

НАБЛЮДЕНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМАХ $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ И $BaPb_yBi_{1-y}O_3$ МЕТОДОМ ЭПР

А. Ю. Якубовский, С. В. Гуденко

*Российский научный центр «Курчатовский Институт»
123182, Москва, Россия*

Н. В. Анишукова, А. И. Головашкин

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
117924, Москва, Россия*

Л. И. Иванова, А. П. Русаков

*Московский институт стали и сплавов
117049, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 августа 1998 г.

Проведены исследования спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов систем $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ и $BaPb_yBi_{1-y}O_3$ в широких интервалах составов и температур. Для всех составов обнаружены две основные линии в спектре ЭПР с факторами $g_1 \approx 2.1$ и $g_2 \approx 4.2$. Показано, что наблюдаемая линия ЭПР с $g_2 \approx 4.2$ обусловлена ионами кислорода. По-видимому, это свидетельствует о наличии ионов кислорода с разными эффективными зарядами, т. е. о существовании волн зарядовой плотности в подрешетке ионов кислорода в дополнение к волнам зарядовой плотности в висмутовой подрешетке.

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения на основе висмута — $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (ВКВО) и $BaPb_yBi_{1-y}O_3$ (ВРВО) — со структурой перовскита близки по кристаллической структуре и по ряду физических свойств к купратным высокотемпературным сверхпроводникам (ВТСП). Сравнительно высокие критические температуры T_c в этих соединениях, несмотря на отсутствие ионов меди и связанных с ними магнитных моментов, делают эти системы весьма интересным объектом для проверки различных гипотез о природе ВТСП. Аномальное поведение некоторых физических свойств систем ВКВО и ВРВО, а также природа концентрационного перехода металл–диэлектрик и сверхпроводимости в этих соединениях до сих пор не имеют исчерпывающего объяснения.

Ряд необычных свойств ВКВО и ВРВО, также как и купратных ВТСП, связывают со структурным, зарядовым или магнитным упорядочением в подрешетках Bi или Sr . Однако наблюдаемое аномальное смягчение продольных оптических частот фононов в направлении $[100]$ для металлических фаз как в ВКВО [1], так и в купратных ВТСП $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO), $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) [2] невозможно объяснить зарядовым упорядочением в подрешетке ионов Bi или спиновым упорядочением в подрешетке ионов Sr . Упорядочения такого типа должны были бы приводить к аномалиям фононного спектра в направлениях $[110]$, которые не наблюдаются в эксперименте [1, 2].

Во всех этих соединениях наблюдаются также аномальное (отрицательное) тепловое расширение при низких температурах [3, 4], аномальная температурная зависимость верхнего критического магнитного поля H_{c2} [5, 6] и другие аномалии. В ВКВО, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, YBCO, висмутовых купратных ВТСП $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ сечение поверхности Ферми почти квадратное [7–11] с плоскими участками, параллельными направлениям [100]. Выделенность этих направлений также невозможно объяснить только упорядочением в подрешетке ионов Cu для купратных ВТСП или в подрешетке ионов Bi в ВКВО, поскольку, как уже отмечалось, симметричными направлениями для таких упорядочений являются направления [110] [12].

Учитывая эти и другие экспериментальные факты, нами было высказано предположение [13, 14], что в ВТСП-системах помимо упорядочений с симметрией в направлениях [110] существует зарядовое упорядочение в подрешетке ионов кислорода, т.е. волна зарядовой плотности в этой подрешетке с направлениями симметрии [100]. В частности, для ВКВО [13] помимо волны зарядовой плотности в направлении [110] в подрешетке ионов висмута, по-видимому, необходимо учитывать также волну зарядовой плотности в подрешетке ионов кислорода в направлении [100]. В приближении метода сильной связи это означает, что в системе должны существовать ионы кислорода с разными эффективными зарядами, упорядочение которых существенно при формировании электронной зонной структуры и поверхности Ферми.

Предварительная серия наших экспериментов, в частности измерения спектров ЭПР [15], показала, что в ВКВО, возможно, существует упорядочение ионов кислорода с разными эффективными зарядами. Для более детального выяснения природы наблюдаемых ЭПР-сигналов и роли кислорода в настоящей работе проведены комплексные исследования систем ВКВО и ВРВО. Измерения выполнены на образцах различного состава, при этом концентрации всех катионов (Ba, Bi, K, Pb) и кислорода изменялись в широком диапазоне. Особое внимание было уделено качеству и аттестации образцов.

