

**Проект РФФИ
18-02-40001 мега**

Сверхбыстрая динамика электронных, магнитных и структурных корреляций в высокотемпературных сверхпроводниках на основе BaBiO_3 .

Руководитель проекта Менушенков Алексей Павлович

Аннотация

На станции SCS европейского лазера на свободных электронах EuXFEL (Гамбург, Германия) с 16 по 19 ноября 2021 г. выполнен эксперимент No. 2609 «Сверхбыстрая динамика электронной структуры как доказательство нового механизма спаривания носителей в высокотемпературных сверхпроводниках на основе BaBiO_3 ». При подготовке к эксперименту методом лазерного напыления с экранированием эрозионного плазменного факела изготовлены тонкие (90 нм) пленки BaBiO_3 на специальных тонких (100 нм) мембранах Si(100). Необходимые для эксперимента свойства полученных тонких пленок контролировались с помощью метода комбинационного рассеяния при резонансном возбуждении лазерным излучением с длиной волны 633 нм. Исследования показали присутствие аномально высокого значения амплитуды моды на энергии 765 см^{-1} , указывающей на наличие в пленках BaBiO_3 оптической щели 1.96 эВ.

Во время предварительного эксперимента были получены спектры рентгеновского поглощения высокого качества и установлена оптимальная толщина пленок 90 нм. Исследование сверхбыстрой динамики электронных и структурных корреляций в BaBiO_3 проводилось методом измерения спектров рентгеновского поглощения (XAS) на К крае поглощения кислорода с использованием схемы, основанной на расщеплении исходного рентгеновского пучка с помощью тонких зонных пластинок Френеля в комбинации с дифракционной решёткой (transmission zone plate grating, TZPG), которая позволила существенно повысить отношение сигнал/шум. В результате была исследована перестройка XAS спектров при резонансном возбуждении через оптическую щель фемтосекундными импульсами лазера с длиной волны 633 нм в широком диапазоне задержек между оптическим и рентгеновским импульсами от 0.2 до 60 пикосекунд.

Наиболее важная информация получена при анализе изменений амплитуды и энергетического сдвига первого префика спектра, отвечающего плотности свободных состояний на верхней антисвязывающей $\text{Bi}6s\text{O}2p$ - орбитали. Это связано с резонансным разрушением локальных электронных пар, находящихся на этой орбитали, происходящим в течение чрезвычайно короткого времени в пределах 0.1-0.2 пс. Далее в период от 0.2 до 1 пс происходит релаксация возбужденных электронов в промежуточное состояние, а в интервале 2-5 пс происходят процессы, связанные с возбуждением и релаксацией решеточных состояний. Важно отметить, что даже на очень больших временах задержки 60 пс (максимально достижимое время задержки в нашем эксперименте) система не возвращается в основное состояние, а остается в новой метастабильном состоянии. Проведенная оценка показала, что при максимальном флюенсе возбуждающего лазера 32 мДж/см^2 число разрушенных локальных электронных пар не превышало 25%. Основная часть исследований проводилась при значительно меньшем флюенсе, обеспечивающем возбуждение 5-6% локальных электронных пар. Моделирование изменения формы импульса при возбуждении проводилось в рамках трех- экспоненциальной модели, которое позволило установить характерные времена электронного возбуждения 80-100

фемтосекунд, электронной релаксации 100-150 фс и решеточного возбуждения и релаксации 300-600 фс. Полученные результаты свидетельствуют в пользу ранее предложенного нами механизма высокотемпературной сверхпроводимости в семействе высокотемпературных сверхпроводников на основе BaBiO₃ в виде пространственно-разделенной ферми-бозе смеси и основного состояния BaBiO₃ в виде волны парной зарядовой плотности (PDW).

