

Аномальное критическое поведение NaV_2O_5

© С.В. Демишев, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, А.Н. Васильев*, М. Исобэ**, И. Уеда**

Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

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

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

E-mail: demis@it.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2000 г.
В окончательной редакции 22 июня 2000 г.)

Для диапазона частот 1 MHz–1 GHz в температурном интервале 4.2–300 K исследованы температурные зависимости и критическое поведение диэлектрической проницаемости вдоль оси c в NaV_2O_5 . Анализ полученных данных совместно с литературными данными по теплоемкости, магнитным потерям и скорости распространения ультразвука показывает, что различные физические величины демонстрируют сходный характер температурных зависимостей в окрестности перехода, что свидетельствует в пользу универсальности критического поведения в NaV_2O_5 . Обнаружены отклонения от предсказаний стандартной теории фазовых переходов второго рода, включающие асимметрию критического поведения выше и ниже перехода и наличие аномальной базовой линии.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом Президента РФ № 96-15-96929, проектами РФФИ № 98-02-17163, 99-02-17828, INTAS N 96-0451 и ERBIC15 CT98 0812.

1. После открытия первого неорганического спин-пайерлсовского соединения CuGeO_3 значительное внимание привлекло другое низкоразмерное металлооксидное соединение — NaV_2O_5 . Исходя из данных магнитной восприимчивости и ЭПР, первоначально предполагали, что в NaV_2O_5 возникает спин-пайерлсовский переход при температуре $T_c \sim 35$ K [1,2]. Однако последующие эксперименты продемонстрировали существенные отклонения от спин-пайерлсовского поведения (см., например, [3]). Более того, детальные структурные исследования [4] показали, что все атомы ванадия эквивалентны выше температуры перехода и имеют средний заряд $+4.5$. Поэтому было поставлено под сомнение существование цепочек спинов $S = 1/2$, отвечающих ионам V^{4+} и существенно необходимых для возникновения спин-пайерлсовской неустойчивости [5], и интерпретация низотемпературного магнитного перехода [1,2] оказалась под вопросом. В [6] была предложена модель, согласно которой NaV_2O_5 следует считать не чистым спин-пайерлсовским материалом, а спиновой лестницей с заполнением $1/4$, в которой цепочки спинов $S = 1/2$ могут возникать в результате локализации электронов в узлах и на перекладинах спиновой лестницы.

В любом случае, магнитная аномалия, наблюдаемая в системе типа спиновой лестницы при $T = T_c$, позволяет предположить, что наряду со спиновым упорядочением существенную роль может играть процесс зарядового упорядочения, поэтому изучение диэлектрических свойств NaV_2O_5 может оказаться существенным для понимания природы перехода в этом соединении. Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в диапазоне частот 0.1–100 kHz показали наличие сильной анизотропии и λ -аномалию

вдоль оси c [7]. Аналогичное критическое поведение было обнаружено для теплоемкости $c(T)$ [3,8], скорости распространения ультразвука $V(T)$ [9], коэффициента температурного расширения $\alpha(T)$ [8] и магнитных потерь $\chi''(T)$ в микроволновом диапазоне [2]. Однако количественный анализ критического поведения в NaV_2O_5 до сих пор не проводился, и информация о критических индексах не была опубликована.

Настоящая работа имеет две цели. Во-первых, если зарядовое упорядочение в NaV_2O_5 действительно имеет место, то физическая картина перехода может оказаться сходной с фазовыми превращениями в сегнетоэлектриках, следовательно, желательно получение информации о поведении диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в максимально широком диапазоне частот. Например, можно ожидать появления дисперсии диэлектрической проницаемости на частотах, более высоких по сравнению с использованными в [7].

Другая задача заключалась в количественном анализе существующих данных по критическому поведению различных физических величин в окрестности $T = T_c$ и сопоставлению наблюдаемых λ -аномалий в NaV_2O_5 с теоретическими предсказаниями для фазовых переходов второго рода.