2. ОБРАЗЦЫ

Образцы системы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$) готовились по нитратной технологии [16]. Стехиометрические количества порошков KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Bi_2O_3 смешивались и нагревались в азотной атмосфере при 965 К в течение 1 ч, затем при 988 К — в течение 30 мин. Смесь охлаждалась до 720 К, азотная атмосфера заменялась на кислородную, в которой смесь выдерживалась 30 мин, после чего температура опускалась до 420 К, и смесь вынималась из печи. Затем смесь перетиралась и подвергалась такому же термическому циклу. Подобная операция «перетирка-синтез-отжиг» проводилась 5 раз для каждого состава. После этого порошки прессовались в таблетки, которые выдерживались при 988 К в течение 1 ч в азотной атмосфере, затем при 720 К в течение 30 мин в кислородной атмосфере, медленно (10 ч) охлаждались до 420 К и вынимались из печи.

Рентгеновская дифракция показала однофазность образцов с $x \leq 0.50$ и отсутствие расщеплений рефлексов на дифрактограммах. Параметр псевдокубической ячейки «a» имел зависимость от x типа $a = 4.3548 - 0.1743x$ (в Å) в соответствии с [16]. Для характеристики образцов измерялись температурные зависимости их электросопротивления $R(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$. При $x < 0.3$ образцы имели полупроводниковую зависимость $R(T)$, в диапазоне $0.3 < x \leq 0.50$ проявлялись металлические

свойства, при этом максимальная температура сверхпроводящего перехода $T_c \approx 30$ К получена для состава $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$. О хорошем качестве образцов свидетельствует высокая доля мейснеровской фазы (более 50%), измеренная в магнитном поле 4 Э.

Образцы системы $\text{BaPb}_y\text{Bi}_{1-y}\text{O}_3$ готовились также по нитратной технологии, но при существенно иных тепловых режимах. Стехиометрическая смесь порошков $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Bi_2O_3 нагревалась в кислородной атмосфере до 950 К, выдерживалась в течение 1 ч, затем температура повышалась до 990 К, и смесь выдерживалась 4 ч. После охлаждения порошки перетирались и прессовались в таблетки, которые выдерживались 4 ч в кислородной атмосфере при 1100 К. Таблетки вновь перетирались, прессовались и выдерживались в кислородной атмосфере 4 ч при 1200 К. После этого образцы охлаждались до 1073 К и вынимались из печи. Эта процедура повторялась еще дважды, но при температуре синтеза 1300 К, причем первый раз в течение 4 ч, второй раз — 50 ч. Последний отжиг проводился при 1073 К в течение 12 ч, после чего образцы охлаждались вне печи в кислородной атмосфере. Следует отметить, что в указанном режиме приготавливались образцы с $y \geq 0.5$, для образцов с меньшими значениями y максимальная температура синтеза понижалась по мере уменьшения y вплоть до 1100 К при $y = 0$. Все остальные условия синтеза были идентичными для всех составов.

Как было показано в работах [17, 18], отжиг образцов соединения $\text{BaPb}_y\text{Bi}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ в потоке кислорода при 1073 К в течение 12 ч обеспечивает полную стехиометрию по кислороду ($\delta = 0.00 \pm 0.01$).

По результатам рентгеновской дифрактометрии все приготовленные образцы были однофазными. Образцы с $y < 0.5$ имели моноклинную структуру (для BaBiO_3 имеем $a = 0.6187$ нм, $b = 0.6138$ нм, $c = 0.8670$ нм, $\beta = 90.165^\circ$). Для образцов с $y > 0.5$ наблюдалась орторомбическая структура (для $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ имеем $a = 0.6079$ нм, $b = 0.6061$ нм, $c = 0.8554$ нм, $\beta = 90^\circ$). Для характеристики образцов измерялись температурные зависимости их электросопротивления $R(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$. При $y < 0.65$ образцы имели полупроводниковую зависимость $R(T)$, при $y > 0.65$ проявлялись металлические свойства, при этом максимальная температура сверхпроводящего перехода $T_c \approx 12.5$ К получена для состава $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$.

Анализ исследуемых образцов на лазерном микрозондовом масс-спектрометре ЛАММА-1000 с порогом чувствительности 10^{17} см⁻³ не обнаружил даже следов меди или магнитных примесей.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения сигналов ЭПР проводились на спектрометре Bruker ESP-300 на частоте 9.45 ГГц в диапазоне температур 3–300 К. Регистрировалась первая производная сигнала поглощения по магнитному полю. Использовался проточный гелиевый криостат ESR-900 с регулятором температуры ИТС-4 фирмы Oxford Instruments, погрешность измерения температуры в области $T < 30$ К была не хуже ± 0.2 К.

