

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

СООТНОШЕНИЕ 90- И 180-ГРАДУСНОГО ОБМЕННЫХ ВКЛАДОВ  
В МОНООКСИДАХ NiO И CoO ПРИ ОБЫЧНОМ  
И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2022 г. С. И. Полукеев<sup>а</sup> \*, В. А. Гавричков<sup>а</sup>, С. Г. Овчинников<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физики СО РАН, ул. Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036 Россия

<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

\*e-mail: psi@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 10.11.2021 г.

После доработки 31.01.2022 г.

Принята к публикации 31.01.2022 г.

Дана оценка 90- и 180-градусного суперобменного взаимодействия в мотт-халбардовских диэлектриках NiO и CoO при обычных условиях и под высоким гидростатическим давлением, приводящим к спиновому кроссоверу на магнитных ионах. Показано, что магнитное упорядочение в данных материалах полностью определяется 180-градусным суперобменом во второй координационной сфере.

**Ключевые слова:** обменное взаимодействие, мотт-халбардовский диэлектрик, спиновый кроссовер

**DOI:** 10.31857/S0015323022070154

ВВЕДЕНИЕ

Монооксиды переходных  $3d$ -металлов составляют важный класс мотт-халбардовских диэлектриков [1, 2], обладающих широкой  $d-d$ -диэлектрической щелью корреляционного типа [3], которая появляется благодаря сильному кулоновскому отталкиванию электронов на магнитных ионах. Благодаря их простой кристаллической структуре каменной соли они были выбраны в качестве тестовых образцов для различных теоретических подходов. Электронные свойства этих материалов были предметом множества обсуждений [4]. Были также проведены интенсивные экспериментальные исследования с целью определить природу магнитного упорядочения и величину орбитальных вкладов во всем ряду [5–7].

Магнитная структура простых монооксидов MnO, NiO и CoO была установлена методом нейтронной дифракции в [8]. В этой структуре ФМ-слои (111) упорядочены антиферромагнитно. Каждый магнитный момент параллелен шести ближайшим соседям и антипараллелен остальным шести ближайшим соседям [6]. Это упорядочение обусловлено суперобменным взаимодействием между вторыми соседями через кислородные  $p$ -орбитали [9].

Из-за структурных особенностей монооксидов их магнитное состояние определяется как 90, так и 180-градусными обменами [10]. При этом результирующим магнитным упорядочением явля-

ется АФМ-упорядочение с температурой Нееля 533 К [11]. Преобладающим вкладом в суперобмен является антиферромагнитный 180-градусный обмен между вторыми соседями  $J_2 = 221$  К (19.01 мЭВ) Вклад 90-градусного обмена между ближайшими соседями имеет ФМ-характер и сильно уступает по величине:  $J_2 = 15.9$  К (1.37 мЭВ) [11].

Цель данной работы – найти отношение величин 90- и 180-градусного обмена в NiO и CoO при обычных условиях и под высоким давлением с помощью обобщенного метода сильной связи (ГТВ), который применяли в работах [12–17] для изучения обменного взаимодействия в магнитных диэлектриках под оптической накачкой и сверхвысоким давлением.

ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
В ОКСИДАХ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА  
ПРИ ОБЫЧНОМ ДАВЛЕНИИ

Суперобменное взаимодействие, ответственное за магнитную структуру мотт-халбардовских диэлектриков, обусловлено рождением виртуальных электрон-дырочных пар, которые можно графически представить в виде обменных петель [12]. Суперобменный гамильтониан

$$\hat{H}_s = -\sum_{i \neq j} J_{ij}^{tot} \left( \hat{S}_{i n_0} \hat{S}_{j n_0} - \frac{1}{4} \hat{n}_{i n_0}^{(h)} \hat{n}_{j n_0}^{(e)} \right) \quad (1)$$