2. Для исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ были выбраны высококачественные монокристаллы NaV_2O_5 характерного размера $0.8 \times 7 \times 0.15$ mm, причем электрическое поле было ориентировано вдоль оси c . Измерения выполнялись в диапазоне частот $\omega/2\pi = 1$ MHz–1 GHz с использованием оригинальной экспериментальной установки на базе анализатора импеданса Hewlett–Packard HP4191A [10], позволяющей плавно перестраивать

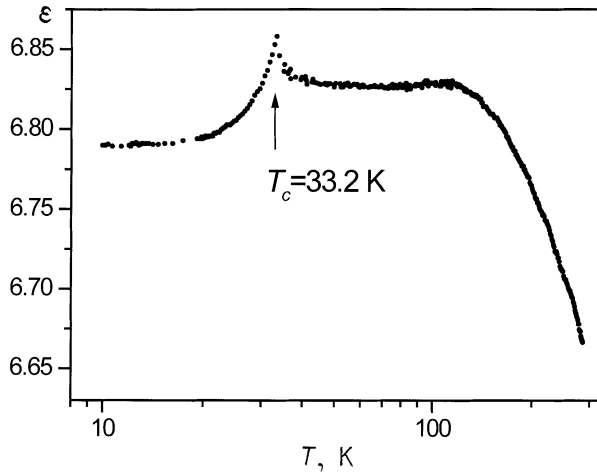


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в NaV_2O_5 вдоль оси c на частоте 150 МГц.

и стабилизировать температуру образца в интервале 4.2–300 К. Активная часть импеданса образца NaV_2O_5 $Z = R - iX$ при низких температурах оказалась значительно больше реактивной $R \gg X$ и существенно превышала предел измерения прибора $\sim 10^5 \Omega$ (сопротивление образца на постоянном токе составляло порядка $\sim 10^7 \Omega$). В результате для измерений оказалась доступной величина $X = (\omega C)^{-1}$, по которой с помощью стандартной формулы для плоского конденсатора рассчитывалась диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(T)$. Абсолютная погрешность измерения ε определялась в основном точностью измерений геометрических размеров конденсатора и влиянием краевых эффектов и в нашем случае не превышала 20%. В то же время относительная точность измерений оказывалась значительно выше и достигала 10^{-4} .

3. Типичный график температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ вдоль оси c для частоты $\omega/2\pi = 150$ МГц показан на рис. 1. Понижение температуры от $T \sim 300$ до ~ 150 К приводит к увеличению ε примерно на 2.4%. В интервале $T < 150$ К $\varepsilon(T)$ сначала выходит на насыщение, а при $T_c = 33.2$ К демонстрирует отчетливую аномалию λ -типа с амплитудой скачка около 0.5%. Последовательные циклы охлаждения и нагрева в окрестности T_c не показывают заметного гистерезиса, что согласуется с тем, что магнитный переход у NaV_2O_5 является фазовым переходом второго рода.

Практически не зависящая от температуры базовая линия, на которой наблюдается λ -аномалия (рис. 1), делает возможным точный количественный анализ критического поведения (см. следующий раздел). Подчеркнем, что зарегистрированная в [7] аналогичная особенность $\varepsilon(T)$ накладывалась на сильный температурный ход, обусловленный, по-видимому, некорректным учетом паразитного вклада соединительного кабеля.

Интересно, что во всем исследованном интервале частот 1 МГц–1 GHz не было обнаружено заметной дисперсии диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega, T = \text{const})$, и условие $\varepsilon(\omega, T = \text{const}) \approx \text{const}$ выполнялось при всех исследованных температурах. Из этого можно заключить, что в данном частотном диапазоне для характерного времени τ релаксационных процессов выполняется условие $\omega\tau \ll 1$, следовательно, значение τ в NaV_2O_5 должно быть существенно меньше $1.6 \cdot 10^{-11}$ с.

4. Прежде чем перейти к анализу критического поведения в NaV_2O_5 в окрестности T_c , кратко суммируем основные теоретические предсказания для фазовых переходов второго рода [11–14].

Представим температурную зависимость некоторой физической величины $y(T)$ в окрестности перехода в виде суммы двух вкладов:

$$y(T) = A_1 + B_1 f_1(T - T_c), \quad \text{для } T > T_c$$

$$y(T) = A_2 + B_2 f_2(T - T_c), \quad \text{для } T < T_c, \quad (1)$$

где $f_{1,2}(x \rightarrow 0) = \infty$, а индексы 1,2 обозначают параметры выше и ниже точки перехода второго рода. В широко используемом приближении расходящаяся часть $f_{1,2}(T - T_c')$ может быть записана в виде [13]

$$f_{1,2}(T - T_c) = |T - T_c|^{-p_{1,2}}. \quad (2)$$

При этом теория скейлинга [13] требует равенства критических показателей выше и ниже температуры перехода $p_1 = p_2 = p$.

