

Теплоемкость монокристаллов $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$

А. Н. Васильев¹⁾, М. М. Маркина, М. Ю. Каган⁺, М. Изабе^{*2)}, И. Уеда^{*2)}

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

⁺Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 117334 Москва, Россия

^{*}Institute for Solid State Physics, Tokyo University, Tokyo 106, Japan

Поступила в редакцию 27 февраля 2001 г.

Исследованы температурные зависимости теплоемкости C и магнитной восприимчивости χ монокристаллов $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$). При переходе NaV_2O_5 в состояние со спиновой щелью ($T_c = 34$ К) χ резко уменьшается, а в C наблюдается аномалия λ -типа. При низких температурах теплоемкость NaV_2O_5 аппроксимируется суммой фоннного $\sim T^3$ и магнного $\sim \exp(-\Delta/T)$ вкладов, что позволяет оценить температуру Дебая $\Theta_D = 336$ К и величину щели в спектре магнитных возбуждений $\Delta = 112$ К. С отклонением от стехиометрии аномалии в χ и C размываются и смещаются вниз по температуре. Теплоемкость нестехиометрических образцов при низких температурах определяется суммой фоннной и магнной составляющих и вклада, обусловленного присутствием дефектов. Рассчитаны величины магнитной энтропии при фазовых переходах в $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$.

PACS: 75.40.-s, 77.80.Bh, 77.84.Bw

Особенности формирования основного состояния в диванадате натрия активно изучаются со времени обнаружения в этом соединении фазового перехода при $T_c \sim 34$ К [1]. Согласно современным представлениям, при этой температуре в NaV_2O_5 происходит перераспределение электрического заряда между позициями ванадия, сопровождаемое структурными искажениями и возникновением энергетической щели в спектре магнитных возбуждений [2, 3]. Кристаллическая структура NaV_2O_5 образуется гофрированными слоями комплексов ванадила VO_5 , отделенных друг от друга атомами Na. При высоких температурах все позиции V эквивалентны, а его формальная валентность $+4.5$ [4]. Это означает, что единственный, не участвующий в образовании ионно-ковалентных связей, $3d$ -электрон поделен между двумя ближайшими ионами ванадия и расположен на V–O–V связывающей молекулярной орбитали [5]. Эти орбитали образуют перекладыны спиновых лестниц, смещенных на полпериода друг относительно друга вдоль оси b в плоскости ab .

При низких температурах в структуре NaV_2O_5 имеются две неэквивалентные позиции V с формальными валентностями $4.5 - \delta$ и $4.5 + \delta$, где δ определяет отклонение валентности от среднего значения (ниже для этих ионов мы будем использовать обозначения V^{4+} и V^{5+}). Магнитные V^{4+} и немагнитные V^{5+} ионы расположены в спиновых лестницах зигзагом.

¹⁾e-mail: vasil@lt.phys.msu.su

²⁾M.Isobe, Y.Ueda

Альтернирование обменного взаимодействия в этих лестницах открывает, согласно [6], энергетическую щель в спектре магнитных возбуждений NaV_2O_5 .

Теплоемкость монокристаллов NaV_2O_5 , в том числе и с дефицитом Na, была исследована в работах [7–12]. Хотя полученные в этих работах данные и указывают на чувствительность теплоемкости к химическому составу, однако систематического изучения влияния отклонений от стехиометрии на теплоемкость $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ в широком температурном интервале не проводилось.

В настоящей работе исследованы монокристаллы $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$), выращенные из расплава с использованием NaVO_3 в качестве флюса. Образцы представляли собой параллелепипеды с характерными размерами порядка нескольких миллиметров и массой несколько десятков миллиграммов. Магнитная восприимчивость измерялась на СКВИД-магнетометре “Quantum Design” в поле 0.1 Тл в температурном интервале 5–80 К. Теплоемкость монокристаллов измерялась с помощью адиабатического микрокалориметра в интервале температур 5–160 К.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$, представленные на рис.1, показывают, что с отклонением от стехиометрии аномалия при фазовом переходе размывается и смещается в область более низких температур. При этом заметно возрастает вклад в χ , обусловленный наличием вакансий Na. Появление таких вакансий приводит к

