Письма в ЖЭТФ, том 91, вып. 1, с. 12 – 16 © 2010 г. 10 января

ФМ-АФМ кроссовер в наноматериалах на основе оксида ванадия

С. В. Демишев[1], А. Л. Чернобровкин, В. В. Глушков, А. В. Григорьева, Е. А. Гудилин*, Н. Е. Случанко, Н. А. Самарин, А. В. Семено*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

**Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 199991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 5 ноября 2009 г.

Методом высокочастотного 60 ГГц ЭПР исследованы магнитные свойства наноматериалов на основе оксида ванадия (многостенных нанотрубок, наностержней и нанослоев) в температурном интервале 1.8–220 K. В наностержнях и нанотрубках при понижении температуры обнаружен переход от температурной зависимости магнитной восприимчивости ферромагнитного (ФМ) типа к температурной зависимости антиферромагнитного (АФМ) типа. Установлено, что ФМ-АФМ кроссовер, наблюдаемый в окрестности $T_C \sim 110$ K, сопровождается низкотемпературным ростом константы Кюри в 2.7–7 раз. Сравнительный анализ экспериментальных данных для различных VO_x наночастиц показывает, что наиболее вероятной причиной смены типа магнитного взаимодействия является изменение концентрации магнитных ионов V^{4+}.

1. В последнее время наноматериалы на основе оксида ванадия VO_x привлекают внимание исследователей как с точки зрения различных практических приложений, так и в качестве объектов, обладающих необычными магнитными свойствами. Например, многостенные VO_x нанотрубки (VO_x nanotubes, NT) при легировании литием и йодом обнаруживают переход в ферромагнитное (ФМ) состояние с высокими температурами Кюри $T_C \sim 400-450$ K [1]. При этом нелегированные VO_x-NT рассматриваются как антиферромагнетики, магнитная подсистема которых представляет собой смесь магнитных ионов V^{4+}, обладающих спином $S = 1/2$, и немагнитных ионов V^{5+} ($S = 0$) [2 – 4]. Беспорядок, характерный для такой системы, проявляется при низких температурах в виде аномальной степенной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T) \sim 1/T^{\xi}$, свидетельствующей о возникновении квантового критического режима и образовании фазы Гриффитса [4]. Другая интересная особенность магнетизма VO_x-NT заключается в присутствии в образце антиферромагнитных (АФМ) димеров, приводящих к отклонению от закона Кюри-Вейсса [2, 3] и обусловливающих появление специфической линии поглощения в спектрах ЭПР [4].

Для приготовления VO_x-NT, как правило, используется методика гидротермальной обработки пентоксида ванадия V_2O_5 в присутствии различных органических соединений, таких как длинноцепочечные амины и спирты [2, 3, 5, 6]. Существенно, что путем варьирования условий синтеза (время гидротермической обработки, pH среды [3, 5, 6]) данная методика позволяет получать морфологически различные наноматериалы с общими фрагментами (мотивом) структуры. Например, в процессе синтеза нанотрубок на начальной стадии гидротермальной обработки может происходить образование промежуточного материала, представляющего собой стопку из 4–8 слоев оксида ванадия (VO_x nanolayers, NL), а увеличение времени синтеза приводит к сворачиванию таких слоев в многостенную нанотрубку. Интересно, что при одинаковом режиме гидротермальной обработки небольшое изменение состава жидкой среды (введение различных органических компонентов) дает возможность получать вместо нанотрубок наностержни (VO_x nanorods, NR). Таким образом, представляет интерес сравнительное исследование магнитных свойств наночастиц с близкими мотивами структуры на основе оксида ванадия, результаты которого могут пролить свет на природу аномального магнетизма в VO_x-NT.

