

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО СОЕДИНЕНИЯ CuGeO_3

А.Н.Васильев, М.И.Каганов, В.В.Прядун¹⁾, Г.Дален⁺²⁾, А.Ревколевчи⁺²⁾

Физический факультет, Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия

⁺ Laboratoire de Chimie des Solides, Universite Paris-Sud
91405 Orsay Cedex, France

Поступила в редакцию 17 июля 1997 г.

После переработки 18 ноября 1997 г.

Впервые исследована теплопроводность чистого и легированного цинком спин-пайерлсовского соединения CuGeO_3 . С переходом в димеризованное состояние в CuGeO_3 при $T_{sp} = 14.2$ К и в $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ при $T_{sp} = 10.6$ К на зависимостях $k(T)$ наблюдаются особенности, отражающие изменения фононного спектра кристаллов. В области спин-пайерлсовского перехода T_{sp} теплопроводность $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ $k = 3$ Вт/м·К существенно меньше теплопроводности CuGeO_3 $k = 21.5$ Вт/м·К.

PACS: 72.15.-v

Германат меди CuGeO_3 является в настоящее время одним из наиболее популярных объектов исследования в физике твердого тела. Это связано с обнаружением в нем спин-пайерлсовского перехода – в неорганическом соединении [1]. Ранее структурный переход, обусловленный магнитоупругим взаимодействием в квазиодномерных цепочках полувещей спинов, наблюдался лишь в некоторых металл-органических соединениях [2-4]. В орторомбической структуре CuGeO_3 носителями магнитного момента со спином $S = 1/2$ служат ионы Cu^{2+} , образующие цепочки медь-кислородных октаэдров вдоль оси c . Вдоль осей a и b эти цепочки отделены друг от друга немагнитными цепочками германий-кислородных тетраэдров. Антиферромагнитное обменное взаимодействие в цепочке оценивается величиной $J_c = 120$ К, а иерархия обменных интегралов вдоль главных кристаллографических осей такова: $J_a = 0.1 \cdot J_b = 0.01 \cdot J_c$ [5]. При $T_{sp} = 14.3$ К периоды кристаллической решетки вдоль осей a и c удваиваются, а ионы Cu^{2+} попарно смещаются навстречу друг другу. Образующиеся димеры не обладают магнитным моментом и парамагнитная восприимчивость CuGeO_3 быстро уменьшается с понижением температуры по всем кристаллографическим направлениям. Спин-пайерлсовский переход в отсутствие постоянного магнитного поля – фазовый переход второго рода, сопровождающийся четко выраженными аномалиями теплоемкости [6] и упругих модулей [7]. Введение небольшого количества примесей, разрывающих магнитные цепочки, сопровождается быстрым понижением температуры спин-пайерлсовского перехода. Наиболее подробно этот эффект исследован на примере системы $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_3$ [8].

В отличие от термодинамических свойств CuGeO_3 , его кинетические характеристики исследованы мало. Лишь в [7] показано, что затухание (как и скорость) звука обнаруживает аномалию в области спин-пайерлсовского перехода. В настоящей работе представлены результаты исследования теплопроводности германата меди. Теплопроводность k измерялась методом стационарного теплового потока [9]

¹⁾ e-mail: vvp@mig.phys.msu.su

²⁾ G. Dhalenne, A. Revcolevschi

на монокристаллах CuGeO_3 и $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$, выращенных из расплава методом плавающей зоны. Размеры образца CuGeO_3 в направлениях a, b и c , составляли 0.24, 0.86 и 4 мм, а образца $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ - составляли 0.05, 0.8, и 3 мм. Измерения теплопроводности проводились вдоль кристаллографических направлений b и c в температурном интервале 5 - 100 К.

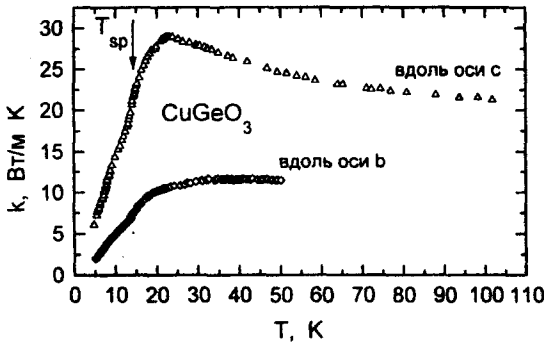


Рис.1. Температурные зависимости теплопроводности CuGeO_3 вдоль кристаллографических направлений b и c

