

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Спаривание в реальном пространстве и образование ферми-бозе смеси в семействе сверхпроводящих оксидов на основе BaBiO_3

А.П. Менушенков, М.Ю. Каган

Недавно с использованием излучения рентгеновского лазера на свободных электронах было получено первое прямое экспериментальное доказательство существования спаренного состояния носителей заряда в реальном пространстве в родительском соединении BaBiO_3 семейства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) (висмутатов), имеющих перовскитоподобную структуру, аналогичную структуре купратных ВТСП. В результате были подтверждены основные положения ранее сформулированной нами модели пространственно разделённой ферми-бозе смеси, в которой был предложен новый оригинальный механизм высокотемпературной сверхпроводимости в висмутатах. В настоящем обзоре представлено развитие этой модели на основе результатов, полученных на рентгеновском лазере на свободных электронах, и подробно рассмотрена полная фазовая диаграмма сверхпроводящего и нормального состояния в оксидах висмута $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ при различных концентрациях допирования калием. При этом обсуждаются новые уникальные квантовые состояния вещества в виде бозонного диэлектрика (полупроводника) с исходно спаренными носителями заряда и двумя энергетическими щелями и бозонного металла, шунтированного фермионной компонентой, и приводятся экспериментальные доказательства того, что именно локальное спаривание электронов и дырок ответственно за совокупность основных аномальных свойств семейства висмутатов. Учитывая большое количество аналогий в особенностях поведения различных семейств перовскитных сверхпроводников, мы полагаем, что наша работа даст новый импульс к пониманию природы высокотемпературной сверхпроводимости в оксидах висмута и других семействах, включая купратные ВТСП.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, структура перовскита, ферми-бозе смесь, спаривание в реальном пространстве

PACS numbers: 41.60.Cr, 61.05.cj, 61.10.Ht, 71.45.Lr, 74.20.Mn, 74.25.Dw, **74.70.-b**, 74.72.Cj, **78.47.+p**

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.09.040028>

Содержание

1. Введение (28).
2. Аномальные свойства семейства высокотемпературных сверхпроводников на основе BaBiO_3 (30).
3. Особенности локальной электронной и кристаллической структуры $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (32).
4. Прямое экспериментальное доказательство исходно спаренного состояния носителей заряда в BaBiO_3 (33).

5. Механизм диспропорционирования $\text{Bi}6s\text{--O}2p$ -связи и природа спаривания в BaBiO_3 (38).
 6. Образование ферми-бозе смеси в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (41).
 7. Механизм сверхпроводимости в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ на основе модели пространственно разделённой ферми-бозе смеси (42).
 8. Сравнение с купратами (44).
 9. Заключение (45).
- Список литературы (45).

А.П. Менушенков^(1,*), М.Ю. Каган^(2,3,†)

⁽¹⁾ Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское шоссе 31, 115409 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Национальный исследовательский университет

"Высшая школа экономики",

ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Российская Федерация

⁽³⁾ Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина 2, 119334 Москва, Российская Федерация

E-mail: ^(*) armenushenkov@mephi.ru,

^(†) kagan@kapitza.ras.ru

Статья поступила 8 апреля 2025 г.,
после доработки 5 сентября 2025 г.

1. Введение

Аномальный характер сверхпроводимости и необычные характеристики нормального состояния как в металлической, так и в диэлектрической фазах в оксидах висмута $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ уже давно привлекают внимание теоретиков и экспериментаторов, занимающихся различными механизмами и материалами с высокотемпературной сверхпроводимостью как в нашей стране, так и за рубежом.

Уже в ранних теоретических работах Райса и Снеддона [1] и Вармы [2] механизм сверхпроводимости базировался на классической работе Андерсона по отрица-

тельным U-центрам в аморфных стёклах и полупроводниковых сверхпроводниках типа $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Te}$ [3] (см. также экспериментальные работы Черника в Ленинградском физико-техническом институте [4]).

При этом в работе Райса, Снеддона возникновение отрицательного знака у хаббардовского потенциала на одном узле было обусловлено взаимодействием электронов с оптическими фононами и образованием локальных пар (биполяронов) на узлах висмута. В этом подходе эффект притяжения для хаббардовского потенциала естественно возникает во втором порядке электрон-фононного взаимодействия, когда мы стартуем с холстейновского гамилтониана [1].

В то же время Варма в своей знаменитой статье по переменной валентности в оксидах висмута [2] придерживался другой концепции относительно механизма формирования локальных пар. А именно, он считал, что в основу должны быть положены идеи квантовой химии об отсутствии валентности +4 у ионов висмута и возникновении состояния типа волны зарядовой плотности (диспропорционирования заряда) с равными по числу и чередующимися в пространстве узлами ионов висмута с валентностью +5 и валентностью +3.

Другими словами можно сказать, что многие элементы, включая, к примеру, Bi и Tl , стремятся к заполненным s -оболочкам ($6s^2$ для Bi^{3+} и $6s^0$ для Bi^{5+}) и избегают полузаполненные оболочки $6s^1$ Bi^{4+} , что по мысли Вармы может приводить к возникновению эффективного (внутриатомного) притяжения на узле Bi (точнее, с нашей точки зрения, на октаэдре BiO_6 , являющемся основным структурным блоком этих перовскитных материалов). При этом для взаимодействия между соседними узлами висмута, согласно идеям Вармы, может доминировать кулоновское отталкивание, приводящее к образованию волны зарядовой плотности с чередующимися узлами Bi^{3+} и Bi^{5+} . Отметим ещё одно очень важное обстоятельство для диспропорционирования заряда, связанное с различными ионными радиусами для висмута и таллия с пустыми и полностью заполненными s -оболочками.

Более позднее развитие работ по диспропорционированию валентности и значению эффекта Вармы для возникновения сверхпроводимости в различных экзотических материалах, включая сплавы серебра и золота, подробно рассмотрено в обзорных статьях и докладах японской группы Мияке [5] и Д.И. Хомского с соавторами [6].

В нашем обзоре мы стоим на позициях, близких к идеям Вармы, но привносим в его сценарий сверхпроводимости несколько очень важных дополнительных обстоятельств, поскольку наша модель основана на экспериментальных данных рентгеновской спектроскопии поглощения XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) [7, 8] и EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [9, 10] на синхротронном излучении, которую мы первыми в мире применили для исследования локальных свойств сверхпроводящих оксидов [11]. А именно, как мы уже указали, мы ведём рассмотрение не на уровне отдельных узлов висмута, а на уровне основных структурных блоков-октаэдров BiO_6 , которые являются наиболее жёстко связанными элементами перовскитной решётки и могут рассматриваться в виде квазимолекулярных комплексов. При этом мы уходим от простой ионной модели диспропорционирования ва-

лентности висмута $2\text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$, которая противоречит отсутствию расщепления Bi 4f-линий в экспериментах по фотоэлектронной спектроскопии, и используем схему: $2\text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{3+}\underline{L}^2$ (здесь $\underline{L}^2$ означает пару дырок, распределённую по всему кислородному окружению висмута в $\text{Bi}\underline{L}^2\text{O}_6$ -комплексе), впервые предложенную нами [7, 8] и вошедшую в литературу под названием схемы "диспропорционирования $\text{Bi}6s-\text{O}2p$ связи" [12].

Кроме того, мы впервые выдвигаем концепцию локального спаривания электронов и дырок на соседних октаэдрических комплексах, сформулированную в виде новой модели диспропорционирования $\text{Bi}6s-\text{O}2p_{\sigma}$ -связи: $2\text{Bi}\underline{L}^1\text{O}_6 \rightarrow \text{Bi}\underline{L}^0\text{O}_6 + \text{Bi}\underline{L}^2\text{O}_6$, и экспериментально доказываем существование двухъямного потенциала колебаний ионов кислорода на границе различных октаэдров BiO_6 , возникающего вследствие двухчастичного туннелирования локальных пар между соседними октаэдрами [10]. Более того, мы выдвигаем идею о возможном динамическом характере спаривания, решающим образом связанного с особенностями локальной электронной и кристаллической структуры оксидов висмута в виде колебаний ионов кислорода в двухъямном потенциале в соответствии с динамическим обменом $\text{Bi}\underline{L}^0\text{O}_6 \leftrightarrow \text{Bi}\underline{L}^2\text{O}_6$ [13].

Далее, мы вводим понятия новых квантовых состояний вещества, включая состояние локальной волны парной зарядовой плотности LPDW (обобщающего идею Вармы о волне зарядовой плотности) и бозонного полупроводника (содержащего локальные пары и обладающего активационным характером двухчастичного транспорта) для родительского соединения BaBiO_3 в отсутствие допирования калием ($x = 0$).

Мы также вводим концепцию бозонного металла и ферми-бозе смеси бозонных кластеров с локальными электронными парами и фермионных кластеров с неспаренными дырочными состояниями для описания различных областей фазовой диаграммы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ в зависимости от концентрации калия x . Мы обсуждаем природу перколяционного фазового перехода бозонный полупроводник–бозонный металл (шунтированный фермионной компонентой) и природу возникновения когерентного сверхпроводящего состояния вследствие туннелирования локальных пар через фермионный кластер для критических концентраций калия $x \geq 0,37$.

Наконец, мы обсуждаем состояние нормального фермионного металла в KBiO_3 на другом конце фазовой диаграммы при концентрации калия $x = 1$, учитывая при этом существование предела растворимости калия в BaBiO_3 $x \approx 0,5$, невозможность синтеза соединения KBiO_3 и опираясь на свойства реально существующего его электронного аналога BaPbO_3 .

Мы демонстрируем новые экспериментальные данные, полученные в проведённом нами на Европейском рентгеновском лазере на свободных электронах (European X-ray Free-Electron Laser, EuXFEL) уникальном эксперименте по рентгеновской спектроскопии поглощения с временным разрешением tr-XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) [13, 14], полностью подтвердившие нашу трактовку фазовой диаграммы семейства висмутатов (рис. 1), концепцию локального спаривания, механизм двухчастичного транспорта [10] и обеспечившие дополнительные аргументы в пользу нашей модели механизма

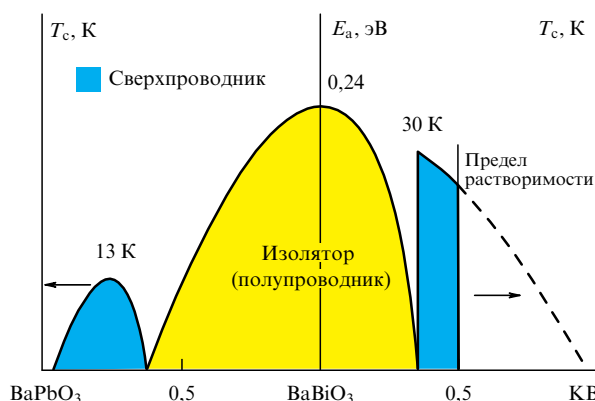


Рис. 1. Глобальная фазовая диаграмма семейства высокотемпературных сверхпроводящих оксидов на основе BaBiO_3 при допировании свинцом и калием. Показаны области сверхпроводящего спаривания для обеих систем с зависимостью T_c от степени допирования Рb и К, диэлектрического (полупроводникового) состояния обеих систем с энергией активации E_a и область расслоения на фазы (для BaKBiO_3). (Диаграмма имеет качественный характер и масштабы диэлектрической и сверхпроводящих фаз по вертикали различны.)

сверхпроводимости в оксидах висмута в виде пространственно разделённой ферми-бозе смеси [15–17].

2. Аномальные свойства семейства высокотемпературных сверхпроводников на основе BaBiO_3

Сверхпроводимость в семействе сверхпроводящих оксидов со структурой перовскита на основе BaBiO_3 (висмутатов) в соединении $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (BPBO) с критической температурой $T_c \approx 13$ К была открыта уже в 1975 г. [18], т.е. на 11 лет раньше открытия высокотемпературной сверхпроводимости в купратах [19]. Однако это семейство вошло в число высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) только через два года после открытия Мюллера и Беднорца, а именно в 1988 г., когда была открыта сверхпроводимость с $T_c \approx 30$ К в соединении $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (BKBO) [20].

В последние годы родительское соединение семейства висмутатов BaBiO_3 привлекло новую волну внимания со стороны как теоретических, так и экспериментальных сообществ в области физики конденсированных сред (см. обзор [12] и приведённые там ссылки). Причём основной интерес к этому семейству вызван тем, что до сих пор отсутствует единое объяснение как диэлектрического состояния в исходном BaBiO_3 , так и механизма сверхпроводимости в допированных висмутатах [12].

После открытия сверхпроводимости в $\text{BaPb}_{0,25}\text{Bi}_{0,75}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$ висмутаты широко изучались с помощью новейших методов. Однако значительная часть необычных свойств родительского соединения BaBiO_3 , (которое, согласно зонным расчётам, должно быть металлом и иметь идеальную кубическую структуру, а реально является диэлектриком с моноклинно-искажённой структурой), описанных уже в раннем обзоре Uchida et al. [21], до сих пор последовательно не объяснена.

Среди наиболее важных аномалий этого семейства в обзоре [21] выделяются следующие: наличие двух энергетических щелей — оптической $E_G \approx 1,96$ эВ и транспортной (активационной) $E_a \approx 0,24$ эВ; аномально высокая концентрация носителей заряда в диэлектрическом

BaBiO_3 , равная концентрации элементарных ячеек, что указывает на отсутствие примесного механизма проводимости; аномально низкое значение плотности состояний на уровне Ферми в сверхпроводящих оксидах $\text{BaPb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$; аномально большая амплитуда дыхательной моды в комбинационном рассеянии (~ 570 cm^{-1}) при резонансном лазерном возбуждении через оптическую щель. В результате этих наблюдений было высказано предположение [21], что необычные электронные и структурные свойства BaBiO_3 можно удовлетворительно объяснить, только если предположить, что все носители заряда находятся в спаренном состоянии и проводимость обусловлена двухчастичным транспортом, вероятно, в биполярном описании. Таким образом, главным вопросом, поднятым авторами работы [21], является вопрос о природе основного состояния исходного соединения.

Мы считаем, что ответ на этот вопрос является ключом к пониманию не только диэлектрического состояния в BaBiO_3 , но и механизма сверхпроводимости в допированных висмутатах.

В литературе можно выделить подходы, объясняющие диэлектрическое основное состояние BaBiO_3 на основе диспропорционирования заряда, условно разделённые на две группы: диспропорционирование валентности висмута и диспропорционирование связей гибридных орбиталей $\text{Bi}6s$ и $\text{O}2p$. Оба подхода приводят к появлению дыхательных искажений в решётке перовскита BaBiO_3 [12].

Было предложено несколько различных моделей диспропорционирования валентности Bi: $2\text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}$ в работах [1, 2, 22–24]. Однако, как уже упоминалось в разделе 1, этот сценарий не согласуется с результатами фотоэмиссионной спектроскопии, показавшей отсутствие расщепления основных состояний Bi 4f [25, 26]. Некоторые расчёты электронной структуры с использованием линейно присоединённых плоских волн (Linearized Augmented Plane Wave, LAPW) [27, 28] и теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [29, 30] также указали на отсутствие видимой разницы зарядов на двух позициях висмута. Для того чтобы сгладить эти противоречия, была предложена концепция Райса локальной соизмеримой волны зарядовой плотности (ВЗП) [21, 27, 28, 31]. Кроме того, разработано несколько моделей диспропорционирования заряда с нецелочисленной валентностью висмута $\text{Bi}^{4+\delta}$ ($0 < \delta < 1$) [32, 33].

Другой подход, основанный на схеме $2\text{Bi}^{4+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Bi}^{5+}\underline{\text{L}}^2$ (здесь $\underline{\text{L}}^2$ означает две дырки, распределённые по шести атомам кислорода, окружающим ион Bi), был впервые предложен нами на основании результатов исследования влияния дефицита кислорода [34] на XANES-спектры [7, 8] и вошёл в литературу под названием "диспропорционирование $\text{Bi}6s\text{--O}2p$ -связей" [12]. Он не противоречит результатам фотоэмиссионной спектроскопии, так как оба иона висмута находятся в одинаковом валентном состоянии Bi^{3+} , был реализован в различных моделях [29, 30, 35, 36] и часто рассматривается как предпочтительный [12]. Однако эти модели не учитывают непосредственно существования спаренного состояния носителей заряда [21] в исходном BaBiO_3 и считают, что за диспропорционирование $\text{Bi}6s\text{--O}2p$ -связи отвечает либо дыхательное искажение решётки [29], либо различное локальное окружение атомов висмута [30]. Кроме

того, приведённые модели не объясняют расщепление линий Bi 4f, наблюдаемое в фотоэлектронных спектрах с высоким разрешением [25] в сверхпроводящей фазе $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, что, с нашей точки зрения [10], указывает на появление двух валентных состояний висмута при допировании в отличие от исходного BaBiO_3 .

