NaV_2O_5

- NaV_2O_5: eine viertel-gefüllte Leiter-Verbindung
- Magnon-Dispersion vs. Ladungs-Ordnung ($T < T_{SP}$)

Motivation: Untersuchung vom Wechselspiel zwischen
Valenz-Fluktuationen und magnetischem Austausch
in einer Spin-Flüssigkeit

Vanadate

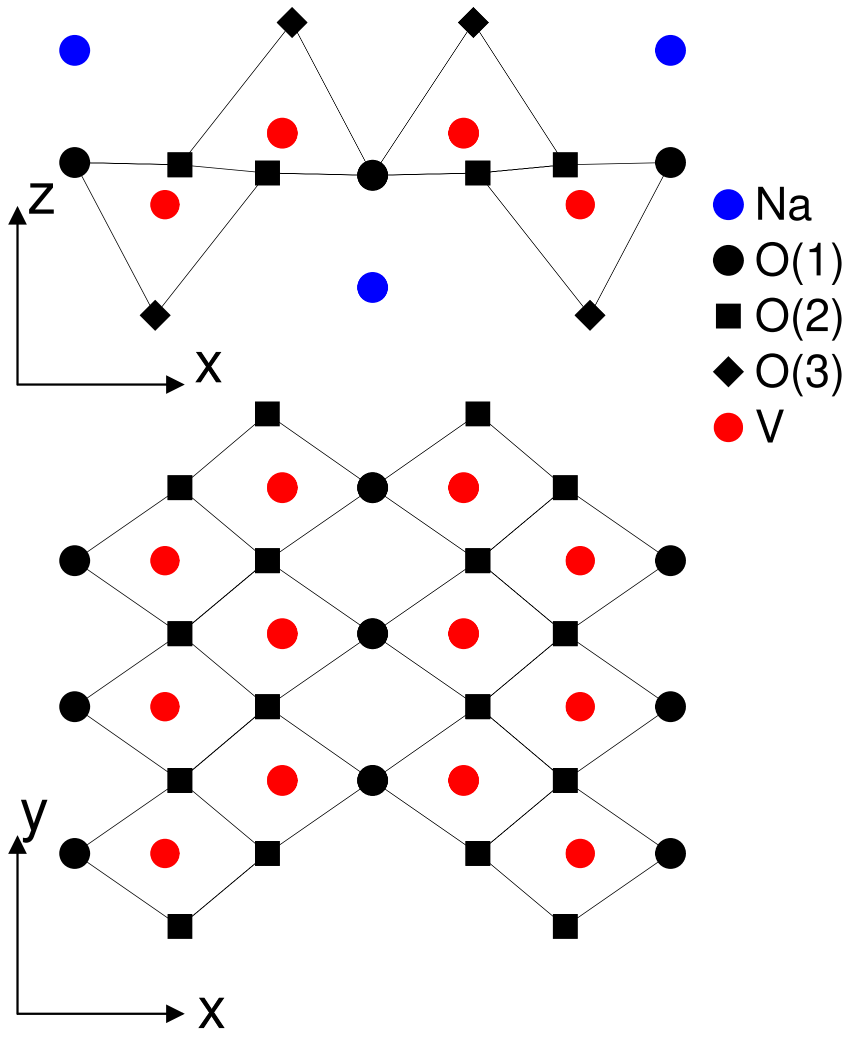
- strukturelle und elektronische Vielfalt. Beispiel:

isostrukturelle Verbindungen

V^{5+}	$V^{4.5+}$	V^{4+}
$(3d)^0$	$(3d)^{0.5}$	$(3d)^1$
V_2O_5	LiV_2O_5	MgV_2O_5
	NaV_2O_5	CaV_2O_5

- V_2O_5: Band-Isolator
- NaV_2O_5: viertel-gefüllte Leiter
- CaV_2O_5: halb-gefüllte Leiter

NaV_2O_5 – Kristall-Struktur



Warum ist NaV_2O_5 ein Isolator?

▷ Valenz: $V^{4.5+} \hat{=} (3d)^{0.5}$

▷ $\chi(T)$: Spin-1/2 Heisenberg

▷ Wo sind die magn. Momente?

Physik des Phasenüberganges

▷ $\mathrm{T} < \mathrm{T_c} = 34\,\mathrm{K}$: (Isobe & Ueda JPSJ '96)

Spin-Gap + Ladungs-Ordnung

▷ $2\,\mathrm{V}^{4.5+} \rightarrow \mathrm{V}^{5+} + \mathrm{V}^{4+}$: Struktur?

Warum ist NaV_2O_5 ein Isolator?

$[T > T_c]$

(A)

Ladungs-Trennung: $2V^{4.5+} \rightarrow V^{4+} + V^{5+}$

zig-zag Heisenberg-Kette

(Galy *al.*, CRAC '66)

