

УДК 536.424

© 1990

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КВАЗИОДНОМЕРНОГО ПРОВОДНИКА $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ( $\gamma$ )

Л. В. Золотухина, А. В. Дмитриев, Н. А. Журавлев,  
П. Я. Новак, Е. Е. Флятау

В интервале температур 4—400 К методами ЭПР, ЯМР  $^{51}\text{V}$ ,  $^7\text{Li}$  и измерений магнитной восприимчивости исследованы оксидные ванадиевые бронзы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  типа  $\gamma$  ( $x=0.9\div 1.0$ ). Обнаружено существование двух спиновых подсистем, одна из которых образована делокализованными спинами и определяет магнитные свойства системы при высоких ( $T > 150$  К) температурах, а другая — закрепленными магнитными моментами и является определяющей при низких ( $T < 50$  К) температурах, где наблюдается дробно-степенной рост магнитной восприимчивости. При высоких температурах обнаружен фазовый переход, сопровождающийся падением плотности состояний на уровне Ферми.

Исследованию оксидных ванадиевых бронз (ОВБ) посвящено множество работ, в которых интерпретируются их разнообразные физические и физико-химические свойства (см., например, [1-3]). Структура этих бронз хорошо изучена [4]. Атомы ванадия находятся в центрах деформированных треугольных бипирамид и образуют цепочки, упакованные в плоскости, параллельные осям  $a$  и  $b$ . В структуре существует некоторое выделенное направление, что обуславливает сильную анизотропию проводимости. Атомы щелочного металла находятся в пространстве между плоскостями, отдают свои электроны в ванадий-кислородную подсистему и создают определенное разупорядочение. Эти обстоятельства позволяют предположить, что ОВБ можно рассматривать как новый класс неорганических канальных проводников. Одной из особенностей таких систем является фазовый переход из проводящего состояния в диэлектрическое и низкотемпературный рост магнитной восприимчивости  $\chi_s$ , который, как правило, подчиняется закону  $\chi_s \sim T^{-\alpha}$  [5].

Дробно-степенной рост магнитной восприимчивости характерен для спиновых цепочек со случайным гейзенберговским взаимодействием. Он появляется в системах с хорошо выраженной одномерностью и неупорядоченностью решетки. Можно полагать, что фазовый переход будет зависеть от степени порядка в системе, управлять которым можно, изменяя содержание щелочного металла. В бронзе с содержанием натрия от 0.22 до 0.33 ( $\beta$ ) нами [6] обнаружено, что фазовый переход сопровождается падением плотности состояний на уровне Ферми, что позволило предварительно отнести его к переходам типа пайерлского.

В данной работе исследуются возможность существования фазового перехода металл—диэлектрик и способ локализации электронов в ОВБ с большей степенью порядка в системе, что достигается увеличением концентрации щелочного металла. Были синтезированы бронзы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  с содержанием лития от 0.9 до 1.0 ( $\gamma$ -фаза). В качестве основных методов исследования использованы ЭПР и ЯМР  $^{51}\text{V}$  и  $^7\text{Li}$ , позволяющие судить о распределении электронной и спиновой плотности по кристаллу, а также измерения магнитной восприимчивости.

Поликристаллические образцы бронз  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x=0.9, 0.95, 1.0$ ) синтезированы по методике, описанной в работе [7]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ERS-220 в 3-см диапазоне. Для проведения температурных измерений использовалась температурная приставка; точность поддержания температуры не хуже 0.5 К. Магнитная восприимчивость измерена методом Фарадея. Спиновую магнитную восприимчивость получали из спектров ЭПР методом двойного интегрирования площади под кривой. Спектры ЯМР записаны на стационарном спектрометре ЯМР широких линий на частотах 10–15 МГц (в полях 0.8–1.4 Тл)

2. Результаты эксперимента и обсуждение

Спектры ЭПР исследуемых бронз (рис. 1) при комнатной температуре представляют собой суперпозицию двух линий: узкой (I) и широкой (II).