В результате низкотемпературных EXAFS-исследований BaBiO_3 [9, 10] мы обнаружили наличие аномальных колебаний решётки при низкой температуре, которые объяснили существованием локального спаривания электронов и дырок на соседних октаэдрических комплексах. Было установлено, что различное электронное заполнение верхней антисвязывающей орбитали $\text{Bi}6s\text{--}O2p_{\sigma^+}$ соседних октаэдрических комплексов BiO_6 и возможность взаимного туннелирования локальных пар между комплексами приводят к возникновению двухъямного потенциала колебаний ионов кислорода.

Таким образом, возникла концепция локального спаривания в реальном пространстве, сформулированная в виде новой модели диспропорционирования $\text{Bi}6s\text{--}O2p_{\sigma^+}$ -связи: $2\text{Bi}\underline{L}^1\text{O}_6 \rightarrow \text{Bi}\underline{L}^0\text{O}_6 + \text{Bi}\underline{L}^2\text{O}_6$ [10], которая объясняет совокупность аномалий основного состояния BaBiO_3 , отмеченных в [21]. В этой модели $\text{Bi}\underline{L}^2\text{O}_6$ представляет собой малый октаэдр, несущий пару дырок $\underline{L}^2$, который ведёт себя как жёсткая молекула с вакантной верхней "разрыхляющей" (антисвязывающей) орбиталью $\text{Bi}6s\text{--}O2p_{\sigma^+}$. $\text{Bi}\underline{L}^0\text{O}_6$ представляет собой большой мягкий октаэдр, несущий электронную пару и проявляющий свойства, аналогичные слабосвязанной молекуле с полностью заполненной верхней разрыхляющей $\text{Bi}6s\text{--}O2p_{\sigma^+}$ -орбиталью. Именно локальное спаривание создаёт моноклинное искажение кубической решётки BaBiO_3 , включающее дыхательное и вращательное искажения. При этом локальная электронная пара может туннелировать между соседними комплексами в соответствии с динамическим обменом $\text{Bi}\underline{L}^0\text{O}_6 \leftrightarrow \text{Bi}\underline{L}^2\text{O}_6$, вызывая колебания атома кислорода в двухъямном потенциале. Резонансное лазерное возбуждение через оптическую щель $E_G \approx 1,96$ эВ должно приводить к локальному разрушению пары, и структура BaBiO_3 в возбуждённом состоянии представляет собой систему идентичных $\text{Bi}\underline{L}^1\text{O}_6$ октаэдров с одним электроном и одной дыркой на верхней разрыхляющей $\text{Bi}6s\text{--}O2p_{\sigma^+}$ -орбитали [10] (рис. 2).

С этой точки зрения исходное соединение BaBiO_3 также можно рассматривать как систему с жёстко свя-

занными бозонами с решёткой в реальном пространстве [37] (т.е. только с одним бозоном на узле [2]), используя концепцию отрицательного U' -потенциала Андерсона [38, 39]. При этом в ряде работ утверждается, что механизм спаривания электронов и дырок в BaBiO_3 имеет электронную [2, 38, 39], а не фононную (биполярную) [1, 21, 29, 30, 35, 36, 40, 41] природу.

В то же время точный механизм образования локальных пар и взаимосвязь между механизмом сверхпроводимости и локальной кристаллической и электронной структурой в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ до сих пор активно обсуждаются. В данном обзоре мы отстаиваем идеологию, согласно которой в соседних октаэдрических комплексах BiO_6 , которые являются основными строительными блоками в сверхпроводящих висмутатах, подобно блокам CuO_4 в ВТСП-купратах [42–46], одновременно образуются локальные пары электронов и дырок [10, 13].

Мы приводим наши новые экспериментальные данные, подтверждающие, что основное диэлектрическое состояние родительского соединения BaBiO_3 можно рассматривать как двухчастичный (бозонный) аналог обычного полупроводника с энергетической щелью $2E_a$ и бозонным химическим потенциалом μ_0 в центре этой щели. Этот уровень μ_0 является общим для всех октаэдров, что определяет отсутствие расщепления состояний Bi 4f, отсчитываемых от μ_0 , и указывает на одинаковое валентное состояние всех ионов висмута Bi^{3+} в исходном BaBiO_3 [13, 14].

Мы показываем, что основному состоянию родительского соединения отвечает локальная волна парной зарядовой плотности (обобщающая ранние идеи Вармы о возникновении волны зарядовой плотности в оксидах висмута [2]).

Мы также более подробно, с учётом результатов недавно проведённого на XFEL эксперимента [14], рассматриваем предложенный нами ранее сценарий формирования пространственно разделённой ферми-бозе смеси и природу сверхпроводимости в оксидах висмута $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ при $x \geq 0,37$ [15–17]. Мы подчёркиваем, что эта модель неразрывно связана с особенностями кристаллической и электронной структуры висмутатов, обусловленными наличием двухъямного потенциала колебаний ионов кислорода в октаэдрах BiO_6 вследствие локального спаривания носителей заряда [10]. Отметим также, что недавно на основе рассматриваемой здесь модели мы предложили новое объяснение металлического состояния в пломбате бария BaPbO_3 и последовательно продемонстрировали особенности формирования пространственно разделённой ферми-бозе смеси при допировании BaBiO_3 свинцом [13].

Мы демонстрируем, что сверхпроводимость в оксидах висмута и формирование макроскопической волновой функции сверхпроводящего состояния обусловлены туннелированием локальной электронной пары из одного бозонного кластера, содержащего локальные пары, в соседний кластер через нормальный (не содержащий спаренные состояния) фермионный барьер в двухъямной структуре эффективного ионного потенциала.

Мы отмечаем также возможности использования базовой двухчастичной физики Т-матричного приближения для формирования нижней и верхней хаббардовской зоны [47, 48] для объяснения экспериментальных данных, свидетельствующих о трансформации двухчастичного

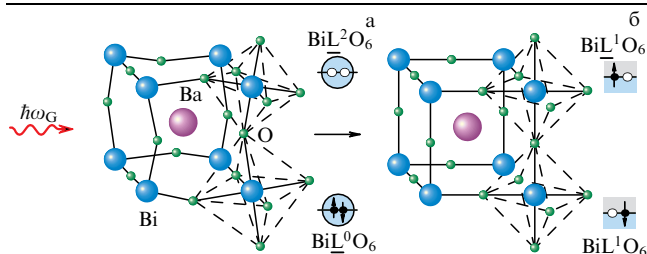


Рис. 2. Локальная кристаллическая и электронная структура BaBiO_3 в основном и возбуждённом состояниях. (а) Основное состояние с большими $\text{Bi}\underline{L}^0\text{O}_6$ и малыми $\text{Bi}\underline{L}^2\text{O}_6$ октаэдрами, несущими пары электронов $\underline{L}^0$ и дырок $\underline{L}^2$ на верхней разрыхляющей орбитали $\text{Bi}6s\text{--}O2p_{\sigma^+}$ соответственно. (б) Возбуждённое состояние после резонансного лазерного возбуждения $\hbar\omega_G$ через оптическую щель с разрушенными парами и равными октаэдрами. Кружочки обозначают парные состояния. $\underline{L}^2$, $\underline{L}^0$ и $\underline{L}^1$ обозначают локальную пару дырок, локальную пару электронов и одиночный электрон (дырку) соответственно (из работы [10]).

спектра основного состояния в одночастичный спектр возбуждённого состояния [14].

3. Особенности локальной электронной и кристаллической структуры $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

Подчеркнём, что трёхмерная кубическая структура висмутатов отличается от квазидвумерной структуры слоистых ВТСП-купратов. Как мы уже упоминали в разделе 2, строительными блоками в висмутатах являются октаэдрические комплексы BiO_6 , в то время как в сверхпроводящих металлических CuO_2 -слоях ВТСП-купратов строительными блоками являются элементарные плакетты CuO_4 .

Отметим, что аналогичный блок CuO_6 , например, в $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ возникает только при учёте двух дополнительных ионов кислорода (так называемых апиальных ионов) на двух слоях LaO или BaO зарядового резервуара, соседних с проводящим CuO_2 -слоем.

Подчеркнём, что элементарный плакетт CuO_4 в металлическом CuO_2 -слое играет важнейшую роль в механизме сверхпроводимости в купратах с высокой температурой сверхпроводящего перехода. Именно на этом плакетте формируются знаменитые синглеты Жанга – Райса [44]. Именно конструкция Жанга – Райса со спином меди в окружении четырёх спинов кислорода определяет переход от двухзонного сценария сверхпроводимости (предложенного Эмери и др. [49] и поддержанного Унгером и Фульде [42]) к эффективной однозонной теории Андерсона [43], описываемой обобщённой t – J -моделью и d -волновой сверхпроводимостью в ней [45, 46].

Возвращаясь к висмутатам, отметим, что октаэдрические комплексы BiO_6 являются наиболее жёстко связанными элементами структуры в оксидах на основе BaBiO_3 , что соответствует сильной ковалентной природе химической связи Bi6s – O2p .

Кристаллографические данные [22, 23] свидетельствуют о том, что кристаллическая структура родительского соединения BaBiO_3 соответствует упорядоченному чередованию расширенных и сжатых октаэдров BiO_6 .

Как было отмечено выше, результаты Менушенкова и Клементьева [10] показывают, что больший мягкий октаэдр соответствует комплексу $\text{Bi}\bar{\text{L}}^0\text{O}_6$ с полностью заполненной антисвязывающей орбиталью Bi6s – O2p_{σ^*} , а меньший жёсткий октаэдр соответствует комплексу $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ со свободным уровнем на верхней антисвязывающей орбитали Bi6s – O2p_{σ^*} (рис. 3).

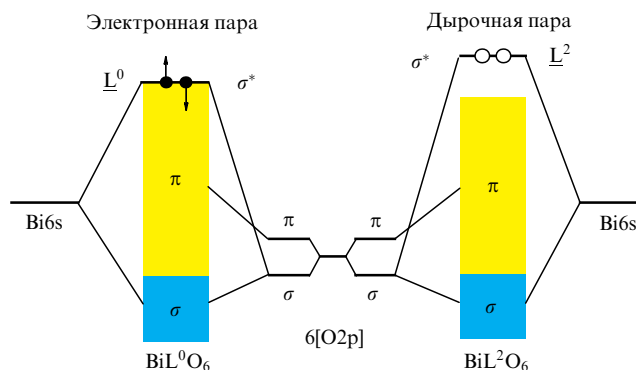


Рис. 3. Схема формирования локальной электронной структуры соседних октаэдрических комплексов $\text{Bi}\bar{\text{L}}^0\text{O}_6$ и $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ в BaBiO_3 (из работы [10]).

Согласно работе [10] и рис. 2 и 3 мягкий комплекс $\text{Bi}\bar{\text{L}}^0\text{O}_6$ большего размера содержит 20 электронов, что соответствует образованию локальной электронной пары $\bar{\text{L}}^0$ на верхней антисвязывающей орбитали Bi6s – O2p_{σ^*} , а жёсткий комплекс $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ меньшего размера содержит 18 электронов и на антисвязывающей орбитали Bi6s – O2p_{σ^*} в нём образуется локальная дырочная пара $\bar{\text{L}}^2$.

Различное электронное заполнение верхней антисвязывающей орбитали Bi6s – O2p_{σ^*} соседних жёсткого и мягкого октаэдров возникает исключительно благодаря спариванию электронов и дырок на соседних октаэдрах, что позволяет локальным электронным парам туннелировать между соседними неэквивалентными жёсткими $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ и мягкими $\text{Bi}\bar{\text{L}}^0\text{O}_6$ октаэдрами, в соответствии с динамическим обменом $\text{Bi}\bar{\text{L}}^0\text{O}_6 \leftrightarrow \text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$.

Как показали результаты наших низкотемпературных EXAFS-исследований [9, 10], именно туннелирование локальных пар вызывает колебания ионов кислорода, соединяющих различные октаэдры, в ангармоническом двухъямном потенциале при низкой температуре (рис. 4а).

В то же время в соединении BaPbO_3 , в котором свинец имеет на один электрон меньше, чем висмут, локальных электронных пар не возникает, два соседних октаэдра $\text{Pb}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ имеют одинаковые свободные уровни на верхней разрыхляющей Pb6s – O2p_{σ^*} -орбитали и являются одинаковыми жёсткими комплексами. В этом случае туннелирование отсутствует, и в системе наблюдается только стандартный гармонический потенциал колебаний ионов

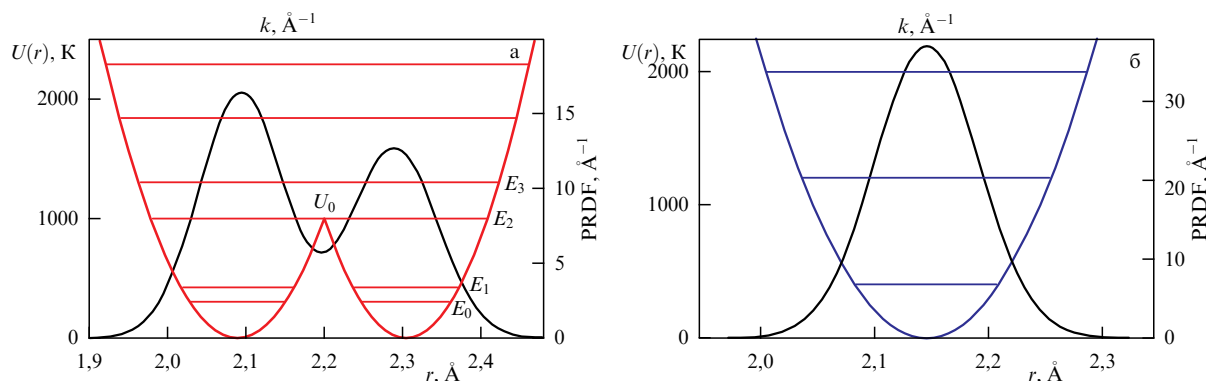


Рис. 4. Парные радиальные функции распределения атомов и потенциалы колебаний ионов кислорода: двухъямный в BaBiO_3 (а) и гармонический в BaPbO_3 (б) при температуре 7 К (из работы [10]).

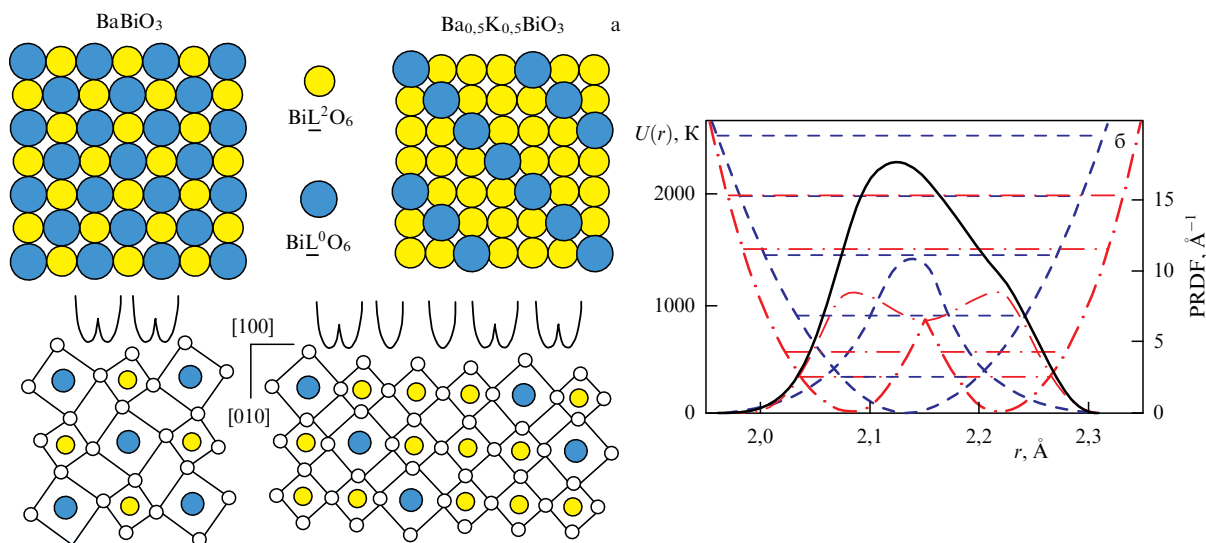


Рис. 5. (а) Схема локальной кристаллической структуры в BiO_2 -плоскости BaBiO_3 и $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{BiO}_3$ (из работы [17]). Внизу схематично показаны динамические свойства: колебания ионов кислорода в гармоническом и двухъямном потенциалах (ионы кислорода показаны в виде маленьких белых кружков). (б) Парная радиальная функция распределения атомов вместе с двухъямным и гармоническим потенциалами колебаний ионов кислорода в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (из работы [10]).

