

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СПИНОВЫЙ КРОССОВЕР ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В ОКИСЛАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С d^5 -ИОНАМИ

Ю. С. Орлов*, С. В. Николаев, С. Г. Овчинников

*Институт физики им. Л. В. Куренского ФИЦ КНЦ Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия*

*Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 26 июня 2019 г.,
после переработки 22 августа 2019 г.
Принята к публикации 27 августа 2019 г.

Для диэлектриков Мотта–Хаббарда с $3d^5$ -ионами исследовано влияние эффектов кооперативности на изменение магнитных свойств и спиновый кроссовер между высокоспиновым термом (HS) $S = 5/2$ и низкоспиновым термом (LS) $S = 1/2$ при высоких давлениях. Учтены два механизма кооперативности: суперобменное взаимодействие и эффективное взаимодействие через упругую систему. Знак обменного взаимодействия в результате кроссовера меняется от антиферромагнитного в HS-состоянии до ферромагнитного в LS-состоянии. Из-за большой разницы ионных радиусов HS- и LS-состояний в системах со спиновым кроссовером появляется дополнительная сильная связь через упругую систему. В представлении операторов Хаббарда с одновременным учетом электронных состояний двух термов получен эффективный гамильтониан, учитывающий эффекты кооперативности. Магнитная фазовая диаграмма и спиновый кроссовер исследованы в приближении среднего поля. Показано, что при низких температурах учет кооперативности приводит к фазовому переходу первого рода между антиферромагнитным HS-состоянием и ферромагнитным LS-состоянием. При более высоких температурах возможны более сложные последовательности переходов с ростом давления, включая HS-парамагнетик–HS-антиферромагнетик–LS-парамагнетик, HS-антиферромагнетик–LS-парамагнетик–LS-ферромагнетик.

DOI: 10.1134/S0044451019120137

1. ВВЕДЕНИЕ

Традиционно в магнетизме диэлектриков учитываются только основные термы магнитных ионов с определенными значениями спинового, орбитального и полного магнитных моментов, и адекватной низкоэнергетической моделью для их описания является модель Гейзенберга. Между тем в последнее время появилось немало экспериментальных исследований эффектов спиновых кроссоверов (СК), обусловленных пересечением двух термов катиона с различными спиновыми состояниями [1]. Спиновый кроссовер может наблюдаться в оксидах $3d$ -металлов с конфигурациями d^4 – d^7 [2–4], в металлоорганических комплексах [5]. На их основе возможно со-

здание безынерционных молекулярных переключателей для хранения и быстрой обработки информации. В нанотехнологии материалы с СК представляют интерес для квантового транспорта и новых поколений сенсоров [6]. Для понимания физических свойств в глубине мантии Земли также важны процессы СК в Fe-содержащих оксидах [7–10].

Спиновый кроссовер обусловлен конкуренцией внутриатомного хундовского обменного взаимодействия, стабилизирующего HS-состояние, и энергии кристаллического поля, минимальной для LS-состояния. Это одноионный процесс, описываемый диаграммами Танабе–Сугано. Между тем, в кристаллах есть и кооперативные эффекты, обусловленные межионными взаимодействиями, например, обменное взаимодействие. Влияние межатомного обмена между d^6 -ионами в HS-состоянии было рассмотрено недавно в работе [11], в которой LS-состояние имеет

* E-mail: jso.krasn@mail.ru

$S = 0$ и является немагнитным. В настоящей работе мы исследуем влияние кооперативности для оксидов с d^5 -ионами, что соответствует иону Fe^{+3} в таких магнитных при комнатной температуре оксидах, как Fe_2O_3 , $FeVO_3$, $RFeO_3$ (R — редкоземельный элемент), $BiFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, так и $GdFe_3(BO_3)_4$, у которого температура Нееля ниже 77 К [1]. К оксидам с d^5 -ионами относится также MnO . Мы не случайно выделяем магнитные и немагнитные при комнатной температуре оксиды, так как эксперименты по измерению эффекта Мессбауэра и рентгеновских эмиссионных спектров (XES) при мегабарных давлениях в алмазных наковальнях проще всего проводить при комнатной температуре. Эксперименты при низких температурах возможны, но намного сложнее [12]. Для теоретического описания магнетизма в системах с СК необходимо выйти за рамки низкоэнергетической модели Гейзенберга и учесть вклады как HS-, так и LS-термов в эффективный низкоэнергетический гамильтониан. Кроме того, большое различие ионных радиусов (примерно на 10%) HS- и LS-ионов вынуждает учесть дополнительный специфический механизм кооперативности, связанный с косвенным взаимодействием катионов через упругую систему.