Изучались образцы следующих составов: исходный диэлектрический BaBiO_3 — «прародитель» обеих исследуемых систем ВКВО и ВРВО; образцы системы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ с $x = 0.13$ — изолятор, $x = 0.30$ — состав вблизи перехода диэлектрик-металл, $x = 0.35$ — слабо легированный ($T_c \sim 20$ К), $x = 0.40$ — оптимально легированный ($T_c = 30$ К), $x = 0.45$ и $x = 0.50$ — сильно легированные сверхпроводники (для $x = 0.50$ $T_c \leq 15$ К); образцы системы $\text{BaPb}_y\text{Bi}_{1-y}\text{O}_3$ с $y = 0.20$ и $y = 0.50$ — изоляторы,

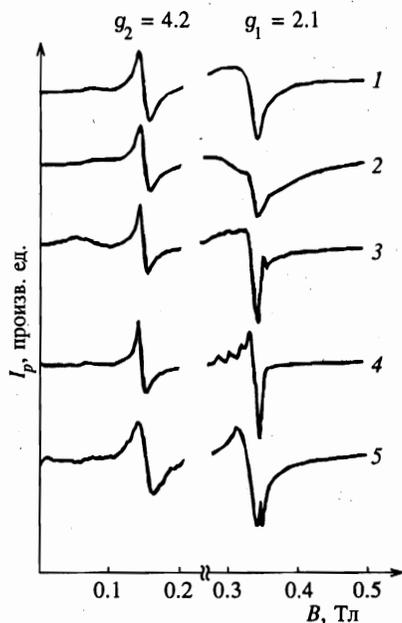


Рис. 1. Примеры линий ЭПР спектров с $g_1 \approx 2.1$ и $g_2 \approx 4.2$ для образцов систем $\text{BaPb}_y\text{V}_{1-y}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ в магнитном поле B до 0.5 Тл: 1 — $y = 0$, $T = 3.5$ К; 2 — $y = 0.5$, $T = 3.5$ К; 3 — $y = 0.75$, $T = 13.5$ К; 4 — $y = 1$, $T = 3.5$ К; 5 — $x = 0.13$, $T = 3.5$ К (T — температура измерения образцов)

$y = 0.65$ — состав вблизи границы перехода диэлектрик–металл, $y = 0.75$ ($T_c = 12.5$ К), $y = 0.90$ ($T_c = 8$ К) и $y = 1.00$ — металлы. Кроме того, были приготовлены образцы систем ВКВО и ВРВО, специально отожженные в аргоне для создания кислородных вакансий.

Для исключения влияния на результаты измерений эффекта «деградации образцов», отмечавшегося в работах [19, 20], все основные измерения ЭПР проводились на свежеприготовленных материалах, которые сразу после окончательной термообработки размалывались в порошок и заливались чистым парафином непосредственно в ЭПР-ампулах. В этих ампулах и проводились дальнейшие исследования. Такая «герметизация» образцов позволила не только полностью устранить зависимость результатов от времени, прошедшего после приготовления образцов, но также исключить возможность частичной ориентации порошка в магнитном поле. В контрольных образцах, которые специально оставлялись в виде порошков, не залитых парафином, наблюдалась заметная деградация сигналов ЭПР, особенно ЭПР-линии в «половинном поле» (см. ниже), уже через несколько дней после размола таблеток. Этот эффект указывает на возможную причину невоспроизводимости результатов, отмечавшуюся в ряде опубликованных работ. Как показали результаты наших предварительных измерений [13, 15], одной из главных причин деградации образцов является уход из них кислорода. Отметим также, что сигнал ЭПР от высокочистого парафина был очень мал по сравнению с сигналом образца, хотя и регистрировался как слабая узкая линия с фактором $g \approx 2.0$.

Прежде всего следует отметить, что для всех приготовленных образцов характерно наличие двух основных линий в спектре ЭПР. Одна из линий наблюдается в поле $B_0 \approx 0.34$ Тл ($g_1 \approx 2.1$), вторая — в «половинном поле» $B_0 \approx 0.17$ Тл ($g_2 \approx 4.2$). На рис. 1 в качестве примера приведены спектры для четырех образцов системы $\text{BaPb}_y\text{V}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0; 0.5; 0.75; 1.0$) и образца $\text{Ba}_{0.87}\text{K}_{0.13}\text{BiO}_3$. Как правило, интегральная интенсивность «высокополевой» линии (g_1) значительно больше, чем у «низкополевой» (g_2), но

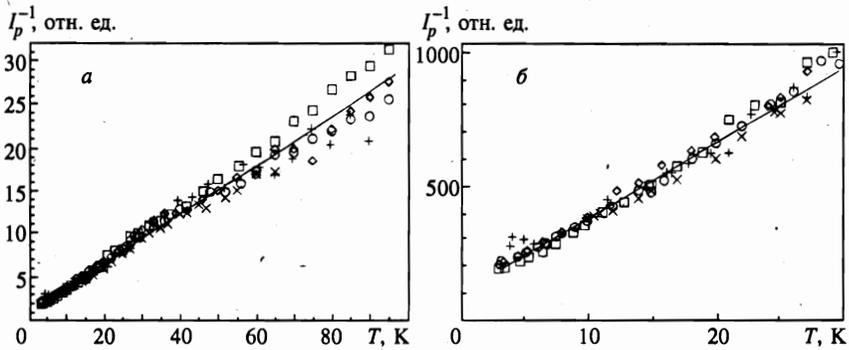


Рис. 2. Температурная зависимость обратной интенсивности I_p^{-1} линии ЭПР с $g_2 \approx 4.2$ для систем $\text{BaPb}_y\text{Bi}_{1-y}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$: \circ — $y = 1$, \times — $y = 0.75$, \square — $y = 0.5$, \diamond — $y = 0.2$, $+$ — $x = 0.4$ (образец ВКВО, отожженный в аргоне, $T_c < 4$ К). Сплошной линией обозначена зависимость $I_p^{-1}(T) = (T + \Theta)/C$. а — Зависимость $I_p^{-1}(T)$ в интервале до $T = 100$ К, б — зависимость $I_p^{-1}(T)$ в области низких температур ($T < 30$ К)