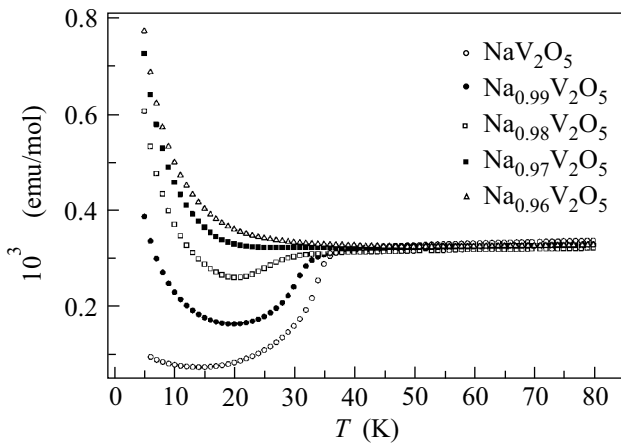


Рис.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$

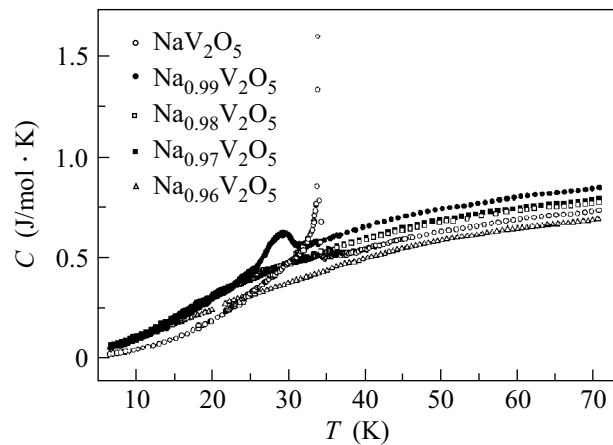


Рис.2. Температурные зависимости теплоемкости монокристаллов $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$

тому, что часть ионов V^{4+} переходит в полностью ионизованное состояние V^{5+} . Остающиеся при этом нескомпенсированными магнитные моменты V^{4+} дают дополнительный вклад в восприимчивость. В образцах $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ с $x = 0.03, 0.04$ уменьшения магнитной восприимчивости при низких температурах не наблюдалось. Это согласуется с оценкой критической концентрации дефектов $x_c = 0.035$ в этой системе, выше которой щель в спектре магнитных возбуждений $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ не формируется. Оценка критической концентрации дефектов следует из теоремы Нагаоки [13], согласно которой $x_c \sim \Delta/2t_{\parallel}$. Здесь $\Delta \sim 100$ К – щель в спектре магнитных возбуждений NaV_2O_5 , а $t_{\parallel} \sim 1400$ К – кинетическая энергия электрона при движении вдоль спиновой лестницы [14]. Следует отметить, что в этом случае теорема Нагаоки дает не только оценку по порядку величины, но и количественно соответствует результатам эксперимента.

Температурные зависимости теплоемкости $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ представлены на рис.2. Наиболее ярко аномалия при фазовом переходе выражена в образце стехиометрического состава, за пределами области фазового перехода теплоемкость этого кристалла имеет наименьшее значение по сравнению с другими образцами. При $T < T_c$ наблюдается систематическое увеличение теплоемкости с ростом x (за исключением образца с $x = 0.04$). Температуры, при которых наблюдаются аномалии теплоемкости и изломы на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, позволяют определить композиционную зависимость температуры фазового перехода в соединениях $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$. Эти данные хорошо коррелируют между собой и показывают,

что с увеличением отклонения от стехиометрии температура перехода изменяется как $dT_c/dx = -4$ К на 1% дефицита Na.

Анализ температурных зависимостей теплоемкости проводился в предположении, что она описывается суммой фононной и магной составляющих и вклада, обусловленного присутствием вакансий Na в образцах нестехиометрического состава.

