

ПОЯВЛЕНИЕ НОВЫХ ЛИНИЙ И ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ ЛИНИЙ В ИК СПЕКТРЕ МОНОКРИСТАЛЛА NaV_2O_5 ПРИ СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОМ ПЕРЕХОДЕ

М.Н.Попова¹⁾, А.Б.Сушков, А.Н.Васильев⁺, М.Исобе^{*}, Ю.Уэда^{* 2)}

*Институт спектроскопии РАН
142092 Троицк, Россия*

⁺ *Физический факультет Московского государственного университета,
119899 Москва, Россия*

^{*} *Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106, Japan*

Поступила в редакцию 15 апреля 1997 г.

Обнаружено появление новых линий в инфракрасном спектре кристалла, обусловленное удвоением элементарной кристаллической ячейки при спин-пайерлсовском переходе (на примере NaV_2O_5). Зарегистрировано изменение формы спектральных линий при спин-пайерлсовском переходе. Выше температуры перехода T_{sp} наблюдается контур, характерный для резонанса Фано, а ниже T_{sp} — обычный симметричный контур. Этот эффект мы объясняем открыванием щели в спектре магнитных возбуждений при спин-пайерлсовском переходе.

PACS: 75.30.-m, 78.30.-j

В низкоразмерных магнитных системах наблюдается ряд интересных эффектов как чисто квантовой природы, так и обусловленных взаимодействием магнитной подсистемы с деформациями кристаллической решетки. В частности, в спектре магнитных возбуждений однородной антиферромагнитной (АФ) цепочки гайзенберговских спинов имеется щель в случае целых спинов и нет щели в случае полуцелых спинов [1]. Однако в реальном кристалле взаимодействие одномерных магнитных цепочек полуцелых спинов с трехмерным полем фононов приводит к димеризации атомов в цепочках. В результате такого структурного фазового перехода при температуре T_{sp} , инициированного спин-фононным взаимодействием, появляется щель в спектре магнитных возбуждений, отделяющая немагнитное основное синглетное состояние от первого возбужденного триплетного состояния [2]. Переход такого типа является магнитным аналогом пайерлсовского перехода в квазиодномерных проводниках и потому называется спин-пайерлсовским (СП). СП переход был обнаружен сначала в нескольких органических соединениях (см., например, [2]), а затем — в неорганических оксидах переходных металлов CuGeO_3 [3] и NaV_2O_5 [4, 5].

В отличие от своих органических аналогов, неорганические СП соединения доступны в виде больших монокристаллов хорошего качества. Это позволило расширить арсенал методов исследования СП перехода и получить новые принципиально важные результаты. Так, для CuGeO_3 удалось непосредственно наблюдать (методом неупругого рассеяния нейтронов) энергетическую щель ($\Delta=2$ мэВ [6]). Ниже температуры СП перехода ($T_{sp}=14$ К) существуют магнноподобные возбуждения с заметной дисперсией, а выше T_{sp} , вплоть до

¹⁾ e-mail: popova@alpha.isan.troitsk.ru

²⁾ M.Isobe, Yu.Ueda.

температур, близких к температуре максимума в магнитной восприимчивости (60 К), – магнитные флуктуационные моды в широкой области энергий [7]. Была зарегистрирована димеризация при $T = T_p$ ионов меди вдоль цепочек, исследованы структурные критические флуктуации вблизи T_p (см., например, [7]).

Поскольку димеризация в магнитных цепочках при СП переходе сопровождается удвоением элементарной ячейки кристалла в направлении цепочек, зона Бриллюэна (ЗБ) "складывается" по этому направлению, и фононы с границы ЗБ переходят в ее центр, что делает, в принципе, возможным их наблюдение при $T < T_p$ в оптических спектрах первого порядка. Соответствующее изменение спектра спиновых возбуждений при СП переходе может проявляться в "двухмагнитных" спектрах. Можно также ожидать спектральных проявлений спин-фононного взаимодействия в СП системах типа линий асимметричной формы (резонанс Фано [8]). Все перечисленные эффекты действительно наблюдались в спектрах комбинационного рассеяния света в CuGeO_3 [9]. В настоящей работе появление новых линий при СП переходе и резонансы Фано обнаружены в инфракрасных (ИК) спектрах СП соединения. Зарегистрировано изменение формы спектральных линий при СП переходе.