кислорода, соединяющих одинаковые октаэдры (рис. 4б) [10].

Допирование BaBiO_3 калием эквивалентно дырочному допированию и приводит к частичной замене более крупных мягких октаэдров BiL^0O_6 на более мелкие жёсткие октаэдры BiL^2O_6 [10]. Это приводит к уменьшению и, в конечном итоге, исчезновению статических дыхательных и вращательных искажений, и решётка должна сжиматься, несмотря на практически равные ионные радиусы K^+ и Ba^{2+} . В результате кристаллическая структура, по данным нейтронной дифракции [50], при степени допирования $x \geq 0,37$ становится простой кубической (рис. 5а). Однако локально чувствительные EXAFS-исследования показали важное отличие локальной динамической кристаллической структуры от средней (статической): ионы кислорода, принадлежащие разным соседним октаэдрам BiL^0O_6 и BiL^2O_6 , продолжают колебаться в двухъямном потенциале, как в BaBiO_3 , тогда как те, которые соединяют два одинаковых октаэдра BiL^2O_6 , колеблются в простом гармоническом потенциале [10], как в BaPbO_3 (рис. 5б).

Важно ещё раз подчеркнуть, что особенности локальной кристаллической структуры и искажений решётки (статических и динамических), нарушающие трансляционную симметрию и демонстрирующие значительные отличия от средней, проявляются только в чувствительных к локальной структуре методах зондирования, таких, например, как XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) [25], комбинационное рассеяние [51, 52] и EXAFS [9, 10].

4. Прямое экспериментальное доказательство исходно спаренного состояния носителей заряда в BaBiO_3

Подчёркнём, что наша модель диспропорционирования связи хорошо согласуется с результатами рентгеновской и нейтронной дифракции, неупругого рассеяния нейтронов и электронов, комбинационного рассеяния света и

фотоэмиссионной спектроскопии. Учитывая сохранение спаривания в реальном пространстве, происходящего при допировании калием исходного BaBiO_3 [10, 52], она позволила предложить новый сценарий микроскопического механизма сверхпроводимости в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (BKBO) на основе существования пространственно разделённой ферми-бозе смеси [15–17].

Однако наши результаты EXAFS и резонансного комбинационного рассеяния [9, 10, 52], так же как и результаты измерений оптической проводимости, комбинационного рассеяния света и транспортных свойств, ранее приведённые в обзоре [21], могут рассматриваться лишь как косвенное доказательство локального спаривания носителей заряда в основном состоянии BaBiO_3 . Поэтому мы поставили задачу получения прямых экспериментальных доказательств существования изначально спаренного состояния носителей заряда в BaBiO_3 .

В последние годы рентгеновские лазеры на свободных электронах (XFEL) открыли уникальные возможности для исследования с временным разрешением динамики зарядового упорядочения и взаимосвязи между электронной, спиновой и решёточной степенями свободы в сложных системах, таких как купратные ВТСП [53–56]. Фотовозбуждение, приводящее к проявлению уникальных свойств, может быть эффективно разделено в пространственных, временных и энергетических координатах. Основываясь на этих результатах, мы решили использовать уникальные возможности лазеров на свободных электронах, чтобы получить прямое свидетельство того, что изначально спаренные носители в BaBiO_3 образуют новое квантовое состояние локальной волны парной зарядовой плотности (LPDW).

Мы использовали рентгеновскую спектроскопию поглощения с временным разрешением (tr-XAS) на K -крае поглощения кислорода, чтобы проследить за изменением локальной электронной структуры BaBiO_3 при возбуждении фемтосекундным лазером через оптическую щель. Временная эволюция различных электронных состояний и состояний решётки, наблюдаемая нами

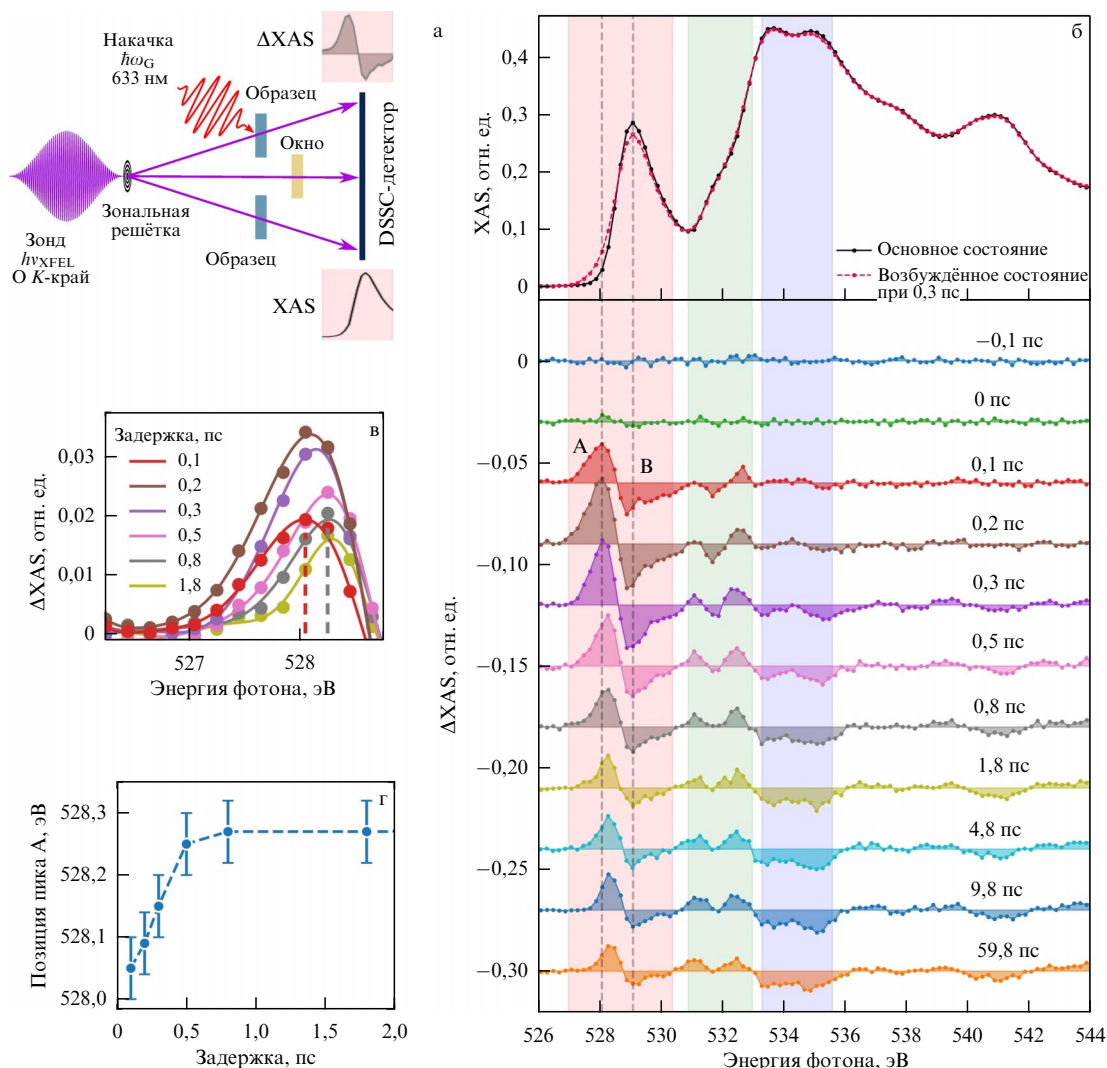


Рис. 6. Pump-probe эксперимент на Европейском рентгеновском лазере на свободных электронах EuXFEL по рентгеновской спектроскопии поглощения (tr-XAS) BaBiO_3 на K -крае кислорода с фемтосекундным разрешением. (а) Схема эксперимента tr-XAS на станции SCS, где DSSC — рентгеновский визуализатор с мегапиксельной камерой и с однофотонным разрешением. (б) Верхняя панель: экспериментальный O—K XAS спектр основного (чёрная линия) и возбуждённого (красная линия) состояния BaBiO_3 , измеренный при времени задержки 0,3 пс и флюенсе оптической накачки 8 мДж см^{-2} . Три характерных спектральных диапазона отмечены цветами: красный — предкраевой пик O—K XAS, соответствующий разрыхляющей орбитали $\text{Bi}6s\text{--O}2p_{\sigma^*}$; зелёный — нарастающий фронт основного пика O—K XAS, соответствующий гибридным состояниям $\text{O}2p\text{--Bi}6p$; синий — основной пик O—K XAS, соответствующий гибридным состояниям $\text{O}2p\text{--Ba}5d$ ("решёточные" состояния). Нижняя панель: разностные спектры возбуждённого и основного состояний ΔXAS BaBiO_3 , измеренные при различных временах задержки от $-0,1$ до $59,8$ пс. Положительный пик А и отрицательный пик В в ΔXAS отмечены вертикальной штриховой линией. (в) Эволюция пика А в ΔXAS при изменении времени задержки от $0,1$ до $1,8$ пс. (г) Энергетическое положение пика А в зависимости от времени задержки (из работы [14]).

в tr-XAS pump-probe эксперименте (накачка — зондирование), однозначно указала на существование локальных пар электронов и дырок в основном состоянии BaBiO_3 .

Мы провели исследование рентгеновских спектров поглощения на K -крае поглощения кислорода с временным разрешением при резонансном фотовозбуждении тонких плёнок BaBiO_3 толщиной 90 нм, выращенных на мембранных подложках Si толщиной 100 нм. Эксперимент проводили на станции спектроскопии и когерентного рассеяния (Spectroscopy and Coherent Scattering, SCS) Европейского лазера на свободных электронах EuXFEL. Все измерения проводились при комнатной температуре [14].

На рисунке 6а показана схема pump-probe tr-XAS эксперимента по K —O-спектроскопии поглощения BaBiO_3 с использованием трансмиссионных зонных пла-

стинок в комбинации с дифракционной решёткой (TZPG) при накачке оптическим лазером с длиной волны 633 нм. После расщепления половина рентгеновского пучка проходила через тонкоплёночный образец BaBiO_3 , который облучался фемтосекундным (30 фс) импульсом оптического лазера, а другая половина — через необлучённый образец. Для измерения спектров использовался уникальный сверхбыстрый детектор DSSC (DEPFET Sensor with Signal Compression) с частотой обновления кадров до 4,5 МГц, что позволило полностью синхронизировать детектор с рентгеновским лазером и измерять картину рассеяния от каждого импульса в отдельности. DSSC-детектор одновременно фиксировал полный спектр образца в исходном состоянии, спектр образца при возбуждении резонансной оптической накачкой и разностный спектр между возбуждённым и основным состоянием.

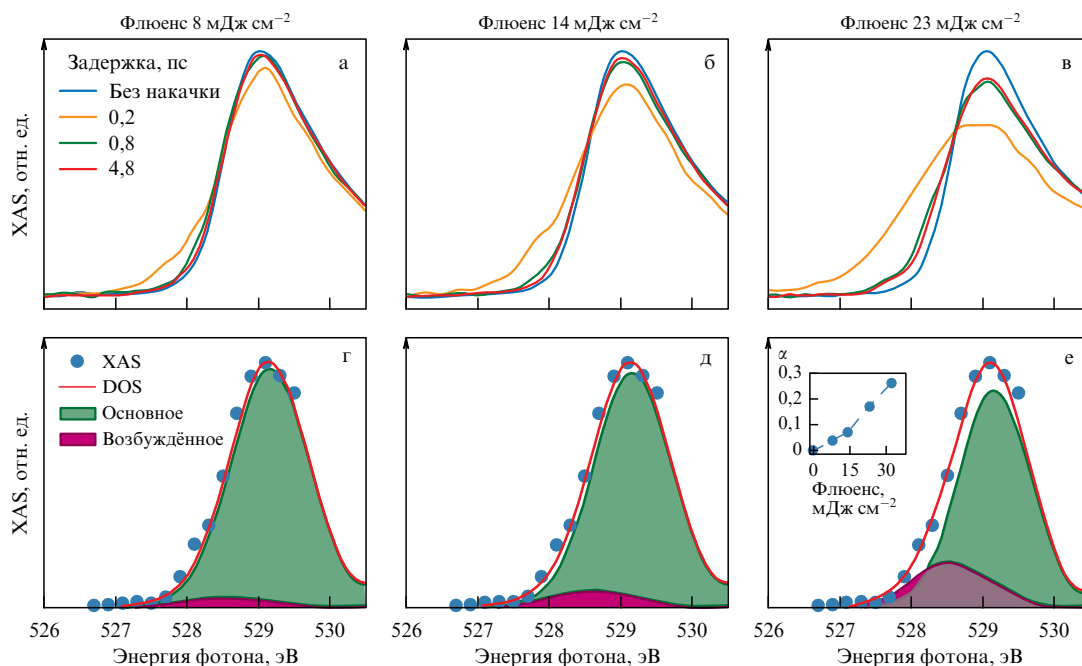


Рис. 7. Динамика предкраевого пика на K -O XAS спектре, соответствующего возбуждению в область свободных состояний $\text{Vi}6s\text{-O}2p_{\sigma^{+}}$ -орбитали BaBiO_3 . (а–в) Предкраевой пик O–K XAS BaBiO_3 , измеренный в основном и возбуждённом состояниях при различных временах задержки после возбуждения (0,2, 0,8, 4,8 пс) при трёх флюенсах оптической накачки. (г–е) Экспериментальный предкраевой пик XAS при времени задержки 4,8 пс (синие кружки) и его подгонка (сплошная красная линия) по сумме рассчитанных DOS основного (зелёный) и возбуждённого (фиолетовый) состояний. Вставка на рис. е — доля возбуждённого состояния α в результирующем спектре XAS в зависимости от флюенса оптической накачки (из работы [14]).

Система синхронизации обеспечила возможность получения информации в широком диапазоне задержек между импульсами оптического и рентгеновского лазера: $-0,1; 0; 0,2; 1; 2; 5; 10$ и 60 пс.

Образец возбуждался лазерными импульсами длительностью 30 фс с энергией фотона $1,96$ эВ (633 нм) и флюенсом накачки, достигающим 32 мДж см^{-2} . Энергия зондирующего рентгеновского фотона сканировалась в области K -края поглощения кислорода в диапазоне $525\text{--}550$ эВ [57] при энергетическом разрешении $\Delta E/E \sim 2 \times 10^{-4}$. Таким образом, мы непосредственно исследовали изменение и динамику плотности свободных состояний BaBiO_3 после фемтосекундного воздействия возбуждающим лазерным импульсом через оптическую щель $E_G \approx 1,96$ эВ.

XAS-спектры на K -крае поглощения кислорода основного и возбуждённого состояний BaBiO_3 показаны на рис. 6б. Они состоят из предкраевого пика в области 529 эВ, который возникает при возбуждении на свободные состояния разрыхляющей $\text{Vi}6s\text{-O}2p_{\sigma^{+}}$ -орбитали (область, выделенная красным цветом на рис. 6б), плеча в области $531\text{--}533$ эВ, соответствующего гибридизированным состояниям $\text{O}2p\text{-Vi}6p$ (зелёная область), и основного пика при $533\text{--}535$ эВ, который определяется в основном гибридными состояниями $\text{O}2p\text{-Ba}5d$ (синяя область) [25, 58].

На нижней панели рис. 6б показаны разностные спектры между спектрами возбуждённого состояния, измеренными при плотности энергии лазера накачки 8 мДж см^{-2} , и спектрами основного состояния для различных времён задержки между накачкой и зондирующим импульсом от $-0,1$ до $59,8$ пс. Во-первых, сразу можно увидеть положительные и отрицательные пики, появляющиеся в предкраевой области разностного спек-

тра ΔXAS после возбуждения, что соответствует увеличению и уменьшению интенсивности XAS на нарастающем фронте и вблизи центра предкраевого пика соответственно.