Дальнейший план статьи следующий. В разд. 2 мы приводим эффективный низкоэнергетический гамильтониан с учетом двух магнитных термов на каждом ионе и взаимодействием с вибранными колебаниями и уравнения теории среднего поля. Наиболее адекватным математическим языком в этой задаче являются операторы Хаббарда, в представлении которых исходная многозонная p - d -модель с учетом электронных d -состояний катионов и p -состояний анионов и всех сильных локальных кулоновских взаимодействий в рамках подхода LDA+GTV [13] проектируется на эффективную низкоэнергетическую модель с выбранными многоэлектронными термами, эта процедура подробно описана в работе [11] и здесь обобщена на случай двух магнитных термов катиона. В разд. 3 приводятся результаты расчета фазовой диаграммы на плоскости (давление, температура).

2. ЭФФЕКТИВНЫЙ ГАМИЛЬТониАН МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ СО СПИНОВЫМ КРОССОВЕРОМ

Эффективный гамильтониан для описания влияния обменного взаимодействия на спиновый кроссовер в магнитоупорядоченных диэлектриках под дав-

лением с учетом вибронного взаимодействия в представлении X -операторов Хаббарда, построенных на состояниях с различной проекцией спина $|s_\alpha^z\rangle$, $s_\alpha^z = -S_\alpha, -S_\alpha + 1, \dots, S_\alpha$, где $\alpha = 1, 2$ соответственно для HS- и LS-состояний, может быть записан в виде

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}^{(S)} + \hat{H}^{(e,q)}. \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое

$$\hat{H}^{(S)} = \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha,\beta} \left(J_{\alpha\beta} \hat{S}_i^\alpha \hat{S}_j^\beta - \frac{1}{4} \hat{n}_i^\alpha \hat{n}_j^\beta \right) + \Delta_S \sum_{i,s_2^z} X_i^{s_2^z, s_2^z} \quad (2)$$

содержит обменное взаимодействие $J_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2$), с учетом изменения относительной энергии электронных конфигураций LS- и HS-состояний под влиянием приложенного давления P , \hat{S}_i^α — операторы спина для $S_1 = 5/2$ ($\alpha = 1$) и $S_2 = 1/2$ ($\alpha = 2$):

$$\hat{S}_{1i}^+ = \sqrt{5} X_i^{-3/2, -5/2} + 2\sqrt{2} X_i^{-1/2, -3/2} + 3X_i^{+1/2, -1/2} + 2\sqrt{2} X_i^{+3/2, +1/2} + \sqrt{5} X_i^{+5/2, +3/2},$$

$$\hat{S}_{1i}^- = \sqrt{5} X_i^{-5/2, -3/2} + 2\sqrt{2} X_i^{-3/2, -1/2} + 3X_i^{-1/2, +1/2} + 2\sqrt{2} X_i^{+1/2, +3/2} + \sqrt{5} X_i^{+3/2, +5/2},$$

$$\hat{S}_{1i}^z = -\frac{5}{2} X_i^{-5/2, -5/2} - \frac{3}{2} X_i^{-3/2, -3/2} - \frac{1}{2} X_i^{-1/2, -1/2} + \frac{1}{2} X_i^{+1/2, +1/2} + \frac{3}{2} X_i^{+3/2, +3/2} + \sqrt{5} X_i^{+5/2, +5/2}$$

[14] и аналогично для S_2 ;

$$\hat{n}_i = 5 \sum_{s_1^z = -S_1}^{+S_1} X_i^{s_1^z, s_1^z} + 5 \sum_{s_2^z = -S_2}^{+S_2} X_i^{s_2^z, s_2^z}$$

— оператор числа частиц на узле i . С учетом условия полноты для X -операторов Хаббарда

$$\sum_{s_1^z = -S_1}^{+S_1} X_i^{s_1^z, s_1^z} + \sum_{s_2^z = -S_2}^{+S_2} X_i^{s_2^z, s_2^z} = 1, \quad \langle \hat{n}_i \rangle = 5,$$

$\Delta_S = E_{LS} - E_{HS}$ — величина спиновой щели (энергетический интервал между LS- и HS-состояниями). В дальнейшем мы будем предполагать линейную зависимость кристаллического поля и Δ_S от давления — $\Delta_S = a(P_{C0} - P)$, где P_{C0} — величина критического давления, при котором $\Delta_S = 0$ и имел бы место