В теоретической части проекта для обеспечения успешного проведения эксперимента проведено численное моделирование сверхбыстрой динамики диэлектрика BaBiO₃, находящегося под воздействием сильного лазерного излучения, с целью изучения индуцированного излучением перехода между диэлектрической и металлической фазами. Показано наличие двух качественно различных режимов: слабого возбуждения, при котором фаза изолятора не разрушается, и сильного возбуждения, в котором система претерпевает переход в металлическое состояние без волны зарядовой плотности и деформации решетки. В режиме сильного возбуждения диэлектрическая щель исчезает со временем пропорционально $(1-t/t_0)^{1/2}$, что характерно для фазовых переходов второго рода. Типичные характерные времена релаксации в электронной подсистеме и время перехода диэлектрик–металл находятся в диапазоне десятков фемтосекунд, а решеточных - нескольких сотен фемтосекунд. Полученные результаты могут описывать реальную динамику и переход металл–изолятор и в других системах, характеризующихся сильным электрон-фононным взаимодействием. Предварительные результаты эксперимента хорошо согласуются с проведенными теоретическими расчетами.

Результаты DMFT (dynamical mean field theory) и DFT расчетов опубликованы в статьях А.Е. Lukyanov, et al. Laser-induced ultrafast insulator–metal transition in BaBiO₃. Physical Review Research 2, 043207 (2020) и А.Е. Lukyanov, et al. Strength of the Hubbard potential and its modification by breathing distortion in BaBiO₃ Phys. Rev. B 105, 045131 (2022).

Дополнительно проведено экспериментальное исследование когерентных свойств излучения EuXFEL на станции SCS. Кроме того, на Европейском синхротроне ESRF (Гренобль, Франция) впервые был применен метод рентгеновской спектроскопии поглощения (XAFS) для исследования гидридов металлов YH₃ при сверхвысоких давлениях до 180 ГПа. В результате, обнаружено колебание атомов иттрия в двухъямном потенциале, аналогично наблюдаемым нами ранее колебаниям атомов кислорода в BaBiO₃.

Результаты опубликованы в статьях: R. Khubbutdinov, ...A. Yaroslavtsev, ... A.P. Menushenkov, .. et al. Structural Dynamics 8, 044305 (2021), и J. Purans, A.P. Menushenkov et al. Nat. Commun. 2021, 12, 1765.

Полученные в ходе выполнения проекта РФФИ результаты представляются важными с точки зрения объяснения механизма высокотемпературной сверхпроводимости как в исследуемых висмутатах, так и в других ВТСП оксидах с решеткой перовскита.

Abstract

From November 16 to 19, 2021, we conducted a scheduled experiment at beamline SCS of the European free electron laser EuXFEL (Hamburg, Germany), according to proposal no. 2609 "Ultrafast dynamics of electronic, magnetic and structural correlations in BaBiO₃ based high temperature superconductors".

In preparation for the experiment, we synthesized 90 nm-thick BaBiO₃ films on 100 nm-thick Si(100) membranes by pulsed laser deposition with screening of direct erosion plume (the eclipse technique).. The properties of the film samples were controlled using the Raman scattering under resonant excitation by laser emission with a wavelength of 633 nm. We have observed an anomalously intense “breathing” mode at the Raman shift of 765 cm⁻¹, which indicates the presence of an optical gap of 1.96 eV in BaBiO₃ films.

During the preliminary studies, high-quality X-ray absorption spectra were obtained and the optimum film thickness was determined to be 90 nm. The study of the ultrafast dynamics of electronic and structural correlations in BaBiO₃ was carried out by measuring X-ray absorption spectra (XAS) at the K-oxygen edge using a scheme based on the splitting of the initial X-ray beam using thin Fresnel zone plates in combination with a transmission zone plate grating, (TZPG), which made it possible to significantly improve the signal-to-noise ratio. As a result, we studied the rearrangement of XAS spectra upon resonant excitation through an optical slit by femtosecond laser pulses with a wavelength of 633 nm in a wide range of delays between optical and X-ray pulses from 0.2 to 60 picoseconds.