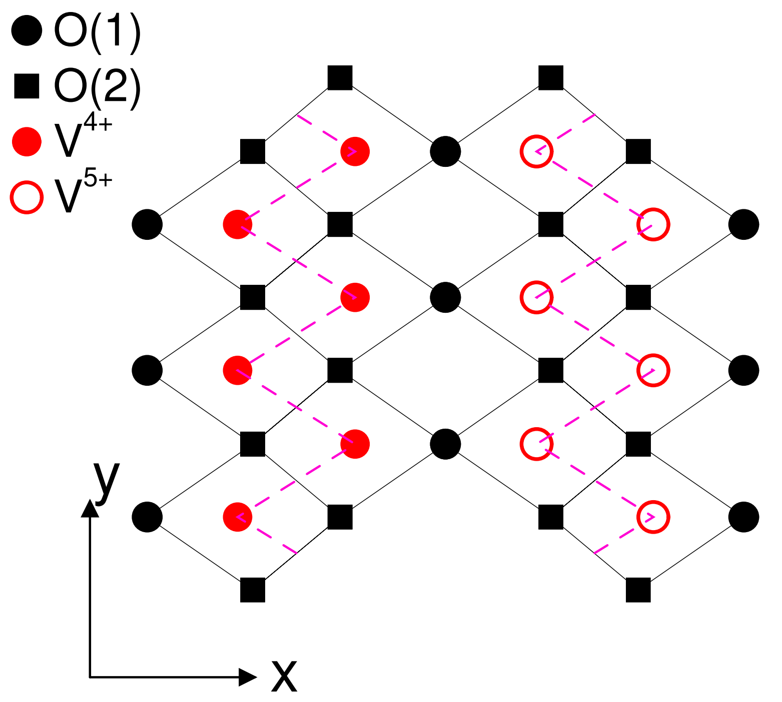
(B)

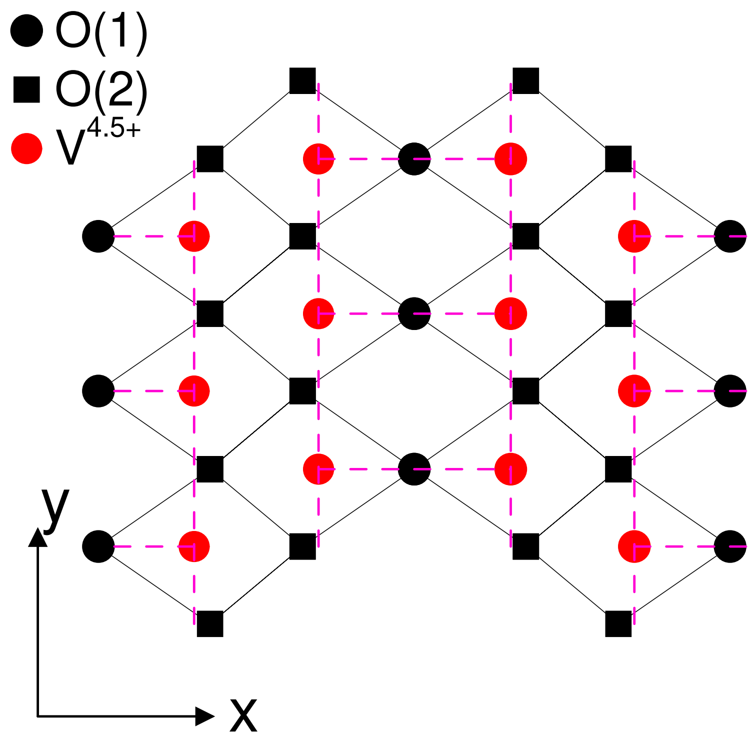
$V^{4.5+}$: homogene Ladung

viertel-gefüllte Heisenberg-Leiter

(Smolinski *al.*, PRL '98)

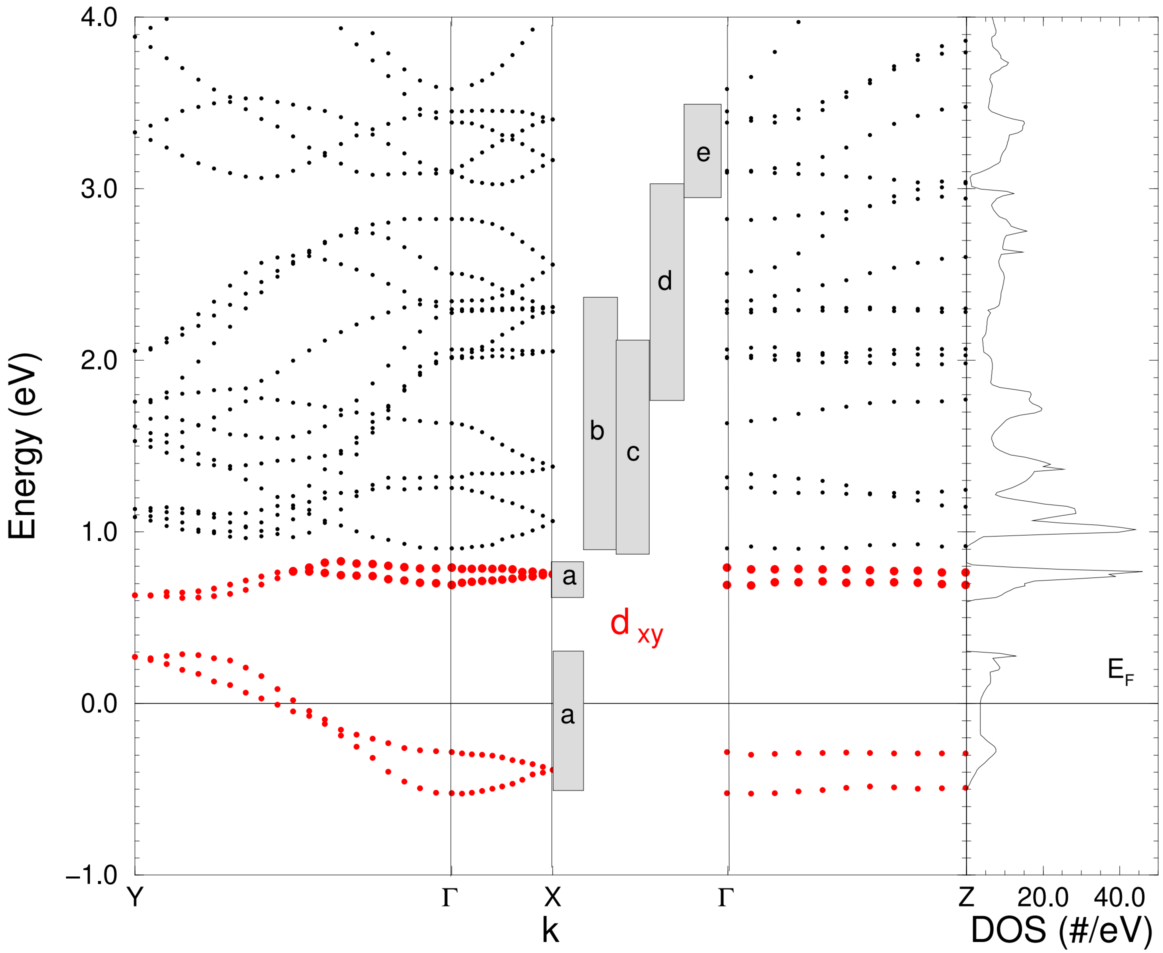
(Horsch & Mack, EPJB '98)