В области температур 5–20 К значение энергетической щели Δ в спектре магнитных возбуждений стехиометрического образца можно считать не зависящим от температуры. Тогда температурную зависимость теплоемкости можно аппроксимировать суммой фононной $C_{ph} = \beta T^3$ и магной $C_{mag} = A_0 \exp(-\Delta/T)$ составляющих. Коэффициент при фононной составляющей $\beta = 12\pi^4 R\nu/5\Theta_D^3$, где R – универсальная газовая постоянная, $\nu = 8$ – число атомов в формульной единице, позволяет оценить температуру Дебая $\Theta_D \sim 336$ К. Согласно данным других измерений, эта величина находится в пределах 280–435 К [13–15]. Оценка величины энергетической щели из экспериментальных данных показывает, что $\Delta = (112 \pm 18)$ К находится в согласии с величиной щели в спектре магнитных возбуждений, полученной из нейтронографических измерений ($\Delta = 114$ К) [3]. Аппроксимация экспериментальных данных, полученных на нестехиометрических образцах $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ суммой фононного и магного вкладов, дает сильно заниженные значения для энергетической щели.

Учет дополнительного вклада в теплоемкость, обусловленного наличием вакансий Na, потребовал введения дополнительного слагаемого $C_x = B_x(T/\Delta_0)^n$. При этом фононный вклад

в теплоемкость нестехиометрических образцов $C_{ph} = \beta T^3$ с $\beta = 0,425$ мДж/моль \cdot К⁴ полагался таким же, как и в стехиометрическом образце. На коэффициенты при магнном (A_x) и вакансионном (B_x) слагаемых накладывались следующие условия: $A_x = A_0(1 - x/x_C)$, $B_x = B_0x/x_C$. Значения коэффициентов A_x и B_x , энергетической щели $\Delta(x)$ и показателя степени $n(x)$, при которых достигалось наилучшее согласие с экспериментальными данными по теплоемкости $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ представлены в таблице. Видно, что с увеличением x величина энергетической щели в $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ систематически уменьшается, а показатель степени в вакансионном слагаемом сходится к 2. Появление квадратичного по температуре слагаемого в теплоемкости нестехиометрических образцов при низких температурах можно было бы приписать магномам в двумерном антиферромагнетике. Следует отметить, однако, что формирования дальнего магнитного порядка в $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ при увеличении концентрации вакансий Na до настоящего времени не наблюдалось.

Состав x , %	A_x	B_x	Δ_x , К	n_x	ΔS_{mag} , Дж/М \cdot К
0	14	0	112.5	-	7.7
1	10	2.3	97.8	1.53	5.7
2	6	4.6	75.5	1.75	4.6
3	2	6.7	52.0	1.85	1.2
4	0	8	-	2.00	0.1

Средние значения параметров A_x и B_x , использованных при расчете магнного и вакансионного вкладов в теплоемкость, показателя степени при вакансионном слагаемом n_x , энергетической щели в спектре магнитных возбуждений Δ_x , и магнитной энтропии ΔS_{mag} монокристаллов $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$

Температурные зависимости C/T в интервале 5–150 К представлены на рис.3. Определение энтропии фазового перехода в $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ представляет значительные трудности из-за того, что флуктуационная область в этом низкоразмерном соединении простирается до высоких температур [15]. Для выделения магнного вклада в теплоемкость фоновый вклад в зависимости C/T от T вне флуктуационной области был аппроксимирован полиномом. Вычитая фоновый вклад из экспериментальных зависимостей, можно получить, как показано на рис.4, магнитную часть теплоемкости. Площади под этими кривыми определяют магнитную энтропию, высвобождаемую при фазовом переходе. Определенные таким образом значения ΔS_{mag} в $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ приведены в таблице. Полученные значения следует срав-

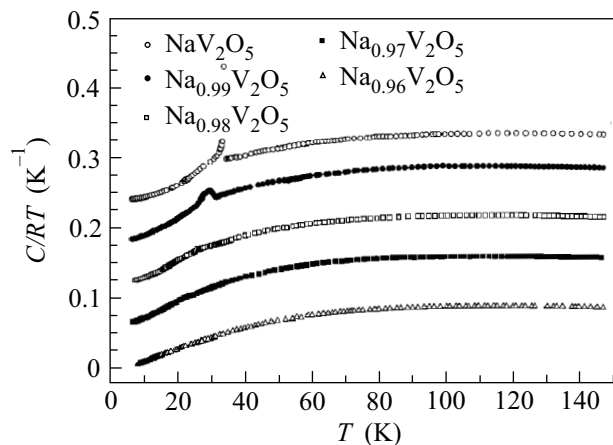


Рис.3. Температурные зависимости приведенной теплоемкости C/RT монокристаллов $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$. Для удобства кривые разнесены на 0.0625 K^{-1}