Поскольку в NaV_2O_5 наблюдается аномалия диэлектрической проницаемости, в качестве исходной физической модели представляется естественным рассмотреть фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Этот класс фазовых переходов изучен наиболее подробно и хорошо описывается теорией Ландау [11]. Диэлектрическая проницаемость (без учета флуктуаций) следует закону Кюри, и в случае $y \equiv \varepsilon$ для параметров в (1)–(2) справедливы следующие соотношения: $A_1 = A_2 = 0$, $|B_1| = 2|B_2|$, $p_1 = p_2 = 1$ [11]. Для теплоемкости $c(T)$ в том же приближении имеет место конечный скачок, причем должны выполняться условия $B_1 = B_2 \equiv 0$ и $A_2 > A_1$ [11,12]. Учет флуктуаций приводит к возникновению расходимости $c(T)$ в точке перехода с $p_1 = p_2 = 0.5$ [11].

На рис. 2, *a* и 2, *b* показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости и "расходящейся" части теплоемкости $\delta c(T)$ из работы [3]. Оказалось, что как $\varepsilon(T)$, так и $\delta c(T)$ в NaV_2O_5 демонстрируют значительные отклонения от описанного выше "классического" поведения, даже если предположить, что на расходящуюся часть $\varepsilon(T)$ накладывается значительный температурный ход, так что в формуле (1) $A_{1,2} \neq 0$. Прежде всего, оказалось невозможным аппроксимировать экспериментальные данные для $\varepsilon(T)$ и $\delta c(T)$, а также критическое поведение $\chi''(T)$ ([2], рис. 2, *c*) и аномальную часть скорости распространения ультразвука $\Delta V/V(T)$ ([9],

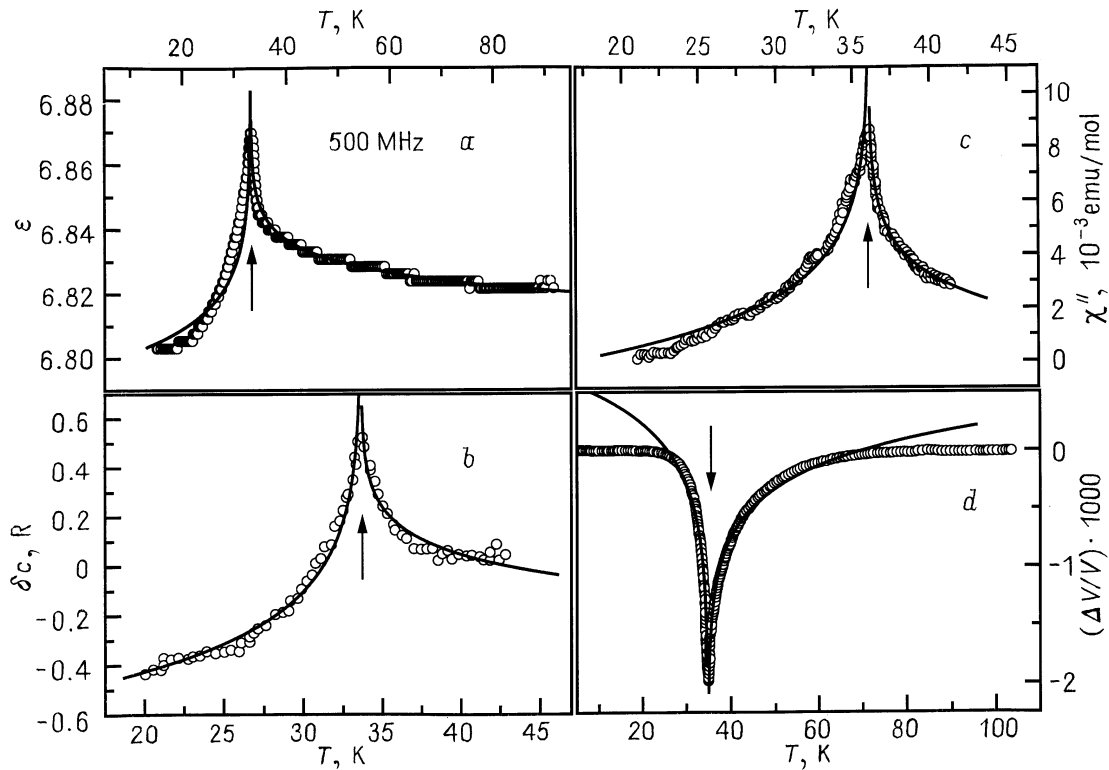


Рис. 2. Критическое поведение диэлектрической проницаемости (a), аномальных частей теплоемкости [3] (b), магнитных потерь $\chi''(T)$ на частоте 36.2 GHz (c) и скорости распространения ультразвука [9] (d). Точки — экспериментальные данные, линии — логарифмическая аппроксимация (3), стрелками обозначены температуры перехода, перечисленные в таблице.

