

Последовательность фазовых переходов в квазиодномерном соединении с переменной валентностью $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

М. Маркина¹⁾, К. Климов, А. Н. Васильев, А. Фреймут*, К. Кордонис*, М. Крайнер*, Т. Лоренц*, Т. Ямаучи⁺, Ю. Уэда⁺

Физический факультет, Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

* 2-й Физический институт Кельнского университета, D-50937 Кельн, Германия

⁺ Институт физики твердого тела, Токийский университет, 277-8581 Токио, Япония

Поступила в редакцию 20 апреля 2004 г.

Исследованы тепловые свойства – теплоемкость, теплопроводность и коэффициенты теплового расширения – монокристалла квазиодномерного соединения с переменной валентностью $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. С понижением температуры это соединение последовательно испытывает структурный ($T_S \sim 230$ К), зарядовый ($T_C \sim 136$ К) и магнитный ($T_N \sim 22$ К) фазовые переходы. Структурный переход при T_S , связанный с упорядочением ионов Na, и зарядовое упорядочение при T_C , связанное с перераспределением заряда по позициям ионов V, сопровождается аномалиями на температурных зависимостях всех изученных свойств. Магнитное упорядочение при T_N , связанное с установлением скошенной антиферромагнитной структуры, проявляется лишь в виде аномалии на температурных зависимостях коэффициентов теплового расширения.

PACS: 75.40.Cx, 65.40.De, 72.15.Eb

Вещества, относящиеся к семейству ванадиевых бронз $\beta(\beta')$ -типа с общей формулой $\beta(\beta')\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Na}, \text{Sr}, \text{Cu}$ и т.д.) являются квазиодномерными проводниками [1]. Одним из представителей этого семейства является соединение с переменной валентностью на основе натрия $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, которое с понижением температуры испытывает структурный ($T_S \sim 230$ К), зарядовый ($T_C \sim 136$ К) и магнитный ($T_N \sim 22$ К) фазовые переходы [2]. При приложении гидростатического давления $P \sim 8$ ГПа в $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ наблюдается коллапс зарядовоупорядоченной фазы и происходит переход в сверхпроводящее состояние, наблюдаемое ниже $T_{SC} = 8$ К [3]. Показанная на рис.1 моноклинная кристаллическая структура этого соединения характерна для всех ванадиевых бронз в $\beta(\beta')$ -фазе и содержит вытянутые вдоль оси b туннели, образованные комплексами VO_6 и VO_5 . Внутри туннелей расположены ионы Na. При высоких температурах в $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ для ионов ванадия существуют три различные кристаллографические позиции: V1 в октаэдрическом окружении ионов кислорода формирует вдоль оси b зигзагообразные цепочки из соединенных по ребру октаэдров VO_6 , V2 в таком же окружении образует двойные цепочки из соединенных по углу октаэдров и V3 формирует зигзаговые цепочки из пирамид VO_5 , соединенных по ребру [2]. В каждой элементарной ячейке существуют также две кристаллографические позиции для ионов Na (A). С понижением температуры при T_S происходит структурное упорядочение ионов Na, и вдоль оси b возникает “сверхструктура” типа $1 \times 2 \times 1$.

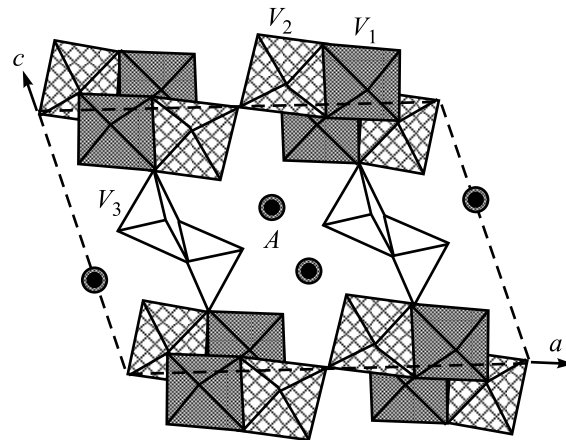


Рис.1. Кристаллическая структура $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

мирует зигзаговые цепочки из пирамид VO_5 , соединенных по ребру [2]. В каждой элементарной ячейке существуют также две кристаллографические позиции для ионов Na (A). С понижением температуры при T_S происходит структурное упорядочение ионов Na, и вдоль оси b возникает “сверхструктура” типа $1 \times 2 \times 1$.