NaV_2O_5 – Band-Struktur

[DFT - LAPW]



* O-p voll ($\approx -3\,$eV), Na-s leer

* keine Dispersion entlang c → elektronisch 2D

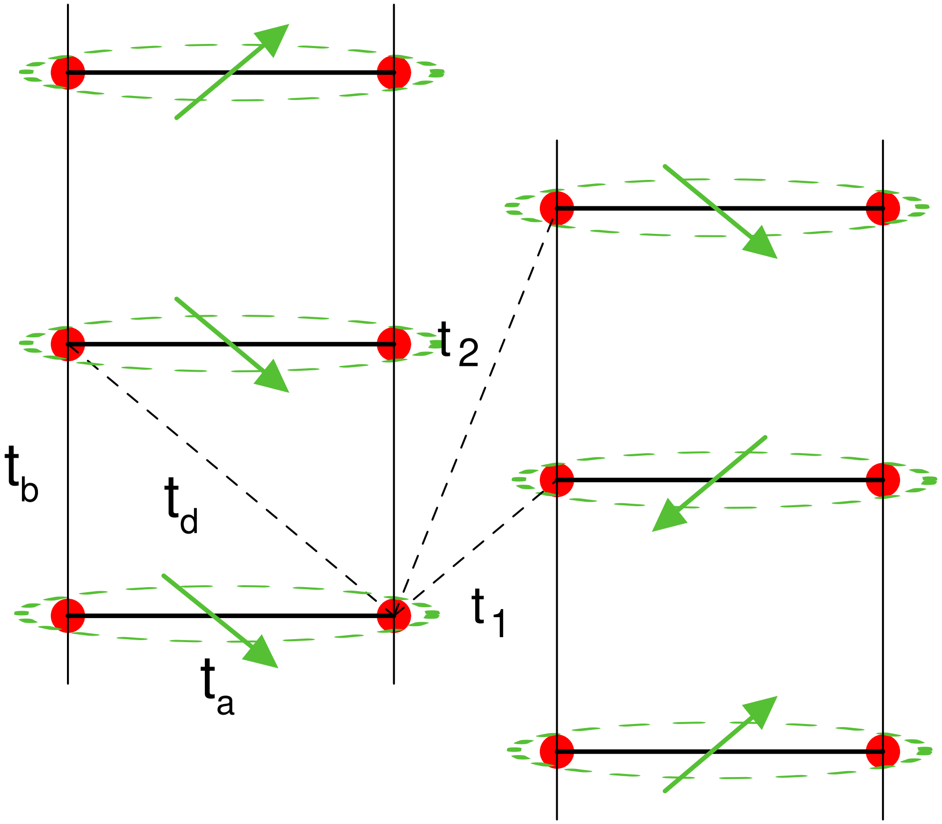
---

* 4 V-Ionen pro Zelle

* 2 $V-(3d)$ Bänder an der Fermikante → halb-voll

* Hubbard-U → Isolator

viertel-gefüllte Leiter-Struktur



* ein Elektron pro Sprosse
  $t_a = -0.375\,\mathrm{eV}$

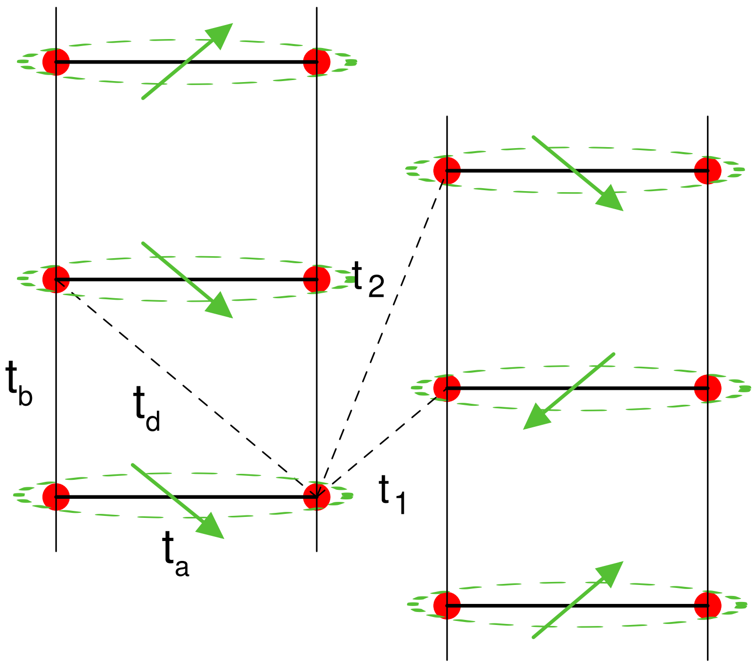