Эти положительные и отрицательные вклады в ΔXAS , которые мы далее обозначаем как пики А и В, разделены по энергии на ~ 1 эВ и видны уже при 0 пс, демонстрируя максимальную амплитуду при $\sim 0,2$ пс, после чего следует монотонное затухание. Следует отметить, что в течение первой пикосекунды $0\text{--}0,8$ пс после возбуждения максимум пика А смещается на $\sim 0,2$ эВ в сторону больших энергий. Более подробно этот сдвиг показан на рис. 6в, г.

В разностном спектре есть также несколько менее выраженных отрицательных и положительных особенностей в области энергий $531\text{--}533$ эВ. Они становятся отчётливо видны при времени задержки $0,1$ пс и претерпевают перераспределение интенсивности в течение первой пикосекунды после возбуждения, причём отрицательная особенность исчезает вскоре после $0,5$ пс. При больших временах задержки амплитуды остальных особенностей изменяются незначительно.

В диапазоне энергий $533\text{--}535$ эВ разностного спектра особенностей не видно вблизи нулевого времени. Однако на временах задержки $0,2\text{--}0,3$ пс в этом диапазоне появляются два слабых минимума. Их амплитуды продолжают медленно расти и достигают насыщения между $0,8$ и $1,8$ пс. Важно отметить, что большинство описанных спектральных особенностей не исчезает полностью до достижения наибольшего времени задержки $59,8$ пс в нашем эксперименте. Это указывает на то, что система не релаксирует в основное состояние по крайней мере до 60 пс после возбуждения в новое квазиравновесное состояние.

Мы считаем, что наиболее важная информация о перестройке локальной электронной и кристаллической структуры при возбуждении через оптическую щель в BaBiO_3 содержится в предкраевой области XAS, поскольку именно этот диапазон энергий соответствует возбуждению на свободные состояния верхней $\text{Bi}6s\text{--}O2p_{\sigma^*}$ разрыхляющей орбитали.

Зависимость формы предкраевого пика от времени задержки после резонансного оптического возбуждения проявляется в разностном спектре в виде изменения амплитуд, положений и ширины пиков А и В (рис. 6б). Это позволяет анализировать всю динамику локальной перестройки электронной и кристаллической структуры в BaBiO_3 . Поэтому анализ сосредоточен преимущественно на этом спектральном диапазоне плотности свободных состояний BaBiO_3 после фемтосекундного возбуждения лазерным импульсом через оптическую щель $E_G \approx 1,96$ эВ.

Эволюция предкраевого пика О К-края XAS от времени задержки при различных флюенсах оптической накачки показана на рис. 7а–в. Максимальное изменение предкраевого пика наблюдается при малой задержке (0,2 пс) после возбуждения: пик уширяется и смещается в сторону меньших энергий фотона, и его амплитуда сильно уменьшается.

В более поздние моменты времени задержки (0,8–4,8 пс) пик восстанавливает свою амплитуду и смещается обратно к более высокой энергии фотонов, но не полностью, что указывает на переход системы в новое возбуждённое метастабильное состояние. Примечательно, что форма пика при 4,8 пс близка к форме при 0,8 пс. Это означает, что перестройка локальной электронной и кристаллической структуры в основном завершается уже при времени задержки 0,8 пс. По мере увеличения флюенса возбуждения аналогичные эффекты качественно наблюдаются в предкраевой области, но они выражены более ярко.

На временах $\geq 0,8$ пс после возбуждения образец можно характеризовать как смесь возбуждённого и основного состояний BaBiO_3 , причём плотность состояний (density of states, DOS) каждого типа даёт вклад в XAS с определённым весом. На рисунке 7г–е показаны спектры, измеренные при времени задержки 4,8 пс, с учётом суммы DOS для основного и возбуждённого состояния, рассчитанные *ab initio*.

Основное состояние BaBiO_3 характеризуется моноклинным искажением идеальной кубической решётки перовскита и двумя типами кислородных октаэдров. В возбуждённом состоянии октаэдры превращаются в два одинаковых и искажение решётки исчезает. Параметры вклада основного состояния в XAS (энергетическое положение, ширина) были найдены путём аппроксимации невозбуждённого спектра. Энергетическое положение вклада возбуждённого состояния в XAS определялось из энергетического разделения между пиком и провалом в разностном спектре (рис. 6б). Вес возбуждённого состояния α был получен из спектров с использованием уравнения $\text{XAS} = (1 - \alpha)\text{DOS}_{\text{ground}} + \alpha\text{DOS}_{\text{excited}}$. Он показывает почти линейную зависимость от флюенса оптической накачки (вставка на рис. 7е). При максимальной плотности оптической накачки 32 мДж см^{-2} , используемой в нашем эксперименте, доля возбуждённого состояния достигает 27 %. Чтобы снизить тепловую нагрузку и предотвратить повреждение тонкоплёночного образца,

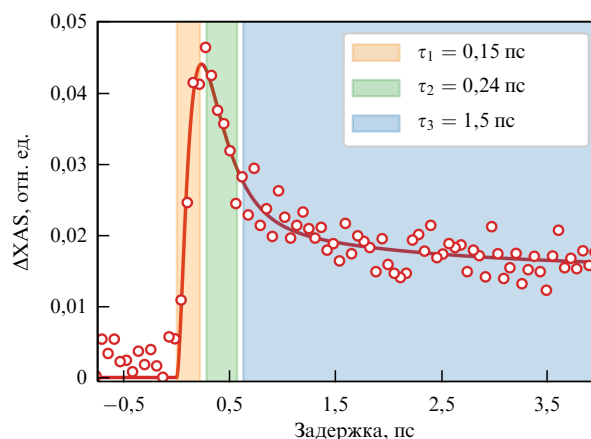


Рис. 8. Трёхэкспоненциальная аппроксимация зависимости от времени ΔXAS при энергии фотонов 528,2 эВ (пик А). Красные кружки: сканирование времени задержки, измеренное при фиксированной энергии фотонов 528,2 эВ, что соответствует пику А в разностном спектре ΔXAS и флюенсу накачки 8 мДж см^{-2} . Сплошная красная линия: трёхэкспоненциальная аппроксимация временного сканирования. Временные интервалы, в которых три характерных процесса, дающие основные вклады, отмечены цветами: оранжевый — возбуждение электронной структуры, зелёный — релаксация электронной структуры и синий — перестройка решётки. Вставка: три характерных времени, полученные в результате экспоненциальной аппроксимации (из работы [14]).

большинство измерений с временным разрешением проводилось при плотности энергии накачки 8 мДж см^{-2} , при которой доля возбуждённого состояния оценивается как 5 %.

Для оценки характерных времён перестройки локальной электронной и кристаллической структуры в BaBiO_3 после фемтосекундного резонансного возбуждения через оптическую щель мы использовали трёхэкспоненциальную модель [54]. На рисунке 8 показаны результаты сканирования формы пика А от времени задержки в разностном спектре ΔXAS , полученные при фиксированной энергии фотонов 528,2 эВ, и эта зависимость подгоняется тремя экспонентами в соответствии с уравнением

$$\Delta\text{XAS} = \left[\Theta(t - t_d) \left(1 - \exp\left(-\frac{t - t_d}{\tau_1}\right) \right) \times \left(A_1 + A_2 \exp\left(-\frac{t - t_d}{\tau_2}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t - t_d}{\tau_3}\right) \right) \right]^2.$$

В результате подгонки получаются три характерных времени, которые мы относим к быстрому возбуждению электронной подсистемы сразу после поглощения лазерного импульса, $\tau_1 \sim 0,15$ пс; относительно быстрой частичной релаксации электронной подсистемы обратно в основное состояние, $\tau_2 \sim 0,24$ пс; и более медленной перестройке решётки, $\tau_3 \sim 1,5$ пс.

Ещё раз отметим, что амплитуда пика А, так же как и В на рис. 6б, не релаксирует до нуля при больших временах задержки, что подтверждает образование после возбуждения нового состояния системы, стабильного, по крайней мере, в течение десятков пикосекунд.

Временная зависимость разностного спектра ΔXAS (рис. 6б, в) в течение первой пикосекунды после резонанс-

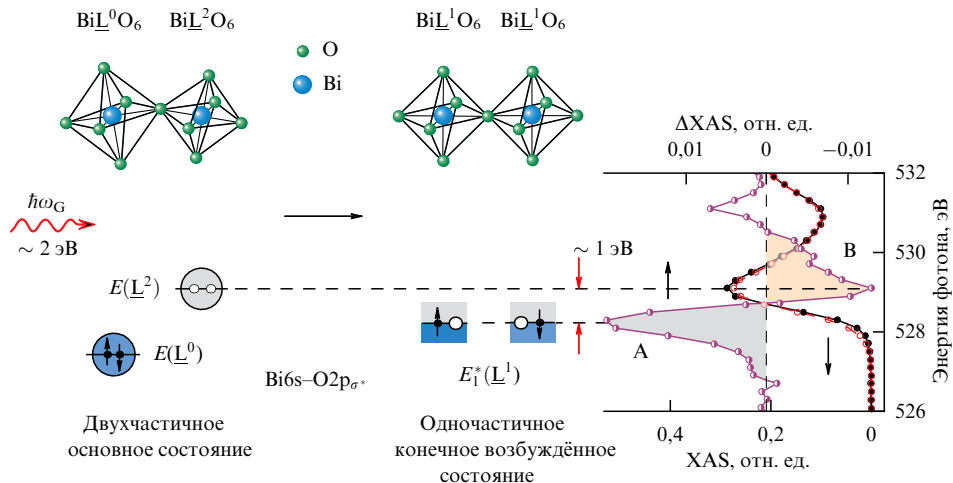


Рис. 9. Схема возбуждения основного состояния BaBiO_3 резонансным оптическим фотоном. Основные изменения, происходящие в BaBiO_3 при быстром резонансном возбуждении через оптическую щель. Одновременная перестройка локальной электронной (нижняя панель) и локальной кристаллической (верхняя панель) структур отражается на форме О-края XAS и разностном спектре ΔXAS BaBiO_3 при времени задержки 0,8 пс (правая панель) (из работы [14]).

ного оптического возбуждения даёт прямое подтверждение того, что носители заряда в основном состоянии BaBiO_3 существуют в виде пар электронов и дырок, локализованных в большом и малом октаэдрических комплексах соответственно. На основе общего предположения о таких условиях, которые мы подробно опишем далее, особенности разностных спектров в предкраевой области XAS можно связать с вкладами от парных и одноэлектронных дырочных состояний до и после возбуждения [10].

Как видно из рис. 6б–г, энергетическое положение пика А в разностном спектре стабилизируется при времени задержки 0,8 пс после прихода лазерного импульса. Это позволяет предположить, что процесс локальной перестройки электронной и кристаллической структуры в BaBiO_3 к этому времени практически завершён. Поэтому мы начнём анализ разностного спектра от времени задержки 0,8 пс, соответствующей достижению конечного возбуждённого состояния. Быстрые переходные процессы, возникающие при временах задержки 0–0,8 пс, будут подробно обсуждаться позже.

В моноклинно-искажённой кубической структуре основного состояния BaBiO_3 (рис. 9) чередуются большие BiL^0O_6 и малые BiL^2O_6 октаэдрические комплексы, несущие локальную пару электронов (синий цвет) и дырок (серый цвет) на верхней разрыхляющей орбитали $\text{Bi6s-O2p}\sigma^*$ соответственно. Поглощение фемтосекундного лазерного импульса с энергией фотона, резонансной с оптической щелью $\hbar\omega_G = E_G$, приводит к одновременному разрушению локальных пар электронов и дырок. Таким образом, двухчастичная локальная электронная структура со спаренными состояниями $E_0(\underline{L}^0)$ и $E_0(\underline{L}^2)$ преобразуется в одночастичную локальную электронную структуру с двумя одинаковыми состояниями $E_1^*(\underline{L}^1)$, содержащими один электрон и одну дырку на конечной стадии возбуждения.

Два ранее спаренных электрона из разрушенной пары возбуждаются с энергией ~ 1 эВ на новый энергетический уровень $E_1^*(\underline{L}^1)$ в одночастичном спектре, теряя энергию связи E_b и превращаясь в свободные одиночные электроны. При этом на том же уровне $E_1^*(\underline{L}^1)$ появляются две одиночные дырки $\underline{L}^1$ из разрушенной пары дырок и

уровень $E_1^*(\underline{L}^1)$ возникает примерно на 1 эВ ниже уровня спаренных дырок $E_0(\underline{L}^2)$. Такая трансформация локальной электронной структуры вызывает перестройку моноклинно-искажённой структуры из различных октаэдров BiL^0O_6 и BiL^2O_6 к простой кубической структуре из одинаковых октаэдров BiL^1O_6 , каждый из которых содержит по одному электрону и одной дырке на верхней разрыхляющей $\text{Bi6s-O2p}\sigma^*$ -орбитали.

Эти изменения проявляются в особенностях, наблюдаемых в предкраевой области разностного спектра ΔXAS (см. рис. 9) при времени задержки $t \geq 0,8$ пс после лазерного возбуждения. Положительный пик А в ΔXAS при более низкой энергии фотонов мы связываем с появлением одиночных неспаренных дырок $\underline{L}^1$ на уровне энергии $E_1^*(\underline{L}^1)$, возникающих в результате локальной диссоциации пар на конечной стадии возбуждения $t \geq 0,8$ пс. Отрицательный пик В в ΔXAS при более высокой энергии фотонов мы связываем с уменьшением плотности свободных состояний на верхней разрыхляющей $\text{Bi6s-O2p}\sigma^*$ -орбитали малых октаэдров BiL^2O_6 за счёт уменьшения количества спаренных дырок $\underline{L}^2$ на уровне энергии $E_0(\underline{L}^2)$.

Важно подчеркнуть, что хотя энергия возбуждающего фотона $\hbar\omega_G \approx 2$ эВ, разделение пиков А и В в разностном спектре ΔXAS составляет ~ 1 эВ. Мы интерпретируем это как отпечаток перехода от двухчастичного к одночастичному состоянию системы, обусловленного резонансным оптическим возбуждением. В этом случае энергия кванта $\hbar\omega_G \approx 2$ эВ, необходимая для разрыва одной локальной пары, расходуется на преодоление энергии связи пары E_b и возбуждение каждого из ставших свободными электронов на ~ 1 эВ на новый уровень $E_1^*(\underline{L}^1)$ в одночастичном спектре. Действительно, если мы предположим, что два электрона на уровне $E_0(\underline{L}^0)$ не связаны в локальную пару, а основное состояние представляет собой одноэлектронный спектр, тогда форма ΔXAS при резонансном возбуждении через полупроводниковую щель ВЗП будет другой. В этом случае квант $\hbar\omega_G \approx 2$ эВ возбудит один из двух одиночных электронов с основного уровня $E_0(\underline{L}^0)$ в вакантное состояние в предкраевой области на уровень $E_0(\underline{L}^2)$, а на уровне $E_0(\underline{L}^0)$ появится дырка. В результате пики А и В также будут

наблюдаться в спектре ΔXAS , но расстояние между ними составит ~ 2 эВ, что противоречит эксперименту.

Таким образом, эффекты, наблюдаемые в предкраевой области XAS-спектров на K -крае поглощения кислорода при резонансном оптическом возбуждении следует рассматривать как *прямое экспериментальное доказательство* того, что $BaBiO_3$ является уникальным соединением с изначально спаренными носителями, образующими новое квантовое состояние локальной волны парной зарядовой плотности (LPDW).

В модели [10, 15–17] локальные пары электронов и дырок в соседних октаэдрах напрямую связаны. Наличие электронной пары 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 ближайшем малом октаэдре. Конфигурацию локальной электронной структуры основного состояния $BaBiO_3$ тогда следует понимать как $E_0(\underline{L}^0) + E_0(\underline{L}^2)$ (см. рис. 9). Разное заполнение ($\underline{L}^2$ или $\underline{L}^0$) разрыхляющей орбитали $Bi6s-O2p_{\sigma^*}$ определяет конфигурацию и размер октаэдра и является основной причиной дыхательных и вращательных искажений решётки, но не наоборот, как это утверждается, например, в [29, 30, 35, 36]. В случае равной заселенности $\underline{L}^1$ разрыхляющей орбитали $Bi6s-O2p_{\sigma^*}$ в ближайших октаэдрах никакого дыхательного искажения произойти не может, и структура должна состоять из идентичных октаэдров $Bi\underline{L}^1O_6$ (см. рис. 9).