рис. 2, d) с использованием соотношений (1)–(2). При анализе данных нелинейным методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга–Маркуардта наблюдалась отчетливая тенденция $p_{1,2} \rightarrow 0$, сопровождаемая соответствующим ростом параметров $B_{1,2}$. Этот результат показывает, что для NaV_2O_5 характерна или логарифмическая расходимость физических величин, или конечный скачок при $T = T_c$. Далее обе эти возможности будут проанализированы нами количественно.

В случае логарифмической расходимости функции $f_{1,2}(T - T_c)$ совпадают и имеют вид [14]

$$f_{1,2}(T - T_c) = \ln \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|. \quad (3)$$

Отметим, что для сегнетоэлектриков смена степенной зависимости (2) на логарифмическую (3) отражает понижение размерности флуктуаций [11], что кажется достаточно естественным для низкоразмерных систем, подобных NaV_2O_5 .

Поскольку критическая температура известна, уравнения (1)–(3) содержат два подгоночных параметра выше и ниже перехода, и области $T > T_c$ и $T < T_c$ можно проанализировать по отдельности. Использование для аппроксимации экспериментальных данных формул (1)–(3) не приводит к возникновению отмеченных выше проблем со сходимостью численной процедуры. Как

следует из рис. 2, на котором линиями обозначены результаты численных расчетов по формулам (1)–(3), для всех представленных физических величин использование логарифмического закона (3) приводит к вполне удовлетворительному согласию с экспериментом.

Тем не менее и в случае логарифмической расходимости соотношения между параметрами в уравнении (1) заметно отличаются от ожидаемых в стандартной теории [11–14]. Для фазового перехода второго рода должно выполняться условие $|B_1| = |B_2|$ [14], в то время как анализ экспериментальных данных дает для теплоемкости $|B_2| \approx 2|B_1|$, диэлектрической проницаемости $|B_2| \approx 3|B_1|$ и для магнитных потерь $|B_2| \approx 1.4|B_1|$. Наилучшее “совпадение” наблюдается для скорости распространения ультразвука, хотя и в этом случае $|B_2| \approx 1.2|B_1|$. Такая асимметрия λ -точки при фазовом переходе ($|B_2| > |B_1|$) сопровождается выполнением неравенства $|A_1| > |A_2|$ для величин $\varepsilon(T)$, $\delta c(T)$ и $\chi''(T)$ (рис. 2, a–c). Следует подчеркнуть, что в теории Ландау большее значение теплоемкости всегда соответствует фазе с конечным значением параметра порядка, и для NaV_2O_5 должно выполняться условие $|A_1| < |A_2|$ [10–13].

Другой неожиданный аспект нашего анализа заключается в том, что все физические величины демонстрируют универсальное критическое поведение, описываемое логарифмической расходимостью (3). В то же