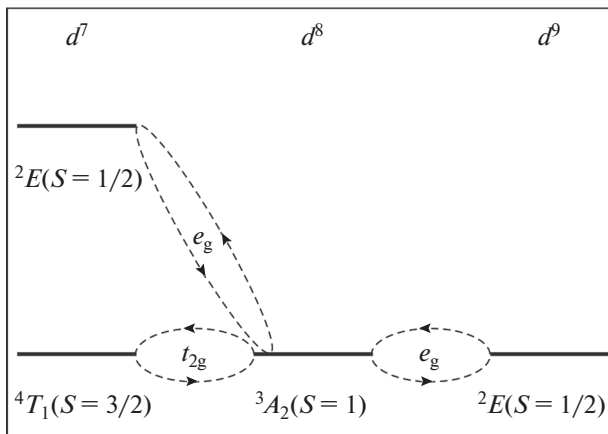


Рис. 1. Обменные петли, участвующие в суперобменном взаимодействии в NiO при обычном давлении.

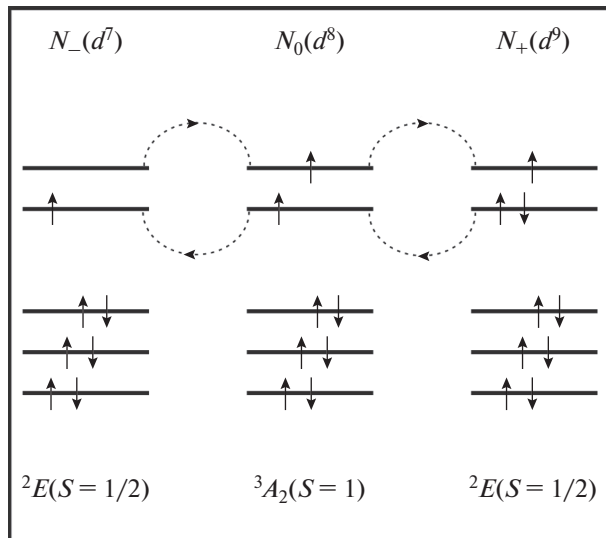


Рис. 2. Схема обменной петли  $J_{2E,2E}^{AFM}$ , дающей основной вклад в  $180^\circ$  суперобмен в NiO при обычном давлении.

представляет собой сумму вкладов от всех основных и возбужденных состояний:

$$J_{ij}^{tot} = \sum_{he} \frac{J_{ij}(h,e)}{(2S_h + 1)(2S_{n_0} + 1)}, \quad (2)$$

где индекс  $n_0$  обозначает основное состояние магнитного иона в конфигурации  $d^n$ ,  $h$  и  $e$  – состояния с добавлением одной дырки ( $d^{n-1}$ ) и одного электрона ( $d^{n+1}$ ) соответственно. Спиновые множители в знаменателе появляются из-за одноэлектронного характера суперобменного взаимодействия и отражают кратность вырождения термов, участвующих в данной обменной петле.

Знак каждого вклада определяется соотношением спинов электронного и дырочного термов  $S(d^{n-1}) = S(d^{n+1})$  (АФМ) или  $S(d^{n-1}) = S(d^{n+1}) \pm 1$  (ФМ) [12, 18]. Величина вклада в суперобмен равна  $J = \frac{2t(\gamma)^2}{\Delta}$ , где  $t(\gamma)$  – интеграл перескока,  $\gamma = 90^\circ, 180^\circ$  – угол суперобмена,  $\Delta = E(d^{n-1}) + E(d^{n+1}) - 2E(d^n)$  – энергетический знаменатель, являющийся обобщением параметра  $U$  в модели Хаббарда. Также учитывается величина перекрытия орбиталей, участвующих в образовании электрон-дырочной пары. Основной вклад в  $180^\circ$ -градусный обмен дают обменные петли с перекрытием  $e_g - e_g$ , а в  $90^\circ$ -градусный – с перекрытием  $e_g - t_{2g}$ , которое уступает по величине в  $\sqrt{3}$  раз, поэтому  $t(180^\circ) = \sqrt{3}t(90^\circ)$ .

Из рис. 1 видно, что основной вклад в  $180^\circ$  обмен в NiO дает одна АФМ обменная петля  $J(180^\circ) = J_{2E,2E}^{AFM}$ , схема которой представлена на рис. 2.