* V-O-V Orbital

  bindend: ein Elektron
  anti-bindend: leer

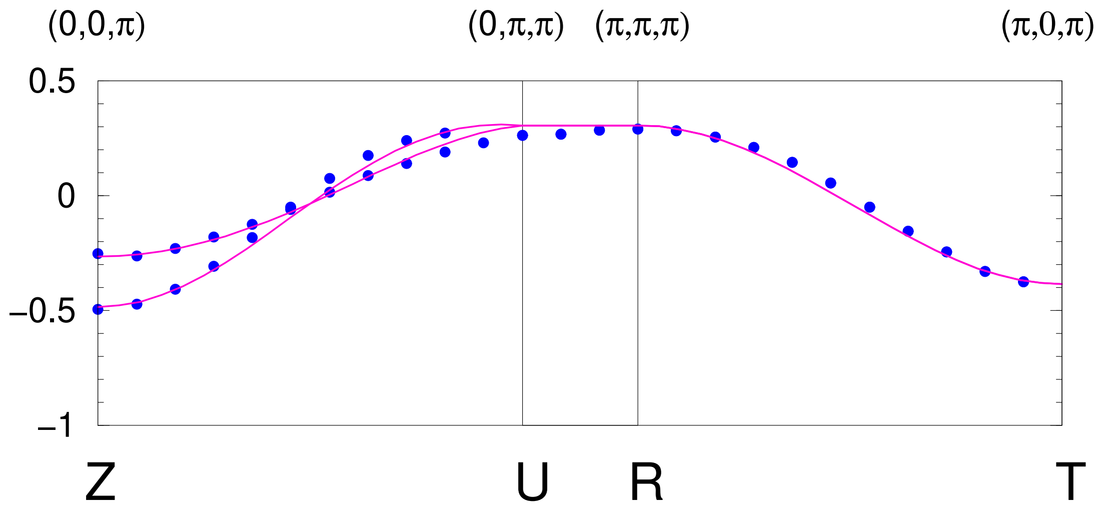
Das magnetische Moment (Spin-1/2) ist auf zwei $V^{4.5+}$-Ionen verteilt

Tight-binding Analyse

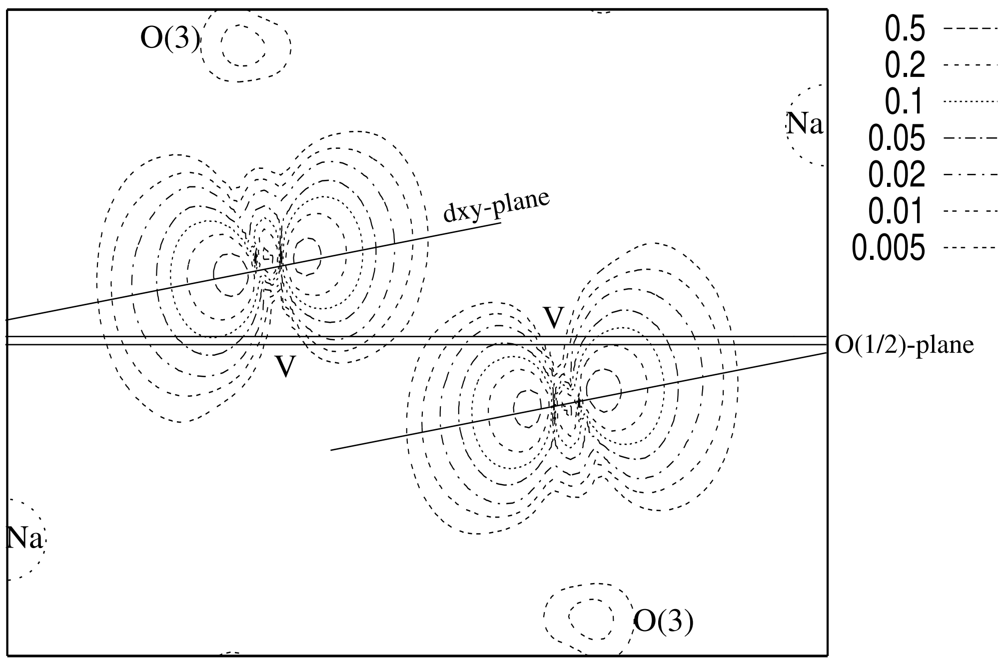
- Integration der O-p Bänder $\rightarrow$ $\mathrm{t_d}$
- (anti-)bindende Orbitale, Dispersionen: $\pm t_a + 2\,(t_b \pm t_d)\cos(k_y)$