The most important information was obtained by analyzing changes in the amplitude and energy shift of the first prepeak of the spectrum, which corresponds to the density of free states in the upper antibonding Bi6sO₂p orbital. This is due to the resonant destruction of local electron pairs located in this orbital, which occurs within an extremely short time of 0.1-0.2 ps.

Further, in the period from 0.2 to 1 ps, the excited electrons relax into an intermediate state, and in the range of 2–5 ps, processes associated with the excitation and relaxation of lattice states take place. It is worth noting that even at very large delay times of 60 ps (the maximum achievable delay time in our experiment), the system does not return to the ground state, but remains in a new metastable state.

The estimations showed that at the maximum fluence of the exciting laser of 32 mJ/cm², the number of destroyed local electron pairs did not exceed 25%. The main part of the research was carried out at a much lower fluence, which ensures the excitation of 5-6% of local electron pairs. The simulation of the change in the shape of the pulse during excitation was carried out within the framework of a three-exponential model, which made it possible to obtain the characteristic times of the processes which were as 80–100 femtoseconds for electronic excitation, 100–150 fs for electronic relaxation, and 300–600 fs for lattice excitation and relaxation. The results obtained support the previously proposed mechanism of high-temperature superconductivity in the family of high-temperature superconductors based on BaBiO₃ in the form of a spatially separated Fermi-Bose mixture and the ground state of BaBiO₃ in the form of charge pair density wave (PDW).

In the theoretical part of the project, to ensure the successful implementation of the experiment, numerical simulation of the ultrafast dynamics of the dielectric BaBiO₃ under the influence of strong laser radiation was carried out in order to study the radiation-induced transition between the dielectric and metallic phases. The presence of two qualitatively different modes is shown: weak excitation, in which the insulator phase is not destroyed, and strong excitation, in which the system undergoes a transition to the metallic state without a charge density wave and lattice deformation. In the strong excitation mode, the dielectric gap disappears with time in proportion to $(1-t/t_0)^{1/2}$, which is typical for second-order phase transitions. The typical characteristic relaxation times in the electronic subsystem and the dielectric–metal transition time are in the range of tens of femtoseconds, while the lattice times are in the range of several hundreds of femtoseconds. The results obtained can also describe the real dynamics and the metal–insulator transition in other systems characterized by a strong

electron–phonon interaction. The preliminary results of the experiment are in good agreement with the theoretical calculations performed.

The results of DMFT (dynamic mean field theory) and DFT calculations are published in articles by A.E. Lukyanov, et al. Laser-induced ultrafast insulator-metal transition in BaBiO₃. *Physical Review Research* 2, 043207 (2020) and A.E. Lukyanov, et al. Strength of the Hubbard potential and its modification by breathing distortion in BaBiO₃ *Phys. Rev. B* 105, 045131 (2022).

In addition, an experimental study of the coherent properties of the EuXFEL radiation was carried out at the SCS station. Besides, the X-ray absorption spectroscopy (XAFS) was used for the first time to study YH₃ metal hydrides at ultrahigh pressures up to 180 GPa. The measurements were conducted at the European Synchrotron ESRF (Grenoble, France). As a result, we have found that the yttrium atoms vibrate in a double-well potential similar to the vibrations of oxygen atoms observed earlier in BaBiO₃.

The results are published in the articles: R. Khubbutdinov, ...A. Yaroslavtsev, A.P. Menushenkov, .. rt al. *Structural Dynamics* 8, 044305 (2021), and J. Purans, A.P. Menushenkov..A.A. Ivanov et al. *Nature Communications* 2021, 12, 1765.

The results obtained during the implementation of the RFBR project are considered to be important from the point of view of explaining the mechanism of high-temperature superconductivity both in the studied bismuthates and in other HTSC oxides with a perovskite lattice.