На рисунке 6в, г показана динамика формы и энергетического положения пика А (появление и рост числа неспаренных дырок) в разностных спектрах ΔXAS для времён задержки 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,8 и 1,8 пс. Однако в ΔXAS уже в нулевой момент времени (максимальное перекрытие между импульсами накачки и зондирования) наблюдаются небольшие предвестники пиков А и В и расстояние между ними составляет ~ 1 эВ (рис. 6б). Это означает, что процесс диссоциации локальных пар после поглощения оптического фотона начинается со времени, определяемого временным разрешением в нашем эксперименте (несколько десятков фемтосекунд). При времени задержки 0,1 пс после возбуждения пики А и В уже имеют значительные амплитуды, которые возрастают до 0,2 пс. Во время задержки 0,1–0,8 пс пик А незначительно смещается в сторону большей энергии на $\sim 0,2$ эВ, а его амплитуда достигает максимума вблизи времени задержки 0,2 пс. Внутри промежутка $\sim 0,5$ –0,8 пс положение пика А стабилизируется и не меняется при дальнейшем росте времени задержки (рис. 6г).

5. Механизм диспропорционирования $Bi6s-O2p$ -связи и природа спаривания в $BaBiO_3$

Исчерпывающую информацию о механизме диспропорционирования $Bi6s-O2p$ -связи и природе спаривания носителей заряда в $BaBiO_3$ нам удалось получить в результате анализа изменений разностных $K-O$ XAS спектров при малых временах задержки между импульсами оптического и рентгеновского лазеров [13, 14] (рис. 10).

Первая стадия возбуждения после поглощения резонансного ($\hbar\omega_G = E_G \approx 2$ эВ) оптического импульса накачки при временах задержки 0–0,3 пс соответствует трансформации из двухчастичного (рис. 10а) к одночастичному спектру (рис. 10б). На этой стадии происходят следующие процессы с характерным временем τ_1

(рис. 10б): обе локальные пары электронов и дырок диссоциируют одновременно в соответствии с оптическим переходом $E_0(\underline{L}^0) + E_0(\underline{L}^2) \rightarrow E_2^*(\underline{L}^0) + E_2^*(\underline{L}^2)$. Это преобразует двухчастичную структуру энергетических уровней в новую одночастичную, где $E_2^*(\underline{L}^0)$ и $E_2^*(\underline{L}^2)$ — промежуточные возбуждённые одночастичные уровни с двумя неспаренными электронами и двумя неспаренными дырками в большом и малом октаэдрах, соответственно, в промежуточном возбуждённом состоянии $|2\rangle$.

Таким образом, энергия обоих электронов увеличивается на $\hbar\omega_G/2 = E_b/2 + E_a \approx 1$ эВ относительно исходного уровня $E_0(\underline{L}^0)$, а энергия уровня $E_2^*(\underline{L}^2)$ с двумя неспаренными дырками смещается на ту же величину $\hbar\omega_G/2$ в противоположном направлении относительно исходного положения $E_0(\underline{L}^2)$. Активационная щель $2E_a$ появляется между уровнями $E_2^*(\underline{L}^0)$ и $E_2^*(\underline{L}^2)$. Важно, что на первой стадии возбуждения два неспаренных электрона и две неспаренные дырки остаются в своих октаэдрах, сохраняя при этом дыхательное искажение решётки из-за сохраняющегося разного заполнения ($\underline{L}^2$ и $\underline{L}^0$) разрыхляющей орбитали $Bi6s-O2p_{\sigma^*}$.

Пока решётка ещё не перестроилась, промежуточное возбуждённое состояние $|2\rangle$ может релаксировать обратно в основное состояние. Этот процесс с характерным временем τ_2 происходит как обратный переход $E_2^*(\underline{L}^0) + E_2^*(\underline{L}^2) \rightarrow E_0(\underline{L}^0) + E_0(\underline{L}^2)$, что, вероятно, сопровождается эмиссией фотона с энергией $\hbar\omega \sim 2$ эВ, возвращающей в систему энергию спаривания E_b .

Первая стадия возбуждения с характерным временем τ_1 наблюдается в разностном спектре ΔXAS на временах задержки 0–0,3 пс как одновременное появление и рост пика А (появление и увеличение числа неспаренных дырок на уровне $E_2^*(\underline{L}^2)$) и отрицательного пика В (уменьшение числа спаренных дырок на уровне $E_0(\underline{L}^2)$), пропорционально количеству разрушенных пар. Процесс рекомбинации в исходное парное состояние с характерным временем τ_2 становится заметным через $\sim 0,2$ пс в виде незначительного уменьшения амплитуд пиков А и В.

При временах задержки 0,3–0,8 пс после возбуждения доминирующим процессом становится трансформация локальной электронной структуры с уровнями $E_2^*(\underline{L}^0)$ и

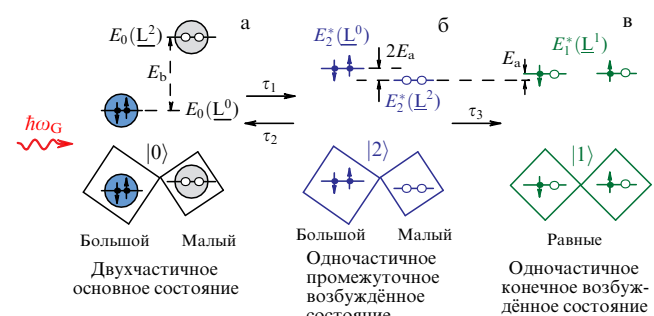


Рис. 10. Схема быстрых переходных процессов, происходящих в $BaBiO_3$ при малых временах задержки после возбуждения. Подробная схема перестройки локальной электронной структуры $BaBiO_3$ (вверху) и локальной кристаллической структуры (внизу), наблюдаемой на временах задержки 0–0,8 пс после фемтосекундного резонансного возбуждения через оптическую щель $\hbar\omega_G = E_G$. (а) Двухчастичное спаренное основное состояние $E_0(\underline{L}^0) + E_0(\underline{L}^2)$; (б) одночастичное неспаренное промежуточное возбуждённое состояние $E_2^*(\underline{L}^0) + E_2^*(\underline{L}^2)$; (в) одночастичное метастабильное конечное возбуждённое состояние $2E_1^*(\underline{L}^1)$ (из работы [14]).

$E_2^*(\underline{L}^2)$, принадлежащими разным октаэдрам и занятыми двумя неспаренными электронами и двумя неспаренными дырками соответственно, в структуру с двумя наполовину заполненными синглетными уровнями $E_1^*(\underline{L}^1)$, соответствующую одинаковым октаэдрам (конечное возбуждённое состояние $|1\rangle$). Этот переход одного из электронов большого октаэдра в малый соседний, описываемый уравнением $E_2^*(\underline{L}^0) + E_2^*(\underline{L}^2) \rightarrow 2E_1^*(\underline{L}^1)$, вызывает перестройку решётки в идеальную кубическую структуру с одинаковыми октаэдрами. Описанный процесс сопровождается закрытием активационной щели $2E_a$ и характеризуется временем τ_3 (рис. 10в).

В разностном спектре ΔXAS эта стадия на временах задержки 0,3–0,8 пс должна наблюдаться как сдвиг пика А в сторону более высоких энергий на значение E_a за счёт трансформации уровня $E_1^*(\underline{L}^2)$ в уровни $E_1^*(\underline{L}^1)$ (перехода $\underline{L}^2 \rightarrow 2\underline{L}^1$). Действительно, взяв $E_a \approx 0,24$ эВ из [21], мы получаем исчерпывающее объяснение смещения пика А на $\sim 0,2$ эВ, наблюдаемого в разностном спектре ΔXAS (рис. 6в, г).

После достижения конечного возбуждённого состояния $|1\rangle$ электронный переход $2E_1^*(\underline{L}^1) \rightarrow E_0(\underline{L}^0) + E_0(\underline{L}^2)$ с возвращением в основное состояние $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ запрещён, так как для этого требуется энергия $2E_a$ для обратной перестройки решётки. Таким образом, в конечном состоянии $|1\rangle$ система имеет структуру идентичных октаэдров с наполовину заполненной разрыхляющей орбиталью $\text{Bi}6s\text{--}O2p_{\sigma^*}$ и метастабильна как минимум до 60 пс.

Медленное монотонное уменьшение амплитуд пиков в разностном спектре при больших временах задержки 0,8–60 пс (рис. 6б) свидетельствует о том, что возбуждённое состояние системы стремится к релаксации к основному состоянию за очень длительное время по сравнению с временными масштабами нашего эксперимента. Эта релаксация происходит, вероятно, за счёт взаимодействия изначально оптически возбуждённого объёма образца с окружающей невозбуждённой матрицей. Отметим, что доля возбуждённого состояния в зондируемом объёме не превышает 5 % при флюенсе накачки 8 мДж см^{-2} (см. рис. 7).

Учитывая подгонку разностного спектра ΔXAS при энергии пика А с использованием трёхэкспоненциальной модели (см. рис. 8) и быстрых переходных процессов, наблюдаемых при задержке 0–0,8 пс (см. рис. 10), можно оценить характерное время разрушения локальных электронных и дырочных пар резонансным фемтосекундным возбуждением через оптическую щель как $\tau_1 = 0,15$ пс, время рекомбинации пар (релаксации в основное спаренное состояние) как $\tau_2 = 0,24$ пс и время перестройки решётки в простую кубическую структуру с одинаковыми октаэдрами как $\tau_3 = 1,5$ пс.

Сравнительно большое характерное время на первой стадии возбуждения, оцениваемое как $\tau_1 \sim 0,15$ пс (см. рис. 8), можно рассматривать как ещё один аргумент в пользу двухчастичной системы основного состояния BaBiO_3 . Действительно, в случае одночастичного спектра время возбуждения одиночного электрона при поглощении фотона с энергией $\hbar\omega_G \approx 2$ эВ будет фемтосекундного масштаба, поэтому в спектре должен наблюдаться более быстрый процесс, близкий к длительности лазерного импульса. По-видимому, разрушение спаренного состояния — это процесс более сложный, чем возбуждение одиночного электрона, и требует дополнительных затрат энергии и времени.

Таким образом, первое прямое наблюдение быстрых процессов диссоциации пар электронов и дырок, сопровождающейся перестройкой решётки на малых временах задержки 0–0,8 пс (см. рис. 10), — ещё один очень важный фундаментальный результат этой работы. Он непосредственно демонстрирует природу двух щелей в BaBiO_3 и указывает на то, что при фемтосекундном резонансном оптическом возбуждении спаривание носителей и диспропорционирование связей $\text{Bi}6s\text{--}O2p$ исчезают, а оптическая и активационная щели закрываются.

Последнее является признаком фазового перехода диэлектрик–металл, поэтому в конечном возбуждённом состоянии $|1\rangle$ система с кубической структурой и одинаковыми октаэдрами должна проявлять металлические свойства, как и гипотетическая система $\text{BaBi}^{4+}\text{O}_3$ [23, 59], что хорошо согласуется с результатами наших расчётов методом DFT [60].

Кроме того, следует отметить, что плотность состояний спаренных локальных лигандных дырок $\underline{L}^2$ в двухчастичном спектре (рис. 10а), которая в основном состоянии XAS проявляется в виде предкраевого пика (рис. 6б), при резонансном возбуждении через оптическую щель трансформируется в плотность вакантных одиночных состояний $\underline{L}^1$ в одночастичном спектре (рис. 10в) и образует зону проводимости в металлическом метастабильном возбуждённом состоянии.

Существование двух энергетических щелей в BaBiO_3 ранее интерпретировалось в ряде работ [21, 39, 61, 62], но здесь мы непосредственно показали, что оптическая щель определяется энергией, необходимой для преодоления энергии спаривания и активационной энергии: $E_G = E_b + 2E_a$. Энергия спаривания E_b отвечает за связывание электронов и дырок, находящихся на полностью заполненных и незанятых уровнях в больших и малых октаэдрах, соответственно, в локальные пары. Именно энергия спаривания E_b обеспечивает выигрыш энергии и делает процесс диспропорционирования связей в BaBiO_3 энергетически выгодным. Энергия активации E_a связана с дыхательными и вращательными типами искажения кубической решётки, проявляющимися в виде моноклинно-искажённой структуры с различными октаэдрами. Активационная щель $2E_a$ представляет собой энергетический барьер в двухчастичном спектре, который препятствует двухчастичному переносу заряда в структуре с разными октаэдрами и исчезает при трансформации решётки в систему с одинаковыми октаэдрами, вызывая переход изолятор–металл. Как отмечалось ранее, активационная щель играет роль энергии локализации пары при двухчастичном переносе заряда [10, 15, 17].

Чрезвычайно большое значение предэкспоненциального множителя в транспортных измерениях $n(T) = n_0 \exp(-E_a/kT)$, где $n_0 = 1,1 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ равно концентрации элементарных ячеек [21], становится очевидным, поскольку мы показали, что каждая элементарная ячейка в BaBiO_3 несёт локальную пару и участвует в двухчастичной проводимости.

Кроме того, проясняется природа чрезвычайно большой амплитуды дыхательной моды при $\sim 570 \text{ см}^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния света [21, 51] при резонансном возбуждении через оптическую щель. Разрыв пар носителей заряда приводит к закрытию активационной щели и быстрой (0,8 пс) локальной перестройке структуры. Высвободившаяся при ударной локальной деформации решётки энергия $2E_a$ вызывает аномальный

рост интенсивности дыхательной рамановской моды $\sim 570 \text{ см}^{-1}$, что позволяет экспериментально наблюдать её высшие гармоники вплоть до пятого порядка в спектрах комбинационного рассеяния света [21, 51].

Важно отметить, что анализ быстрых переходных процессов при временах задержки 0–0,8 пс (см. рис. 10) даёт абсолютно новое экспериментальное представление о механизме диспропорционирования $\text{Vi}6s\text{--O}2p$ -связей в BaBiO_3 . Это ставит под сомнение сделанные ранее на основе DFT расчётов выводы о том, что за диспропорционирование связей ответственен либо режим дыхательной моды [29], либо различное локальное окружение атомов Vi в BaBiO_3 [30]. Наш эксперимент показывает, что локальная электронная и кристаллическая структура конечного возбуждённого состояния (рис. 10в), соответствующая кубической решётке гипотетической системы $\text{BaBi}^{4+}\text{O}_3$, не может трансформироваться в структуру с дыхательным искажением с большими и малыми октаэдрами (рис. 10б) простым изменением локального окружения атома Vi , т.е. переходом одной из лигандных дырок $\underline{1}$ в соседний октаэдр ($\underline{1} \rightarrow \underline{2}$), поскольку для этого требуются энергетические затраты $2E_a$. Такой переход становится энергетически выгодным только в случае, если два электрона и две дырки образуют локальные пары в большом и малом октаэдрах соответственно, высвобождая энергию связи E_b (рис. 10а). Таким образом, механизм диспропорционирования $\text{Vi}6s\text{--O}2p$ -связи в основном состоянии BaBiO_3 возникает только благодаря *локальному спариванию* электронов и дырок в реальном пространстве, а наблюдаемое моноклинное искажение решётки является прямым следствием локального спаривания [13, 14].

Другим важнейшим следствием анализа схемы быстрых переходных процессов, происходящих при малых временах задержки, представленной на рис. 10, является возможность прояснения природы локального спаривания электронов и дырок в BaBiO_3 . Действительно, переход от более энергетически выгодной идеальной кубической структуры к моноклинно-искажённой решётке (от рис. 10в к рис. 10б) требует энергетических затрат $2E_a$ и на этом этапе мешает достижению основного состояния с минимальной энергией системы и спаренными носителями заряда (рис. 10а). Таким образом, деформация решётки не способствует (как в теории Бардина–Купера–Шриффера (БКШ)), а препятствует процессу спаривания. Учитывая также очень большой масштаб энергии спаривания $E_b \approx 1,5 \text{ эВ}$ и очень малый масштаб времени разрушения локальных пар 150 фс и обратной релаксации в спаренное состояние 240 фс, недостижимый в фононной подсистеме, мы должны сделать вывод о том, что механизм спаривания в BaBiO_3 не может иметь фононную (биполяронную) природу и мы имеем дело с проявлением электронной природы локального спаривания носителей заряда в реальном пространстве [13], как это предполагалось, например, в работах [2, 38, 39].

Эта возможность подтверждается также Гебалом [63], который указал на семейство ВТСП на основе BaBiO_3 как на первый пример экспериментального подтверждения существования отрицательного потенциала Андерсона [3].

При этом нельзя также исключать возможность реализации динамического механизма спаривания, в котором решётка может играть косвенную роль, способствуя

процессу спаривания через динамический вклад, например, в виде колебаний атомов кислорода в двухъямном потенциале [13].