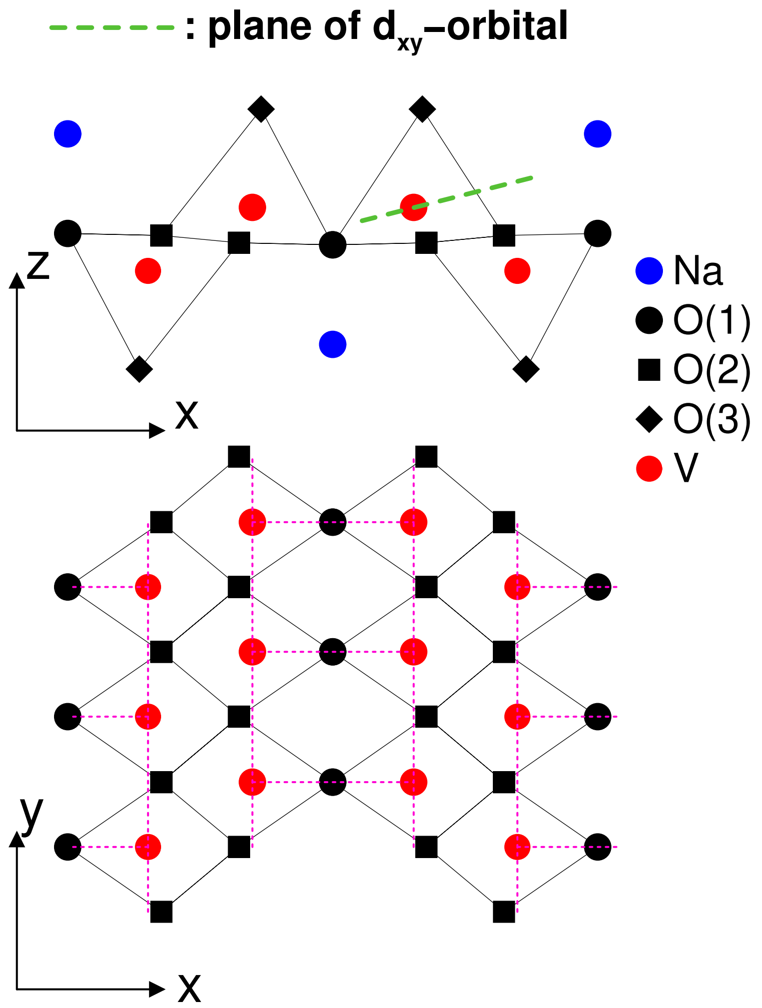


$\mathrm{t_1} = -0.03\,\mathrm{eV}$	$\mathrm{t_b} + \mathrm{t_d} = -0.17\,\mathrm{eV}$
$\mathrm{t_2} = -0.05\,\mathrm{eV}$	$\mathrm{t_d} = -0.09\,\mathrm{eV}$
$\mathrm{t_a} = -0.375\,\mathrm{eV}$	$\mathrm{t_a} = -0.08\,\mathrm{eV}$



Position des d_{xy}-Orbitals





- d_{xy} Orbital zeigt auf $O(1) - p_y$

  $\Rightarrow$ $(pd\pi)$ großes Hüpfmatrixelement: $t_{pd} = 1.2$ eV

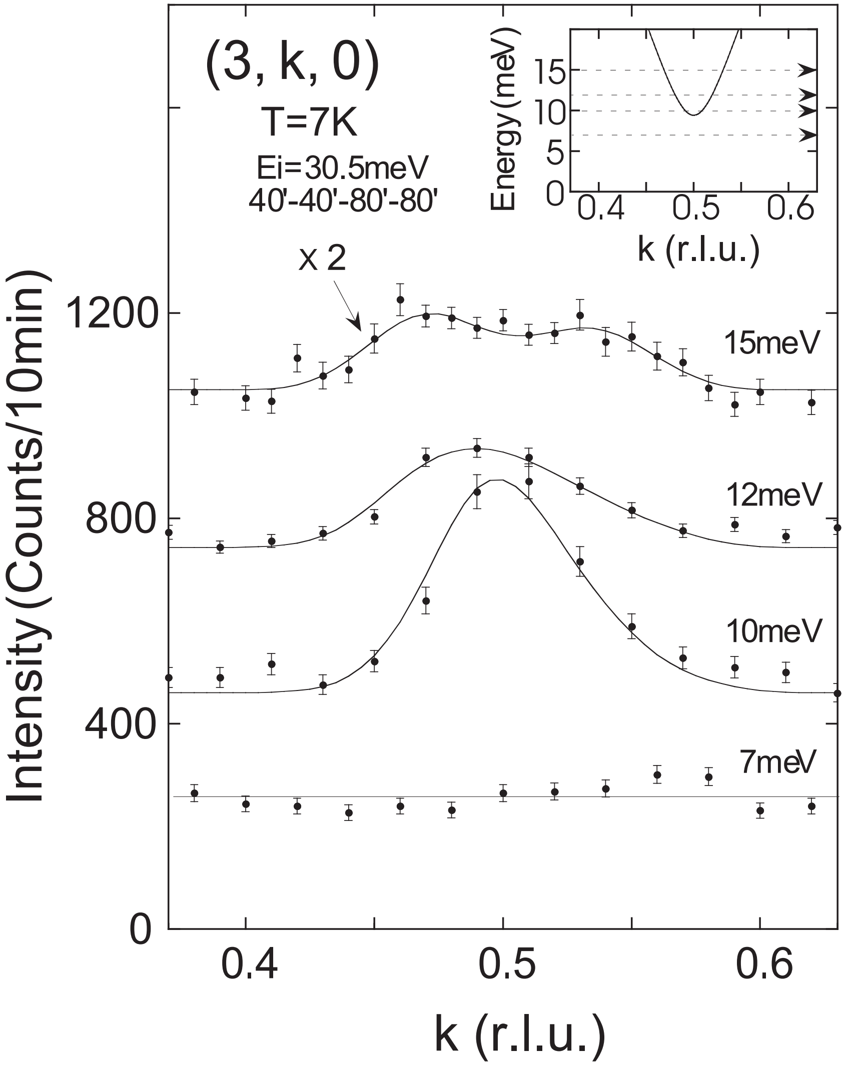
- Inter-Leiter V-V Hüpfen: $t_1 = 0.03\,\text{eV}$

  $\Rightarrow$ Zwei-Center Beitrag $(dd\delta)$-artig

Der Phasenübergang bei $T_c = 34\,K$

Spin-gap

Ladungs-Ordnung



(Yoshihama *et al.*, JPSJ '98)

- ^{23}Na-NMR: $2\,V^{4.5+} \rightarrow V^{4+} + V^{5+}$

  (Ohama *et al.*, IPSJ '97)

- Kristallographie (128 Atome pro EZ)
  - ◇ $4\,V^{4.5+} \rightarrow V^{4+} + 2\,V^{4.5+} + V^{5+}$