Найдем энергии участвующих в суперобмене состояний и вычислим энергетический знаменатель:

$$E(d^7) = 21U - 9J_H - 18Dq_{CO}^*, \quad (3)$$

$$E(d^8) = 28U - 13J_H - 12Dq, \quad (4)$$

$$E(d^9) = 36U - 16J_H - 6Dq, \quad (5)$$

$$\Delta(180^\circ) = E(d^7) + E(d^9) - 2E(d^8) = U + J_H. \quad (6)$$

Главный вклад в  $90^\circ$  суперобмен дает ФМ-обменная петля  $J(90^\circ) = J_{4T_1,2E}^{FM}$ , показанная на рис. 3.

Энергии состояний и энергетический знаменатель для этой обменной петли равны:

$$E(d^7) = 21U - 11J_H - 8Dq, \quad (7)$$

$$E(d^8) = 28U - 13J_H - 12Dq, \quad (8)$$

$$E(d^9) = 36U - 16J_H - 6Dq, \quad (9)$$

$$\Delta(90^\circ) = E(d^7) + E(d^9) - 2E(d^8) = U + 10Dq - J_H. \quad (10)$$

Тогда величины  $180^\circ$ - и  $90^\circ$ -градусного обменных вкладов имеют вид:

$$J(180^\circ, P) = -\frac{11}{23} \frac{2t(180^\circ, P)^2}{U + J_H}, \quad (11)$$

$$J(90^\circ, P) = \frac{11}{43} \frac{2t(90^\circ, P)^2}{3U + 10Dq(P) - J_H}, \quad (12)$$

причем интеграл перескока  $t(180^\circ, P)$  и параметр кристаллического поля  $10Dq(P)$  меняются с дав-

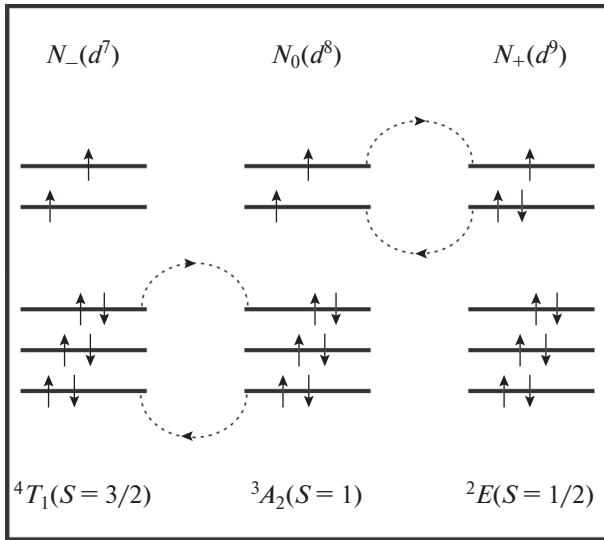


Рис. 3. Схема обменной петли  $J_{4T_1, 2E}^{FM}$ , дающей основной вклад в 90-градусный суперобмен в NiO при обычном давлении.

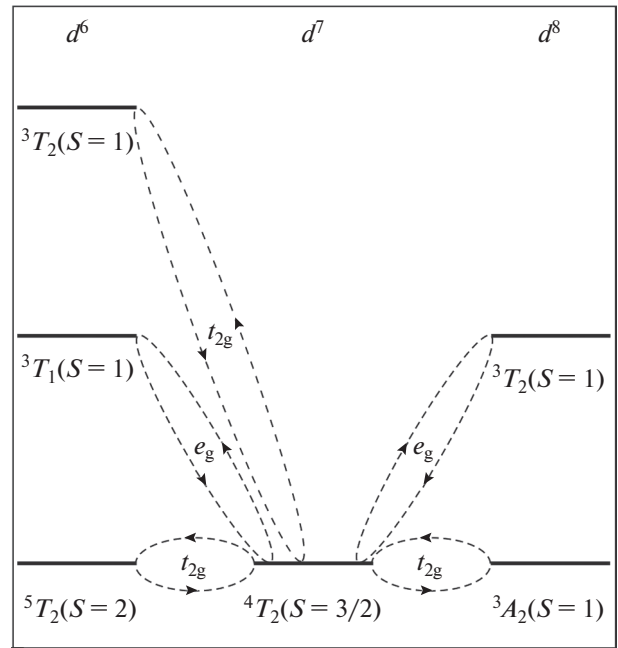


Рис. 4. Обменные петли, участвующие в суперобменном взаимодействии в CoO при обычном давлении.