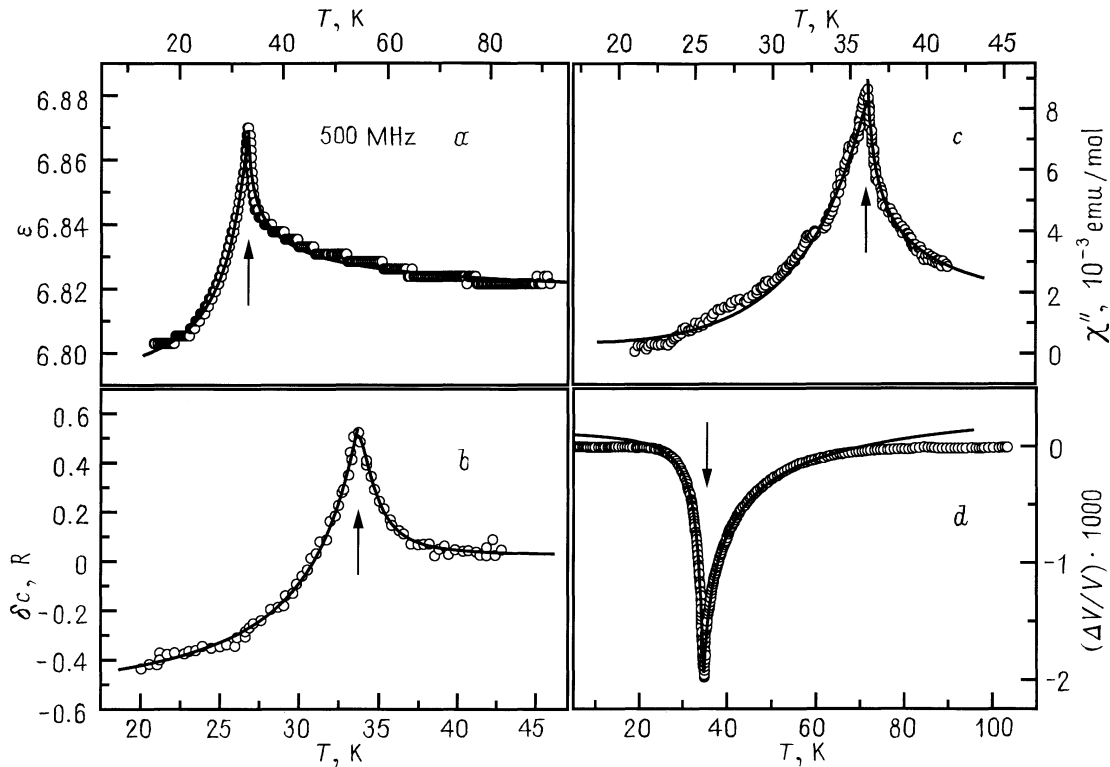


Рис. 3. Анализ критического поведения экспериментальных данных рис. 2 при помощи феноменологического соотношения (4) (см. текст). Обозначения аналогичны рис. 2.

время существующая теория фазовых переходов второго рода предсказывает различное критическое поведение для разных величин, например, для теплоемкости и диэлектрической проницаемости [11,13].

5. Наблюдаемые отклонения от стандартной теории фазовых переходов второго рода, дающей "жесткое" описание структуры критической области, ставят вопрос о том, в какой мере этот результат "устойчив" к выбору математической процедуры. Напомним, что случаю $p \rightarrow 0$ в степенной расхожимости (2) может соответствовать не только логарифмическое поведение, но и конечный скачок физической величины. В случае конечного скачка выберем функции $f_{1,2}$ в модельном виде

$$f_{1,2}(T - T_c) = (|T - T_c|^{p_{1,2}} + D_{1,2})^{-1}. \quad (4)$$

Феноменологическое описание набора экспериментальных данных, представленного на рис. 2, с помощью формул (1), (4) показано на рис. 3. Несмотря на то, что число свободных параметров в этом случае достигает четырех, численная процедура аппроксимации экспериментальных данных хорошо сходилась и результаты вычислений не зависели от начальных значений параметров. Характерная погрешность определения параметров $A_{1,2}$, $B_{1,2}$ и $D_{1,2}$ составила $\approx 15\%$; погрешности критических индексов $p_{1,2}$ приведены в таблице.

Как следует из данных рис. 3, предлагаемая процедура аппроксимации на основе уравнений (1), (4) позволяет хорошо описать форму всех экспериментальных

кривых, демонстрирующих критическое поведение. При этом найденные выше соотношения между параметрами: $|A_1| > |A_2|$ и $|B_1| < |B_2|$ остаются в силе и подтверждаются универсальность формы аномалии в точке перехода. В таблице приведены расчетные значения критических показателей в формуле (4) вместе с соответствующими значениями температур перехода. Хотя значения T_c различаются в пределах 3 К, что может быть связано с чувствительностью перехода к качеству кристаллов, ниже точки перехода все показатели оказываются примерно равны ($p_2 \approx 1.1$) и не зависят от типа анализируемой физической величины.