В настоящей работе, опираясь на данные, полученные для образцов VO_x-NR, VO_x-NL и VO_x-NT, мы покажем, что стандартное понимание магнетизма рассматриваемых наночастиц (легированные материалы ферромагнитны, а нелегированные антиферромагнитны) [1 – 3] требует существенной корректировки. При определенных условиях наночастицы на основе оксида ванадия могут демонстрировать переход от температурной зависимости магнитной восприимчивости ФМ типа к температурной зависимости магнитной восприимчивости АФМ типа при понижении температуры. Будут приведены аргументы в пользу того, что возникновение такого ФМ-

[1]e-mail: demis@lt.gpi.ru

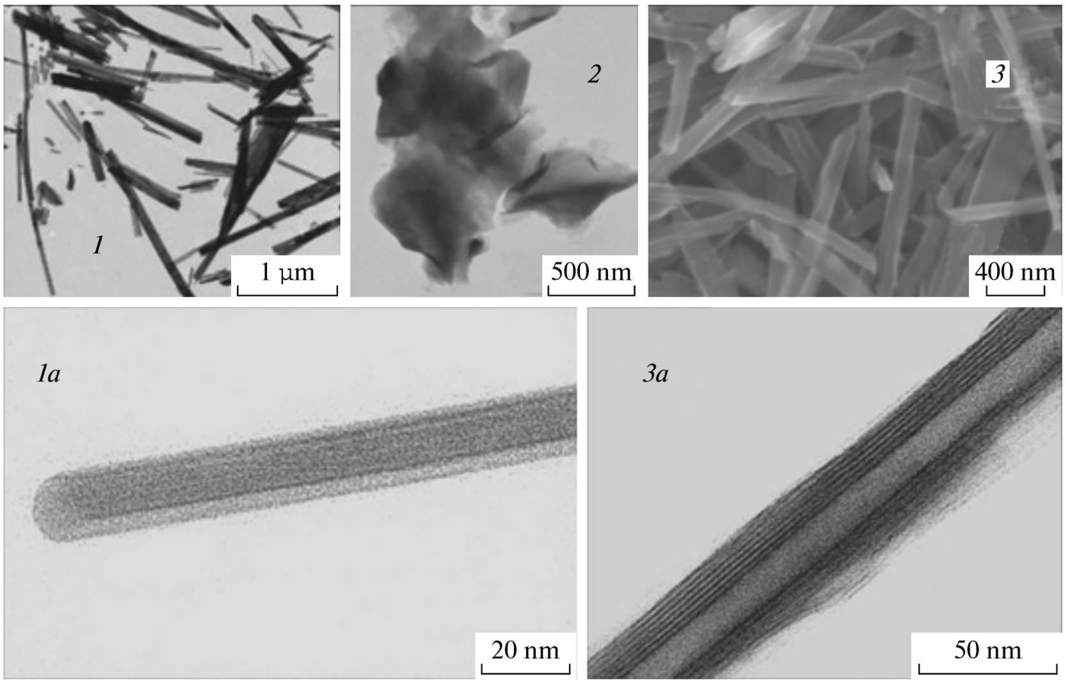

Рис.1. Электронные микрофотографии наночастиц на основе оксида ванадия. *1*, *1a* – наностержни (VO_x-NR); *2* – нанослои (VO_x-NL); *3*, *3a* – нанотрубки (VO_x-NT)

АФМ кроссовера связано с концентрацией магнитных центров в образце и характерно для разбавленных систем.

2. Образцы VO_x-NR, VO_x-NL и VO_x-NT были получены по схеме, описанной в [5, 6]. Полученные наноматериалы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Микрофотографии VO_x-NR, VO_x-NL и VO_x-NT приведены на рис.1. Степень окисления ванадия, дающая соотношение между концентрациями ионов V^{4+} и V^{5+}, определялась по спектрам рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии. В связи с тем, что в межслоевом пространстве образцов VO_x-NL и VO_x-NT содержится структурно-направляющий органический темплат, для исследования магнитных свойств использовался метод высокочастотного ЭПР, позволяющий выделить вклад, связанной с магнитной подсистемой парамагнитных центров V^{4+} [4]. Эксперименты были выполнены на частоте 60 ГГц в температурном диапазоне 1.8–220 К, точность температурной стабилизации была не хуже 0,01 К. Подробное описание ЭПР спектрометра приведено в работе [7].

