

УДК 537.362

## НАБЛЮДЕНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ЭПР В $BaKxViO$ И $BaPb_xVi_{1-x}O$ СИСТЕМАХ

А. И. Головашкин, С. В. Гуденко, А. П. Русаков, А. Ю. Якубовский

*Исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса систем  $Ba_{1-x}K_xViO_3$  (BKVO) и  $BaPb_xVi_{1-x}O_3$  (BPVO) в широком интервале температур и составов. Наряду с линиями ЭПР, соответствующими  $g = 2.1$  и  $g = 4.2$ , обнаружены линии с промежуточным  $g$ -фактором. Аномальные линии связываются с локальными искажениями решетки около нарушений в системе упорядоченных ковалентных связей металлический ион (Cu, Vi)-кислород. Результаты указывают на существование кислородных ионов с различным эффективным зарядом, т.е. на волну электронной плотности в кислородной подрешетке в добавление к зарядовому упорядочению в металлической подрешетке.*

Известно, что многие свойства висмутатных оксидных систем  $Ba_{1-x}K_xViO_3$  (BKVO) и  $BaPb_xVi_{1-x}O_3$  (BPVO) подобны свойствам купратных ВТСП систем. Кроме сходных электронных, решеточных и сверхпроводящих свойств, купратные и висмутатные оксидные системы имеют похожие спектры ЭПР. В спектрах обеих групп были найдены линии ЭПР с  $g$ -факторами, примерно равными 2.1 и 4.2 [1–3], хотя ионы Vi и Cu обладают различными магнитными моментами. Линия ЭПР с  $g \approx 4.2$  является признаком так называемого "запрещенного  $\Delta M_s = \pm 2$ " перехода между уровнями системы со спином  $S = 1$  [4] (здесь  $M_s$  – магнитное квантовое число). Недавно в ВТСП системе  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  (LSCO) обнаружены аномальные линии ЭПР с промежуточными  $g$ -факторами, примерно равными 3, и необычной температурной зависимостью [1]. В настоящей работе мы представляем новые экспериментальные данные для BKVO и BPVO систем, в которых обнаружены аналогичные резонансные линии ЭПР.

Измерения спектров ЭПР образцов ВКВО и ВРВО проводилось на спектрометре Bruker ESP-300 (частота 9.45 ГГц) в интервале температур 3 – 300 К. Использовался проточный гелиевый криостат ESR-900 фирмы Oxford Instruments. Образцы синтезированы нитратным методом [5] и специально для измерений ЭПР защищались чистым парафином сразу после приготовления. Анализ образцов на лазерном микрозондовом масс-спектрометре ЛАММА-1000 (чувствительность лучше, чем  $10^{17} \text{ см}^{-1}$ ) не обнаружил даже следов меди или магнитных примесей. Измерения проводились на однофазных образцах ВКВО и ВРВО с различным содержанием легирующих элементов калия и свинца как для диэлектрической, так и для металлической фаз. Дополнительно некоторые образцы были отожжены в атмосфере аргона для создания кислородных вакансий. Было измерено также влияние "старения" образцов на спектры ЭПР. Стандартные магнитные, электрические и структурные измерения были выполнены для сертификации образцов. Для всех образцов сигналы ЭПР измерялись при  $T > T_c$  ( $T_c$  – температура перехода в сверхпроводящее состояние).

На рис. 1 резонансные линии ЭПР с  $g = 2.1$  и  $g = 4.2$  ("переход в половинном поле"), а также линия с  $g \approx 3$  показаны для образцов ВКВО различного состава. Подобные линии наблюдались также для других образцов ВКВО, как диэлектрических, так и металлических.

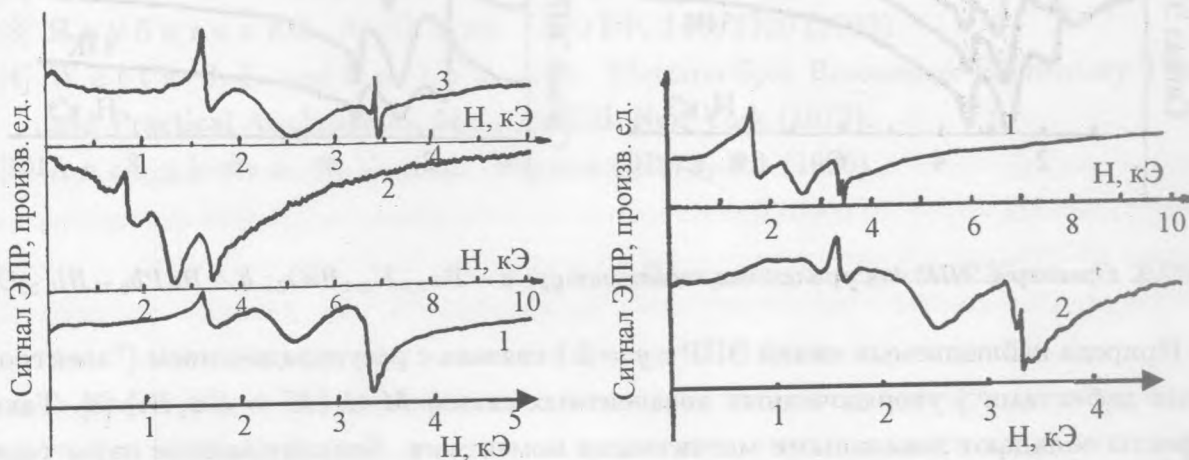


Рис. 1. Спектры ЭПР  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  : (1)  $x = 0.13, T = 20 \text{ K}$ ; (2)  $x = 0.4, T = 34 \text{ K}$ ; (3)  $x = 0.55, T = 15 \text{ K}$ , ( $T$  – температура измерений).

