

Теплопроводность и теплоемкость квазидвумерного металлоксидного соединения со спиновой щелью $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$

А. Н. Васильев¹⁾, М. М. Маркина, А. В. Инюшкин⁺, Х. Кагеяма*

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

⁺ Институт молекулярной физики, Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

* Institute for Solid State Physics,
University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

Поступила в редакцию 11 мая 2001 г.

При низких температурах исследованы теплоемкость и теплопроводность квазидвумерного металлоксидного соединения со спиновой щелью $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$. В интервале $0.4 < T < 3.2$ К теплопроводность монокристалла в ab -плоскости $\kappa \propto T^{2.73}$, при более высоких температурах наблюдается глубокий минимум κ в окрестности $T_{\min} \approx 9.8$ К. Такое поведение объясняется рассеянием фононов как основных носителей тепла на флуктуациях спиновой подсистемы.

PACS: 66.70.+f, 75.40.-s

В последнее время обнаружен ряд низкоразмерных квантовомеханических систем, в которых с понижением температуры формируется спиновая щель, отделяющая немагнитное основное состояние от спектра спиновых возбуждений. Образование спиновой щели в концентрированных магнитных системах проявляется в том, что такие соединения при низких температурах не обнаруживают ферро- или антиферромагнитного упорядочения и ведут себя как немагнитные вещества. Основным состоянием подобных соединений является спиновый синглет, то есть изолированная конфигурация спинов, в которой проекция их суммарного магнитного момента на любое направление равна нулю. Достижение системой щелевого или бесщелевого основного состояния зависит от взаимного расположения и величины спиновых магнитных моментов, величин и иерархии констант обменного взаимодействия.

Недавно список соединений со спиновой щелью, таких как спин-пайерлс CuGeO_3 [1], спиновая лестница SrCu_2O_3 [2], система типа “plaquette” CaV_4O_9 [3] или система с зарядовым упорядочением NaV_2O_5 [4], пополнился новым низкоразмерным магнетиком $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ [5]. Вновь обнаруженное соединение близко примыкает к купратным высокотемпературным сверхпроводникам в силу того, что обладает слоистой структурой, псевдо-спин-щелевым поведением, и при небольшом изменении параметров способно к антиферромагнитному упорядочению.

$\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ имеет тетрагональную элементарную ячейку с постоянными кристаллической решетки при комнатной температуре $a = b = 8.995 \text{ \AA}$ и $c = 6.649 \text{ \AA}$. В структуре этого соединения слегка гофрированные ab -плоскости, образованные CuVO_3 , разделены вдоль оси c слоями немагнитных Sr^{2+} ионов. Как показано на рис.1, в ab -плоскости прямоугольные

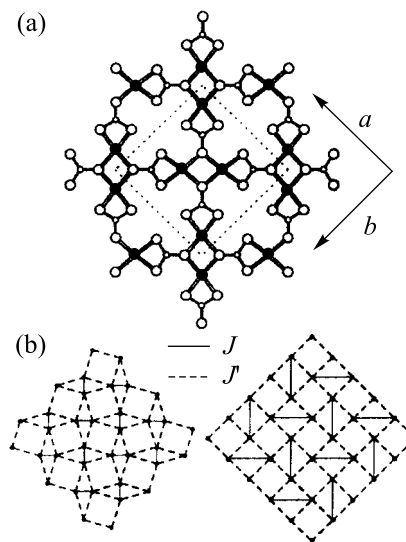


Рис.1. Кристаллическая (а) и магнитная (б) структуры $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ в ab -плоскости: ● – ионы Cu^{2+} , ○ – ионы V^{3+} , ○ – ионы O^{2-}

планарные комплексы CuO_4 связаны между собой треугольными группами VO_3 . Все ионы Cu^{2+} имеют спин $1/2$ и располагаются в кристаллографически эк-

¹⁾e-mail: vasil@lt.phys.msu.su

вивалентных позициях. Ближайшие попарно расположенные ионы Cu^{2+} образуют магнитные димеры, треугольные комплексы VO_3 соединяют димеры таким образом, что образуется их ортогональная сетка.