3. ЭПР спектры VO_x-NT показаны на рис.2a. Помимо основной линии A, соответствующей парамагнитным ионам V^{4+} и интенсивность которой возрастает при уменьшении температуры, наблюдается также линия B. Амплитуда этой особенности убывает при низких температурах, и для $T < 100$ K эта особенность в спектрах не наблюдается. Идентификация, выполненная в работе [4], позволяет связать линию B с вкладом от V^{4+}–V^{4+} АФМ димеров. Отметим, что существование АФМ димеров в образцах VO_x- NT следует также из данных статической магнитной восприимчивости [2, 3].

Для случаев VO_x-NR и VO_x-NL спектры ЭПР образованы одной линией, аналогичной линии A на рис.2a, и для этих наноматериалов линия B не наблюдается. Таким образом, образование АФМ димеров характерно именно для нанотрубок на основе оксида ванадия. Величина g-фактора у VO_x-NR, VO_x-NL и VO_x-NT, отвечающего ЭПР на ионах V^{4+} (линия A), практически одинакова, $g \approx 1.95 \pm 0.02$, и не зависит от температуры (рис.2b). В случае линии B для VO_x-NT g-фактор лежит в пределах 2.4–2.6 (как видно из рис.2, погрешность в определении этого параметра оказывается существенно больше и сделать однозначных выводов о его температурной зависимости нельзя).

Рассмотрим теперь температурные зависимости интегральной интенсивности для линии A VO_x-NT и ее аналога в случае VO_x-NR и VO_x-NL. Этот параметр пропорционален магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для парамагнитной подсистемы V^{4+}, которую удобно проанализировать с помощь закона Кюри-Вейсса: $\chi(T) = C/(T - \Theta)$. Полученные результа-

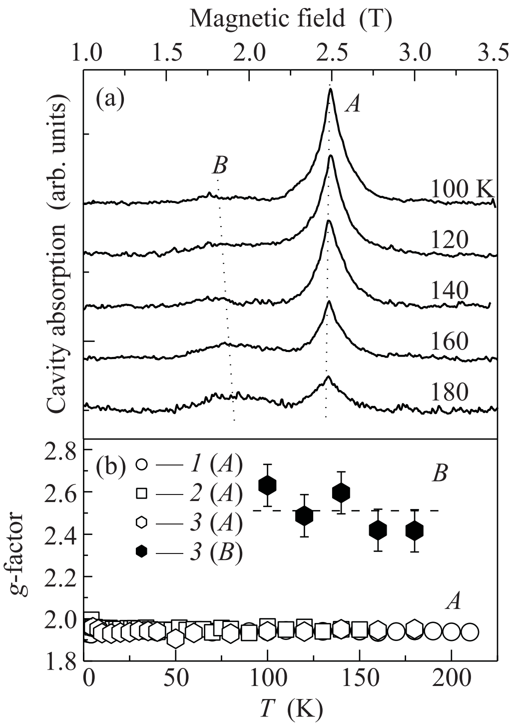

Рис.2. Спектры ЭПР для VO_x-NT (a) и g-факторы для различных наночастиц (b): *1* – наностержни (VO_x-NR); *2* – нанослои (VO_x-NL); *3* – нанотрубки (VO_x-NT). Буква в скобках обозначает резонанс, для которого был рассчитан g-фактор