в некоторых образцах их интенсивности сравнимы. Возможно, это зависит от условий отжига или от тонких деталей самого эффекта. На рис. 1 интенсивности обеих линий для всех образцов выражены в одном масштабе и приведены приблизительно к одному уровню.

Интенсивность (амплитуда) линии с g_2 исследованных образцов зависела от температуры T , однако ширина этой линии и ее положение не зависели от T . Для линии с g_1 наблюдалась определенная зависимость положения и ширины от T в области высоких температур ($T > 100$ К). Кроме того, наблюдалась эволюция ее формы с ростом содержания свинца в образцах ВРВО.

В данной работе будет обсуждаться поведение лишь низкополевой линии с $g_2 \approx 4.2$, представляющей наибольший интерес. Линия ЭПР поглощения в половинном поле является, как известно [21], признаком наличия в исследуемой системе триплетных состояний, т. е. пар состояний с триплетным упорядочением магнитных моментов. Наиболее вероятным источником этого ЭПР-сигнала в исследуемых образцах являются триплетные возбужденные состояния локализованных дырочных пар со спином $S = 1$ [15]. Из оценки интенсивности линий с $g_2 \approx 4.2$ следует, что количество таких пар в образцах составляет 10^{-2} – 10^{-3} от числа ионов $\text{Bi}(\text{Pb})$. Эта оценка согласуется с результатами измерений магнитной восприимчивости [22].

Интенсивности обеих линий быстро убывают с повышением температуры. На рис. 2 приведены температурные зависимости обратной интенсивности I_p^{-1} линий ЭПР с $g_2 \approx 4.2$ для нескольких образцов систем ВРВО и ВКВО (здесь I_p — «peak-to-peak» амплитуда линии ЭПР). Видно, что результаты для всех образцов при температурах $T < 30$ – 40 К хорошо описываются зависимостью $I_p^{-1} \propto \chi_{EPR}^{-1}$, где $\chi_{EPR} = C/(T + \Theta)$, с одним значением Θ для образцов разного состава по Ва, К, Bi и Pb, но с одним стехиометрическим содержанием кислорода. Таким образом, характер и интенсивность взаимодействия между локализованными парами, определяемые параметром Θ , слабо зависят от уровня легирования рассматриваемых систем калием и свинцом. Среднее значение параметра $\Theta = 4 \pm 2$ К.

Поскольку в системах ВРВО и ВКВО имеется несколько возможностей образова-

ния локализованных триплетных пар, была последовательно выполнена серия измерений по влиянию легирования и термообработки на наблюдаемые ЭПР сигналы. Сигнал ЭПР в половинном поле наблюдался нами в исходном материале BaBiO_3 , следовательно, этот сигнал заведомо не обусловлен ионами калия или свинца. С другой стороны, из проведенных в данной работе опытов по замене висмута свинцом следует, что эти сигналы не обусловлены также ионами висмута. При частичной замене бария на калий (до 50%) сигнал ЭПР практически не изменялся. Учитывая при этом, что сигналы ЭПР сильно менялись (как будет показано ниже) лишь при изменении содержания кислорода, естественно предположить, что эти сигналы обусловлены ионами кислорода. Для выяснения роли кислорода в возникновении наблюдаемых сигналов была проделана дополнительная серия опытов. Качественные образцы составов VKVO и BPVO после ЭПР-измерений отжигались в атмосфере аргона с целью уменьшения содержания кислорода в образцах и образования кислородных вакансий. Для этого образцы BPVO были отожжены в аргоне при $T = 1070$ К в течение 1 ч и закалены. Измерения показали, что амплитуда сигнала с $g_2 \approx 4.2$ уменьшалась примерно в 10 раз с некоторым отличием по величине уменьшения для разных составов. Затем эти образцы BPVO вновь были отожжены в атмосфере кислорода при $T = 1070$ К в течение 1 ч и закалены, при этом амплитуда сигналов ЭПР выросла в несколько раз. Неполное восстановление сигнала ЭПР до первоначальной величины связано с недостаточной длительностью отжига в кислороде. Для полного восстановления стехиометрии по кислороду потребовался бы отжиг в течение 12 ч [17, 18]. Однако столь длительный отжиг при высокой температуре приводит к другим технологическим изменениям образцов. Соответствующий отжиг в аргоне для образцов системы VKVO проводился при $T \approx 700$ К в течение 1 ч с последующим охлаждением в аргоне до $T = 420$ К и закалкой. При этом также наблюдалось уменьшение интенсивности величины ЭПР-сигнала, которая вновь возрастала после дополнительного отжига в кислороде. Таким образом, эти эксперименты показали, что сигнал ЭПР в половинном поле уменьшается с уходом из образца кислорода и появлением кислородных вакансий. Для наблюдения этих сигналов нужны качественные образцы с полной стехиометрией по кислороду. По-видимому, именно с уходом кислорода и связана деградация образцов и исчезновение сигналов ЭПР при неоптимальном обращении с образцами.