лением по линейным законам  $t(\gamma, P) = t_0(\gamma) + \alpha_i P$  и  $10Dq(P) = 10Dq(0) + \alpha_\Delta P$ , где  $t_0(\gamma)$  и  $10Dq(0)$  – значения при обычном атмосферном давлении,  $\alpha_i = 0.815$  мэВ/ГПа,  $\alpha_\Delta = 7.28$  мэВ/ГПа, [19]. Следуя работе [19], используем значения параметров  $U = 5.45$  эВ,  $J_H = 0.75$  эВ,  $10Dq(0) = 1$  эВ, и найдем отношение обменных вкладов при обычном давлении:

$$\left| \frac{J(180^\circ, P_0)}{J(90^\circ, P_0)} \right| \approx 6. \quad (13)$$

Случай CoO имеет важное отличие. Из рис. 4 можно видеть, что основной вклад в 90-градусный суперобмен дается не одной, а двумя петлями противоположного знака  $J^{FM}(90^\circ) = J_{5T_2, 3T_2}^{FM}$  и  $J^{AFM}(90^\circ) = J_{3T_1, 3A_2}^{AFM}$ , схемы которых представлены на рис. 5 и рис. 6. При этом имеется одна АФМ петля  $J(180^\circ) = J_{3T_1, 3T_2}^{AFM}$ , определяющая характер 180-градусного суперобмена (рис. 7).

Проделив аналогичные вычисления, получим вклады от этих петель:

$$J(180^\circ, P) = -\frac{11}{34} \frac{2t(180^\circ, P)^2}{U + 2J_H}, \quad (14)$$

$$J^{FM}(90^\circ, P) = \frac{11}{54} \frac{2t(90^\circ, P)^2}{4U + 10Dq(P) - J_H}, \quad (15)$$

$$J^{AFM}(90^\circ, P) = -\frac{11}{34} \frac{2t(90^\circ, P)^2}{U + 10Dq(P) + 2J_H}. \quad (16)$$

Результирующий 90-градусный суперобмен имеет величину  $J(90^\circ, P) = J^{FM}(90^\circ, P) + J^{AFM}(90^\circ, P)$ . При обычном давлении отношение обменных интегралов равно

$$\left| \frac{J(180^\circ, P_0)}{J(90^\circ, P_0)} \right| \approx 21. \quad (17)$$

Мы видим, что 90-градусный обмен уступает 180-градусному на порядок. В отличие от случая

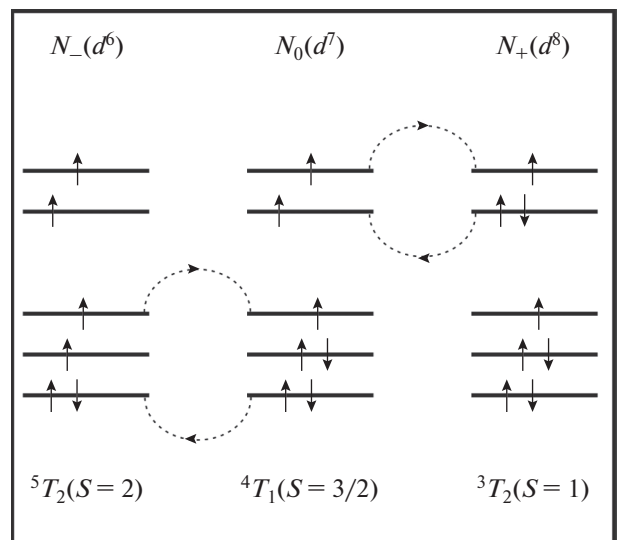


Рис. 5. Схема обменной петли  $J_{5T_2, 3T_2}^{FM}$ , дающей вклад в 90-градусный суперобмен в CoO при обычном давлении.