$\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ является единственным известным на сегодняшний день веществом, к которому может быть применена квантовомеханическая модель Шастри–Сазерленда [6], по которой точно рассчитывается основное состояние сетки ортогональных димеров. Согласно этой модели, в зависимости от соотношения обменных интегралов в димере J и между димерами J' возможна реализация либо антиферромагнитного основного состояния при $J'/J > 0.70$, либо состояния с локализованными магнитными димерами при $J'/J < 0.70$. При $J'/J = 0.70$ основным состоянием сетки ортогональных димеров является спиновая жидкость. В $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$, согласно [7], $J' = 68 \text{ К}$ и $J = 100 \text{ К}$, то есть реализуется ситуация с димеризованным основным состоянием при соотношении обменных интегралов $J'/J = 0.68$, близким к критическому. Величина спиновой щели $\hbar\omega_0/k_B$ в $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ составляет около 34 К [5, 7–9].

Образец $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$, исследованный в настоящей работе, был вырезан из монокристалла, выращенного методом плавающей зоны [10], и имел размеры $6 \times 1.6 \times 0.4 \text{ мм}$. Теплопроводность $\kappa(T)$ в интервале $0.4\text{--}300 \text{ К}$ измерялась методом стационарного теплового потока вдоль направления [100] (в плоскости ab). Теплоемкость $C(T)$ в интервале $1.6\text{--}300 \text{ К}$ измерялась квазиadiaбатическим микрокалориметром на прессованном порошке. Погрешности κ и C при низких температурах составили $\approx 10\%$.

Температурная зависимость теплоемкости $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ представлена на рис.2. На фоне монотонного возрастания теплоемкости с повышением температуры при $T \approx 8.3 \text{ К}$ наблюдается четко выраженный максимум, обусловленный формированием спектра спиновых возбуждений [11, 12]. На нижней вставке к этому рисунку приведена температурная зависимость скорости продольного звука v в направлении [100], заимствованная из работы [13]. На фоне монотонного уменьшения скорости звука с повышением температуры на зависимости $v(T)$ виден минимум при $T \approx 13.3 \text{ К}$.

Температурная зависимость теплопроводности $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ представлена на рис.3. При самых низких температурах $\kappa(T) \propto T^{2.73}$ с повышением температуры теплопроводность последовательно проходит через максимум при $T \approx 3.7 \text{ К}$, минимум при $T \approx 9.8 \text{ К}$ и снова максимум при $T \approx 47 \text{ К}$. Максимальное значение теплопроводности $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ при температуре $T \approx 3.7 \text{ К}$ составляет

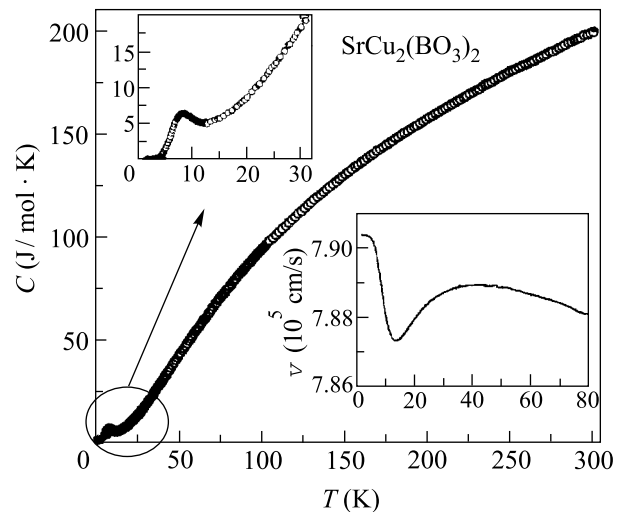


Рис.2. Температурная зависимость теплоемкости $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$. На нижней вставке показана температурная зависимость скорости продольного звука в направлении [100] из работы [13]

$\kappa = 28 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Различие в температурах, при которых наблюдаются особенности на зависимостях $\kappa(T)$, $C(T)$ и $v(T)$, может быть связано с тем обстоятельством, что основное состояние в $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ достигается без фазового перехода при какой-либо четко определенной температуре.