$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ является соединением с переменной валентностью, поскольку в элементарной ячейке содержится один ион V^{4+} и пять ионов V^{5+} . При $T > T_C$ все позиции ванадия эквивалентны и β -

¹⁾e-mail: mmarkina@mail.ru

$\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ является проводником. С понижением температуры при T_C в этом соединении происходит переход металл–изолятор типа зарядового упорядочения, немагнитные ионы V^{5+} занимают позиции V3, а позиции V1 и V2 могут быть заняты как V^{5+} , так и V^{4+} . Согласно [4], магнитоактивные ионы V^{4+} находятся в позиции V1. Оптические исследования $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ показали, что перераспределение заряда в решетке сопровождается сильными поляронными эффектами [5].

Магнитная подсистема в $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ сильно разбавлена, однако при T_N в этом веществе формируется скошенная антиферромагнитная структура [6]. Сам факт установления дальнего магнитного порядка в столь разбавленной системе указывает на то, что при зарядовом упорядочении магнитоактивные ионы V^{4+} располагаются таким образом, чтобы обеспечить достаточно сильное обменное взаимодействие между ними.

Для получения дополнительной информации о кинетических и термодинамических свойствах этого соединения в настоящей работе проведены измерения теплоемкости, теплопроводности, сопротивления и коэффициентов теплового расширения на монокристалле $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ в широком интервале температур. Монокристаллы были выращены из расплава с использованием NaVO_3 в качестве флюса, и представляли собой параллелепипеды с характерными размерами $0.5 \times 5 \times 0.5$ мм, с наибольшим размером вдоль оси b . Температурные зависимости теплоемкости и сопротивления были исследованы при помощи квазиadiaбатического микрокалориметра и автоматизированной установки для измерения сопротивления фирмы “Термис”. Теплопроводность и коэффициенты теплового расширения были исследованы методами соответственно постоянного потока тепла и емкостной дилатометрии.

Температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ в интервале 5–300 К представлена на рис.2. При температуре фазового перехода металл–изолятор $T_C = 136$ К виден пик теплоемкости, а при дальнейшем увеличении температуры наблюдается слабое изменение наклона кривой $C(T)$ при температуре структурного фазового перехода $T_S \sim 230$ К. Отсутствие заметной аномалии теплоемкости $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ при температуре магнитного упорядочения $T_N \sim 22$ К может быть объяснено следующим образом. В веществах, содержащих одномерные цепочки магнитных ионов, связанных обменным взаимодействием, установление трехмерного порядка во всей магнитной подсистеме происходит благодаря присутствию слабого взаимодействия между це-

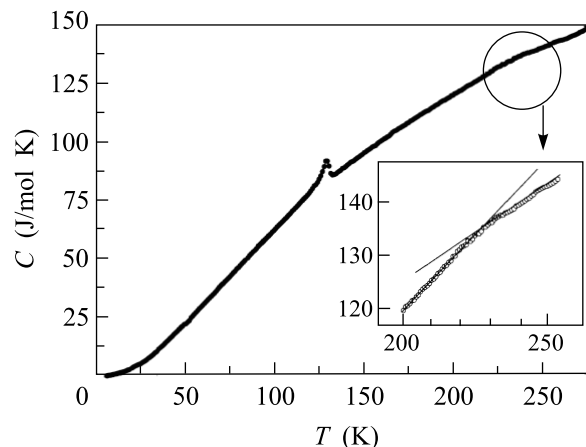


Рис.2. Теплоемкость $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

почками. Величина этого взаимодействия и, соответственно, температура упорядочения малы по сравнению с величиной взаимодействия магнитных ионов внутри цепочек. Таким образом, магнитная энтропия, выделяющаяся при температуре трехмерного упорядочения, невелика, и не приводит к появлению заметной аномалии в теплоемкости. Кроме того, магнитная подсистема $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ сильно разбавлена, и ее вклад в теплоемкость мал на фоне быстро растущего фононного вклада.