Были проведены и другие эксперименты по изучению влияния термообработки (температуры и длительности отжига, скорости закалки и т.д.). Совокупность опытов по легированию калием, свинцом, изучение влияния отжигов в аргоне и кислороде, а также других технологических условий убедительно показывают, что сигналы ЭПР с $g_2 \approx 4.2$ связаны с кислородом и наблюдаются лишь в качественных образцах. К выводу о необходимости качественных образцов без кислородных вакансий для наблюдения сигналов ЭПР пришли также авторы работ [19, 23–25] при изучении образцов La_2CuO_4 и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Однако наблюдать в системе LSCO сигналы ЭПР в половинном поле сложнее из-за большого сигнала от ионов Cu^{+2} . Кроме того, существуют специфические требования для локальной симметрии решетки при наблюдении таких ЭПР-сигналов [19].

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Линия с $g_2 \approx 4.2$, присутствующая в ЭПР-спектрах всех исследованных образцов, является отличительным признаком так называемого «запрещенного $\Delta M_s = \pm 2$ » перехода между уровнями системы со спином $S = 1$ [21], здесь M_s — магнитное квантовое число.

Первое наблюдение триплетных ЭПР-сигналов в ВТСП-материалах и их соответствующая интерпретация принадлежит Thomann et al. [19]. В образцах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ без кислородных вакансий авторам удалось наблюдать соответствующую пару ЭПР-сигналов. По температурной зависимости сигнала с $g \approx 4$ удалось сделать вывод о ферромагнитном характере взаимодействия между магнитными центрами и о том, что основное состояние этой системы — триплет, а возбужденное — синглет. Следует отметить, что присутствие в образцах Cu-подсистемы существенно затрудняло интерпретацию результатов, поэтому авторы [19] не пришли к однозначному выводу относительно природы наблюдаемых пар. Тем не менее наиболее вероятной их причиной они считали локализацию дополнительных (допированных) дырок.

На наш взгляд, природа таких ЭПР-сигналов может быть понята на основе модели «упорядоченных ионно-ковалентных связей» [14, 26]. В этой модели показано, что в системах ВКВО, ВРВО диэлектрическое состояние образуется в результате возникновения волн зарядовой плотности в подрешетке ионов кислорода и висмута. Иллюстративно эту же схему можно описать в терминах разных эффективных зарядов в подрешетке ионов висмута и разных эффективных зарядов в подрешетке ионов кислорода. Это соответствует возникновению ионно-ковалентных связей Bi-O с разной степенью ковалентности. Иными словами, в образце существуют как связи Bi-O^{-2} , так и ионно-ковалентные связи $\text{Bi-O}^{-0.5}$ с более высокой долей ковалентности. Обоснование величин эффективных зарядов ионов Bi и O дано в [26]. Упорядочение таких ионно-ковалентных связей $\text{Bi-O}^{-0.5}$ является сверхструктурным и приводит к образованию диэлектрической щели. При этом из-за перекрытия волновых функций и упорядочения образуется заполненная валентная зона без локализованных магнитных моментов.

Выше речь шла об идеальном, т. е. бездефектном упорядочении ионно-ковалентных связей $\text{Bi-O}^{-0.5}$. Оно схематично показано на рис. 3а для отдельной плоскости Bi-O . При этом, как видно из рисунка, сверхструктурное упорядочение связей $\text{Bi-O}^{-0.5}$ приводит к удвоению периода решетки. Энергетическая щель Σ в окрестности точки (π/a) $(1/2, 1/2, 1/2)$ зоны Бриллюэна показана на рис. 3б (здесь a — расстояние между ионами Bi). В реальных образцах возникают нарушения в идеальном упорядочении ионно-ковалентных связей $\text{Bi-O}^{-0.5}$. Одно из таких нарушений показано на рис. 3в, где этот дефект упорядочения для ясности обведен штриховой линией. Он создает акцепторный примесный уровень в запрещенной зоне, отмеченный стрелкой на рис. 3г. Этот дефект, возникающий из-за нарушения в упорядочении ионов $\text{O}^{-0.5}$, имеет локализованный магнитный момент. При достаточной концентрации таких примесных центров их магнитный момент может быть обнаружен методом ЭПР. В случае образования связанной пары таких примесных центров около ближайших ионов Bi возникают синглетный основной и триплетный примесный возбужденный уровни в запрещенной зоне. Такая связанная пара примесных центров показана на рис. 3д и для ясности обведена штриховой линией. Энергетический спектр кристалла с такими дефектами показан на рис. 3е. Синглетный и триплетный уровни на рисунке отмечены соответствующей парой стрелок.