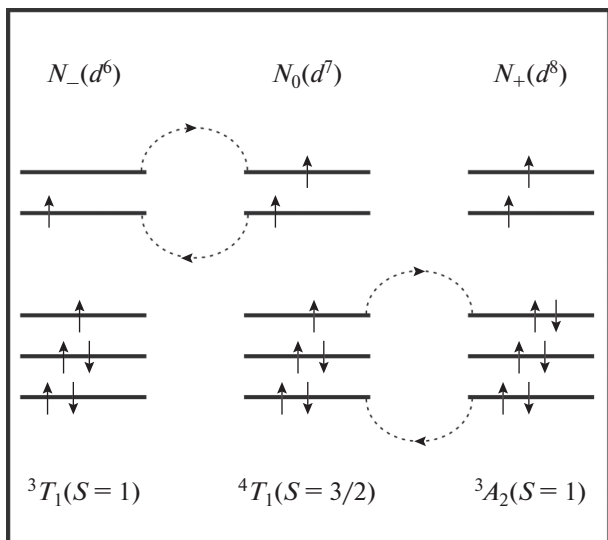


Рис. 6. Схема обменной петли  $J_{3T_1, 3A_2}^{AFM}$ , дающей вклад в 90-градусный суперобмен в CoO при обычном давлении.

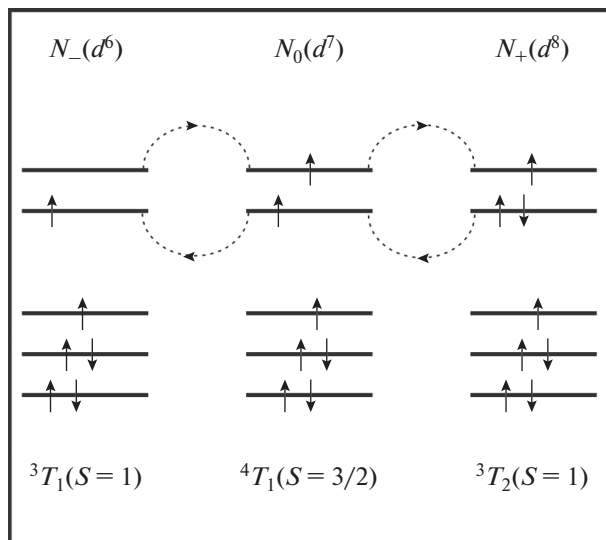


Рис. 7. Схема обменной петли  $J_{3T_1, 3T_2}^{AFM}$ , дающей основной вклад в 180-градусный суперобмен в CoO при обычном давлении.

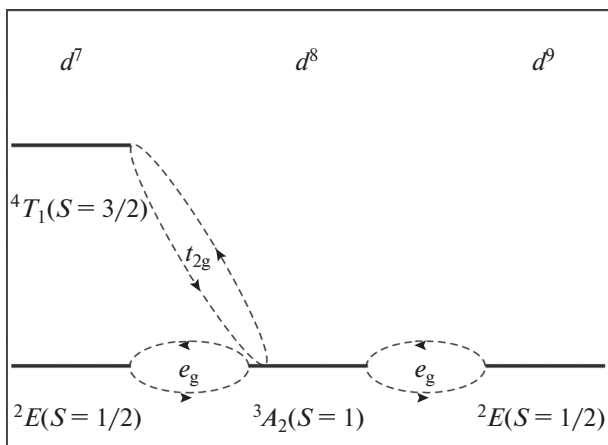


Рис. 8. Обменные петли, определяющие суперобмен в NiO при высоких давлениях. Спиновый кроссовер в дырочном секторе  $d^7$  не приводит к изменению знака суперобмена.