Линии имеют форму, близкую к лоренцевой. Линия I описывается аксиальным спин-гамильтонианом с  $g_{\perp}=1.975$  и  $g_{\parallel}=1.926$ . Линия II



Рис. 1. Спектр ЭПР ОВБ типа  $\gamma$ .  $\text{Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$ .  $T=200$  К.

почти изотропна с  $g_{iso}=2.01$ . Зависимости изменения  $g$ -факторов от температуры и состава не обнаружено.

В области высоких температур ( $T > 150$  К) доля узкой линии в спектрах ЭПР составляет около 5 % и спиновая восприимчивость  $\chi_s$  для всех

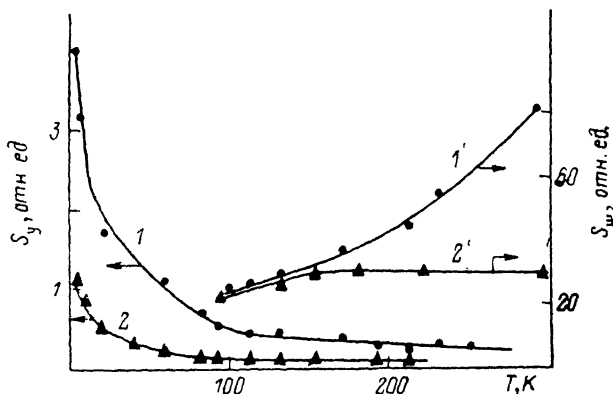


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности узкой и широкой компонент спектра ЭПР ОВБ  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .

1, 1' —  $\text{Li}_{0.9}\text{V}_2\text{O}_5$ ; 2, 2' —  $\text{Li}_{1.0}\text{V}_2\text{O}_5$ .

составов определяется широкой линией, интенсивность которой при некоторой критической температуре  $T_k$  начинает падать (рис. 2), причем  $T_k$  зависит от состава и повышается при увеличении концентрации лития. Интенсивность узкой компоненты растет в соответствии с законом Кюри—Вейса. При  $50 < T < 150$  К вклады обеих линий постепенно становятся соизмеримыми, а при  $T < 50$  К  $\chi_s$  в основном определяется узкой линией, причем ее температурная зависимость для всех составов подчиняется дробно-степенному закону  $\chi_s \sim T^{-\alpha}$ , где  $\alpha=0.7$ .

Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  также представляют собой суперпозицию двух плохо разрешенных линий, различающихся по сдвигу и ширине [8]. Сопоставляя эти результаты со структурными данными, можно предположить, что линии ЯМР  $^{51}\text{V}$  связаны с двумя неэквивалентными позициями ванадия. Изотропный сдвиг одной линии близок к нулю, что позволяет приписать этот сигнал ядрам ванадия в диамагнитном окружении. Изотропный сдвиг другой линии составляет 0.07 % для всех составов и имеет отрицательное значение. Его абсолютная величина сначала растет, а при температурах ниже  $T_c$  (при которых начинается падение интенсивности широкой линии ЭПР) изотропный сдвиг начинает уменьшаться. С увеличением содержания лития  $T_c$  возрастает от 150 до 290 К. Сигнал ЯМР  $^7\text{Li}$  имеет температурно-независимый сдвиг, близкий к нулю. Эти факты позволяют предположить, что ионы лития находятся в состоянии  $\text{Li}^+$ , а зона проводимости формируется  $3d$ -орбиталями ванадия.

Полная магнитная восприимчивость, измеренная по методу Фарадея (рис. 3), в области высоких температур практически не меняется, а при

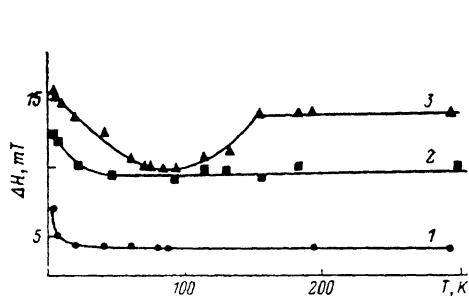


Рис. 3. Температурная зависимость полной магнитной восприимчивости ОВВ  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .

Здесь и на рис. 4: 1 —  $\text{Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$ , 2 —  $\text{Li}_{0.9}\text{V}_2\text{O}_5$ , 3 —  $\text{Li}_{1.0}\text{V}_2\text{O}_5$ .

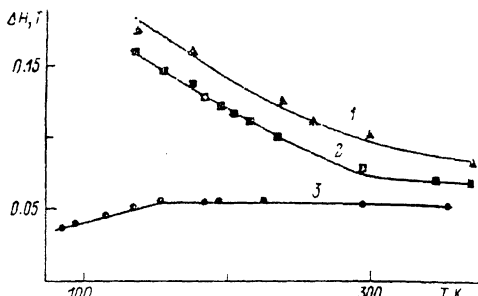


Рис. 4. Температурная зависимость ширины линии узкой и широкой компонент спектра ЭПР ОВВ  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .

$T < 50$  К зависимость  $\chi(T)$  можно приближенно описать дробно-степенным законом, но теперь коэффициент (назовем его  $\alpha'$ ) сильно зависит от состава и равен 0.6 для  $x=0.9$ , 0.3 для  $x=0.95$ , 0.15 для  $x=1.0$ .

Основываясь на полученных данных, можно предположить, что в исследуемых бронзах существуют две спиновые подсистемы. Одна образована делокализованными спинами (ей соответствует широкая линия в спектрах ЭПР), а другая образуется закрепленными магнитными моментами и дает в спектрах ЭПР узкую линию.

При комнатной температуре для всех составов спины в основном делокализованы, проявляют паулиевский характер магнитной восприимчивости и имеют отрицательный сдвиг Найта. Уменьшение интегральной интенсивности широкой линии ЭПР в этом случае можно связать с падением плотности состояний на уровне Ферми. По-видимому, в исследуемых бронзах, так же как и в некоторых органических квазиодномерных проводниках [9], при понижении температуры происходит фазовый переход, сопровождающийся появлением псевдощели на уровне Ферми. За температуру перехода может быть принята температура  $T_c$ , при которой начинается уменьшение интенсивности широкой компоненты. Повышение степени порядка в системе, которое происходит при увеличении концентрации лития, приводит к повышению температуры перехода.

Изменение ширины обеих компонент спектра в области фазового перехода в зависимости от температуры и состава носит сложный характер (рис. 4). Для  $x=0.95$  и 1.0 линия II уширяется при понижении температуры и при  $T < 100$  К становится практически ненаблюдаемой. Ширина узких компонент остается постоянной до 40 и 10 К соответственно. При дальнейшем понижении температуры начинается уширение. В спектрах ЭПР  $\text{Li}_{0.9}\text{V}_2\text{O}_5$  при  $T < 150$  К обе линии начинают сужаться, причем

широкая линия в области азотных температур сливается с узкой, уширение которой начинается при 70 К. К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют дать строгое теоретическое описание характера изменения ширины линий. Мы связываем различия в ходе температурных зависимостей ширины линий с разным характером магнитных взаимодействий в образцах разного состава и полагаем, что при  $x=0.9$  две подсистемы не взаимодействуют друг с другом. Наблюдаемое нами сужение широкой линии резонанса ниже  $T_K$  характерно для многих разупорядоченных квазиодномерных проводников [10] и, по-видимому, связано с изменением времени жизни электрона в одном состоянии или, другими словами, с разной степенью локализации электрона. Значительный рост ширины линии  $II$  для больших  $x$  ниже  $T_K$  можно интерпретировать как начало взаимодействия между подсистемами, которое проявляется как рассеяние электронов проводимости на локальных центрах, что в соответствии с теорией спинового резонанса на электронах проводимости [11] приводит к значительному уширению линии при росте концентрации локальных центров и уменьшении подвижности носителей.

Значительное сужение узкой компоненты спектра при увеличении концентрации щелочного металла можно трактовать как следствие неравномерного распределения локальных центров по цепочке и образования обменно-связанных кластеров.