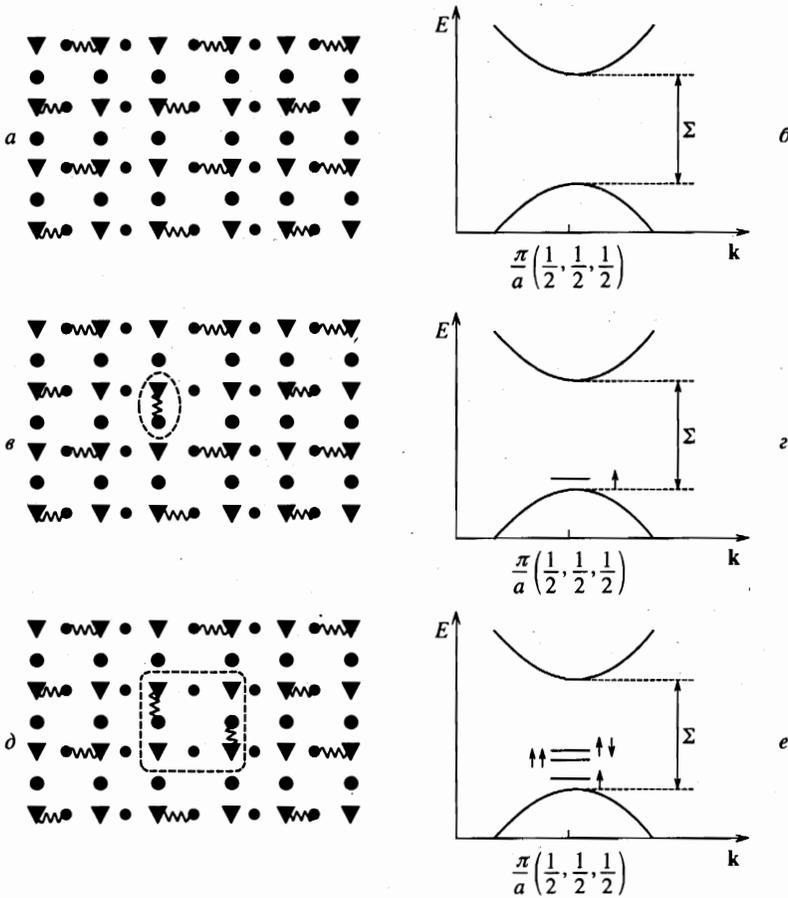


Рис. 3. Схема локальных нарушений в идеальном упорядочении ионно-ковалентных связей и «примесные» уровни в запрещенной зоне в окрестности волнового вектора $\mathbf{k} = \pi/a(1/2, 1/2, 1/2)$; ∇ — ионы Bi, \bullet — ионы кислорода O^{-2} , $\nabla \bullet$ — ионно-ковалентная связь ($Bi-O^{-0.5}$), ионы Ba, K и Pb не показаны; *a* — схема идеального упорядочения ионно-ковалентных связей для одной плоскости Bi-O; *b* — дисперсия $E(\mathbf{k})$ валентной зоны и зоны проводимости с запрещенной зоной Σ ; *c* — дефект в упорядочении ионно-ковалентных связей (обведено штриховой линией); *z* — «примесный» уровень в запрещенной зоне с локальным магнитным моментом (обозначен стрелкой); *d* — связанная пара дефектов в упорядочении ионно-ковалентных связей для ближайших ионов Bi (обведены штриховой линией); *e* — синглетный ($\uparrow\downarrow$) и триплетный ($\uparrow\uparrow$) «примесные» уровни в запрещенной зоне

Легирование и возникновение свободных носителей у потолка валентной зоны оказывает определенное влияние на интенсивность линий ЭПР из-за экранирования. Однако факт наблюдения ЭПР-сигналов в металлической фазе ВКВО и ВРВО является свидетельством того, что их металлическое состояние в действительности есть состояние вырожденного полупроводника. Этот вывод согласуется с результатами их оптических исследований [27–30]. Проводимость и сверхпроводимость в таком вырожденном полупроводнике обусловлена свободными носителями, возникающими при легировании.