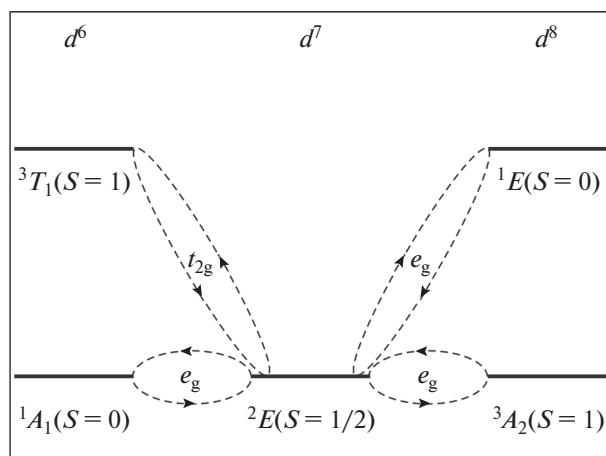


Рис. 9. Обменные петли, определяющие суперобмен в CoO после спинового кроссовера, вызванного ростом кристаллического поля при высоком давлении.

NiO, это связано с величиной вклада от каждой обменно-связанной пары ионов, ФМ и АФМ 90-градусные обменные вклады в значительной степени компенсируют друг друга.

### ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ОКСИДАХ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

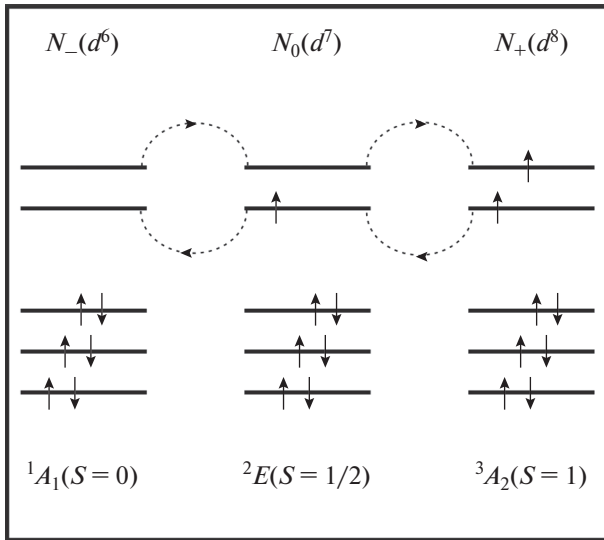
Рост кристаллического поля, вызванный сверхвысоким гидростатическим давлением, приводит к спиновому кроссоверу в магнитных ионах с конфигурацией  $d^4-d^7$ , в результате чего изменяется величина обменного взаимодействия [12, 16].

Как видно из рис. 8, высокое давление оказывает влияние на величину суперобмена в NiO, но

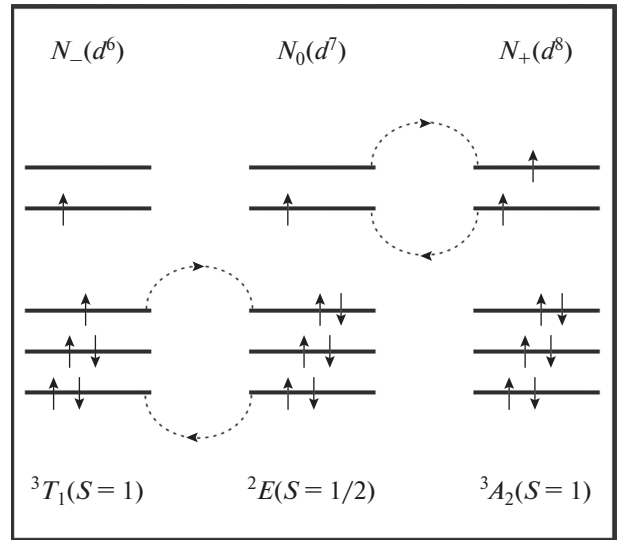
он определяется теми же обменными петлями, что и при нормальном давлении. Из формул (11) и (12) можно видеть, что 180-градусный обмен монотонно растет с давлением, а 90-градусный монотонно убывает из-за роста знаменателя. При критическом давлении  $P_c \approx 57$  ГПа, соответствующем спиновому кроссоверу, их отношение равно

$$\left| \frac{J(180^\circ, P_c)}{J(90^\circ, P_c)} \right| \approx 11. \tag{18}$$

Однако в случае CoO спиновый кроссовер на ионах кобальта, имеющих электронную конфигурацию  $d^7$ , приводит к изменению характера 180-градусного суперобмена с АФМ на ФМ (рис. 9).