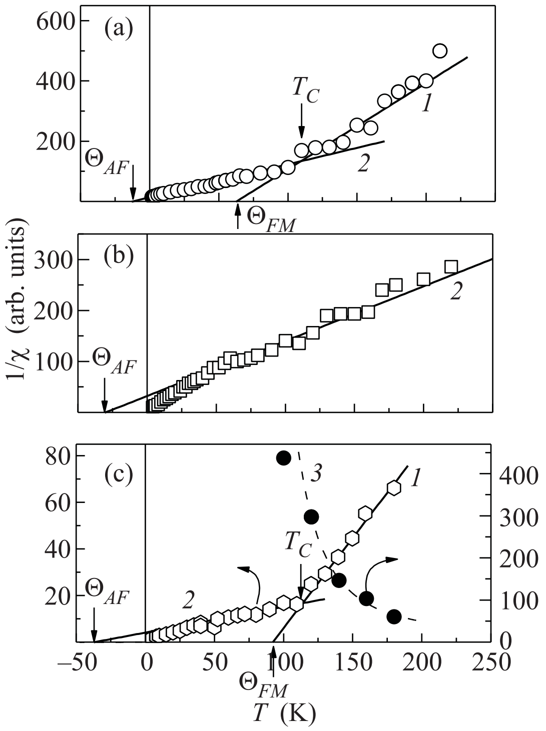

Рис.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости наночастиц на основе оксида ванадия: (a) – наностержни (VO_x-NR); (b) – нанослои (VO_x-NL); (c) – нанотрубки (VO_x-NT). Светлыми точками обозначены данные, соответствующие линии A, темными точками – линии B. Сплошные линии соответствуют зависимостям Кюри-Вейсса ферромагнитного (*1*) и антиферромагнитного (*2*) типов, штриховая кривая (*3*) – аппроксимация моделью АФМ димеров

ты представлены на рис.3 в координатах $\chi^{-1} = f(T)$. Видно, что для наностержней (рис.3a) для $T > T_C \sim \sim 110\,\mathrm{K}$ имеет место температурная зависимость $\chi(T)$ ФМ типа с $\Theta_{FM} = 63\,\mathrm{K}$, сменяющаяся ниже T_C на зависимость АФМ типа с $\Theta_{AF} = -12\,\mathrm{K}$. Такой ФМ-АФМ кроссовер сопровождается увеличением константы Кюри в 2.7 раза для $T < T_C$ (прямые *1* и *2* на рис.3a). Поскольку g-фактор и, следовательно, величина магнитного момента иона V^{4+} не изменяется с температурой (рис.2b), то из данных рис.3a вытекает, что при $T \sim T_C$ происходит существенное изменение концентрации магнитных центров. При этом области ФМ корреляций ($T > T_C$) соответствует меньшая концентрация магнитных центров по сравнению с низкотемпературной АФМ областью ($T < T_C$).

Интересно, что аномалии статической магнитной восприимчивости $\chi(T)$ у VO_x-NR в окрестности $T \sim \sim 120\,\mathrm{K}$ ранее наблюдались в [8] и были интерпретированы как переход с одной кюри-вейссовской зависимости типа АФМ на другую. Однако в случае этой работы ЭПР-спектр состоял не из одной, а из трех линий, что свидетельствует о наличии заметных количеств технологических парамагнитных примесей в образцах. Кроме того, в [8] анализировалась полная магнитная восприимчивость образца, измерявшаяся с помощью сквид-магнитометра, что затрудняло корректное безмодельное выделение магнитного вклада, связанного с ионами V^{4+}. Эти обстоятельства, по нашему мнению, объясняют различие результатов, полученных в настоящей работе и работе [8], и подчеркивают принципиальную важность использования данных ЭПР для анализа магнитных свойств VO_x наноматериалов.

В случае VO_x-NL, в отличие от VO_x-NR, во всем исследованном температурном диапазоне наблюдается температурная зависимость $\chi(T)$ АФМ-типа с $\Theta_{AF} = -30\,\mathrm{K}$ (рис.3b). При этом наблюдаемые для $T < 50\,\mathrm{K}$ отклонения от закона Кюри-Вейсса связаны с переходом на степенную асимптотику $\chi(T) \sim \sim 1/T^{\xi}$ с $\xi = 0.87 \pm 0.02$, аналогичную зависимости, обнаруженной в [4] для образцов VO_x-NT. Используя кластерную модель неупорядоченной квантовой критической системы [9], которая ранее была успешно применена к анализу квантовых критических явлений в легированном $CuGeO_3$ [10], можно показать, что представление об образовании фазы Гриффитса при $T < 50$ K у VO_x-NL позволяет количественно описать температурную зависимость $\chi(T)$ в исследуемом случае. Подробный анализ квантовой критичности в VO_x наноматериалах выходит за рамки настоящей работы и является предметом отдельного сообщения.