Как известно [13], состояния у потолка валентной зоны сформированы в основном

из 2р-состояний кислорода. Вклад состояний V_i составляет 3–5% и уменьшается при легировании калием (ВКВО) или свинцом (ВРВО). Вклад калия и свинца в эти состояния практически равен нулю. Поэтому состояние кислородных «дефектных» уровней в запрещенной зоне Σ вблизи потолка валентной зоны слабо зависит от концентрации калия или свинца. При замене V_i на Pb (вплоть до полной) вместо связей $V_i-O^{-0.5}$ возникают соответствующие ионно-ковалентные связи $Pb-O^{-0.5}$. С этим связана слабая зависимость ЭПР-сигналов от легирования свинцом.

Сильная зависимость сигналов ЭПР от наличия кислородных вакансий связана с тем, что эти вакансии являются донорами [13, 17, 18]. При этом происходит компенсация акцепторных уровней, что ведет к исчезновению сигналов ЭПР.

В работе [20] сообщалось о наблюдении ЭПР-сигналов с $g_1 \approx 2.1$ и $g_2 \approx 4.2$ в некоторых образцах системы ВКВО. Подобные сигналы авторам удалось наблюдать только в диэлектрических образцах с $x = 0.13$ и $x = 0.25$, при этом ни в исходном $BaBiO_3$, ни в сверхпроводящих образцах с $x = 0.40$ и $x = 0.50$ никаких ЭПР-сигналов не наблюдалось. Поэтому авторы сделали вывод о том, что являющиеся источником ЭПР-сигнала локализованные дырочные пары возникают исключительно в результате допирования калием. Поскольку нам удалось надежно наблюдать ЭПР-сигналы в недопированном $BaBiO_3$, такой вывод следует признать ошибочным. Отсутствие ЭПР-сигналов в некоторых образцах в [20] может быть связано с «эффектами старения» образцов (авторы сами отмечали этот эффект в своей работе).

Рассмотрим подробнее температурную зависимость наблюдаемого ЭПР-сигнала с $g_2 \approx 4.2$. Поскольку положение, форма и ширина этой линии ЭПР не менялись с температурой в исследованной области, то температурную зависимость интенсивности ЭПР-сигнала I_p можно анализировать по формуле [21]

$$I_p = \frac{C}{T + \Theta} \exp\left(-\frac{J_p}{T}\right), \quad (1)$$

где J_p — константа обменного взаимодействия внутри пары локализованных магнитных моментов, Θ — парамагнитная температура Кюри, характеризующая взаимодействие в системе триплетных пар, C — постоянная. Анализ зависимости (1) для исследованных образцов показал, что величина $J_p \geq 0$. Например, для $BaBiO_3$ имеем $J_p = 0.9 \pm 0.5$ К, для $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ получаем $J_p = 3.9 \pm 0.5$ К. Близкие значения наблюдаются и для других составов. Учитывая малость J_p , формулу (1) можно заменить на упрощенную зависимость вида

$$I_p \approx \frac{C}{T + \Theta}, \quad (2)$$

не включающую активационный фактор $\exp(-J_p/T)$.

Зависимость $I_p^{-1}(T)$ приведена на рис. 2, где сплошная линия соответствует (2). Обработка методом наименьших квадратов экспериментальных данных, приведенных на рис. 2, дает для исследованных образцов $\Theta = 4 \pm 2$ К, т.е. величина $\Theta > 0$, что указывает на антиферромагнитное взаимодействие между триплетными локализованными парами. На рис. 2 видно, что образцы разного состава имеют весьма близкие значения Θ .

Из приведенной выше оценки $J_p' > 0$ следует [21, 31], что основное состояние локализованной пары — синглетное, а возбужденное — триплетное, как показано на рис. 3е для акцепторных примесных уровней.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показано, что наблюдаемые сигналы ЭПР обусловлены ионами кислорода и обнаруживаются только на качественных образцах. Наличие магнитных моментов у локализованных пар, по-видимому, указывает на то, что помимо ионных связей Bi-O^{-2} существуют связи $\text{Bi-O}^{-\alpha}$ (или $\text{Pb-O}^{-\alpha}$ в BaPbO_3), где $\alpha < 2$, т. е. существуют ионно-ковалентные связи висмута с кислородом. Их наблюдение методом ЭПР возможно в случае нарушения идеального упорядочения. Из результатов этих экспериментов следует, что помимо известного сверхструктурного упорядочения в подрешетке ионов висмута, по-видимому, существует дополнительное сверхструктурное упорядочение (или волна зарядовой плотности) в подрешетке ионов кислорода. Наличие волны зарядовой плотности в подрешетке ионов кислорода должно оказывать влияние на зонную структуру оксидных ВТСП-систем.

Авторы благодарят А. В. Цикунова за проведение элементного анализа образцов на установке ЛАММА-1000 и С. В. Верховского за обсуждение результатов. Работа поддерживается Научным советом «Актуальные направления в физике конденсированных сред» (проект 96086) и Российским фондом фундаментальных исследований (проект 98-02-17411).