Сложные температурные зависимости теплопроводности с чередованием максимумов и минимумов, по-видимому, вообще характерны для систем со спиновой щелью. Два пика на зависимости $\kappa(T)$ наблюдались ранее во многих низкоразмерных соединениях, хотя интерпретировались они в каждом случае по-разному. В CuGeO_3 пик теплопроводности при высоких температурах объяснялся магнитным механизмом, а пик κ при низких температурах – фононным механизмом теплопереноса [14]. Двойной пик в теплопроводности $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ объяснялся распространением магнонов в спиновых цепочках и спиновых лестницах в этой системе [15]. В NaV_2O_5 оба пика теплопроводности приписывались фононному теплопереносу [16].

Для $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ нам также представляется оправданной интерпретация зависимости $\kappa(T)$, основанная на фононном механизме теплопереноса. Из экспериментов по рассеянию нейтронов [9] следует, что спиновые возбуждения практически не распространяются по решетке и, тем самым, не могут участвовать в переносе тепла. Минимум в теплопроводности при $T_{\min} \approx 9.8 \text{ К}$ свидетельствует, по-видимому, о сильной связи фононов со спиновой подсистемой.

Для анализа температурной зависимости теплопроводности мы использовали простую дебаевскую модель решеточной теплопроводности [17], в которой

$$\kappa(T) = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x \tau(x, T)}{(e^x - 1)^2} dx.$$

Здесь $x = \hbar\omega/k_B T$, ω – частота фонона, $\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}$ – суммарная скорость релаксации фононов в различных процессах рассеяния, $T_D \approx 450$ К – температура Дебая [13], v_s – средняя по поляризациям скорость звука, которая в согласии с [13] оценивается как $v_s \approx 4.5 \cdot 10^5$ см/с.

Удовлетворительное описание теплопроводности при низких температурах достигается при учете рассеяния фононов на границах образца ($\tau_b^{-1} = v_s/l_C$), дислокациях ($\tau_d^{-1} = A_d\omega$), точечных дефектах ($\tau_{pd}^{-1} = A_{pd}\omega^4$), в трехфононных процессах ($\tau_{3ph}^{-1} = A_{3ph}\omega^2 T^3$) и на флуктуациях спиновой подсистемы ($\tau_{flu}^{-1} = A_{flu}\omega^4 T^2 C_s$) [18, 19]. Казимирова длина $l_C = 1.12S^{1/2}$ (S – сечение образца), определенная из геометрических размеров исследованного образца, составила 0.84 мм. В приведенных формулах A_i – подгоночные параметры модели, C_s – теплоемкость спиновой подсистемы, полученная вычитанием фононного вклада из экспериментальных данных (см. вставку к рис.3). Параметры рассеяния на дислокациях и точечных дефектах были определены при аппроксимации низкотемпературной части теплопроводности ($0.4 < T < 3.2$ К). При низких температурах $\kappa \propto T^{2.73}$. Отклонение $\kappa(T)$ от кубической зависимости, ожидаемой в режиме граничного рассеяния, может быть связано с заметным рассеянием фононов на дислокациях. Поскольку при высоких температурах в теплопроводности доминируют процессы рассеяния на спиновых флуктуациях, получение надежной оценки параметров трехфононных процессов затруднительно, и наш выбор A_{3ph} в значительной мере произволен. Сплошной линией на рис.3 показана аппроксимация температурной зависимости теплопроводности $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, полученная с учетом всех указанных процессов рассеяния. Пунктирная линия на этом рисунке представляет $\kappa(T)$ без учета рассеяния фононов на флуктуациях спиновой подсистемы. Видно, что рассеяние фононов на спиновых флуктуациях вызывает подавление теплопроводности примерно на два порядка величины при температурах вблизи минимума на зависимости $\kappa(T)$. Столь большое подавление фононной теплопроводности свидетельствует, по-видимому, о том, что во взаимодействие со спиновой подсистемой вовлечен весь