    (Lüdecke *et al.*, PRL '99)

    (van Smaalen *et al.*, EPL '00)

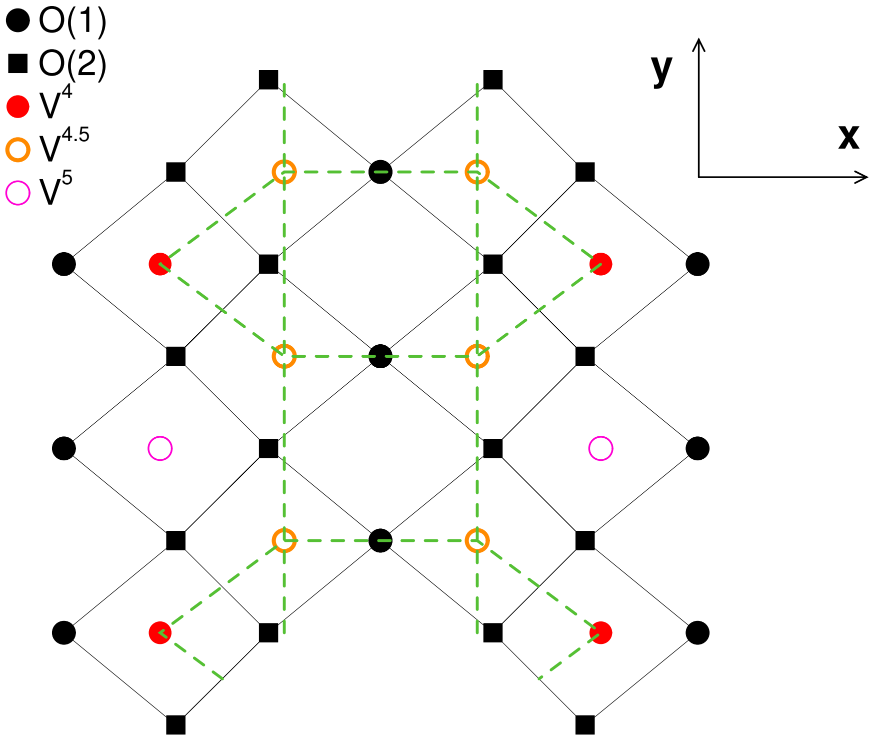
    (de Boer *et al.*, PRL '00)

    (Bernert *et al.*, EJPB '01)
  - ◇ $2\,V^{4.5+} \rightarrow V^{4+} + V^{5+}$

    (van Smaalen *et al.*, PRB '01)

Wie ordnet die Ladung für $T < T_c$?

$$\boxed{4\,V^{4.5+} \rightarrow V^{4+} + 2\,V^{4.5+} + V^{5+}}$$

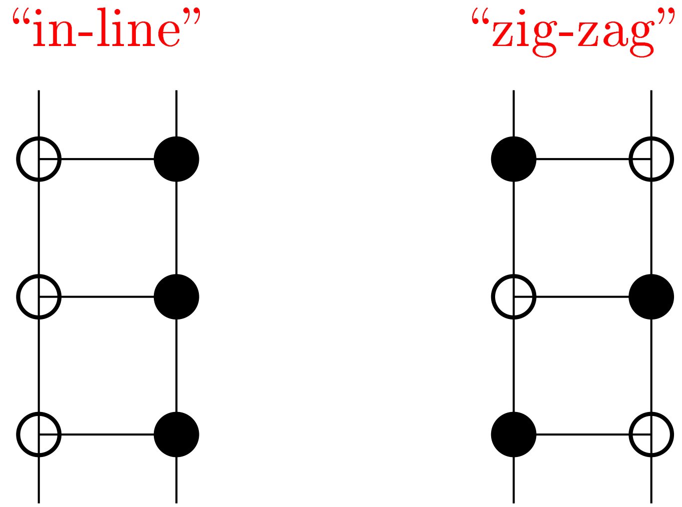


>> inkompatibel mit Dispersion und Gap <<

(Gros *et al.*, PRB '00)

(Honecker & Brenig, PRB '01)

$$\boxed{2\,V^{4.5+} \rightarrow V^{4+} + V^{5+}}$$



Magnon-Dispersion $\rightarrow$ zig-zag

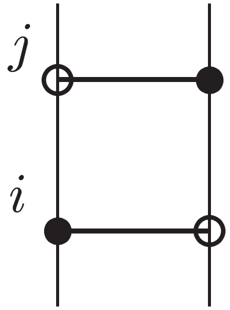
(Gros & Valenti, PRL '99)

(Grenier *et al.* , PRL '01)

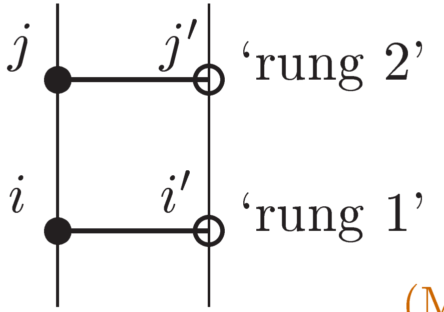
Ladungs-Ordnung $\leftrightarrow$ Magnetischer-Austausch

- Ordnungs-Parameter Δ_c

  $*$ $\rho = (1 \pm \Delta_c)/2$: Ladungsdichte am V-Platz



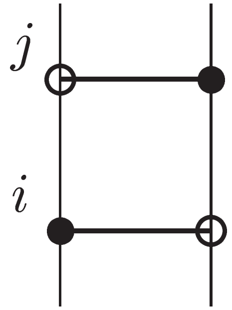
- Austausch zwischen Gitterplätzen:
  $J_{i,j} \sim \rho_i \, \rho_j$