Критические индексы в NaV_2O_5

Величина	Источник	$p_1(T > T_c)$	$p_2(T < T_c)$	T_c, K
ϵ	Данная работа	0.59 ± 0.04	1.14 ± 0.04	33.2
χ''	[2]	0.60 ± 0.02	1.09 ± 0.12	36.1
$\Delta V/V$	[9]	0.69 ± 0.03	1.19 ± 0.04	34.8
δc	[3]	1.84 ± 0.06	1.06 ± 0.09	33.6
	[15]	1.59 ± 0.05	1.08 ± 0.06	33.5

В интервале $T > T_c$ универсальность сохраняется для $\epsilon(T)$, $\delta c(T)$ и $\Delta V/V(T)$, для которых критический показатель $p_1 = 0.6-0.7$ (таблица). В то же время теплоемкость характеризуется в 2-3 раза большими значениями $p_1 = 1.6-1.8$, хотя даже в этом случае

индекс p_1 не совпадает с соответствующим значением p_2 для $T < T_c$. Таким образом, сопоставление критических индексов выше и ниже перехода при описании критической области с помощью формул (1), (4) дает дополнительные основания считать, что в NaV_2O_5 нарушается обычно предполагаемая симметрия флуктуаций.

Таким образом, мы показали, что критическое поведение различных физических величин, включая диэлектрическую проницаемость вдоль оси c , демонстрирует заметные отклонения от предсказаний стандартной теории. К наиболее значительным расхождениям относятся сильная асимметрия критической области выше и ниже точки перехода, возникновение аномальных базовых линий, на фоне которых наблюдаются особенности, и практически одинаковая форма критических кривых независимо от типа физической величины (особенно сильно аспект универсальности выражен при $T < T_c$). К настоящему времени не вполне ясно, могут ли экспериментальные данные для NaV_2O_5 быть интерпретированы в рамках соответствующим образом модифицированной теории Ландау. Можно предположить, что истинная критическая область у NaV_2O_5 является существенно более узкой и наблюдаемые особенности не связаны с флуктуациями. Более того, нельзя исключить, что размытие особенностей вблизи T_c может быть вызвано дефектами кристаллической структуры NaV_2O_5 . Тем не менее результатом настоящей работы для диэлектрической проницаемости NaV_2O_5 при $T = T_c$ наблюдается конечный скачок, а не бесконечная расходимость $\varepsilon \rightarrow \infty$. Поэтому для окончательного ответа на вопрос о природе аномального критического поведения у NaV_2O_5 необходимо проведение дополнительных измерений расходимости физических величин с высоким температурным разрешением.

Список литературы

- [1] M. Isobe, Y. Ueda. J. Phys. Soc. Japan **65**, 1178 (1996).
- [2] A.N. Vasil'ev, A.I. Smirnov, M. Isobe, Y. Ueda. Phys. Rev. **B56**, 5065 (1997).
- [3] J. Hemberger, M. Lohmann, N. Nicklas, A. Loidl, M. Klemm, G. Obermeier, S. Horn. Europhys. Lett. **42**, 661 (1998).
- [4] T. Chatterji, K.D. Liss, G.J. McIntyre, M. Weiden, R. Hauptmann, C. Geibel. Solid State Commun. **108**, 23 (1998).
- [5] M.C. Cross. Phys. Rev. **B20**, 4606 (1979).
- [6] S. Nishimoto S., Y. Ohta. Cond-mat/9805336.
- [7] Y. Sekine, N. Takeshita, N. Mori, M. Isobe, Y. Ueda. Technical Report of ISSP. Ser. A, N 3371. Japan (1998).
- [8] M.Koppen, D. Pankert, R. Hauptmann, M. Lang, M. Weiden, C. Geibel, F. Steglich. Phys. Rev. **B57**, 8466 (1998).
- [9] P. Fertey, M. Poirier, M. Castonguay, J. Jegondez, A. Revcolevchi. Phys. Rev. **B57**, 13 698 (1998).
- [10] С.В. Демишев, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко, Н.А. Случанко, Н.А. Самарин, А.Г. Ляпин. Письма в ЖЭТФ **65**, 4 527 (1997).
- [11] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 239 с.
- [12] J.-C. Toledano, P. Toledano. The Landau Theory of Phase Transitions. World Scientific, Singapore (1994). 451 p.
- [13] Ш. Ма. Современная теория критических явлений. Мир, М. (1980). 298 с.
- [14] Р.П. Фейнман. Статистическая механика. Мир, М. (1978). 407 с.
- [15] D.K. Power, J.W. Brill, Z. Zeng, M. Greenblatt. Phys. Rev. **B58**, R2937 (1998).