кроссовер в отсутствие кооперативных эффектов — и линейную зависимость обменного интеграла $J_{\alpha\beta}$ от давления [1] —

$$J_{\alpha\beta}(P) = \begin{pmatrix} J_{HS}^0 + b_{HS}P & -J_{12} \\ -J_{12} & -(J_{LS}^0 + b_{LS}P) \end{pmatrix}.$$

Смена знака обменного взаимодействия с антиферромагнитного при низких давлениях на ферромагнитный выше точки кроссовера для кристаллов с d^5 -термами предсказана в работе [15]. Второе слагаемое содержит энергию полносимметричных молекулярных колебаний, электронно-колебательное (вибронное) взаимодействие, упругое взаимодействие катионов $3d$ -металла на соседних узлах кристаллической решетки и описывает изменение объема системы при изменении температуры и внешнего давления [16, 17]

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(e,q)} = & \sum_i \left(\frac{1}{2} k \hat{q}_i^2 + \frac{\hat{p}_i^2}{2M} \right) - \sum_i (g_1 \hat{q}_i + g_2 \hat{q}_i^2) \times \\ & \times \left(- \sum_{s_1^z = -S_1}^{+S_1} X_i^{s_1^z, s_1^z} + \sum_{s_2^z = -S_2}^{+S_2} X_i^{s_2^z, s_2^z} \right) - \\ & - \frac{1}{2} V_q \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{q}_i \hat{q}_j, \quad (3) \end{aligned}$$

где g_1 и g_2 — константы внутримолекулярного электронно-колебательного взаимодействия, k — константа упругой связи, \hat{q}_i — оператор нормальной координаты, соответствующий дыхательной моде колебаний лигандов и сопряженный ему оператор импульса \hat{p}_i , V_q — константа упругого межмолекулярного взаимодействия, M — эффективная масса осциллятора. Поскольку собственные частоты колебаний лигандов в LS- и HS-состояниях различны,

$$\omega_{LS(HS)} = \sqrt{\frac{k_{LS(HS)}}{M}},$$

в электронно-колебательном взаимодействии необходимо учитывать не только линейные, но и квадратичные по \hat{q} слагаемые. Константы упругой связи в LS- и HS-состояниях равны соответственно $k_{LS} = k + 2g_2$ и $k_{HS} = k - 2g_2$.

В приближении среднего поля гамильтониан (1) имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_{MF} = & H_0 - \sum_{i,\alpha} \mathbf{B}_\alpha \hat{S}_i^\alpha + \Delta_S \sum_{i,s_2^z} X_i^{s_2^z, s_2^z} + \\ & + \sum_i \left(\frac{1}{2} k \hat{q}_i^2 + \frac{\hat{p}_i^2}{2M} \right) - \sum_i (g_1 \hat{q}_i + g_2 \hat{q}_i^2) \times \\ & \times \left(- \sum_{s_1^z = -S_1}^{+S_1} X_i^{s_1^z, s_1^z} + \sum_{s_2^z = -S_2}^{+S_2} X_i^{s_2^z, s_2^z} \right) - \\ & - V_q \langle \hat{q} \rangle \sum_i \hat{q}_i. \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь

$$\mathbf{B}_\alpha = z \sum_\beta J_{\alpha\beta} \langle \hat{S}^\beta \rangle$$

— поле Вейсса, где $z = 6$ — число ближайших соседей, $m = \langle \hat{S}_1^z \rangle + \langle \hat{S}_2^z \rangle$ — средняя проекция спина подрешетки.

Рассмотрим представление оператора гамильтониана (4) в матричной форме, используя ортонормированный базис функций в виде прямого произведения собственных состояний операторов проекции спина $|s_\alpha^z\rangle$ и гармонического осциллятора $|n_{ph}\rangle$:

$$|s_\alpha^z, n_{ph}\rangle = |s_\alpha^z\rangle |n_{ph}\rangle, \quad n_{ph} = 0, 1, 2, \dots$$

Для этого удобно воспользоваться выражениями операторов смещения

$$\hat{q}_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} (a_i + a_i^\dagger)$$

и импульса

$$\hat{p}_i = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar M \omega}{2}} (a_i - a_i^\dagger)$$

в представлении вторичного квантования, тогда

$$|n_{ph}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{ph}!}} (a^\dagger)^{n_{ph}} |0, 0, \dots, 0\rangle$$