Аппроксимация температурной зависимости теплоемкости в этом соединении при низких температурах проводилась с использованием двух слагаемых: $\beta T^3 + \gamma T^{3/2}$. Первое слагаемое ответственно за фононный вклад и вклад магнитной подсистемы трехмерного антиферромагнетика. Второе слагаемое, в соответствии с наличием спонтанного магнитного момента ниже T_N , отвечает вкладу трехмерного ферромагнетика. Оценка для нижней границы температуры Дебая в этом случае составляет $\theta_D = 490$ К. Достаточно хорошая аппроксимация может быть получена также при использовании только первого слагаемого βT^3 . В этом случае численное значение параметра β дает нижнюю оценку температуры Дебая $\theta_D = 456$ К.

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности $\kappa(T)$ монокристалла $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, измеренная вдоль оси b , показана на рис.3. С повышением температуры наблюдается максимум $\kappa(T)$ при $T \sim 13$ К, при котором достигается максимальное значение $\kappa_{\text{max}} \sim 45$ Вт/м·К. Этот максимум характерен для процессов переноса тепла фононами и возникает благодаря росту числа фононов, с одной стороны, и уменьшению длины свободного пробега фононов при понижении температуры, с другой стороны. Переход металл–изолятор при T_C сопро-

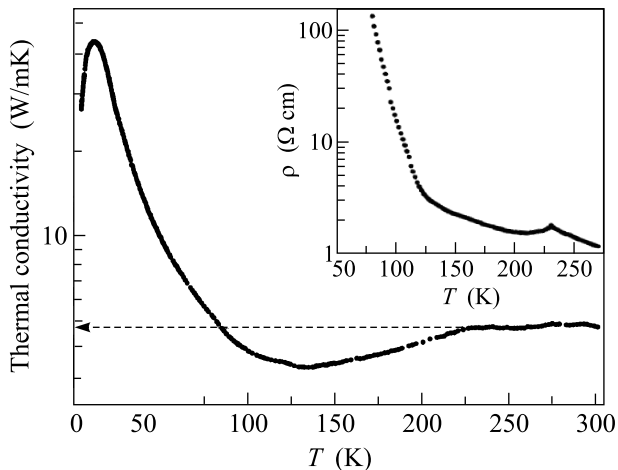


Рис.3. Теплопроводность $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ вдоль оси b . На вставке показана температурная зависимость удельного сопротивления $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ вдоль оси b

вождается изменением знака наклона кривой $\kappa(T)$ в интервале $T_C - T_S$. Наблюдающийся при $T > T_C$ рост теплопроводности $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ может быть связан с делокализацией электронов, то есть с их перераспределением по позициям ванадия. Этот процесс, по-видимому, завершается при температуре структурного перехода T_S , выше которой теплопроводность практически не зависит от температуры. Значение теплопроводности, достигаемое при $T > T_S$, составляет $\kappa_0 \sim 5 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, что по порядку величины отвечает “плохому” металлу.

На вставке к рис.3 показана температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, измеренная вдоль оси b . Структурный переход при T_S проявляется на этой зависимости в виде излома, а переход металл-изолятор при T_C сопровождается резким возрастанием сопротивления.

Температурные зависимости относительного удлинения $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ вдоль кристаллографических осей b и c показаны на рис.4. Тепловое расширение в этом кристалле существенно анизотропно. Вдоль оси b с понижением температуры происходит сильное сжатие образца, а вдоль оси c наблюдается слабое знакопеременное изменение размера. В интервале $T_N - T_C$ вдоль оси c с понижением температуры наблюдается “инвариантный эффект”, то есть увеличение длины образца при охлаждении. Это, по-видимому, связано с перераспределением заряда между позициями V1 в структуре $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. Коэффициенты теплового расширения α_i монокристалла $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, показанные на рис.5, также сильно анизотропны. При $T < T_N$ коэффициенты теплового расширения существенно