нить с теоретической оценкой $\Delta S_{mag} = R \ln(2S + 1) = 5.76$ Дж/моль \cdot К, справедливой для упорядочения магнитной системы со спином $S = 1/2$. Соответствие теоретической оценке для стехиометрического образца может быть получено, если ограничить сверху область расчета $T \sim 65$ К, что примерно соответствует переходу от режима квазиодномерных к режиму квазитрехмерных магнитных флуктуаций [15]. В образцах, близких к стехиометрии, в магнитной части теплоемкости можно выделить пик при температуре фазового перехода и размытую флукту-

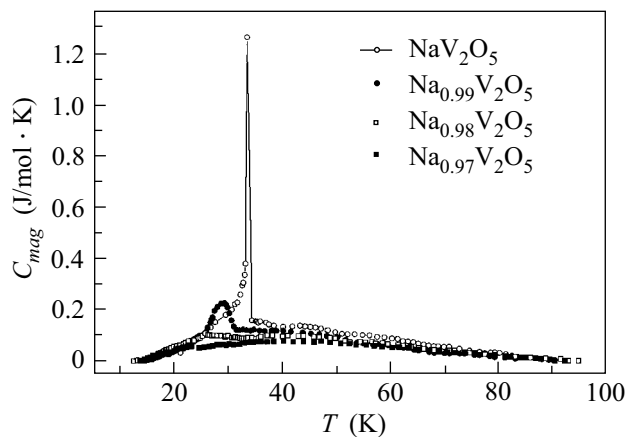


Рис.4. Магнитная часть теплоемкости монокристаллов $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$

ационную область. С отклонением от стехиометрии магнитная энтропия, выделяемая при фазовом переходе, систематически уменьшается, и пик становится неразличим.

Таким образом, систематическое исследование магнитной восприимчивости и теплоемкости $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) показало, что с отклонением от стехиометрии фазовый переход быстро подавляется. Понижение температуры фазового перехода сопровождается уменьшением энергетической щели в спектре магнитных возбуждений, в образцах с $x > 0.03$ формирование этой щели уже не наблюдается. Появление в теплоемкости нестехиометрических образцов слагаемого $\sim T^2$ при низких температурах связано, возможно, с прыжковой степенью свободы неспаренных электронов на связывающих молекулярных орбиталях V–O–V.

Авторы выражают благодарность К. И. Кугелю, М. С. Марьенко, А. И. Смирнову, С. С. Сосину за полезные дискуссии и обсуждение результатов. Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований # 02-99-17828, # 00-02-16255, гранта президента Российской федерации # 96-15-9694, INTAS # 99-0155, INTAS # 97-0963, NWO # 047-008-012.

1. M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1178 (1996).
2. T. Ohama, H. Yasuoka, and Y. Ueda, Phys. Rev. **B59**, 3299 (1999).

3. Y. Fujii, H. Nakaо, M. Nishi et al., Phys. Soc. Jpn. **66**, 326 (1997).
4. H.-G. von Schnering, Y.U. Grin, M. Kaupp et al., Z. Kristallogr. **213**, 246 (1998).
5. M. Cuoco, P. Horsch, and F.Mack, Phys. Rev. **B60**, R8438 (1999).
6. M. V. Mostovoy and D. I. Khomskii, Solid State Comm. **113**, 159 (2000).
7. M. Koeppen, D. Pankert, R. Hauptmann et al., Phys. Rev. **B57**, 8466 (1998).
8. H. Schwenk, S. Zherlitsyn, and C. Geibel, Phys. Rev. **B60**, 9194 (1999).
9. J. Hemberger, M. Lohmann, M. Nicklas et al., Europhys. Lett. **42**, 661 (1998).
10. D. K. Powell, J. W. Brill, Z. Zeng et al., Phys. Rev. **B58**, R2937 (1998).
11. W. Schnelle, Yu. Grin, and R.K. Kremer, Phys. Rev. **B59**, 73 (1999).
12. A.I. Smirnov, S.S. Sosin, R. Calemczuk et al., cond-matt/0003169.
13. Y. Nagaoka, Phys. Rev. **147**, 392 (1966).
14. H. Smolinski, C. Gros, W. Weber et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 5164 (1998).
15. S. Ravy, J. Jegoudez, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. **B59**, R681 (1999).