**Рис. 10.** Схема обменной петли  $J_{1A_1, 3A_2}^{FM}(180^\circ)$ , дающей основной вклад в 180-градусный суперобмен в CoO после спинового кроссовера при высоком давлении.



**Рис. 11.** Схема обменной петли  $J_{3T_1, 3A_2}^{AFM}(90^\circ)$ , дающей вклад в 90-градусный суперобмен в CoO после спинового кроссовера при высоком давлении.

Основной вклад в 180-градусный суперобмен теперь дается ферромагнитной обменной петлей  $J(180^\circ) = J_{1A_1, 3A_2}^{FM}$  (см. рис. 10) и имеет величину

$$J(180^\circ, P) = \frac{11}{12} \frac{2t(180^\circ, P)^2}{U - J_H}. \quad (19)$$

Величина 90-градусного суперобмена также претерпевает изменения, однако по-прежнему имеет два противоположных по знаку вклада, определяемых обменными петлями  $J^{AFM}(90^\circ) = J_{3T_1, 3A_2}^{AFM}(90^\circ)$  (см. рис. 11) и  $J^{FM}(90^\circ) = J_{3T_1, 1E}^{FM}(90^\circ)$  (см. рис. 12).

Эти вклады имеют значения:

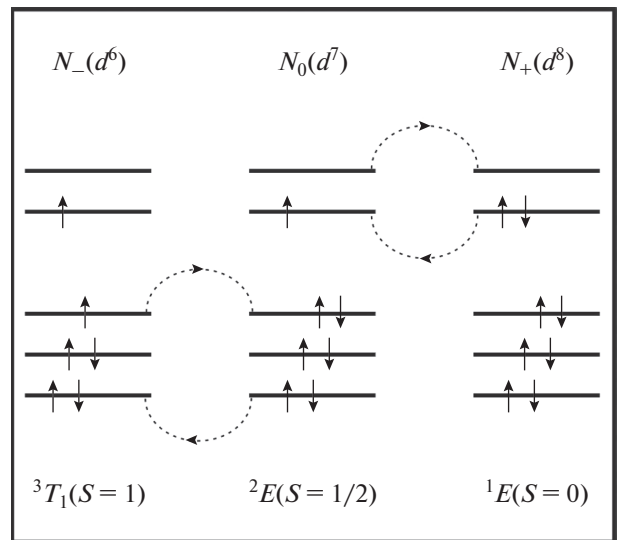
$$J^{AFM}(90^\circ, P) = -\frac{11}{32} \frac{2t(90^\circ, P)^2}{2U + 10Dq(P) - 2J_H} \quad (20)$$

и

$$J^{FM}(90^\circ, P) = \frac{11}{32} \frac{2t(90^\circ, P)^2}{2U + 10Dq(P) - J_H}. \quad (21)$$

При давлении  $P_c \approx 90$  ГПа, соответствующем спиновому кроссоверу [20], результирующий 90-градусный суперобмен имеет ничтожную величину по сравнению со 180-градусным:

$$\left| \frac{J(180^\circ, P_c)}{J(90^\circ, P_c)} \right| \approx 110. \quad (22)$$



**Рис. 12.** Схема обменной петли  $J_{3T_1, 1E}^{FM}(90^\circ)$ , дающей основной вклад в 180-градусный суперобмен в CoO после спинового кроссовера при высоком давлении.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в монооксидах NiO и CoO со структурой каменной соли 180-градусный обмен во второй координационной сфере в значительной степени превосходит 90-градусный суперобмен ближайших соседей и определяет магнитное упорядочение вещества. С ростом давления отношение  $|J(180^\circ)/J(90^\circ)|$  монотонно возрастает и при высоких давлениях, соответствующих спино-

вому кроссоверу на магнитных ионах  $d^7$ , 90-градусный вклад пренебрежимо мал.