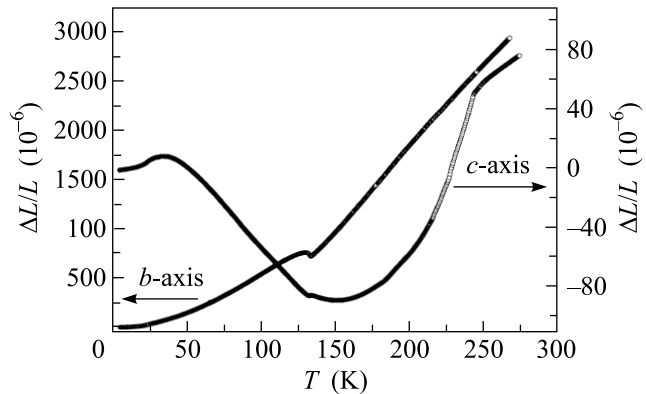


Рис.4. Относительное удлинение $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ вдоль осей b и c

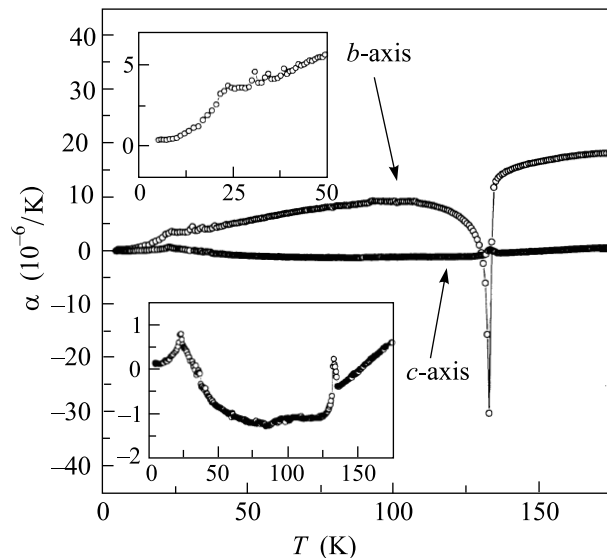


Рис.5. Коэффициенты теплового расширения монокристалла $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ $\alpha_i(T)$ вдоль осей b и c . На вставках показано поведение $\alpha_b(T)$ в окрестности T_N и $\alpha_c(T)$ в широком интервале температур

изменяются, что связано со спонтанной стрикцией кристалла в магнитоупорядоченном состоянии.

Зарядовое упорядочение при T_C также сопровождается аномалиями α_i , однако они различаются величиной и знаком. Вдоль оси b видна резкая аномалия, свидетельствующая о том, что с уменьшением температуры вдоль этой оси происходит скачкообразное удлинение монокристалла. Вдоль оси c при зарядовом упорядочении виден пик, указывающий на то, что вдоль этого направления монокристалл сокращается. Аномалия в α_c значительно меньше, чем в α_b , однако формы пиков указывают на то, что зарядовое упорядочение носит черты фазового перехода первого рода. Тот факт, что зарядовое и магнитное упорядочения приводят к появлению заметных аномалий на

зависимостях $\alpha_i(T)$, говорит о сильном влиянии зарядовой и магнитной подсистем на решеточные степени свободы в этом соединении.

В заключение отметим, что для установления параметров основного состояния β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ и поисков механизмов, обуславливающих переход этого соединения в сверхпроводящее состояние под давлением, решающее значение имеет распределение магнитоактивных ионов V^{4+} по кристаллографическим позициям при низких температурах. Эта информация может быть получена, по-видимому, лишь из резонансных или нейтронографических исследований при наличии некоторой модели расположения ионов V^{4+} и V^{5+} . Полученная в настоящей работе информация, и, в частности, данные об анизотропии теплового расширения β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, может быть полезна для построения такой модели.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований # 03-02-16108, CRDF # RU-P1-2599-MO-04 и Deutsche Forschungsgemeinschaft SFB 608.

-
1. Y. Ueda, M. Isobe, and T. Yamauchi, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 951 (2002).
 2. H. Yamada and Y. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2735 (1999).
 3. T. Yamauchi, Y. Ueda, and N. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 057002 (2002).
 4. H. Onoda, T. Takahashi, and H. Nagasava, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 3868 (1982).
 5. C. Presura, M. Popincius, P. H. M. van Loosdrecht et. al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 026402 (2003).
 6. A. N. Vasil'ev, V. I. Marchenko, A. I. Smirnov et. al., *Phys. Rev.* **B64**, 174403 (2001).