Рис. 2. Спектры ЭПР: 1 –  $BaBiO_3 (T = 25 \text{ K})$ ; 2 –  $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3 (T = 13 \text{ K})$ .

Результаты для  $VaViO_3$  и  $VPVO$  показаны на рис. 2. Для всех измеренных образцов в дополнение к относительно узким линиям ЭПР с  $g = 2.1$  и  $g = 4.2$  обнаружена более широкая линия с промежуточным фактором  $g \approx 3$ . Величина  $g$  несколько меняется при легировании, с температурой и при "старении" образцов.

На рис. 3 спектры ЭПР для  $Va_{0.6}K_{0.4}ViO_3$  и  $VaPb_{0.75}Vi_{0.25}O_3$  показаны для разных температур как примеры температурных зависимостей. Более детальные данные о температурных зависимостях будут опубликованы позже.

Наблюдается качественное различие температурных зависимостей интенсивностей линий ЭПР для линий с  $g = 2.1$  и  $g = 4.2$ , с одной стороны, и линии с  $g \approx 3$ , с другой стороны. Интенсивность линий с  $g = 2.1$  и  $g = 4.2$  уменьшается с температурой  $T$ , в то время как интенсивность линии с  $g \approx 3$  увеличивается с  $T$  вплоть до  $T \sim 100 K$ , а затем уменьшается с дальнейшим ростом температуры. Такая температурная зависимость в целом очень похожа на температурную зависимость, наблюдавшуюся для  $La_{1-x}Sr_xCuO_4$  ( $x = 0.075$ ) в работе [1].

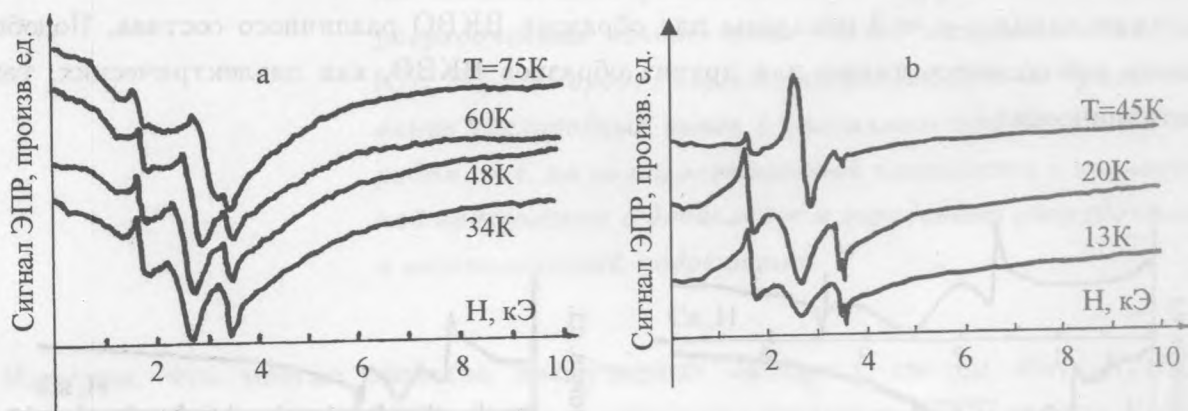


Рис. 3. Спектры ЭПР для различных температур: а -  $Va_{0.6}K_{0.4}ViO_3$ ; б -  $VaPb_{0.75}Vi_{0.25}O_3$ .

Природа наблюдаемых линий ЭПР с  $g = 2.1$  связана с разупорядочением ("электронными дефектами") упорядоченных ковалентных связей  $M-O$  ( $M = Cu, Vi$ ) [3]. Такие дефекты обладают локальными магнитными моментами. Локализованные пары таких дефектов в триплетном состоянии обуславливают сигналы ЭПР с  $g = 4.2$  [3]. При появлении такого "электронного дефекта" окружающая решетка локально деформируется, т.е. возникает "решеточный" дефект с соответствующим магнитным моментом. "Решеточные" дефекты имеют значительно большую эффективную массу по сравнению с "электронными" дефектами, следовательно их  $g$ -фактор должен превышать 2.1.

Из рис. 1 и 2 следует, что для "решеточных" дефектов  $g \approx 3$ . Температурная зависимость интенсивности линий ЭПР с  $g = 2.1$  и  $g = 4.2$  определяется активационной энергией (2 – 4 K) появления "электронного" дефекта и разностью энергий (5 – 10 K) между синглетным и триплетным состояниями пар таких дефектов. С ростом температуры интенсивность сигналов ЭПР будет уменьшаться из-за насыщения возбужденных уровней. Комбинация активационного механизма и насыщения приведет к температурной зависимости с максимумом. Активационная энергия для "решеточных" дефектов значительно выше (50 – 100 K), так что максимум интенсивности связанного с ними сигнала будет достигаться при более высоких температурах.

Таким образом, наблюдаемые сигналы ЭПР указывают на существование волны зарядовой плотности в кислородной подрешетке ВТСП систем. Нагревание приводит к нарушениям в системе упорядоченных ковалентных связей  $M-O$  с соответствующей локальной решеточной деформацией.

Работа выполнена при поддержке Научного совета ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред" (подпрограмма "Сверхпроводимость").

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] K o s c h e l a e v B. I. et al. Phys. Rev. Lett., **79**, 4274 (1997).
- [2] E r e m i n a B. et al. Physica B (in press).
- [3] Я к у б о в с к и й А. Ю. и др. ЖЭТФ, **115**, 1326 (1999).
- [4] W e r t z J. E. and B o l t o n J. R. Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, McGraw-Hill, New York (1972).
- [5] A n s h u k o v a N. V. et al. Physica C, **273**, 151 (1996).

Поступила в редакцию 20 января 2000 г.