Как следует из рис.3с, образцы VO_x-NT демонстрируют как ФМ-АФМ кроссовер с $\Theta_{FM} = 92$ K и $\Theta_{AF} = -36$ K, сопровождающийся ростом константы Кюри при $T < T_C$ в 7 раз, так и низкотемпературное отклонение от закона Кюри-Вейсса, связанные с выходом на степенную асимптотику с показателем степени $\xi = 0.78 \pm 0.02$. Таким образом, в магнитном поведении нанотрубок прослеживаются черты, общие и с наностержнями, и с нанослоями (рис.3).

4. Проанализируем возможные причины, которые могут приводить к обнаруженному в настоящей работе ФМ-АФМ кроссоверу в VO_x наноматериалах. Если ориентироваться на морфологию исследованных наночастиц, то из данных рис.1, 3 следует, что эффект кроссовера возникает в частицах вытянутой формы – наностержнях и нанотрубках. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что для нанослоев, представляющих собой "заготовки" для нанотрубок, элементарная ячейка в плоскости VO_x близка к квадратной, содержит 7 атомов ванадия и имеет параметр решетки $\sim 6.13(1)$ Å, а расстояние между VO_x слоями составляет 33 Å. Описание структуры VO_x-NT представляет собой более сложную задачу вследствие искривления VO_x-слоев при скручивании [11]. Однако в "нулевом приближении" как размер квазиэлементарной ячейки в искривленной плоскости VO_x, так и межслоевое расстояние у VO_x-NT практически совпадают с соответствующими структурными параметрами для VO_x-NL. У наностержней элементарная ячейка в VO_x плоскости имеет размеры 4.35(5) и 3,56(5) Å (последний параметр соответствует направлению роста стержня) и содержит два атома ванадия, а расстояние между VO_x плоскостями в этом материале равно 10.839(8) Å. Мы видим, что кристаллографическая структура VO_x-NR существенно отличается от близких по структуре VO_x-NL и VO_x-NT. При этом, в случае VO_x-NT ФМ-АФМ кроссовер наблюдается, а для VO_x-NL этот эффект отсутствует (рис.3). Таким образом, непосредственная связь эффекта ФМ-АФМ кроссовера со структурой образцов представляется проблематичной.

Как следует из данных ЭПР, $g(T) = \mathrm{const}$ (рис.2) и изменения величины магнитного момента иона V^{4+} в области кроссовера не происходит, следовательно, должна изменяться концентрация магнитных центров. При этом АФМ области соответствует бóльшая концентрация V^{4+}, а ФМ области – меньшая. Сравним с этой точки зрения наностержни и нанослои. Степень окисления ванадия в исследованных материалах составляет +4.2 и +4.8 для VO_x-NL и VO_x-NR, соответственно и, следовательно, в нанослоях содержится 80% ионов V^{4+} (магнитных) и 20% ионов V^{5+} (немагнитных), в то время как аналогичные параметры для наностержней равны 20% (V^{4+}) и 80% (V^{5+}). С учетом этих данных и результатов рентгеноструктурного анализа находим, что отношение объемных концентраций ионов V^{4+} для VO_x-NL и VO_x-NR составляет ~ 2, а в пересчете на концентрацию V^{4+} в плоскости этот параметр оказывается еще больше и достигает ~ 16. Таким образом, магнитная подсистема нанослоев оказывается более концентрированной по отношению к наностержням, и для VO_x-NL характерно АФМ поведение. В результате, можно предположить, что "управляющим параметром", определяющим тип магнитного взаимодействия в наночастицах на основе оксида ванадия, является концентрация магнитных ионов V^{4+}.