Представляя концепцию локальной волны парной зарядовой плотности (LPDW) как нового квантового состояния носителей заряда в BaBiO_3 , мы используем локальный характер волны зарядовой плотности (ВЗП) [1, 31], но подчёркиваем высокую важность спаривания носителей заряда и сильную локализацию пар электронов и дырок в реальном пространстве на разных октаэдрах кристаллической структуры.

В случае обычной ВЗП носители заряда не обязательно должны находиться в спаренном состоянии, а LPDW формируется за счёт чередования локальных пар электронов и дырок в соседних октаэдрах. Кроме того, такое определение показывает разницу между такой локальной волной парной плотности и состоянием PDW, недавно обнаруженным в купратных ВТСП [64]. Действительно, PDW в купратах описывает волну спаренных носителей в импульсном пространстве, тогда как LPDW строго связана с локальным спариванием электронов и дырок в реальном пространстве.

Кроме того, состояние LPDW имеет динамический характер вследствие локального парного туннелирования между соседними комплексами в соответствии с динамическим обменом $\text{Bi}\underline{1}^2\text{O}_6 \leftrightarrow \text{Bi}\underline{1}^0\text{O}_6$, вызывающим колебания атома кислорода в двухъямном потенциале [10]. Состояние LPDW с чередующимися локальными парами электронов и дырок означает, что разница зарядов между соседними октаэдрами составляет ровно $2e$.

Подобное явление спаривания в реальном пространстве ранее обсуждалось в купратных ВТСП, SrTiO_3 и родственных соединениях с перовскитоподобной структурой в виде появления состояния предварительного спаривания, предшествующего образованию сверхпроводящего состояния [65–67]. Например, в легированном Zr SrTiO_3 , где существование нетрадиционного спаривания в реальном пространстве было предсказано в [68], предварительно сформированные локальные электронные пары можно рассматривать как предшественник сверхпроводящего бозе-эйнштейновского конденсата (БЭК) при более низких температурах и более низких магнитных полях. В режиме БЭК спаривание имеет локальный характер и предшествует образованию сверхпроводящего состояния [67].

Таким образом, наш уникальный эксперимент по рентгеновской спектроскопии поглощения с временным разрешением tr-XAS на EuXFEL с фемтосекундным резонансным лазерным возбуждением через оптическую щель непосредственно свидетельствует о существовании локальных пар электронов и дырок в основном состоянии BaBiO_3 .

Мы впервые экспериментально наблюдали трансформацию спектра изначально двухчастичной системы в спектр одночастичного ансамбля свободных носителей заряда.

Мы видим, что после возбуждения система не релаксирует в исходное состояние до не менее чем 60 пс (максимальное время задержки в нашем эксперименте). Вместо этого она остаётся в новом квазиравновесном состоянии со структурой из одинаковых октаэдров. Поскольку как оптическая, так и активационная щели закрываются вскоре после возбуждения, это метастабильное состояние, вероятно, ведёт себя как металл с

наполовину заполненной валентной зоной, аналогично поведению гипотетической системы $\text{BaBi}^{4+}\text{O}_3$.

Изменения в спектре XAS BaBiO_3 при резонансном лазерном возбуждении через оптическую щель вряд ли можно объяснить с помощью одноэлектронного подхода, но их можно интерпретировать гораздо более последовательно как результат диссоциации пар носителей заряда. Это говорит о том, что основное состояние BaBiO_3 — не обычная волна зарядовой плотности (ВЗП), а новое квантовое состояние волны локальной парной зарядовой плотности (LPDW).

Изменения, наблюдаемые в XAS на малых временах задержки от 0 до 0,8 пс, позволили выделить характерные времена диссоциации локальных пар ($\tau_1 = 0,15$ пс), рекомбинации в исходно спаренное состояние ($\tau_2 = 0,24$ пс) и перестройки решётки из моноклинной структуры с дыхательным и вращательным искажениями в идеальную кубическую структуру с одинаковыми октаэдрами ($\tau_3 = 1,5$ пс).

Анализ промежуточной фазы возбуждения дал абсолютно новое экспериментальное представление о механизме диспропорционирования $\text{Bi}6s\text{--O}2p$ -связей и позволил сделать важный вывод о проявлении электронной природы локального спаривания носителей заряда в реальном пространстве в BaBiO_3 [13].

6. Образование ферми-бозе смеси в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

Результаты эксперимента на EuXFEL также позволяют глубже понять локальные процессы, происходящие в BaBiO_3 при допировании калием, описанные нами ранее в модели пространственно разделённой ферми-бозе смеси, объясняющей механизм сверхпроводимости в висмутатах, и схематично представленные на рис. 11, где отдельно показаны бозонные и фермионные вклады в двух- и одночастичную плотность состояний.

В отсутствие допирования для $x = 0$ в двухчастичной системе присутствуют заполненная и свободная бозонные зоны, разделённые транспортной (активационной) щелью $2E_a$, препятствующей свободному перемещению локальных пар в пространстве. Это состояние можно рассматривать как двухчастичный (бозонный) аналог обычного полупроводника с запрещённой зоной $2E_a$ и бозонным химическим потенциалом μ_0 в центре этой зоны.

При $x = 0$ фермионной зоны как таковой ещё нет, поскольку валентные $\text{O}2p_\pi$ -электроны локализованы на малых октаэдрических комплексах и не могут участвовать в проводимости вследствие отсутствия над ними зоны свободных уровней. Поэтому в родительском соединении BaBiO_3 , представляющем собой бозонный диэлектрик, ферми-бозе смесь ещё не образуется (рис. 11а).

При допировании BaBiO_3 калием замена каждого двух атомов бария на два атома калия добавляет две дырки и заменяет часть больших октаэдров $\text{Bi}\underline{\text{L}}^0\text{O}_6$ на малые $\text{Bi}\underline{\text{L}}^2\text{O}_6$ (рис. 5а). Однако эти дополнительные дырки находятся в неспаренном состоянии, поскольку больших октаэдров $\text{Bi}\underline{\text{L}}^0\text{O}_6$ со спаренными электронами поблизости нет. Мы могли бы предположить, что появление подобных неспаренных состояний наблюдалось в [25, 33, 58] на О K -крае поглощения в XAS-спектре $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ в виде сдвига предкраевого пика в сторону

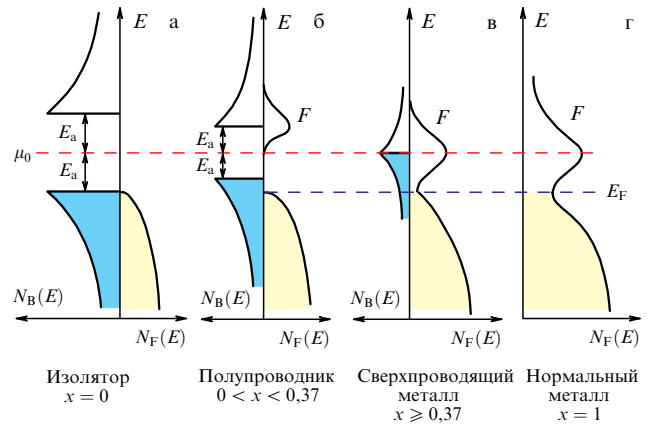


Рис. 11. Схематичное изображение перестройки локальной электронной структуры $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ в зависимости от степени допирования калием (из работы [13]). Вклады бозонной $N_B(E)$ и фермионной $N_F(E)$ плотности состояний показаны отдельно, поскольку они пространственно разделены. Заполненные бозонная и фермионная зоны выделены голубой и жёлтой заливкой соответственно. Незанятые бозонная и фермионная зоны не имеют заливки. $2E_a$ — активационная щель, μ_0 — химический потенциал.

более низких энергий на ~ 1 эВ. Этот сдвиг совпадает со сдвигом неспаренного дырочного уровня в разностном спектре конечного возбуждённого состояния $E_1^*(\underline{\text{L}}^1)$ относительно уровня спаренных дырок $E_0(\underline{\text{L}}^2)$ в BaBiO_3 при резонансном лазерном возбуждении (рис. 6б; 9), наблюдаемом нами в XFEL-эксперименте.

Появление пространственного перекрытия малых комплексов $\text{Bi}\underline{\text{L}}^2\text{O}_6$ при степени допирования $0 < x < 0,37$ вызывает расщепление свободных уровней $\underline{\text{L}}^2$, из которых начинает формироваться фермионная зона проводимости F , пока ещё отделённая энергетической щелью от валентной зоны $\text{O}2p_\pi$ -электронов с уровнем Ферми E_F . При этом ширина и плотность состояний фермионной зоны F возрастают с допированием за счёт увеличения количества свободных уровней пропорционально росту числа малых октаэдров $n_0(1+x)/2$ (здесь n_0 — концентрация элементарных ячеек) (рис. 11б).

В бозонной подсистеме с увеличением степени допирования x транспортная щель $2E_a$ уменьшается, способствуя росту двухчастичной проводимости в состоянии бозонного полупроводника. Хотя эта щель уменьшается, она всё ещё остаётся ненулевой для $x < 0,37$ из-за межузельного кулоновского отталкивания. Оно экранировано внутри бозонных кластеров, но всё ещё эффективно в пространстве между соседними бозонными кластерами.

При этом ширина и плотность свободных и занятых состояний бозонной зоны также уменьшаются пропорционально уменьшению числа больших октаэдров $n_0(1-x)/2$. В результате при $x < 0,37$ $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ демонстрирует полупроводниковый тип проводимости, который изменяется от простого экспоненциального (активационного) к моттовскому с переменной длиной прыжка [69]. Таким образом, при малых уровнях допирования $0 < x < 0,37$ ферми-бозе смесь начинает формироваться, но она пока разделена и пространственно, и энергетически (рис. 11б).

На рисунке 11в мы демонстрируем образование сверхпроводящего металла при достижении и превышении предела перколяции $x \geq 0,37$, когда рост числа

малых октаэдров $n_0(1+x)/2$ приводит к образованию непрерывного фермионного кластера $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ — $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$. На границе $x = 0,37$ фазовый переход диэлектрик–металл происходит одновременно в бозонной и фермионной подсистемах. В фермионной подсистеме свободные уровни малых $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$ -октаэдров сливаются в зону проводимости F, которая перекрывается с заполненной валентной зоной $\text{O}2p_\pi$ -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 в октаэдрах $\text{Bi}\bar{\text{L}}^0\text{O}_6$ делокализуются, но не исчезают благодаря сохранению энергии связи $E_b = E_G \approx 0,5$ [52]. Перемещение локальных пар в пространстве становится свободным, обеспечивая состояние бозонного сверхпроводящего металла, шунтированного фермионной компонентой. В результате при $x \geq 0,37$ в системе образуется пространственно разделённая ферми-бозе смесь [15–17] (рис. 11в).

По-видимому, нормальная металлическая проводимость в ВКВО обусловлена в основном фермионным вкладом. В то же время бозонный вклад также наблюдался в экспериментах Хеллмана и Хартфорда [70], где он проявляется в виде двухчастичного туннелирования в нормальном состоянии.

Дальнейшее повышение степени допирования должно приводить к потере сверхпроводящих свойств соединения в результате полной замены больших $\text{Bi}\bar{\text{L}}^0\text{O}_6$ -октаэдров на малые октаэдрические комплексы $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$. Локальные электронные пары исчезают, бозонная подсистема (и бозонная плотность состояний) полностью исчезает в соответствии с отсутствием больших октаэдров, и соединение KBiO_3 должно представлять собой состояние ферми-жидкости несверхпроводящего металла с заполненной валентной зоной $\text{O}2p_\pi$ -электронов, перекрывающейся с пустой зоной проводимости F с уровнем Ферми E_F (рис. 11г). Однако, вследствие наличия предела растворимости калия в BaBiO_3 ($x \approx 0,5$), соединение KBiO_3 существует только гипотетически. Поэтому мы используем для анализа электронную структуру реально существующего несверхпроводящего металла BaPbO_3 , который является электронным аналогом гипотетического соединения KBiO_3 . Принимая во внимание, что результаты расчётов зонной структуры [28] и экспериментов по фотоэлектронной спектроскопии [58, 59, 71] 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 в KBiO_3 . В нашем представлении этот энергетический сдвиг возникает при переходе от бозонного диэлектрика BaBiO_3 с собственным химическим потенциалом μ_0 ($x = 0$) к несверхпроводящему металлу KBiO_3 с собственным химическим потенциалом μ_F (уровнем Ферми E_F) ($x = 1$) (см. рис. 11).

Полезно отметить, что результаты нашего XFEL-эксперимента дают новые аргументы для подтверждения расщепления линий Bi 4f в сверхпроводящих составах $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, обнаруженного в экспериментах по рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) [25, 72, 73]. Эти наблюдения, по нашему мнению, играют существенную роль в понимании механизма сверхпроводимости висмутатов. Как мы уже отмечали, наши результаты показывают, что основное состояние BaBiO_3 (рис. 10а) можно рассматривать как двухчастичный

(бозонный) аналог обычного полупроводника с запрещённой зоной E_b и бозонным химическим потенциалом μ_0 в центре этой зоны. Этот уровень μ_0 является общим для всех октаэдров, что определяет отсутствие расщепления состояний Bi 4f, отсчитываемых от μ_0 , и указывает на одно и то же валентное состояние Bi^{3+} всех ионов висмута в BaBiO_3 [25, 72, 73]. В сверхпроводящем $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ локальные электронные пары дырок сохраняются в бозонной подсистеме со своим химическим потенциалом μ_0 . В то же время при $x \geq 0,37$ дополнительные неспаренные дырки в малых октаэдрах образуют зону проводимости вместе с валентными $\text{O}2p_\pi$ -электронами в фермионной подсистеме с собственным фермионным химическим потенциалом μ_F (уровнем Ферми E_F). Поскольку фермионная и бозонная подсистемы пространственно разделены (т.е. принадлежат разным октаэдрам) [15, 17], энергии связи 4f-состояний Bi в большом и малом октаэдрах, отсчитываемые от двух разных химических потенциалов, также разделены. Это приводит к уширению 4f-линий [72, 73] и их расщеплению при наблюдении в фотоэлектронных спектрах с высоким энергетическим разрешением на синхротронном источнике [25, 74], что указывает на возникновение двух валентных состояний висмута в сверхпроводящем $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$.

Ещё раз подчеркнём, что в отсутствие резонансного лазерного возбуждения в родительском соединении BaBiO_3 нет свободных фермионных носителей заряда. Одночастичные фермионные возбуждения могут возникать в системе только за счёт разрушения локальных пар, имеющих большую энергию связи $E_b \gg k_B T$, и поэтому фермионный вклад в статический (нуль-частотный) перенос заряда пренебрежимо мал для всех температур.

Отметим также, что согласно представлениям [75–85] о бозонной металлической фазе, бозонная зона эффективно играет роль зоны проводимости для обычного (несверхпроводящего) транспорта локальных пар. Более того, в работах [75, 80, 81] в рамках простой модели Хаббарда с притяжением было показано, что заполненные и пустые бозонные полосы обычно имеют разные (электронноподобные и дырочноподобные) законы дисперсии, если спроецировать двухчастичную физику на одночастичное представление, используемое для описания плотности состояний.

7. Механизм сверхпроводимости в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ на основе модели пространственно разделённой ферми-бозе смеси

Как было показано в разделе 6, при $x = 1$ для гипотетического соединения KBiO_3 все октаэдры $\text{Bi}\bar{\text{L}}^0\text{O}_6$ трансформируются в октаэдры $\text{Bi}\bar{\text{L}}^2\text{O}_6$. Бозонная подсистема полностью исчезает, как и бозонная плотность состояний: $N_B(E) = 0$. Таким образом, KBiO_3 соответствует несверхпроводящему (нормальному) фермионному металлу, описываемому стандартной теорией ферми-жидкости.

Отметим, что экспериментальные попытки синтезировать KBiO_3 при высоком давлении были предприняты в работе [86]. К сожалению, эти попытки показали лишь частичное замещение ионов K^+ на ионы Bi^{3+} . В результате в работе [86] был получен состав $\text{K}_{1-y}\text{Bi}_y\text{BiO}_3$.

Подчеркнём, что такое частичное (а не полное) заещение приводит к появлению в системе некоторого количества октаэдров BiL^0O_6 (помимо BiL^2O_6) и к образованию локальных электронных пар в них. Поэтому можно предположить, что состав $\text{K}_{1-y}\text{Bi}_y\text{BiO}_3$ также может быть описан в терминах пространственно разделённой ферми-бозе смеси и также может быть сверхпроводящим. Это предположение подтверждается экспериментальными результатами работы [86], где наблюдался сверхпроводящий переход при критической температуре $T_c = 10,2$ К.