- zwischen Sprossen:
  $J_{1,2} \sim (\rho_i \, \rho_j + \rho_{i'} \, \rho_{j'})$

(Mostovoy & Khomskii, SSC '99)
(Sa & Gros, EPJB '00)
(Yushankhai & Thalmeier, PRB '01)

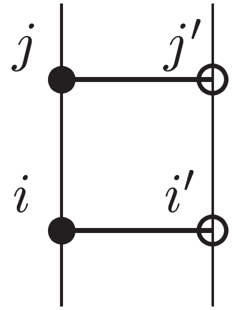
Austausch entlang der Leiter



- 'zig-zag' Ordnung: $J \sim (1+\Delta_c)\,(1-\Delta_c)$

$$\boxed{J = J_\infty\;(1-\Delta_c^2) < J_\infty}$$

zig-zag



- 'in-line' Ordnung : $J \sim \left[(1+\Delta_c)^2 + (1-\Delta_c)^2\right]$

$$\boxed{J = J_\infty\;(1+\Delta_c^2) > J_\infty}$$

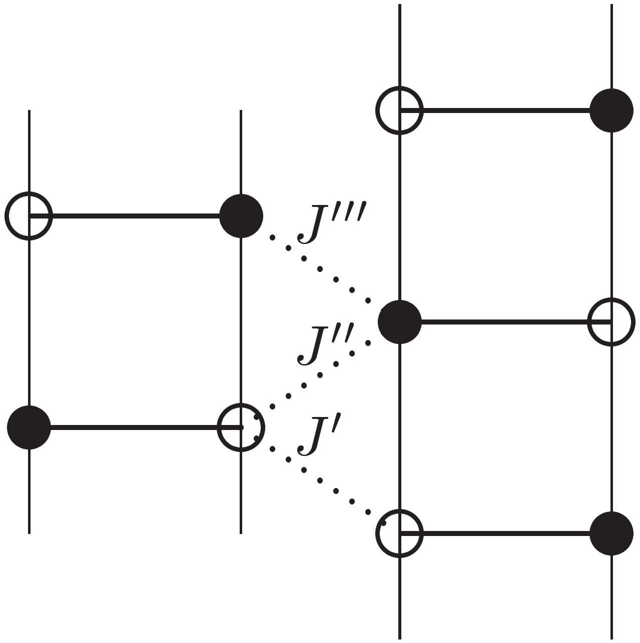
in-line

- Exp.: $440\,\mathrm{K} \approx \mathrm{J} < \mathrm{J}_\infty \approx 560\,\mathrm{K}$

  $\Rightarrow$ zig-zag ordering: $\Delta_c^2 \approx 0.2$

Austausch zwischen Leitern

$T > T_{SP}$: J'_{∞}



$$J''' = J'_{\infty}(1 + \Delta_c)^2$$

$$J'' = J'_{\infty}(1 - \Delta_c^2)$$

$$J' = J'_{\infty}(1 - \Delta_c)^2$$

- totale (effektive) zwischen-Leiter Kopplung: $J'_{tot.} = 2J'' - J' - J''$

$$\boxed{J'_{tot.} = -4\Delta_c^2\, J'_{\infty}}$$

$\Rightarrow$ Magnonen-Dispersion entlang a nur für $\Delta_c^2 > 0$

$\Rightarrow$ nur für $T < T_c$

Spin-Dynamik

- $\triangleright$ bond-Operator Theory
- $\triangleright$ Dimere: $J_{1/2} = J(1 \pm \delta)$

Dimer-Basis: Singlet $s^\dagger$

Triplet $t^\dagger_\alpha$, $\alpha = x, y, z$

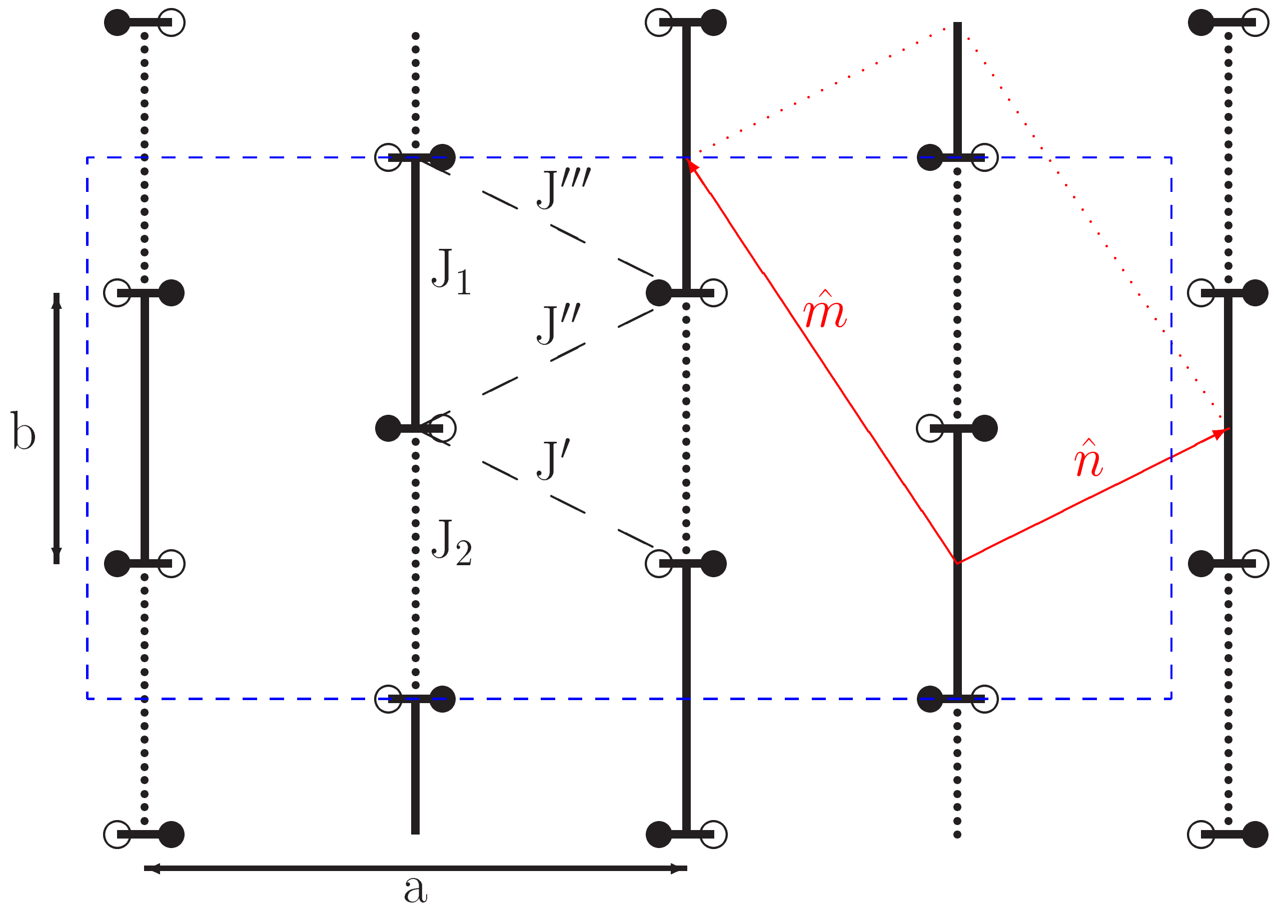
- $\triangleright$ Zwangsbedingung: $\boxed{\langle s^\dagger s + \sum_\alpha t^\dagger_\alpha t_\alpha \rangle = 1}$ $\rightarrow$ Elimination des Singlets