На первый взгляд, этой гипотезе противоречат данные для VO_x-NL и VO_x-NT (рис.3). Действительно, степень окисления и концентрация атомов ванадия для этих материалов практически совпадают, а магнитное поведение существенно отличается. Однако в случае VO_x-NT часть магнитных ионов V^{4+} связана в АФМ димеры [2–4]. Для того, чтобы оценить концентрации различных спиновых фрагментов, мы аппроксимировали температурную зависимость интегральной интенсивности для линии B (рис.2) стандартным выражением для магнитной восприимчивости АФМ димеров [2] (рис.3с, кривая *3*) с учетом известной величины спиновой щели $\Delta = 720$ K [2, 4]. Из данных рис.3с найдено, что отношение констант Кюри для димеров и изолированных парамагнитных центров V^{4+} составляет ~ 120 и ~ 18 для диапазонов $T > T_C$ и $T < T_C$, соответственно. Это позволяет оценить долю АФМ димеров величинами $\sim 99\%$ ($T > T_C$) и $\sim 95\%$ ($T < T_C$). Таким образом, магнитная подсистема изолированных ионов V^{4+} в нанотрубках является разбавленной по сравнению с нанослоями, в которых отсутствуют АФМ димеры. В результате оказывается, что и у VO_x-NT и у VO_x-NR концентрация магнитных центров оказывается существенно меньше, чем у VO_x-NL, и именно в этих двух наноматериалах наблюдается ФМ-АФМ кроссовер (рис.3).

Таким образом, данные настоящей работы указывают на то, что у VO_x-NR, VO_x-NL и VO_x-NT характер магнитного взаимодействия, по-видимому, определяется концентрацией ионов V^{4+}, причем ферромагнитная область отвечает разбавленному случаю, а антиферромагнитная область – концентрированному. В рамках такого подхода ФМ-АФМ кроссовер может быть объяснен локализацией электрона на V^{5+} центре, то есть процессом $e + V^{5+} \to V^{4+}$, происходящим при $T \sim T_C$, в результате которого будет увеличиваться концентрация магнитных центров в объеме образца. Независимая проверка этого предположения может быть выполнена путем исследования транспортных свойств VO_x наноструктур, что является задачей будущих исследований.

5. В настоящей работе мы показали, что наностержни и нанотрубки на основе оксида ванадия обнаруживают переход от температурной зависимости магнитной восприимчивости ферромагнитного типа к температурной зависимости антиферромагнитного типа при понижении температуры. Такой ФМ-АФМ кроссовер происходит в окрестности $T_C \sim 110$ K и сопровождается низкотемпературным ростом константы Кюри в 2.7–7 раз. Сравнительный анализ экспериментальных данных для различных VO_x наночастиц показывает, что наиболее вероятной причиной смены типа магнитного взаимодействия является изменение концентрации магнитных ионов V^{4+}.

Работа поддержана Программами РАН "Сильно коррелированные электроны в металлах, полупроводниках и магнитных материалах", "Квантовая физика конденсированных сред" и грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 07-03-00749-а, # 07-03-12182-офи, # 09-03-01122-а и # 09-03- 00602-а.

1. L. Krusin-Elbaum, D. M. Newns, H. Zeng et al., Nature **431**, 672 (2004).
2. E. Vavilova, I. Hellmann, V. Kataev et al., Phys. Rev. B **73**, 144417 (2006).
3. M. Roppolo, C. B. Jacobs, S. Upreti et al., J. Mater. Sci. **43**, 4742 (2008).
4. S. V. Demishev, A. L. Chernobrovkin, E. A. Goodilin et al., Phys. Stat. Sol. (RRL) **2**(5), 221 (2008).
5. А. В. Григорьева, А. В. Аникина, А. Б. Тарасов и др., ДАН, Химия **410**, 482 (2006).
6. А. В. Григорьева, *Синтез и исследование функциональных свойств низкоразмерных наноструктур на основе оксидов титана и ванадия*, Дисс. канд. хим. наук, М.: МГУ, 2009.
7. С. В. Демишев, А. В. Семено, H. Ohta и др., ФТТ **49**, 1236 (2007).
8. J. Park, I. H. Oh, E. Lee et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 153112 (2007).
9. С. В. Демишев, ФТТ **51**, 514 (2009).
10. С. В. Демишев, Р. В. Бунтинг, Л. И. Леонюк и др., Письма в ЖЭТФ **73**, 36 (2001).
11. V. Petkov, P. Y. Zavalij, S. Lutta et al., Phys. Rev. B **69**, 085410 (2004).