Заключение

Таким образом, все поставленные задачи проекта РФФИ [18-02-40001](#) мега «Сверхбыстрая динамика электронных, магнитных и структурных корреляций в высокотемпературных сверхпроводниках на основе BaBiO₃» полностью выполнены, поставленные цели достигнуты, успешно проведен уникальный эксперимент на Европейском рентгеновском лазере на свободных электронах EuXFEL (Гамбург, Германия), сопровождаемый комплексом всесторонних теоретических исследований, дополнительно проведены сопутствующие исследования когерентных свойств излучения рентгеновского лазера на свободных электронах на станции SCS EuXFEL и аномального ангармонизма в YH₃, аналогично наблюдаемого нами ранее в соединении BaBiO₃ на Европейском синхротроне ESRF(Гренобль Франция).

Публикации по теме проекта

1) Zhumagulov, Y.V., Krasavin, A.V., Lukyanov, A.E. et al. *Jetp Lett.* (2019) 110: 31. <https://doi.org/10.1134/S0021364019130149>

Effect of Optical Excitation on the Band Structure and X-Ray Absorption Spectra of BaBiO₃-Based High-Temperature Superconductors: Ab Initio Calculation

Ya. V. Zhumagulov, A. V. Krasavin, A. E. Lukyanov, V. D. Neverov, A. A. Yaroslavtsev, A. P. Menushenkov

The band structure, densities of states, and O K-edge X-ray absorption spectra have been calculated by the density functional theory method for BaBiO₃-based perovskite high-temperature superconductors at different potassium doping levels in the ground and optically excited states. It has been shown that this approach including local structural inhomogeneities caused by doping and optical irradiation allows the correct description of changes in the properties of the electron subsystem near the Fermi level. It

has been shown that doping is accompanied by the appearance of hole carriers on the $\text{Bi}6s\text{-O}2p_{\sigma^*}$ hybridized orbital in agreement with the model of the electronic structure of bismuth-based high-temperature superconductors in terms of a spatially separated Fermi-Bose mixture. It has been found that the band structure for the excited state of the undoped compound is equivalent to the band structure of the tight binding model for a cubic lattice. The results are important for the preliminary analysis of time-resolved X-ray absorption spectra on an X-ray free electron laser at femtosecond optical excitation.

<https://link.springer.com/article/10.1134/S0021364019130149>

2) Yaroslav Zhumagulov *et al* 2019 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1389 012062
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1389/1/012062>

Electronic properties and X-ray absorption spectra of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

Yaroslav Zhumagulov, Andrey Krasavin, Alexander Lukyanov, Vyacheslav Neverov, Alexander Yaroslavtsev and Alexey Menushenkov

The band structure, the density of states, and X-ray absorption spectra of the oxygen -edge for perovskite high-temperature superconductors based on BaBiO are calculated by the density functional theory method for different levels of potassium doping in the ground and optically excited states. It is shown that changes in the properties of the electronic subsystem near the Fermi level can be correctly described by taking into account local structural inhomogeneities caused by doping and exposure to optical radiation. The appearance with doping of hole carriers on the hybridized $\text{Bi}6 - \text{O}2$ orbital is demonstrated, which agrees with the model of the electronic structure of bismuthate high-temperature superconductors based on a spatially separated Fermi-Bose mixture.

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1389/1/012062>

3) Alexander Lukyanov *et al* 2019 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1389 012077
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1389/1/012077>

Electronic structure of BaBiO_3 : QMC CT-INT algorithm

Alexander Lukyanov, Vyacheslav Neverov, Andrey Krasavin and Yaroslav Zhumagulov

The continuous time quantum Monte Carlo algorithm with interaction expansion is implemented for Hubbard-Holstein model. Algorithm is approbated on the Bethe lattice with exact diagonalization technique and then is applied to calculate the self-energy of the BaBiO compound.