Из наших рассуждений также следует, что соединение BaPbO_3 должно быть сверхпроводящим, если частично заменить двухвалентные ионы Ba^{2+} на трёхвалентные (например, La^{3+}), поскольку при таком замещении будут образовываться локальные электронные пары, как и в случае висмутовых оксидов, таких как $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ и $\text{K}_{1-y}\text{Bi}_y\text{BiO}_3$. Действительно, новое соединение $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{PbO}_3$, синтезированное Менушенковым и др. при высоком давлении [87], продемонстрировало сверхпроводящий переход при $T_c = 11$ К.

В предыдущих разделах мы отстаивали идею пространственно разделённой ферми-бозе смеси для объяснения взаимосвязи локальной кристаллической и электронной структуры и основных транспортных свойств висмутатов $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ в нормальном состоянии, а также в других родственных соединениях.

В этом разделе мы описываем микроскопический механизм сверхпроводимости в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ в металлическом диапазоне допирования $0,37 < x < 0,5$.

Как мы уже кратко упоминали в разделе 2, существование двухъямного потенциала колебаний ионов кислорода, объединяющих различные октаэдры, позволяет рассматривать сверхпроводимость в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ как формирование макроскопической волновой функции и дальнего порядка в системе компактных бозонных пар.

Дальний порядок устанавливается в результате туннелирования локальных электронных пар из одного бозонного кластера в ближайший через потенциальный барьер в виде фермионного кластера, расположенного между двумя соседними бозонными. Делокализация и перколяция пар от левого берега образца к правому при последовательном повторении туннельных процессов такого типа позволяет сформировать когерентное состояние и макроскопическую волновую функцию в системе.

Начнём анализ сверхпроводимости в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ с оценки матричного элемента для туннелирования пары в двухъямном потенциале, представленном на рис. 5б. Матричный элемент определяется следующим образом:

$$t_B \propto \omega_0 \exp(-D), \quad (1)$$

где $\omega_0 = 200$ К — частота туннелирования и

$$D = \frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^{x_1} |p| dx \approx \frac{d}{\hbar} \sqrt{2MU} \quad (2)$$

— коэффициент квазиклассической прозрачности барьера в двухъямном потенциале.

В (2) параметры $U = 500$ К и $d \approx 0,07$ Å — высота и ширина барьера, M — масса иона кислорода взяты из работы [10]. Мы напоминаем о взаимосвязи процессов туннелирования локальных пар и туннелирования ионов кислорода на рис. 5, поэтому именно большая масса

кислорода входит в оценку коэффициента прозрачности барьера D в (2).

Отметим также, что частота туннелирования ω_0 в (1) уже включает в себя все поляронные эффекты в висмутах и поэтому относительно мала.

Для диапазона концентраций $0,37 < x < 0,5$ локальная электронная пара, центрированная на мягких комплексах BiL^0O_6 , эффективно туннелирует от одного бозонного кластера к ближайшему через фермионный кластер, который служит потенциальным барьером и в зависимости от уровня допирования x содержит несколько жёстких октаэдров BiL^2O_6 .

Естественно предположить, что пары преодолевают фермионный кластер шаг за шагом. Каждый шаг, соответствующий переходу пары в соседний октаэдр, сопровождается туннелированием иона кислорода в двухъямном потенциале.

Таким образом, частота туннелирования ω_0 одинакова для каждого шага. Мы можем рассматривать каждый шаг как независимое событие, следовательно, вероятность преодоления фермионного кластера в целом может быть оценена как произведение вероятностей каждого шага. Тогда результирующий матричный элемент для туннелирования пары через фермионный кластер, который в среднем содержит $\langle N \rangle$ жёстких октаэдров BiL^2O_6 , имеет вид

$$t_{\text{effB}} \propto \omega_0 \exp(-\langle N \rangle D), \quad (3)$$

где, другими словами, $\langle N \rangle$ есть среднее число актов туннелирования или перескоков. Заметим, что фактически $\langle N \rangle$ пропорционально линейному размеру фермионного кластера.

Мы можем оценить $\langle N \rangle$, используя соотношение между концентрациями фермионных BiL^2O_6 и бозонных BiL^0O_6 октаэдров, задаваемое обратной пропорцией по отношению к пропорции $2n_B/n_F = (1-x)/(1+x)$.

В результате в трёхмерных висмутатах линейный размер фермионного кластера равен:

$$\langle N \rangle = \left(\frac{1+x}{1-x} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Выражения (3), (4) позволяют получить разумную оценку критической температуры сверхпроводимости. А именно, мы можем отождествить начало сверхпроводимости с температурой конденсации Бозе–Эйнштейна в бозонной подсистеме. Критическая температура БЭК определяется следующим образом:

$$T_c \propto \frac{n_B^{2/3}}{m_{\text{effB}}} \propto t_{\text{effB}} a^2 n_B^{2/3}, \quad (5)$$

где мы ввели тяжёлую бозонную эффективную массу:

$$m_{\text{effB}} \propto \frac{1}{t_{\text{effB}} a^2}, \quad (6)$$

что соответствует последовательности процессов парного туннелирования.

Следует также иметь в виду, что бозонная плотность n_B в уравнении (12) для T_c подчиняется соотношению

$$a^3 n_B = \frac{n_B}{n_0} = \frac{1-x}{2}, \quad (7)$$

которое эквивалентно уравнению $2n_B/n_F = (1-x)/(1+x)$.

Таким образом, выражение для критической температуры имеет вид

$$T_c \propto t_{\text{effB}} \left(\frac{1-x}{2} \right)^{2/3}, \quad (8)$$

где эффективный матричный элемент задаётся уравнениями (3), (4).

Теперь мы можем подставить в выражение (8) параметры двухъямного потенциала, полученные Менушенковым и Клементьевым в [10], и получить $T_c \approx 50$ К для уровня легирования $x = 0,4$, что превышает экспериментально измеренную $T_c \approx 30$ К в соединении $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{BiO}_3$.

Качественно это различие можно понять следующим образом: наши простые оценки в выражениях (3), (4), (8) не учитывают эффекты перестройки, связанные с установлением фазовой когерентности в системе, которые эффективно уменьшают T_c . Эти эффекты (в некоторой степени напоминающие физику электронного поляронного эффекта [88–93] и катастрофу ортогональности Андерсона [94, 95]) уменьшают матричный элемент t_{effB} , который при более строгом рассмотрении пропорционален скалярному произведению многочастичных волновых функций системы до и после каждого события туннелирования.

Эффекты перестройки определяются параметром $\omega_0\tau$, где ω_0 — частота туннелирования пары, а τ — время релаксации колебательных мод ионов кислорода.

Другими словами, мы должны сопоставить время туннелирования для переноса пары из одного октаэдра в соседний и эффективное время релаксации фононной подсистемы за счёт мягких фононных мод. Отметим, что в случае висмутатов наиболее эффективными являются продольные фононы.

Каждый раз мягкие фононные моды помогают сформировать новую упругую (деформационную) конфигурацию перед следующим событием туннелирования. Таким образом, многочастичная волновая функция системы (включающая как бозонную подсистему электронных пар, так и упругий фон за счёт мягких фононных мод) может существенно изменяться за время туннелирования, уменьшая эффективный матричный элемент t_{effB} и критическую температуру сверхпроводящего перехода.

8. Сравнение с купратами

Наше наблюдение квантового состояния LPDW в висмутатах имеет много общего с недавним пониманием механизма высокотемпературной сверхпроводимости в купратах, предложенным в [96, 97]. Авторы изучили, как квантовая фазовая когерентность развивается через переход сверхпроводник–металл–изолятор, наблюдая квантовые колебания магнитопроводимости $\hbar/2e$ в аномальном бозонном металлическом состоянии в наноструктурированных соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, аналогичном ферми-бозе смеси в металлическом состоянии сверхпроводника $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [15, 17].

Принимая во внимание большое сходство висмутатных и купратных ВТСП [39, 98], включая сильный ангармонизм, обусловленный колебаниями атомов кислорода в двухъямном потенциале [99–105], переход в

синхронизированную фазу в зарядовой динамике решётки [104, 106], сосуществование малых бозонных и фермионных носителей заряда [107], наблюдение предварительного спаривания [65, 67] и поведение электронной структуры в экспериментах с временным разрешением [55, 56, 108], мы надеемся распространить нашу модель [10, 15–17] и на купраты [102, 109].

В то время как спиновые флуктуации, по общему мнению, являются базовым механизмом сверхпроводимости в ВТСП-купратах при концентрации дырок меньше или равной оптимальной (см., например, [46, 110–112]), ситуация представляется существенно менее тривиальной при допировании выше оптимального.

В этой области концентраций, в частности при концентрациях, близких к квантовой критической точке (QCP), зарядовый канал, связанный, в частности, с близостью к волне зарядовой плотности [113] или с коллективными колебаниями электронной плотности [114], также должен играть очень существенную роль.

Природа псевдощелевого состояния (pseudo-gap state) также может быть связана в этой области с парными флуктуациями при температуре выше T_c . В некоторой степени эта псевдощелевая область температур между T^* и T_c соответствует состоянию, напоминающему состояние бозонного металла [75–82] в нашем описании оксидов висмута.

Более того, даже в сильно недодопированных купратах, при концентрации дырок много меньше оптимальной концентрации, возможно появление локальных пар из двух композитных дырок (двух спиновых поляронов) [75, 115–118].

Отметим, что каждая из композитных дырок (каждый спиновый полярон), в соответствии с идеями Лафлина [119, 120] о конфайнменте спина и заряда в квазидвумерных ВТСП-системах, сформированных из холона и спинона [121–123] и связанных антиферромагнитной (AFM) струной Булаевского–Нагаева–Хомского–Бринкмана–Райса [124, 125], находится в потенциале конфайнмента.

При больших концентрациях дырок, в рамках описания ВТСП-купратов на уровне двумерной t – J -модели, возможен БКШ–БЭК-кроссовер между локальным [117, 118] и протяжённым (куперовским) спариванием [111, 112] двух дырок в сверхпроводящем d -канале.

Подчёркнём, что в этой области концентраций также может возникать аналог волны парной плотности (PDW), анонсированной в обзоре [125]. Отметим также, что экспериментальным подтверждением бозонного характера сверхпроводимости и образования локальных пар в слабодопированных купратах является так называемое построение Уемуры (Uemura plot [126]), согласно которому T_c линейно возрастает при увеличении концентрации дырок подобно ситуации в двумерном бозе-газе.

Таким образом, формирование и последующая бозе-конденсация локальных пар не являются исключительно свойством ультрахолодных квантовых ферми-газов и оксидов висмута, но может иметь существенно более широкий контекст, распространяясь на определённые области фазовой диаграммы ВТСП-купратов и даже скрученного бислойного графена [127].

При этом природа образования локальных пар может быть весьма различной, простираясь от смены знака длины рассеяния в экспериментах Фешбаха по БКШ–БЭК-кроссоверу в квантовых газах и появления связан-

ного состояния при дипольном взаимодействии двух AFM-струн (двух спиновых поляронов) в сильнонедодопированных купратах [114–118] до электрохимической природы спаривания двух дырок (двух электронов) в кластерах BiO_6 в оксидах висмута [10, 13–17, 75–79].

9. Заключение

Последние результаты [13, 14] служат дополнительным экспериментальным подтверждением нашего предыдущего предположения [15–17] о новом типе проводящего состояния, которое также является и сверхпроводящим при низких температурах, и может быть описано свойствами пространственно разделённой ферми-бозе смеси в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ при степени допирования $x \geq 0,37$.

Как было отмечено в разделе 6, концентрация $x = 0,37$ служит перколяционным порогом, при преодолении которого в фермионной подсистеме образуется бесконечный перколяционный кластер в реальном пространстве вдоль осей типа [100] в перовскитной решётке (см. рис. 11), что приводит к фазовому переходу изолятор–металл одновременно и в фермионной, и в бозонной подсистемах. Это означает, что при $x \geq 0,37$ в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ сформировалась пространственно разделённая ферми-бозе смесь из свободных $\text{O}2p_\pi$ -электронов — фермионов и локальных электронных пар на BiL^0O_6 -октаэдрах — бозонов.

В энергетическом пространстве фермионной подсистемы перколяционный фазовый переход проявляется в перекрытии на уровне Ферми E_F пустой фермионной зоны F с занятой валентной зоной $\text{O}2p_\pi$ -электронов, в то время как в бозонной подсистеме активационная щель закрывается ($E_a = 0$) и электронные пары получают возможность свободного перемещения в пространстве через непрерывный фермионный кластер вдоль осей типа [100] (рис. 11в).

Таким образом, мы приходим к выводу, что при $x \geq 0,37$ в системе эффективно присутствуют две подсистемы — фермионная и бозонная: бозонная зона отвечает за сверхпроводимость при низких температурах, а фермионная зона — за появление в системе состояния ферми-жидкости.

При более высоких температурах $T > T_c$ фермионный вклад $\sigma_F(T)$ в суммарную проводимость нормального состояния ферми-бозе смеси $\sigma(T) = \sigma_B(T) + \sigma_F(T)$ существенно шунтирует бозонный вклад $\sigma_B(T)$, который проявляется в виде двухчастичного транспорта в экспериментах Хелмана и Хартфорда [70].

Отметим, что при $x \geq 0,37$, когда активационная щель исчезает ($E_a = 0$), бозонный полупроводник трансформируется в бозонный металл [13–17].

Таким образом, мы имеем замечательную фазовую диаграмму оксидов висмута с бозонным диэлектрическим (полупроводниковым) состоянием в родителемском соединении BaBiO_3 и при концентрации калия $0 \leq x < 0,37$, затем с бозонным металлом, шунтированным фермионной компонентой в ферми-бозе смеси в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ при концентрации $x \geq 0,37$, и, наконец, стандартным фермионным металлом KBiO_3 при $x = 1$.

Полезно отметить, что взаимодействие бозонного металла и бозонного полупроводника (изолятора) с каплями сверхпроводящего параметра порядка в матрице неспаренных состояний и перколяционный фазовый переход в системе сверхпроводящих капель также имеет

место в двумерной модели Хаббарда с притяжением в пределе сильного хаббардовского взаимодействия и сильного локального беспорядка при низкой плотности электронов [78, 79, 83].

Эта модель (часто называемая моделью Хаббарда–Андерсона) описывает переход сверхпроводник–изолятор в тонких плёнках грязного металла [128–134] и может быть важна для изготовления сверхпроводящих потоковых кубитов в гранулированных Al-плёнках [135].

Очень интересно было бы также провести более точные измерения электронного вклада в удельную теплоёмкость $C_V(T)$ в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ при температурах порядка критической, $T \sim T_c$, чтобы разделить бозонные и фермионные вклады в термодинамику нормального состояния при $x \geq 0,37$.

Отметим, что в очень простом приближении теплоёмкость трёхмерного идеального бозе-газа ведёт себя как $C_V(T) \propto (T/T_c)^{3/2}$ при $T < T_c$. В то же время $C_V = \text{const}$ для $T \gg T_c$ (при строгом рассмотрении, согласно монографии Толмачёва [136], теплоёмкость имеет также небольшой промежуточный линейно-убывающий с температурой участок чуть выше T_c).

При включении слабого отталкивательного взаимодействия в боголюбовском бозе-газе мы имеем типичное поведение теплоёмкости, напоминающее λ -точку для температур $T \sim T_c$.

Однако в ферми-бозе смеси существует дополнительный фермионный вклад в удельную теплоёмкость, который в основном линейен по температуре $C_F(T) \propto \gamma T$. Этот вклад в принципе может разрушить λ -подобное поведение теплоёмкости для температур $T \sim T_c$. Отметим, что результаты экспериментов по измерению удельной теплоёмкости, которыми мы располагаем в настоящее время, в основном дают плавное поведение теплоёмкости вблизи T_c , поскольку во всех этих экспериментах больший решёточный вклад не отделён от меньшего электронного.

Таким образом, мы ожидаем, что приведённые в настоящем обзоре результаты дадут новый импульс развитию модели высокотемпературной сверхпроводимости в оксидах со структурой перовскита.

Благодарности. Авторы глубоко признательны Андреасу Шерцу и всем сотрудникам станции SCS Европейского лазера на свободных электронах EuXFEL, а также всем участникам проведённого эксперимента за вклад каждого в достижение уникального результата. Авторы благодарны также А.В. Кузнецову и А.А. Иванову за помощь в оформлении рукописи, полезные советы и дискуссии. М.Ю.К. благодарен программе поддержки фундаментальных исследований Национального исследовательского университета "Высшая школа экономики" (НИУ ВШЭ).

