

УДК 537.362

АНОМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ПРИРОДА СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В $Va_{1-x}K_xBiO_3$

Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, А. П. Русаков

На основе измерений теплоемкости и коэффициента теплового расширения найдено, что температурная зависимость верхнего критического магнитного поля $Va_{1-x}K_xBiO_3$ аномальна вплоть до полей 20 Тл и коэффициент теплового расширения отрицателен при низких температурах. Предложена модель электронной структуры $Va_{1-x}K_xBiO_3$, объясняющая фазовый переход диэлектрик – металл при легировании и аномальные свойства.

Экспериментально обнаружено, что высокотемпературный сверхпроводник (ВТСП) $Va_{1-x}K_xBiO_3$ (ВКВО) обладает рядом аномальных свойств, подобных свойствам купратных ВТСП. Отсутствие магнитных ионов и слоистой структуры у ВКВО вынуждают пересмотреть объяснения природы ВТСП, базирующиеся на этих фактах.

Нами был развит нитратный метод приготовления высококачественных образцов ВКВО. Образцы характеризуются большой величиной эффекта Мейснера (50–70%), которая достигается в узком интервале температур $\Delta T \lesssim 5$ К. Эти данные превышают известные из литературы значения в 5–10 раз. Столь высокое качество образцов дало возможность получить ряд новых экспериментальных результатов. В частности, оказалось возможным наблюдать скачок теплоемкости при T_c в магнитных полях до 20 Тл [1]. Это позволило получить температурную зависимость верхнего критического магнитного поля $H_{c2}(T)$ в широком интервале температур. Результаты измерения $H_{c2}(T)$ как адиабатическим методом, так и по магнитной восприимчивости представлены на рис. 1. Кривая принципиально отличается от зависимости, предсказываемой теорией Бардина – Купера – Шриффера (БКШ). Экспериментальная зависимость $H_{c2}(T)$ для

ВКВО имеет аномальную положительную кривизну вплоть до полей 20 Тл. При низких температурах экспериментальные значения H_{c2} отличаются от значений БКШ в несколько раз. На основе экспериментальной температурной зависимости теплоемкости $c(T)$ [1] было рассчитано значение константы электрон-фононного взаимодействия $\lambda = 0,9$. Эти и другие экспериментальные результаты для ВКВО трудно описать в рамках обычного электрон-фононного механизма.

Измеряя термическое расширение образцов ВКВО, мы впервые наблюдали при низких температурах отрицательный коэффициент расширения α для $x \leq 0,4$ [2]. Для $x > 0,4$ во всем исследованном интервале температур $\alpha > 0$. Зависимость характеристической температуры T_0 , при которой α имеет минимум, от концентрации калия x показана на рис. 2. Эта зависимость обнаруживает особенность вблизи границы фазового перехода диэлектрик – металл.

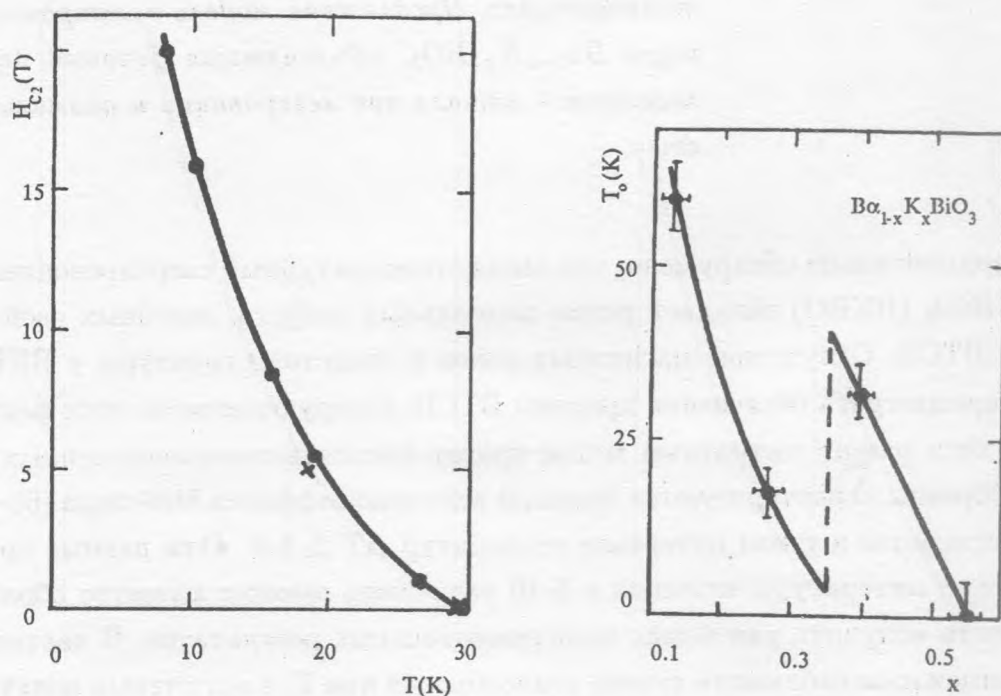


Рис. 1. Зависимость $H_{c2}(T)$, полученная по результатам измерения теплоемкости (точки) и магнитной восприимчивости (кресты) $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$.