Мы исследовали СП ванадат NaV_2O_5 , принадлежащий к ромбической сингонии (пространственная группа $P2_1mn$), в структуре которого имеются магнитные и немагнитные цепочки пирамид V^{4+}O_5 ($S = 1/2$) и V^{5+}O_5 ($S = 0$), ориентированные вдоль оси b и чередующиеся друг с другом в слоях ab , между слоями ab расположены атомы Na [9]. Магнитная восприимчивость этого соединения при температурах выше 35 К хорошо описывается зависимостью для антиферромагнитной цепочки гайзенберговских спинов $S = 1/2$, связанных обменным взаимодействием $\mathcal{H} = \sum_i JS_i S_{i+1}$, $J = 560$ К [4], а ниже 35 К резко уменьшается изотропным образом [10]. Одновременно в рентгеновском рассеянии появляются новые рефлексы [5]. Подробная температурная зависимость интенсивности одного из них дала для температуры перехода значение $T_p = 35.27 \pm 0.03$ К [5]. При $T = 10$ К удалось определить вектор распространения для новой сверхструктуры: $q = (1/2, 1/2, 1/4)$.

Вытянутые вдоль оси b монокристаллы с размерами приблизительно $1 \times 4 \times 0.5$ мм по осям a, b и c , соответственно, получены, как описано в [4, 5]. Ориентация кристаллов и постоянные решетки ($a = 11.318$, $b = 3.611$, $c = 4.797$ Å) были определены рентгеновским методом. Мы использовали, в частности, образцы, на которых были ранее проведены измерения ЭПР и восприимчивости [10]. Для ИК измерений готовились пластинки толщиной 13–20 мкм вдоль оси c . Спектры пропускания измерялись в области 50–400 см^{-1} с разрешением 0.05–1 см^{-1} на фурье-спектрометре BOMEM DA3.002, при температурах 5–300 К. Образцы помещались в оптический криостат с "теплыми" и "холодными" окнами из майлара толщиной 20 мкм и находились в атмосфере гелия заданной температуры. Для повышения точности измерений пропускания в интервале температур от 300 до 5 К была изготовлена специальная вставка в оптический криостат, которая, во-первых, частично компенсировала тепловое сокращение шахты криостата и, соответственно, движение образца, а во-вторых, позволила регистрировать опорный спектр при любой температуре, не вынимая образца.

Колебательный спектр кристалла NaV_2O_5 при $T > T_p$ содержит 45 фундаментальных колебаний: $15A_1 + 8A_2 + 7B_1 + 15B_2$. Колебания симметрии A_2

неактивны в ИК поглощении. В нашей геометрии эксперимента ($k||c$) могут проявляться A_1 колебания в поляризации $E||a$ и B_1 для $E||b$. При комнатной температуре в исследованной области частот видны два колебания симметрии B_1 ($\nu_{TO} = 173$ и 367 см^{-1}) и два - симметрии A_1 ($\nu_{TO} = 140$ и 251 см^{-1}). Пик 140см^{-1} сильно асимметричен. При понижении температуры до 200K становятся видны дополнительные линии на частотах $168, 215, 226\text{см}^{-1}$ (B_1) и асимметричный пик около 90см^{-1} (A_1).

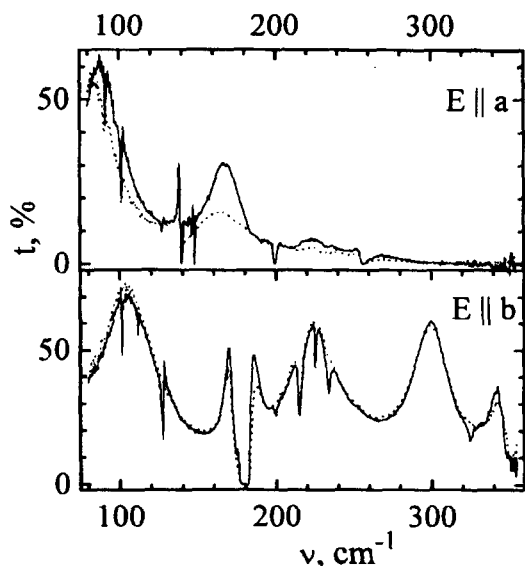


Рис.1. Спектр пропускания монокристалла NaV_2O_5 для двух поляризаций света, $E||a$ (вверху) $T = 15\text{K} < T_{sp}$ - сплошная линия, $T = 38\text{K} > T_{sp}$ - пунктир; и $E||b$ (внизу) $T = 15\text{K}$ - сплошная линия, $T = 42\text{K}$ - пунктир. Спектральное разрешение 1см^{-1}

На рис.1 показаны спектры пропускания пластинки NaV_2O_5 толщиной 13мкм в двух поляризациях при температурах выше и ниже T_{sp} . В поляризации $E||b$ при $T = 42\text{K}$ на фоне интерференции в образце виден мощный пик одного из B_1 -колебаний и линии с частотами $168, 215.1$ и 225.7см^{-1} , обусловленные, вероятно, слабоактивными B_1 -колебаниями (природа этих линий нуждается в уточнении). При $T < T_{sp}$ появляются и растут новые линии на частотах $101.5, 117.7, 127, 199.7, 234$ и 325 см^{-1} . Первые две из них очень узкие (около 0.2см^{-1}), третья представляет собой дублет (126.7 и 127.5см^{-1}) таких же узких линий³⁾, остальные линии имеют ширину около 2см^{-1} .