Список литературы

1. Rice T M, Sneddon L *Phys. Rev. Lett.* **47** 689 (1981)
2. Varma C M *Phys. Rev. Lett.* **61** 2713 (1988)
3. Anderson P W *Phys. Rev. Lett.* **34** 953 (1975)
4. Черник И А и др. *Письма в ЖЭТФ* **48** 550 (1988); Chernik I A et al. *JETP Lett.* **48** 596 (1988)
5. Miyake K *Prog. Theor. Phys.* **69** 1794 (1983)
6. Khomskii D I *Transition Metal Compounds* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2014)
7. Menushenkov A P et al. *Physica B* **208–209** 295 (1995)

8. Ignatov A Yu, Menushenkov A P, Chernov V A *Physica C* **271** 32 (1996)
9. Менушенков А П и др. *Письма в ЖЭТФ* **67** 977 (1998); Menushenkov A P et al. *JETP Lett.* **67** 1034 (1998)
10. Menushenkov A P, Klementev K V *J. Phys. Condens. Matter* **12** 3767 (2000)
11. Balzarotti A et al. *Solid State Commun.* **49** 887 (1984)
12. Bouwmeester R L, Brinkman A *Rev. Phys.* **6** 100056 (2021)
13. Менушенков А П *Письма в ЖЭТФ* **121** 589 (2025); Menushenkov A P *JETP Lett.* **121** 562 (2025)
14. Menushenkov A P et al. *Phys. Rev. Research* **6** 023307 (2024)
15. Menushenkov A P et al. *ЖЭТФ* **120** 700 (2001); *J. Exp. Theor. Phys.* **93** 615 (2001)
16. Menushenkov A P et al. *Physica B* **312–313** 31 (2002)
17. Menushenkov A P et al. *J. Supercond. Novel Magn.* **29** 701 (2016)
18. Sleight A W, Gillson J L, Bierstedt P E *Solid State Commun.* **17** 27 (1975)
19. Bednorz J G, Müller K A Z. *Phys. B* **64** 189 (1986)
20. Mattheiss L F, Gyorgy E M, Johnson D W (Jr.) *Phys. Rev. B* **37** 3745 (1988)
21. Uchida S, Kitazawa K, Tanaka S *Phase Transit.* **8** 95 (1987)
22. Cox D E, Sleight A W *Solid State Commun.* **19** 969 (1976)
23. Cox D E, Sleight A W *Acta Cryst. B* **35** 1 (1979)
24. Franchini C, Kresse G, Podloucky R *Phys. Rev. Lett.* **102** 256402 (2009)
25. Qvarford M et al. *Phys. Rev. B* **54** 6700 (1996)
26. Plumb N C et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 037002 (2016)
27. Mattheiss L F, Hamann D R *Phys. Rev. B* **26** 2686 (1982)
28. Mattheiss L F, Hamann D R *Phys. Rev. B* **28** 4227 (1983)
29. Khazraie A et al. *Phys. Rev. B* **97** 075103 (2018)
30. Dalpian G M et al. *Phys. Rev. B* **98** 075135 (2018)
31. Jurczek E, Rice T M *Europhys. Lett.* **1** 225 (1986)
32. Sarkar S et al. *Nano Lett.* **21** 8433 (2021)
33. Merz M et al. *Europhys. Lett.* **72** 275 (2005)
34. Менушенков А П, Протасов Е А, Чубунова Е В *Физика твердого тела* **23** 3703 (1981); Menushenkov A P, Protasov E A, Chubunova E V *Sov. Phys. Solid State* **23** 2155 (1981)
35. Foyevtsova K et al. *Phys. Rev. B* **91** 121114 (2015)
36. Bharath M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **32** 055504 (2020)
37. Mott N *Supercond. Sci. Technol.* **4** S59 (1991)
38. Taraphder A et al. *Phys. Rev. B* **52** 1368 (1995)
39. Taraphder A et al. *Int. J. Mod. Phys. B* **10** 863 (1996)
40. Micnas R, Ranninger J, Robaszkiewicz S *Rev. Mod. Phys.* **62** 113 (1990)
41. Bischofs I B, Kostur V N, Allen P B *Phys. Rev. B* **65** 115112 (2002)
42. Unger P, Fulde P *Phys. Rev. B* **47** 8947 (1993)
43. Anderson P W, in *Frontiers and Borderlines in Many Particle Physics, Proc. of the Enrico Fermi Intern. School of Physics, Varenna, Italy, July 1987* (Intern. School of Physics "Enrico Fermi", Course 104, Eds R A Broglia, J R Schrieffer) (Amsterdam: North-Holland, 1988)
44. Zhang F C, Rice T M *Phys. Rev. B* **37** 3759 (1988)
45. Lin H Q *Phys. Rev. B* **44** 4674 (1991)
46. Kagan M Yu, Rice T M *J. Phys. Condens. Matter* **6** 3771 (1994)
47. Kagan M Yu et al. *Phys. Rev. B* **57** 5995 (1998)
48. Kagan M Yu, Val'kov V V, Woelfle P *Физика низких температур* **37** 1046 (2011); *Low Temp. Phys.* **37** 834 (2011)
49. Emery V J, Kivelson S A, Lin H Q *Phys. Rev. Lett.* **64** 475 (1990)
50. Pei S et al. *Phys. Rev. B* **41** 4126 (1990)
51. Sugai S *Phys. Rev. B* **35** 3621 (1987)
52. Менушенков А П, Троян И А, Еремец М И *Письма в ЖЭТФ* **77** 620 (2003); Menushenkov A P, Troyan I A, Eremets M I *JETP Lett.* **77** 521 (2003)
53. Mankowsky R et al. *Struct. Dyn.* **4** 044007 (2017)
54. Mitrano M et al. *Sci. Adv.* **5** eaax3346 (2019)
55. Baykusheva D R et al. *Phys. Rev. X* **12** 011013 (2022) DOI:10.1103/PhysRevX.12.011013
56. Jang H et al. *Sci. Adv.* **8** eabk0832 (2022)
57. Gerasimova N et al. *J. Synchrotron Rad.* **29** 1299 (2022)
58. Kobayashi K et al. *Phys. Rev. B* **59** 15100 (1999)
59. Namatame H et al. *Phys. Rev. B* **48** 16917 (1993)
60. Lukyanov A E et al. *Phys. Rev. Research* **2** 043207 (2020)
61. Tajima S et al. *Phys. Rev. B* **32** 6302 (1985)
62. Tajima S et al. *Phys. Rev. B* **35** 696 (1987)
63. Geballe T H, Mozyhes B Y *Physica C* **341–348** 1821 (2000)
64. Agterberg D F et al. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **11** 231 (2020)
65. Božović I, Levy J *Nature Phys.* **16** 712 (2020)
66. Bastiaans K M et al. *Science* **374** 608 (2021); arXiv:2101.08535
67. Cheng G et al. *Nature* **521** 196 (2015)
68. Eagles D M *Phys. Rev.* **186** 456 (1969)
69. Hellman E S et al. *Phys. Rev. B* **44** 9719 (1991)
70. Hellman E S, Hartford E H (Jr.) *Phys. Rev. B* **52** 6822 (1995)
71. Nagoshi M et al. *J. Phys. Condens. Matter* **4** 5769 (1992)
72. Wertheim G K, Remeika J P, Buchanan D N E *Phys. Rev. B* **26** 2120 (1982)
73. Wagener T J et al. *Phys. Rev. B* **40** 4532 (1989)
74. Pudielko W R et al. *Physica B* **591** 412226 (2020)
75. Kagan M Yu *Modern Trends in Superconductivity and Superfluidity* (Dordrecht: Springer, 2013)
76. Kagan M Yu, Bianconi A *Condens. Matter* **4** (2) 51 (2019)
77. Каган М Ю и др. *Письма в ЖЭТФ* **117** 754 (2023); Kagan M Yu et al. *JETP Lett.* **117** 755 (2023)
78. Каган М Ю и др. *ЖЭТФ* **166** 89 (2024)
79. Каган М Ю, Мазур Е А *ЖЭТФ* **159** 696 (2021); Kagan M Yu, Mazur E A *J. Exp. Theor. Phys.* **132** 596 (2021)
80. Kagan M Yu et al. *Phys. Rev. B* **57** 5995 (1998)
81. Kagan M Yu et al. *Physica B* **284–288** 447 (2000)
82. Kagan M Yu *Письма в ЖЭТФ* **103** 822 (2016); *JETP Lett.* **103** 728 (2016)
83. Mazur E A, Ikhsanov R Sh, Kagan M Yu *J. Phys. Conf. Ser.* **2036** 012019 (2021)
84. Turlapov A V, Kagan M Yu *J. Phys. Condens. Matter* **29** 383004 (2017)
85. Каган М Ю, Турлапов А В *УФН* **189** 225 (2019); Kagan M Yu, Turlapov A V *Phys. Usp.* **62** 215 (2019)
86. Khasanova N R et al. *Physica C* **305** 275 (1998)
87. Менушенков А П и др. *Физика твердого тела* **43** 591 (2001); Menushenkov A P et al. *Phys. Solid State* **43** 613 (2001)
88. Kagan M Yu, Kugel K I, Rakhmanov A L *Phys. Rep.* **916** 1 (2021)
89. Каган Ю, Прокофьев Н В *ЖЭТФ* **90** 2176 (1986); Kagan Yu, Prokofev N V *Sov. Phys. JETP* **63** 1276 (1986)
90. Каган Ю, Прокофьев Н В *ЖЭТФ* **93** 366 (1987); Kagan Yu, Prokofev N V *Sov. Phys. JETP* **66** 211 (1987)
91. Kagan M Yu, Kugel K I, Rakhmanov A L, arXiv:2109.12684
92. Kagan M Yu, Val'kov V V *ЖЭТФ* **140** 179 (2011); *J. Exp. Theor. Phys.* **113** 156 (2011)
93. Kagan M Yu, Val'kov V V *J. Supercond. Nov. Magn.* **25** 1379 (2012)
94. Anderson P W *Phys. Rev. Lett.* **18** 1049 (1967)
95. Anderson P W *Phys. Rev.* **164** 352 (1967)
96. Yang C et al. *Science* **366** 1505 (2019)
97. Yang C et al. *Nature* **601** 205 (2022)
98. Sleight A W *Physica C* **514** 152 (2015)
99. Bishop A R, Mihailovic D, de León J M *J. Phys. Condens. Matter* **15** L169 (2003)
100. Menushenkov A P et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **190** 012093 (2009)
101. Menushenkov A et al. *Z. Kristallogr.* **225** 487 (2010)
102. Менушенков А П и др. *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* (5) **10** (2013); Menushenkov A P et al. *J. Surf. Investig.* **7** 407 (2013)
103. Menushenkov A *J. Synchrotron Rad.* **10** 369 (2003)
104. Velasco V et al. *Phys. Rev. B* **105** 174305 (2022)
105. Oh J-Y, Yang D-S, Kang B *Ceram. Int.* **49** 25767 (2023)
106. Velasco V et al. *Condens. Matter* **6** (4) 52 (2021)
107. Müller K A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **10** L291 (1998)
108. Kim M et al. *Nature Mater.* **21** 627 (2022)
109. Menushenkov A P et al. *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** 925 (2014)
110. Schrieffer J R, Wen X G, Zhang S C *Phys. Rev. B* **39** 11663 (1989)
111. Плакида Н М и др. *ЖЭТФ* **124** 367 (2003); Plakida N M et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **97** 331 (2003)
112. Plakida N M et al. *Phys. Rev. B* **55** R11997 (1997)
113. Castellani C, Di Castro C, Grilli M *Phys. Rev. Lett.* **75** 4650 (1995)
114. Silkin V M, Efremov D V, Kagan M Yu *Phys. Scr.* **100** 045943 (2025) DOI:10.1088/1402-4896/adbce5
115. Belinicher V I, Chernyshev A L, Shubin V A *Phys. Rev. B* **56** 3381 (1997)
116. Belinicher V I et al. *Phys. Rev. B* **51** 6076 (1995)

117. Каган М Ю и др. *УФН* **176** 1105 (2006); Kagan M Yu et al. *Phys. Usp.* **49** 1079 (2006)
118. Каган М Ю *Физика макроскопических квантовых систем* (М.: Изд. дом МЭИ, 2014) Курс лекций. Семинары
119. Laughlin R B *Phys. Rev. Lett.* **60** 2677 (1988)
120. Fetter A L, Hanna C B, Laughlin R B *Phys. Rev. B* **39** 9679 (1989)
121. Anderson P W *Science* **235** 1196 (1987)
122. Lee P A, Nagaosa N *Phys. Rev. B* **46** 5621 (1992)
123. Lee P A et al. *Phys. Rev. B* **57** 6003 (1998)
124. Булевский Л Н, Нагаев Э Л, Хомский Д И *ЖЭТФ* **54** 1562 (1968); Bulaevskii L N, Nagaev E L, Khomskii D I *Sov. Phys. JETP* **27** 836 (1968)
125. Brinkman W F, Rice T M *Phys. Rev. B* **2** 1324 (1970)
126. Wu Y-M et al., arXiv:2501.14138
127. Uemura Y J et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2665 (1991)
128. Cao Y et al. *Nature* **556** 43 (2018); arXiv:1803.02342
129. Haviland D B, Liu Y, Goldman A M *Phys. Rev. Lett.* **62** 2180 (1989)
130. Feigel'man M V et al. *Ann. Physics* **325** 1390 (2010)
131. Скворцов М А, Фейгельман М В *ЖЭТФ* **144** 560 (2013); Skvortsov M A, Feigel'man M V *J. Exp. Theor. Phys.* **117** 487 (2013)
132. Burmistrov I S, Gornyi I V, Mirlin A D *Phys. Rev. Lett.* **108** 017002 (2012)
133. Кучинский Э З, Некрасов И А, Садовский М В *УФН* **182** 345 (2012); Kuchinskii E Z, Nekrasov I A, Sadovskii M V *Phys. Usp.* **55** 325 (2012)
134. Goldman A M, Marković N *Phys. Today* **51** (11) 39 (1998)
135. Grünhaupt L et al. *Nature Mater.* **18** 816 (2019)
136. Толмачев В В *Теория бозе-газа* (М.: Изд-во МГУ, 1969)

Real-space pairing and formation of Fermi–Bose mixture in BaBiO₃-based family of superconducting oxides

A.P. Menushenkov^(1,*), M.Yu. Kagan^(2,3,†)

⁽¹⁾ National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoe shosse 31, 115409 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ HSE University, ul. Myasnitskaya 20, 101000 Moscow, Russian Federation

⁽³⁾ Kapitza Institute for Physical Problems, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 2, 119334 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(*) apmenushenkov@mephi.ru, ^(†) kagan@kapitza.ras.ru

Recently, using X-ray free-electron laser radiation, the first direct experimental evidence of the existence of a real-space paired state of charge carriers was obtained in the parent compound BaBiO₃ of the bismuthate family of high-temperature superconductors (HTSCs), whose perovskite-like structure is similar to that of cuprate HTSCs. This confirmed the fundamental premises of our previously formulated model of a spatially separated Fermi–Bose mixture, implying a new, original mechanism for high-temperature superconductivity in bismuthates. In this review, we discuss the progress achieved with this model based on results obtained with an X-ray free-electron laser and go through details of the complete phase diagram of the superconducting and normal states in Ba_{1-x}K_xBiO₃ bismuth oxides at various potassium doping concentrations. We also discuss new, unique quantum states of matter in the form of a bosonic insulator (semiconductor) with initially paired charge carriers and two energy gaps, and a bosonic metal shunted by a fermionic component. We also provide experimental evidence that local pairing of electrons and holes is responsible for the set of the main anomalous properties of the bismuthate family. Given the numerous similarities in the behavioral patterns of various families of perovskite superconductors, we believe that our work will provide new impetus to understanding the nature of high-temperature superconductivity in bismuth oxides and other families, including cuprate HTSCs.

Keywords: high-temperature superconductivity, perovskite structure, Fermi–Bose mixture, real-space pairing

PACS numbers: 41.60.Cr, 61.05.cj, 61.10.Ht, 71.45.Lr, 74.20.Mn, 74.25.Dw, **74.70. – b**, 74.72.Cj, **78.47. + p**

Bibliography — 136 references

Received 8 April 2025, revised 5 September 2025

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **196** (1) 28–47 (2026)

Physics – Uspekhi **69** (1) (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.09.040028>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2025.09.040028>