Температурные зависимости теплопроводности k чистого CuGeO_3 показаны на рис.1. Зависимости такого типа характерны для диэлектриков, перенос тепла в которых осуществляется фононами. С понижением температуры теплопроводность вдоль оси c сначала растет с увеличением длины свободного пробега носителей, достигает максимума, $k = 29$ Вт/м·К при $T = 23.3$ К, и затем уменьшается за счет уменьшения числа фононов. Теплопроводность вдоль оси b не обнаруживает четко выраженного фонованного максимума, а ее абсолютная величина существенно меньше. Из рис.2, где в увеличенном масштабе показаны результаты измерений теплопроводности вдоль оси димеризации c на чистом и легированном образцах при низких температурах, видно, что в области спин-пайерлсовского перехода наблюдаются особенности на зависимостях $k(T)$. Критические температуры определялись по максимуму производной dk/dT в области спин-пайерлсовского перехода. Установленные таким образом температуры перехода в димеризованное состояние в CuGeO_3 ($T_{sp} = 14.2$ К) и $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ ($T_{sp} = 10.6$ К) находятся в хорошем согласии с результатами других измерений [1, 6-8]. В области спин-пайерлсовского перехода теплопроводность чистого образца $k = 21.5$ Вт/м·К существенно больше теплопроводности легированного образца $k = 3$ Вт/м·К, что связано с наличием большего количества дефектов в легированном образце.

При высоких температурах теплопроводность диэлектриков, в основном, обусловлена фонон-фононными взаимодействиями с процессами переброса. Этим обеспечивается, в частности, убывание теплопроводности $k \sim T^{-1}$ при $T \gg \Theta$, где Θ - температура Дебая. Определенная в [6] температура Дебая CuGeO_3 $\Theta = 360$ К. При низких температурах $T < \Theta$, столкновения длинноволновых фононов не приводят к процессам переброса и длина свободного пробега фононов l определяется рассеянием на дефектах. Когда l сравнивается с размерами образца, ее рост прекращается и поведение теплопроводности k определяется теплоемкостью C .

Можно было бы предположить, что максимум на зависимости $k(T)$ в CuGeO_3 связан с рассеянием фононов на поверхности. Это предположение, однако, находится в противоречии с оценкой длины свободного пробега фононов. Из данных по теплопроводности k , теплоемкости C [6] и скорости звука v [7] с использовани-

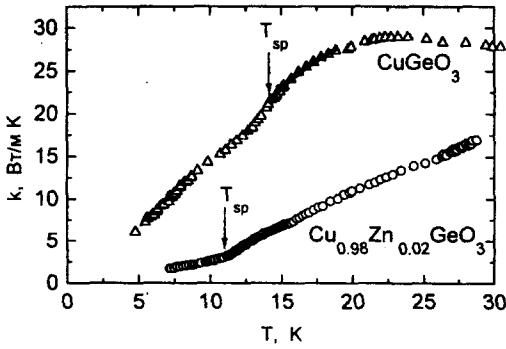


Рис.2. Температурная зависимость теплопроводности CuGeO_3 и $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ вблизи спин-пайерлсовского перехода вдоль оси с. Линии проведены согласно зависимости $k \sim (T - T_{sp})^\alpha$

ем газокинетического соотношения $k = (1/3)Cvl$ можно определить температурную зависимость длины свободного пробега фононов l . Она показана на рис.3. Видно, что максимум на зависимости $k(T)$ при $T = 23.3 \text{ K}$ наблюдается при длинах свободного пробега носителей, namного меньших геометрических размеров образца, что не позволяет связать эту особенность с рассеянием фононов на границе кристалла. Наиболее вероятной причиной ограничения длины свободного пробега фононов, а тем самым, и теплопроводности, представляется рассеяние на планарных дефектах, которыми могут являться, например, плоскости спайности в кристалле. Отметим, что кристаллы CuGeO_3 , будучи слоистыми соединениями, легко расщепляются на пластинки с толщинами порядка единиц микрон.

Минимум на зависимости $l(T)$ вблизи температуры спин-пайерлсовского перехода в CuGeO_3 обязан, главным образом, скачку теплоемкости $\Delta C_p = 7.8 \text{ Дж/кг}\cdot\text{K}$ [6]; изменение скорости продольного звука вдоль оси с при T_{sp} невелико: $\Delta v/v = 10^{-3}$ [7].

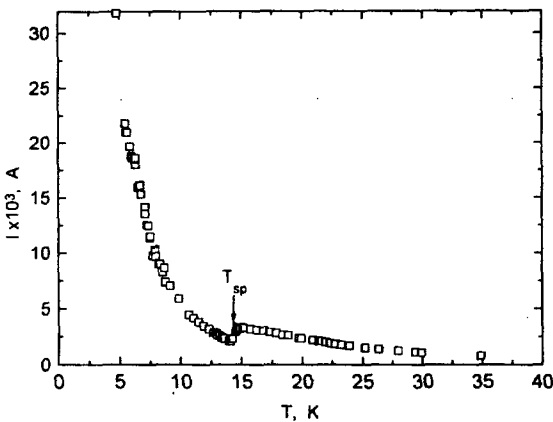


Рис.3. Температурная зависимость длины свободного пробега фононов в CuGeO_3 вдоль оси с