В поляризации $E||a$ имеется широкий континуум поглощения. Интенсивность его длинноволновой части заметно уменьшается при $T < T_{sp}$. На фоне такого просветления кристалла форма пиков 90 и 140см^{-1} меняется от сильно несимметричной до симметричной. Рис.2 иллюстрирует сказанное на примере линии с частотой около 90см^{-1} (насыщенность при низких температурах линии с частотой около 140см^{-1} искажает ее форму). При $T > T_{sp}$ это линия с явно выраженной дисперсионной формой, она сужается при понижении температуры, не изменяя форму. При $T < T_{sp}$ видна симметричная узкая линия поглощения на частоте 91.2см^{-1} . При $T < T_{sp}$ в спектре появляются новые линии на частотах $101.4, 101.7, 126.8, 127.5, 145.7, 148, 157.2$ и 199.5см^{-1} .

³⁾ Одна из компонент дублета насыщена, что может исказить регистрируемую форму линии.

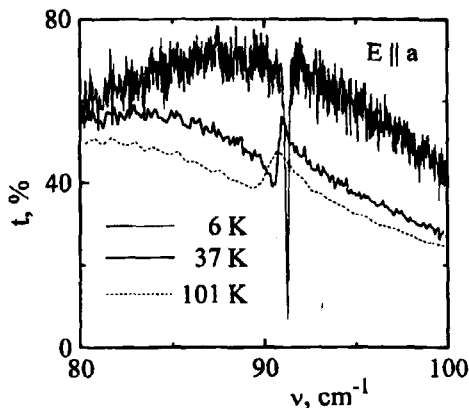


Рис. 2. Линии около 90 см^{-1} в поляризации $E||a$ при температурах 101 и $37\text{ K} > T_p$ и $6\text{ K} < T_p$. Спектры зарегистрированы с разрешением (сверху вниз) $0.05, 0.2, 1\text{ см}^{-1}$

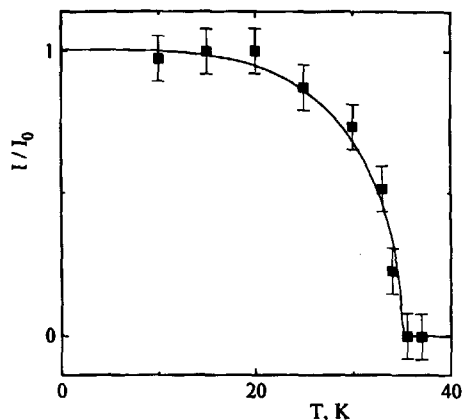


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности линии с частотой около 101 см^{-1} в поляризации $E||b$

Линии с частотами ниже 199 см^{-1} очень узкие ($0.2\text{--}0.4\text{ см}^{-1}$), линия 199.5 см^{-1} заметно шире⁴).

Обсудим наши экспериментальные данные. Согласно результатам по рентгеновскому рассеянию в NaV_2O_5 [5], при T_p элементарная ячейка удваивается по осям a и b и учетверяется по оси c . Из этого следует, что при $T < T_p$ становятся ИК активными фононы с краев ЗБ по всем направлениям. Наблюдаемые нами узкие линии, появляющиеся при T_p , ими, очевидно, и обусловлены. На рис. 3 показана зависимость интегральной интенсивности I одной из таких линий от температуры. Так как $I \sim \delta^2$, где δ – смещения атомов в решетке при структурном фазовом переходе (параметр порядка), то зависимость $I(T)$ отражает температурный ход квадрата параметра порядка. Точность наших измерений недостаточна, чтобы проанализировать применимость различных теорий для описания рассматриваемого перехода.

Континуум поглощения, наблюдаемый в поляризации $E||a$, имеет, по видимому, магнитную природу. На основании данных о температурной зависимости магнитной восприимчивости NaV_2O_5 [4], которая имеет широкий максимум вблизи комнатной температуры, можно заключить, что ближний порядок в квазиодномерной АФ системе спинов сохраняется вплоть до комнатной температуры, а следовательно, существуют магнитные возбуждения.

Ранее в спектрах поглощения антиферромагнетиков наблюдались широкие полосы, которые были объяснены процессами поглощения фотона с рождением двух магнонов, имеющих равные и противоположно направленные волновые векторы q (см., например, [11]). Для нахождения вероятности такого процесса следует прежде всего рассмотреть взаимодействие света с парой магнитных ионов. Анализ для пары ближайших магнитных ионов V^{4+} в NaV_2O_5 (группа симметрии пары – C_2) показывает, что наибольший вклад дает первый член

⁴ Она близка к насыщению, поэтому нельзя правильно определить ее ширину.