- $\triangleright$ 'linearized Holstein-Primakov' Approximation (LHP)

$$H^{(LHP)} = J_1 \sum_{\mathbf{k},\alpha} \left[(1+\epsilon_{\mathbf{k}})\, t^\dagger_{\mathbf{k},\alpha} t_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{2} \left(t^\dagger_{\mathbf{k},\alpha} t^\dagger_{-\mathbf{k},\alpha} + t_{\mathbf{k},\alpha} t_{-\mathbf{k},\alpha} \right) \right]$$

- $\triangleright$ Bogoliubov Trafo $\Rightarrow$ Magnon-Dispersion: $\boxed{E(\mathbf{k}) = J_1 \sqrt{1 + 2\epsilon_{\mathbf{k}}}}$

Einheitszelle für Spin-Dynamik



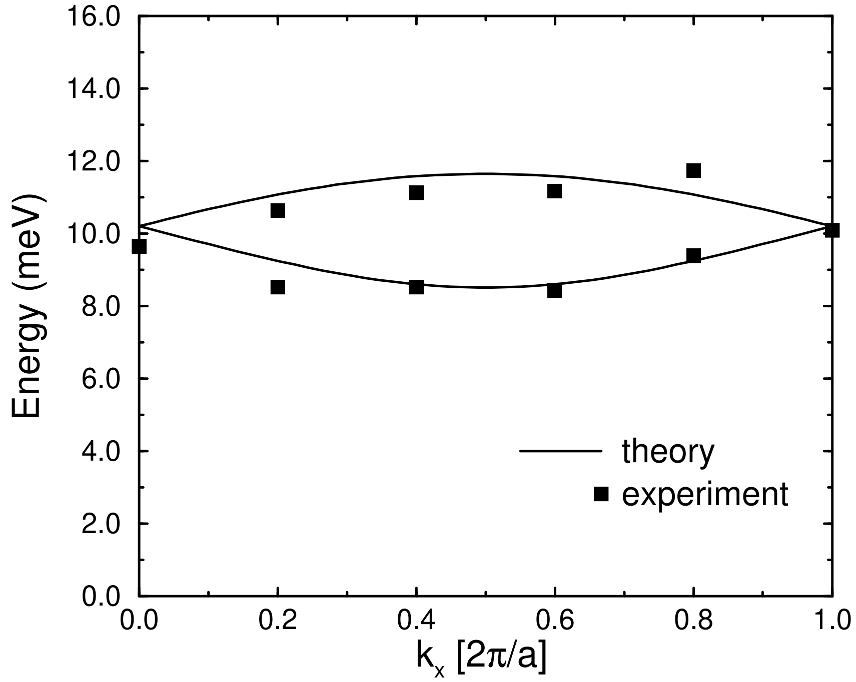
orthorhombic unit cell

primitive unit cell

▷ matrix element

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{2J'' - J'''}{2J_1}\cos\left(k_x\frac{a}{2} + k_y\frac{b}{2}\right) - \frac{J'}{2J_1}\cos\left(k_x\frac{a}{2} - k_y\frac{3b}{2}\right) - \frac{J_2}{2J_1}\cos\left(2bk_y\right)$$

▷ Parameters: $J_\infty = 560$ K, $J = 440$ K, $\Delta_c^2 \approx 0.2$
$\delta = 0.034$, $J'_\infty = 1.01\,\mathrm{meV} = 11.7\,\mathrm{K}$



∗ Zwischen-Leiter Austausch J'_∞

$$\boxed{J'_\infty / J_\infty \sim 1/45}$$

∗ $k_y = \pi/b,\ \ k_x \in [-\pi/a, \pi/a]$

(Yoshihama *et al.*, JPSJ '98)