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1389/1/012077>

4) Ruslan Khubbutdinov *et al.*, *Structural Dynamics* 8, 044305 (2021)
<https://doi.org/10.1063/4.0000127>

High spatial coherence and short pulse duration revealed by the Hanbury Brown and Twiss interferometry at the European XFEL

Ruslan Khubbutdinov, Natalia Gerasimova, Giuseppe Mercurio, Dameli Assalauova, Jerome Carnis, Luca Gelisio, Loïc Le Guyader, Alexandr Ignatenko, Young Yong Kim, Benjamin E. Van Kuiken, Ruslan P. Kurta,

Dmitry Lapkin, Martin Teichmann, Alexander Yaroslavtsev, Oleg Gorobtsov, Alexey P. Menushenkov, Matthias Scholz, Andreas Scherz, and Ivan A. Vartanyants

Second-order intensity interferometry was employed to study the spatial and temporal properties of the European X-ray Free-Electron Laser (EuXFEL). Measurements were performed at the soft X-ray SASE3 undulator beamline at a photon energy of 1.2 keV in the Self-Amplified Spontaneous Emission (SASE) mode. Two high-power regimes of the SASE3 undulator settings, i.e. linear and quadratic tapering at saturation, were studied in detail and compared with the linear gain regime. The statistical analysis showed an exceptionally high degree of spatial coherence up to 90% for the linear undulator tapering. Analysis of the measured data in spectral and spatial domains provided an average pulse duration of about 10 fs in our measurements. The obtained results will be valuable for the experiments requiring and exploiting short pulse duration and utilizing high coherence properties of the EuXFEL.

<https://aca.scitation.org/doi/10.1063/4.0000127>

5) Purans, J., Menushenkov, A.P., Besedin, S.P. *et al. Nat Commun* **12**, 1765 (2021).
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-21991-x>

Local electronic structure rearrangements and strong anharmonicity in YH₃ under pressures up to 180 GPa

Purans J., Menushenkov A. P., Besedin S. P., Ivanov A. A., Minkov V. S., Pudza I., Kuzmin A., Klementiev K. V., Pascarelli S., Mathon O., Rosa A. D., Irifune T., Eremets M. I.

The discovery of superconductivity above 250 K at high pressure in LaH and the prediction of overcoming the room temperature threshold for superconductivity in YH urge for a better understanding of hydrogen interaction mechanisms with the heavy atom sublattice in metal hydrides under high pressure at the atomic scale. Here we use locally sensitive X-ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS) to get insight into the nature of phase transitions and the rearrangements of local electronic and crystal structure in archetypal metal hydride YH under pressure up to 180 GPa. The combination of the experimental methods allowed us to implement a multiscale length study of YH : XAFS (short-range), Raman scattering (medium-range) and XRD (long-range). XANES data evidence a strong effect of hydrogen on the density of 4 yttrium states that increases with pressure and EXAFS data evidence a strong anharmonicity, manifested as yttrium atom vibrations in a double-well potential.

<http://www.nature.com/articles/s41467-021-21991-x>

6) Alexander E. Lukyanov, Ivan A. Kovalev, Vyacheslav D. Neverov *et al. Phys. Rev. B* **105**, 045131 (2022) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.045131>

Strength of the Hubbard potential and its modification by breathing distortion in BaBiO₃

Alexander E. Lukyanov, Ivan A. Kovalev, Vyacheslav D. Neverov, Yaroslav V. Zhumagulov, Andrey V. Krasavin, and Denis Kochan

BaBiO₃ compound is known as an archetype example of a three-dimensional Holstein model with the realization of the charge-density wave state at half filling and the superconducting state when doped. Although many works are devoted to the study the electron–phonon interaction in BaBiO₃, the influence of the electron–electron Hubbard interaction on the electronic structure in this system is still under investigation. In our work, we obtain analytical expression for the screened Coulomb potential, and along with the basis of ab initio-computed maximally localized Wannier orbitals, we quantitatively estimate the magnitude of the effective on-site Hubbard potential scrutinizing the effects of distortion of the crystal lattice. We show that a proper inclusion of the electron–electron interactions into the Holstein model significantly lowers the value of the underlying electron–phonon coupling. Finally, we

find that the amplitudes of the repulsive electron–electron potential and its attractive counterpart mediated by the electron–phonon coupling are rather comparable. This may open a way for a realization of the intermediate phase of BaBiO₃ in terms of the Holstein-Hubbard model.

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.105.045131>