и

$$\begin{aligned}
 H_{\alpha, s_{\alpha}^z, n_{ph}}^{\alpha', s_{\alpha}'^z, n_{ph}'} &= \left\{ \left[-\frac{\Delta_S}{2} - \frac{g_2 \hbar \omega}{2k} (2n_{ph} + 1) \right] \lambda_{\alpha} + \right. \\
 &+ \hbar \omega \left(n_{ph} + \frac{1}{2} \right) - s_{\alpha}^z \sum_{\beta} J_{\alpha\beta} \langle \hat{S}_{\beta}^z \rangle + \frac{H_0}{N} \left. \right\} \times \\
 &\times \delta_{\lambda_{\alpha} \lambda_{\alpha'}} \delta_{s_{\alpha}^z s_{\alpha}'^z} \delta_{n_{ph} n_{ph}'} - \lambda_{\alpha} g_1 \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2k}} \times \\
 &\times \left(\sqrt{n_{ph}} \delta_{n_{ph}-1, n_{ph}'} + \sqrt{n_{ph}+1} \delta_{n_{ph}+1, n_{ph}'} \right) \times \\
 &\times \delta_{\lambda_{\alpha} \lambda_{\alpha'}} \delta_{s_{\alpha}^z s_{\alpha}'^z} - V_q \langle \hat{q} \rangle \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2k}} \times \\
 &\times \left(\sqrt{n_{ph}} \delta_{n_{ph}-1, n_{ph}'} + \sqrt{n_{ph}+1} \delta_{n_{ph}+1, n_{ph}'} \right) \times \\
 &\times \delta_{\lambda_{\alpha} \lambda_{\alpha'}} \delta_{s_{\alpha}^z s_{\alpha}'^z} - \lambda_{\alpha} g_2 \frac{\hbar \omega}{2k} \left(\sqrt{n_{ph}(n_{ph}-1)} \delta_{n_{ph}-2, n_{ph}'} + \right. \\
 &+ \left. \sqrt{(n_{ph}+2)(n_{ph}+1)} \delta_{n_{ph}+2, n_{ph}'} \right) \delta_{\lambda_{\alpha} \lambda_{\alpha'}} \delta_{s_{\alpha}^z s_{\alpha}'^z}, \quad (5)
 \end{aligned}$$

где N — число узлов решетки; $\lambda_{\alpha} = 1$, если $\alpha = 1$, и $\lambda_{\alpha} = -1$, если $\alpha = 2$.

Набор собственных волновых функций можно представить в виде

$$\begin{aligned}
 |\varphi_k\rangle &= \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} \left[\sum_{s_2^z=-S_2}^{+S_2} a_{n_{ph}, s_2^z, k} |s_2^z, n_{ph}\rangle + \right. \\
 &\left. + \sum_{s_1^z=-S_1}^{+S_1} b_{n_{ph}, s_1^z, k} |s_1^z, n_{ph}\rangle \right], \quad (6)
 \end{aligned}$$

где N_{ph} — число фононов, начиная с которого при $n_{ph} > N_{ph}$ и заданной величине электронно-колебательного взаимодействия перестают меняться энергия

$$E_0(N_{ph} + 1) \approx E_0(N_{ph})$$

основного состояния $|\varphi_0\rangle$ и весовые коэффициенты

$$a_{n_{ph}, 0}(N_{ph} + 1) \approx a_{n_{ph}, 0}(N_{ph}),$$

$$b_{n_{ph}, s_z, 0}(N_{ph} + 1) \approx a_{n_{ph}, s_z, 0}(N_{ph}).$$

При рассмотрении различных температурных эффектов необходимо отслеживать неизменность энергии E_k ближайших к основному возбужденных состояний $|\varphi_k\rangle$ и весовых коэффициентов

$$a_{n_{ph}, k}(N_{ph} + 1) \approx a_{n_{ph}, k}(N_{ph}),$$

$$b_{n_{ph}, s_z, k}(N_{ph} + 1) \approx b_{n_{ph}, s_z, k}(N_{ph}).$$

Другими словами, N_{ph} определяет число фононов, которое необходимо учесть при данной величине электронно-колебательного взаимодействия, чтобы

сформировалась «фононная шуба». В наших расчетах $N_{ph} = 300-500$ в зависимости от значений используемых параметров и величины давления и температуры. Тогда квантово-механические средние операторов проекции спина \hat{S}^z , смещения \hat{q} и заселенность HS-состояния \hat{n} будут равны