Данная работа была поддержана Российским Научным Фондом, проект № 18-12-00022.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mott N.F.* The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals // *Proc. Phys. Soc.* 1949. V. 62 P. 416.
2. *Hubbard J.* Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution // *Proc. Roy. Soc.* 1964. A281. P. 401.
3. *De Boer J.H., Verwey E.J.W.* The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals // *Proc. Phys. Soc.* 1937. V. 49 P. 59.
4. *Cox P.A.* Transition metal oxides. Oxford University Press, 1992. 284 с.
5. *Fernandez V., Vettier C., de Bergevin F., Giles C., Neubeck W.* Observation of orbital moment in NiO // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 7870.
6. *Ressouche E., Kernavanois N., Regnault L.P., Henry J.Y.* Magnetic structures of the metal monoxides NiO and CoO re-investigated by spherical neutron polarimetry // *Physica B.* 2006. V. 385–386. P. 394–397.
7. *Neubeck W., Vettier C., de Bergevin F., Yakhou F., Mannix D., Ranno L., Chatterji T.* Orbital moment determination of simple transition metal oxides using magnetic X-ray diffraction // *J. Phys. Chem. Solids.* 2001. V. 62. P. 2173–2180.
8. *Shull C.G., Strauser W.A., Wollan E.O.* Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances // *Phys. Rev.* 1951. V. 83. P. 333–345.
9. *Anderson P.W.* Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction // *Phys. Rev.* 1950. V. 79. P. 350–356.
10. *Hutchings M.T., Samuelsen E.J.* Measurement of spin-wave dispersion in NiO by inelastic neutron scattering and its relation to magnet properties // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 6. № 2. P. 3447–3461.
11. *Tomlison J.R., Domash L., Hay R.G., Montgomery C.W.* The high temperature heat content of nickel oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. P. 909–910.
12. *Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G.* Cation spin and superexchange interaction in oxide materials below and above spin crossover under high pressure // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 101. P. 094409.
13. *Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G.* Contribution from optically excited many-electron states to superexchange interaction in Mott-Hubbard insulators // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 144424.
14. *Ovchinnikov S.G., Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Malakhivskii A.V.* Exchange interaction between the excited states of magnetic ions // *PMM.* 2019. V. 13. P. 91–94.
15. *Polukeev S.I., Gavrichkov V.A., Ovchinnikov S.G.* Effects of optical intra-gap transitions on superexchange interaction in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  with nonequilibrium photoexcited centers // *J. Siberian Federal University. Mathematics & Physics.* 2028. V. 11. № 2. P. 159–170.
16. *Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G.* Superexchange interaction in magnetic insulators with spin crossover // *JETP.* 2018. V. 127. P. 713–720.
17. *Mikhaylovskiy R.V., Huisman T.J., Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G., Afanasiev D., Pisarev R.V., Rasing Th., Kimel A.V.* Resonant pumping of  $d-d$  crystal field electronic transitions as a mechanism of ultrafast optical control of the exchange interactions in iron oxides // *Phys. Rev. Lett.* 2020. V. 125. P. 157201.
18. *Irkhin V.Yu., Irkhin Yu.P.* Exchange interaction in crystals with orbit-degenerate atomic configurations // *JETP* 1993. V. 104. P. 3868–3885.
19. *Овчинников С.Г., Овчинникова Т.М.* Электронные свойства NiO при сверхвысоких давлениях // *ЖЭТФ.* 2021. Т. 160. Вып. 3. С. 443–452.
20. *Гавричков В.А., Орлов Ю.С., Овчинникова Т.М., Овчинников С.Г.* Механизмы перехода диэлектрик–металл и спинового кроссовера в CoO при высоких давлениях // *ЖЭТФ.* 2020. Т. 112. Вып. 4. С. 258–262.