Литература

1. M. Braden, W. Reichardt, W. Schmidbauer, A. S. Ivanov, and A. Yu. Rumiantsev, *J. Supercond.* **8**, 595 (1995).
2. W. Reichardt, L. Pintschovius, N. Pyka, P. Schweiss, A. Erb, P. Bourges, G. Collin, J. Rossat-Mignod, I. Y. Henry, A. S. Ivanov, N. L. Mitrofanov, and A. Yu. Rumiantsev, *J. Supercond.* **7**, 399 (1994).
3. H. You, U. Welp, and Y. Fang, *Phys. Rev. B* **43**, 3660 (1991).
4. N. V. Anshukova, A. I. Golovashkin, L. I. Ivanova, I. B. Krinetskii, K. V. Kraiskaya, L. I. Leonyuk, and A. P. Rusakov, *Physica C* **282-287**, 1065 (1997).
5. V. F. Gantmakher, L. A. Klinkova, N. V. Barkovskii, G. E. Tsydynzhapov, S. Wilgers, and A. K. Geim, *Phys. Rev. B* **54**, 6133 (1996).
6. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, А. П. Русаков, *УФН* **167**, 887 (1997).
7. W. D. Mosley, J. W. Dykes, R. N. Shelton, P. A. Sterne, and R. H. Howell, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1271 (1994).
8. D. H. King, Z. X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. S. Marshall, J. DiCarlo, A. G. Loeser, C. H. Park, E. R. Ratner, J. L. Peng, Z. Y. Li, and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3159 (1993).
9. M. C. Schabel, C. H. Park, A. Matsuura, Z. X. Shen, D. A. Bonn, R. Liang, and W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **55**, 2796 (1997).
10. H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, and J. Giapintzakis, *Nature* **382**, 51 (1996).
11. J. M. Harris, P. J. White, Z.-X. Shen, H. Ikeda, R. Yoshizaki, H. Eisaki, S. Uchida, W. D. Si, J. W. Xiong, Z.-X. Zhao, and D. S. Dessau, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 143 (1997).
12. Z.-X. Shen, W. E. Spicer, D. M. King, D. S. Dessau, and B. O. Wells, *Science* **267**, 343 (1995).
13. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, О. Т. Малючков, А. П. Русаков, *ЖЭТФ* **108**, 2132 (1995).

14. N. V. Anshukova, A. I. Golovashkin, L. I. Ivanova, O. T. Maljuchkov, and A. P. Rusakov, *Physica C* **273**, 151 (1996).
15. A. Yakubovskii, S. Gudenko, A. Rusakov, A. Golovashkin, and S. Verkhovskii, *Physica C* **282–287**, 1929 (1997).
16. S. Pei, J. Jorgensen, B. Dabrowski, D. Hinks, D. Richards, A. Mitchell, J. Newsam, S. Sinha, D. Vaknin, and A. Jakobson, *Phys. Rev. B* **41**, 4126 (1990).
17. T. Hashimoto and H. Kawazoe, *Sol. St. Comm.* **87**, 251 (1993).
18. T. Hashimoto and H. Kawazoe, *Physica C* **223**, 131 (1994).
19. H. Thomann, R. Klemm, D. Johnston, P. Tindall, H. Jin, and D. Goshorn, *Phys. Rev. B* **38**, 6552 (1988).
20. S. Misra, S. Andronenko, R. Andronenko, and L. Mezentseva, *Phys. Rev. B* **53**, 9442 (1996).
21. J. E. Wertz and J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, New York (1972).
22. Г. Х. Панова, М. А. Шиков, М. Н. Хлопкин, А. П. Жернов, Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, А. П. Русаков, *ЖЭТФ* **103**, 605 (1993).
23. B. I. Kochelaev, J. Sichelschmidt, B. Elschner, W. Lemor, and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4274 (1997).
24. P. Simon et al., *Phys. Rev. B* **48**, 4216 (1993).
25. A. Punnoose and R. J. Singh, *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, 1123 (1995).
26. Н. В. Аншукова, А. И. Головашкин, Л. И. Иванова, А. П. Русаков, *Краткие сообщения по физике*, ФИАН № 8, 19 (1998).
27. S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *Phase Trans.* **8**, 95 (1987).
28. S. H. Blanton, R. T. Collins, K. H. Kelleher, L. D. Rotter, Z. Schlesinger, G. D. Hinks, and Y. Zheng, *Phys. Rev. B* **47**, 996 (1993).
29. M. A. Karlow, S. L. Cooper, A. L. Kotz, M. V. Klein, P. D. Han, and D. A. Payne, *Phys. Rev. B* **48**, 6499 (1993).
30. A. V. Puchkov, T. Timusk, M. A. Karlow, S. L. Cooper, P. D. Han, and D. A. Payne, *Phys. Rev. B* **54**, 6686 (1996).
31. Ю. В. Яблоков, В. К. Воронкова, Л. В. Мосина, *Парамагнитный резонанс обменных кластеров*, Наука, Москва (1988).