в гамильтониане взаимодействия магнитной системы со светом [11]:

$$\mathcal{H} = \sum_i (\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\pi})(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}).$$

Здесь \mathbf{E} – вектор электрического поля световой волны, вектор $\boldsymbol{\pi}$ лежит в плоскости, перпендикулярной направлению цепочки спинов, а его величина пропорциональна величине обменного взаимодействия в паре спинов. Видно, что должен поглощаться свет с направлением поляризации, перпендикулярным направлению цепочки. Протяженность континуума поглощения будет определяться протяженностью спектра магнитных возбуждений, а интенсивность – плотностью состояний.

Для однородной гайзенберговской цепочки спинов $S = 1/2$ спектр магнитных возбуждений занимает область от нуля до $\nu_m = \pi J$ (если учитывать взаимодействия только ближайших соседей) [12]. Беря $J = 560$ К для NaV_2O_5 [4], получаем оценочное значение 2400 см^{-1} для протяженности континуума поглощения при $T > T_{sp}$. При $T < T_{sp}$ магнитные атомы в цепочке димеризуются, цепочка становится альтернированной, в спектре ее магнитных возбуждений появляется щель [13]. По данным неупругого рассеяния нейтронов в NaV_2O_5 , наименьшая щель открывается в точке $q=(1, 1/2, 0)$ (существование щели не в центре ЗБ является следствием межцепочечного взаимодействия), ее величина составляет $\Delta=9.8 \text{ мэВ}=79 \text{ см}^{-1}$ [5]. В этом случае континуум двухмагнетных возбуждений при $T < T_{sp}$ начнется выше $2\Delta = 158 \text{ см}^{-1}$. На частоте $\nu = 2\Delta$ можно ожидать появления особенности, связанной с плотностью состояний вблизи щели.

Качественно поведение континуума поглощения в ИК спектрах согласуется с описанной картиной: континуум наблюдается только в поляризации $\mathbf{E}||\mathbf{a}$, интенсивность его длинноволновой части уменьшается ниже температуры СП перехода. На частоте $\nu=157.2 \text{ см}^{-1} \simeq 2\Delta$ при $T < T_{sp}$ имеется слабая линия. Она, однако, не сдвигается при $T \rightarrow T_{sp}$, что не позволяет сопоставить ее с особенностью, связанной со щелью.

Взаимодействие колебаний решетки с континуумом магнитных возбуждений проявляется в несимметричной форме линий, характерной для резонанса Фано [8]. Такая линия на фоне континуума показана на рис. 2 для температур 101 К, $37 \text{ К} > T_{sp}$. Изменение спектра магнитных возбуждений при СП переходе приводит к изменению спин-фононного взаимодействия и, следовательно, формы линий. Самых ярких проявлений этого эффекта следует ожидать в низкочастотной области, где ниже T_{sp} континуум пропадает из-за открывания щели в спектре магнитных возбуждений. Именно такое пропадание континуума при $T < T_{sp}$ и связанная с этим трансформация формы линии от дисперсионного контура Фано к обычной симметричной линии поглощения хорошо видны на рис. 2.

Для более подробного исследования наблюдавшихся эффектов необходимы данные о дисперсионных зависимостях энергии фононов и магнитных возбуждений в NaV_2O_5 . В настоящее время такие данные отсутствуют.

Авторы благодарят Е.А.Виноградова, О.Н.Компанца и Г.Н.Жижина за содействие работе. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 95-02-03796-а и 96-02-19474.

1. F.D.M.Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983).
2. А.И.Буздин, Л.Н.Булаевский, *УФН* **131**, 495 (1980).
3. M.Hase, I.Terasaki, and K.Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993).
4. M.Isobe and Y.Ueda, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 1178 (1996).
5. Y.Fujii, H.Nakao, T.Iosihama et al., *Tech. Report ISSP, Ser. A, No.3171* (1996).
6. M.Nishi, O.Fujita, and J.Akimitsu, *Phys. Rev. B* **50**, 15412 (1995).
7. K.Hirota, G.Shirane, Q.J.Harris et al., *Phys. Rev. B* **52**, 1866 (1995).
8. U.Fano, *Phys. Rev. B* **124**, 1866 (1961).
9. A.Carpy and J.Galy, *Acta Crystallogr. B* **31**, 1481 (1975).
10. A.N.Vasil'ev, A.I.Smirnov, M.Isobe, and Y.Ueda, Submitted to *Phys. Rev. B*
11. T.Moriya, *J. Appl. Phys.* **39**, 1042 (1968).
12. G.Müller, H.Thomas, H.Beck, and J.C.Bonner, *Phys. Rev. B* **24**, 1429 (1981).
13. J.C.Bonner and H.W.J.Blöte, *Phys. Rev. B* **25**, 6959 (1982).