Наблюдаемые в области спин-пайерлсовского перехода "провалы" на температурных зависимостях теплопроводности в CuGeO_3 и $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ являются, по-видимому, результатом включения дополнительного механизма рассеяния фононов на критических флуктуациях параметра порядка. Специфика спин-пайерлсовских соединений заключается в том, что с приближением к температуре перехода T_{sp} возрастает плотность состояний коротковолновых фононов [10]. Квазиодномерные критические флуктуации, приводящие, в частности, к характерному диффузному рассеянию рентгеновских лучей [11], развиваются в спин-пайерлсовских магнети-

ках задолго до появления статических искажений решетки при T_{sp} . Появление таких фононов при $T \rightarrow T_{sp}$ увеличивает вероятность фонон-фононных взаимодействий с процессами переброса, которая пропорциональна $(T - T_{sp})^{-1}$. Экспериментальные данные, однако, как показано на рис.2, лучше всего аппроксимируются зависимостями $k(T) \sim (T - T_{sp})^\alpha$. В случае CuGeO_3 $\alpha = 0.70 \pm 0.05$, а в случае $\text{Cu}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{GeO}_3$ $\alpha = 0.76 \pm 0.03$. Это означает, что с приближением к T_{sp} со стороны высоких температур изменяется не только длина свободного пробега коротковолновых фононов, но и их количество. Интересно отметить, что определенный таким образом критический индекс α близок по величине к значению критического индекса $2\beta = 0.66$, определенного по интенсивности I дополнительных кристаллографических рефлексов ниже температуры спин-пайерлсовского перехода в CuGeO_3 [11]: $I \sim \delta^2 \sim (T - T_{sp})^{2\beta}$, где δ – параметр порядка, где δ – параметр порядка, отвечающий димеризации решетки. Ниже T_{sp} , однако, параметр порядка соответствует статической димеризации решетки, а выше T_{sp} – динамическим флуктуациям решетки.

Теплопроводность спин-пайерлсовских магнетиков не удается напрямую сопоставить с теплопроводностью соединений, испытывающих пайерлсовский переход [12,13]. В соединениях, обнаруживающих переход металл – изолятор, в области перехода, основную роль в процессах теплопереноса играют электроны проводимости и на их фоне аномалии, обязанные изменению фононного спектра кристалла, выражены слабо. Некоторая аналогия прослеживается между поведением спин-пайерлсовских магнетиков и теплопроводностью магнитодиэлектриков [14]. Магنونная подсистема в таких материалах может проявляться в процессах теплопереноса двояким образом. Во-первых, магноны как независимые квазичастицы могут сами переносить тепло [15], а во-вторых, магнитоупругое взаимодействие магнонов с фононами открывает дополнительный канал рассеяния фононов. Так, в легкoplоскостных антиферромагнетиках на фоне фононного максимума наблюдался минимум теплопроводности, обязанный рассеянию фононов на критических флуктуациях магнонной подсистемы вблизи точки Нееля. В легкoplоскостных антиферромагнетиках, однако, магнонный спектр содержит бесщелевую ветвь, так что при низких температурах магноны могут возбуждаться наряду с фононами. В спин-пайерлсовских соединениях ниже температуры перехода в спектре магнитных возбуждений открывается энергетическая щель, что подавляет механизмы спин-фононного взаимодействия. Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 96- 02-19474.

-
1. M.Hase, I. Terasaki, and K.Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
 2. J.W.Bray, H.R.Hart, L.V.Interrante et al., Phys. Rev. Lett. **35**, 744 (1975).
 3. I.S.Jacobs, J.W.Bray, H.R.Hart et al., Phys. Rev. **B14**, 3036 (1976).
 4. S.Huizinga, S.Komandeur, J.Sawatzky et al., Phys. Rev. **B19**, 4723 (1979).
 5. L.P.Regnauld, M.Ain, B.Hennion et al., Phys. Rev. **B53**, 5579 (1996).
 6. Y.-K.Kuo, E.Figueroa, and J.W. Brill, Sol. St. Comm. **94**, 385 (1995).
 7. M.Poirier and M.Castonguay, Phys. Rev. **B52**, 16058 (1995).
 8. M.Hase, Y.Sasago, K.Uchinokura et al., J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 1691 (1995).
 9. Ф.Г.Алиев, В.В.Прядун, Л.И.Леонюк, Препринт № 26, Физ. фак. МГУ (1989).
 10. M.Arai, M.Fujita, K.Ubukata et al., J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 1661 (1994).
 11. Q.J.Harris, Q.Feng, R.J.Birgeneau et al., Phys. Rev. **B52**, 15420 (1995).
 12. M.Kaveh, H.Gutfreund, and M. Weger, Phys. Rev. **B20**, 543 (1979).
 13. A.Smontara, K.Biljakovic and S.N.Artemenko, Phys. Rev. **B48**, 4329 (1993).
 14. V.I.Ozhogin, A.V.Inyushkin, and N.A.Babushkina, J. Magn. Magn. Mater., **31-34**, 147 (1983).
 15. H.Sato, Prog. Theoret. Phys. **13**, 119 (1955).