При низких температурах ( $T < 80$  К) происходит перераспределение спинов между подсистемами, существенно возрастает доля локализованных центров и они в основном определяют спиновую восприимчивость системы, которая в этой области температур подчиняется дробно-степенному закону. Теоретическая интерпретация этого явления, основанная на случайной  $1d$ -модели Гейзенберга [5], предполагает случайное распределение спинов по цепочке на расстоянии  $l$  друг от друга с вероятностью  $p$ . При условии  $J \ll kT$  достаточно малого кулоновского отталкивания, чтобы в каждом состоянии находился только один электрон, что приводит к взаимодействию между ними и закону  $\chi_x \sim T^{-\alpha}$ . При этом цепочки делятся на «сегменты», магнитоактивны из которых только те, чей эффективный спин равен  $1/2$ . Оценить количество таких спинов можно исходя из закона  $T^{-\alpha}$ . Коэффициент  $\alpha$ , измеренный по данным ЭПР, одинаков для всех составов и равен 0.7. Тогда, например, при 20 К процент магнитоактивных сегментов составляет приблизительно 3 % от общего числа локализованных центров, и длина сегмента при условии полной локализации всех спинов составила бы 28 Å для  $x=0.9$ , 26 Å для  $x=0.95$ , 24 Å для  $x=1.0$ .

Однако, сравнивая результаты измерений ЭПР и полной магнитной восприимчивости, мы приходим к выводу, что полной локализации электронов в области температур до 4 К не происходит. На это указывает различие коэффициентов  $\alpha$  и  $\alpha'$  в дробно-степенном законе. При низких температурах сохраняется некоторое количество делокализованных спинов, магнитная восприимчивость которых при приближении к нулю температур падает в результате уменьшения плотности состояний на уровне Ферми. Согласно модели Пайерлса [5], провал в плотности состояний тем больше, чем больше степень порядка в системе. В нашем случае максимальный порядок существует в бронзе  $Li_{1.0}V_2O_5$ , где на каждую формульную единицу приходится один атом лития. Соответственно падение плотности состояний тут наибольшее, дробно-степенной рост спиновой восприимчивости локализованных моментов наиболее сильно компенсируется и величина  $\alpha'$  получается минимальной.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Л. Романюхе за предоставленную возможность снять спектры ЭПР при температурах ниже 77 К.

- [1] Onoda M., Takahashi T., Nagasawa H. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1982. V. 51. N 12. P. 3868—3875.
- [2] Onoda M., Nagasawa H. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1983. V. 52. N 6. P. 2231.
- [3] Bose M., Basu A. // *Hyperfine Interactions.* 1987. V. 34. P. 463—466.
- [4] Galy J., Darriet J., Casalot A., Goodenough J. B. // *J. Sol. St. Chem.* 1967. V. 1. P. 339—345.
- [5] Булаевский Л. Н. // *Успехи физ. наук.* 1975. Т. 115. № 2. С. 263—285.
- [6] Дмитриев А. В., Панченко В. Л., Золотухина Л. В., Новак П. Я. // *ФТТ.* 1987. Т. 29. № 11. С. 3381—3384.
- [7] Фотиев А. А., Волков В. Л., Капусткин В. К. *Оксидные ванадиевые бронзы.* М.: Наука, 1978, 175 с.
- [8] Дмитриев А. В., Новак П. Я., Флятау Е. Е., Плетнев Р. Н., Фотиев А. А., Швейкин Г. П. // *ДАН СССР.* 1988. Т. 300. № 3. С. 638—640.
- [9] Tomic S., Pouget J. P., Jerome D., Bechgaard K., Williams J. M. // *J. Physique.* 1983. V. 44. N 3. P. 375—381.
- [10] Clark W. W., Hammann J., Sanny J., Tipple L. // *Lecture Notes in Physics.* 1979. V. 96. N 2. P. 255—267.
- [11] Quirt J. D., Marko J. R. // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. N 5. P. 1716—1728.

Институт химии УрО АН СССР  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
11 июля 1989 г.