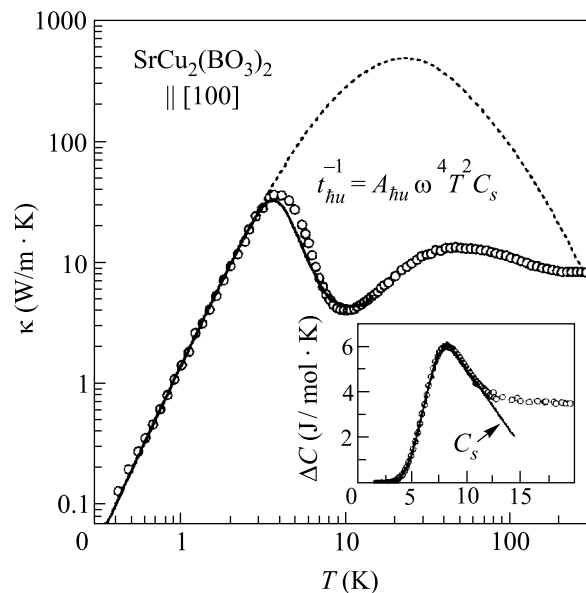


Рис.3. Температурная зависимость теплопроводности монокристалла $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ в направлении [100]. Символы – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет с учетом рассеяния фононов на флуктуациях спиновой подсистемы, пунктир – расчет без учета спин-фононного взаимодействия

спектр тепловых фононов. Такой вывод подтверждается, в частности, результатами ультразвуковых измерений, из которых следует, что в это взаимодействие включены низкочастотные акустические фононы [13].

Недавно появлению минимума на температурной зависимости теплопроводности $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ была дана другая интерпретация, основанная на резонансном рассеянии фононов на двухуровневой системе магнитных возбуждений [12]. Такое объяснение, на наш взгляд, требует осторожности, поскольку резонансное рассеяние является эффективным лишь для некоторой выделенной части фононного спектра.

Авторы благодарят С. Жерлицина за предоставление данных ультразвуковых измерений. Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований # 02-99-17828, 00-02-16255, INTAS # 99-0155, NWO # 047-008-012.

1. M. Hase, I. Terasaki, and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
2. M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 3463 (1994).
3. S. Taniguchi, T. Nishikawa, Y. Yasui et al., J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2758 (1995).

4. M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1178 (1996).
5. H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 3168 (1999).
6. B. S. Shastry and B. Sutherland, Physica **108B**, 1069 (1981).
7. S. Miyahara and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82**, 3701 (1999).
8. H. Kageyama, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1821 (1999).
9. H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 5876 (2000).
10. H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda et al., J. Cryst. Growth **206**, 65 (1999).
11. H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda et al., ЖЭТФ **117**, 145 (2000).
12. M. Hofmann, H. Kierspel, T. Lorenz et al., cond-mat/0103012 (2001).
13. S. Zherlitsyn, S. Schmidt, B. Wolf et al., Phys. Rev. **B62**, R6097 (2000).
14. Y. Ando, J. Takeya, D.L. Sisson et al., Phys. Rev. **B58**, R2913 (1998).
15. A.V. Sologubenko, K. Gianno, H.R. Ott et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 2741 (2000).
16. A.N. Vasil'ev, V.V. Pryadun, D.I. Khomskii et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1949 (1998).
17. П. Берман, *Теплопроводность твердых тел*, М.: Наука, 1979.
18. K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. **29**, 801 (1963).
19. H. Stern, J. Phys. Chem. Solids **26**, 153 (1965).