Рис. 2. Характеристическая температура T_0 для разных составов $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (пунктир – положение фазового перехода).

Электронно-микроскопические и фотоэмиссионные эксперименты показали отсутствие "дышащей моды" $Vi^{5+} - Vi^{3+}$ в ВКВО [3], которая привлекается во многих работах для объяснения свойств ВКВО. Экспериментальные данные наталкивают на модель электронного спектра ВКВО, в которой апикальные ионы кислорода в "с" направлении октаэдра имеют разную валентность. В результате в трех кристаллических направлениях возникают цепочки кислородных ионов с чередующимися валентностями [4]. При малых x это приводит к удвоению параметра решетки и возникновению энергетической щели (2эВ). Такое удвоение можно рассматривать как волну зарядовой плотности в кислородной подрешетке. Легирование калием уменьшает эту энергетическую щель. Используем эту модель для объяснения вышеприведенных экспериментальных результатов. Чтобы понять причину отрицательного значения α , заметим, что имеются две равновероятные возможности упорядочения цепочек ионов апикального кислорода, т.е. соседние ионы кислорода с разной валентностью могут находиться в двух разных эквивалентных состояниях. Но это эквивалентно двум вырожденным волнам зарядовой плотности с разностью фаз 180° . Вырождение снимается кристаллическим полем, что приводит к появлению в электронном спектре энергетической щели W для волновых векторов $q = G/2$ на границе зоны Бриллюэна (G – волновой вектор обратной решетки). Величина W соответствует разности потенциальных энергий соседних апикальных ионов кислорода. В этом случае частота перескока дырки между ними будет $\nu = W/\hbar$. Диэлектрическая функция $\mathcal{E}(q, W)$ становится отрицательной для векторов $q = G/2$ и частот $\omega \leq \nu$. Нагревание соединения с таким электронным спектром, начиная с низких температур, приводит к возбуждению фононов с частотами порядка ν . Для этой области частот $\mathcal{E} < 0$, что и ведет к отрицательному значению коэффициента теплового расширения α . Взаимодействие свободных носителей через колебания с частотой $\nu = W/\hbar$ и волновым вектором $q = G/2$ приводит к их спариванию и сверхпроводящему состоянию с малой корреляционной длиной ξ в металлической фазе ВКВО. Известно [5], что при малых ξ становится несправедливым приближение среднего поля и зависимость $H_{c2}(T)$ становится аномальной даже при $\lambda \leq 1$. Спаривание носителей через указанные высокочастотные колебания с $q = G/2$ несомненно сопровождается спариванием через обычные фононы. Однако спаривание лишь через обычные фононы не позволяет одновременно объяснить и высокое значение T_c и аномальную зависимость $H_{c2}(T)$, показанную на рис. 1. Нейтронные и туннельные эксперименты действительно обнаруживают интенсивные пики в спектрах колебаний ВКВО при энергиях 60 – 70 мэВ. Отсюда легко получить $T_c = 30 - 40 \text{ K}$ при $\lambda = 0,9$.

Результаты, полученные нами при исследовании тепловых и магнитных явлений в ВКВО, согласуются с недавно опубликованными результатами, найденными при резистивных измерениях H_{c2} до 35 Тл [6] и анализе температурной зависимости проводимости [7] монокристаллов.

Предлагаемая нами модель позволяет объяснить изотопический эффект и другие свойства ВКВО. Модель может быть распространена на другие ВТСП.

Работа поддержана Научным Советом "ВТСП" РФ в рамках проекта N 93069.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Панова Г. Х., Шиков А. А., Савельев Б. И. и др., ЖЭТФ, **103**, 605 (1993).
- [2] Аншукова Н. В., Богуславский Ю. В., Головашкин А. И. и др., ФТТ, **35**, 1415 (1993).
- [3] Verwerft M., Van Tendeloo G., Hinks D. G., et al., Phys. Rev. B, **44**, 9547 (1991).
- [4] Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И., Русаков А. П., СФХТ, **5**, 644 (1992).
- [5] Misnas R., Ranninger J., Robaszkiewicz S., Rev. Mod. Phys., **62**, 113 (1990).
- [6] Affronte M., Marcus J., Escribe-Filippini C., et al., Phys. Rev. B, **49**, 3502 (1994).
- [7] Головашкин А. И., Гуденко А. В., Жерихина Л. Н. и др., ЖЭТФ, **106**, 297 (1994).

Поступила в редакцию 14 ноября 1994 г.