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{n} \rangle_k &= \left\langle \varphi_k \left| \sum_{s_1^z=-S_1}^{+S_1} X^{s_1^z, s_1^z} \right| \varphi_k \right\rangle = \\
 &= \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} \sum_{s_1^z=-S_1}^{+S_1} |b_{n_{ph}, s_1^z, k}|^2, \quad (7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{q} \rangle_k &= \langle \varphi_k | \hat{q} | \varphi_k \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \times \\
 &\times \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} \left\{ \sqrt{n_{ph}} \left(\sum_{s_2^z=-S_2}^{+S_2} a_{n_{ph}, s_2^z, k} a_{n_{ph}-1, s_2^z, k} + \right. \right. \\
 &+ \left. \sum_{s_1^z=-S_1}^{+S_1} b_{n_{ph}, s_1^z, k} b_{n_{ph}-1, s_1^z, k} \right) + \\
 &+ \left. \sqrt{n_{ph}+1} \left(\sum_{s_2^z=-S_2}^{+S_2} a_{n_{ph}, s_2^z, k} a_{n_{ph}+1, s_2^z, k} + \right. \right. \\
 &+ \left. \left. \sum_{s_1^z=-S_1}^{+S_1} b_{n_{ph}, s_1^z, k} b_{n_{ph}+1, s_1^z, k} \right) \right\}, \quad (8)
 \end{aligned}$$

$$\langle \hat{S}_1^z \rangle_k = \langle \varphi_k | \hat{S}_1^z | \varphi_k \rangle = \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} \sum_{s_1^z=-S_1}^{+S_1} s_1^z |b_{n_{ph}, s_1^z, k}|^2, \quad (9)$$

$$\langle \hat{S}_2^z \rangle_k = \langle \varphi_k | \hat{S}_2^z | \varphi_k \rangle = \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}} \sum_{s_2^z=-S_2}^{+S_2} s_2^z |a_{n_{ph}, s_2^z, k}|^2.$$

А их квантово-статистические средние задаются формулами

$$n = \langle \hat{n} \rangle = \sum_k \frac{\langle \hat{n} \rangle_k e^{-E_k/k_B T}}{Z}, \quad (10)$$

$$q = \langle \hat{q} \rangle = \sum_k \frac{\langle \hat{q} \rangle_k e^{-E_k/k_B T}}{Z}, \quad (11)$$

$$\langle \hat{S}_{\alpha}^z \rangle = \sum_k \frac{\langle \hat{S}_{\alpha}^z \rangle_k e^{-E_k/k_B T}}{Z}, \quad (12)$$

где $Z = \sum_k e^{-E_k/k_B T}$ — статистическая сумма.

Равновесные положения лигандов, соответствующие минимумам потенциальной энергии колебаний СК-комплекса, в LS- и HS-состояниях определяются соответственно выражениями

$$q_{LS}^0 = -\frac{g_1}{k_{LS}} \quad \text{и} \quad q_{HS}^0 = \frac{g_1}{k_{HS}}.$$

Для выбранных значений параметров, приведенных ниже, $q_{LS}^0 = -0.09 \text{ \AA}$, $q_{HS}^0 = 0.13 \text{ \AA}$, а $\Delta q^0 = q_{HS}^0 - q_{LS}^0 = 0.22 \text{ \AA}$. Если принять, что длина связи при $T = 0$ порядка 2 \AA , то Δq^0 составляет 10% от этой величины. Это число согласуется с известной разностью ионных радиусов в LS- и HS-состояниях. Видно, что в отсутствие электронно-колебательного взаимодействия $q_{LS(HS)}^0 = 0$ и изменение объема системы с ростом температуры возможно только из-за ангармонизма.

3. ФАЗОВАЯ P-T-ДИАГРАММА

Объем элементарной ячейки как функцию давления и температуры можно представить как

$$V(P, T) = V_r(P, T) + \Delta V(P, T),$$

где $V_r(P, T)$ — регулярная составляющая, обусловленная ангармонизмом колебаний решетки, а $\Delta V(P, T) \sim q^3$ — аномальный вклад, возникающий из-за вибронного взаимодействия. Кроме того, в случае материалов со спиновым кроссовером большой вклад в аномалию теплового расширения вносит перераспределение статистических весов HS/LS из-за большой разницы в их ионных радиусах [18]. Рассмотрим сначала решения системы уравнений (5) и (10)–(12) в отсутствие обменного взаимодействия, при $J_{\alpha\beta} = 0$. В этом случае будем иметь $m = 0$ для намагниченности и резкий скачок заселенности n HS-состояния и смещения q (объема элементарной ячейки) в точке кроссовера при $T = 0$, соответствующий квантовому фазовому переходу в точке P_{C0} [19]. При $J_{\alpha\beta} = 0$ квантовый фазовый переход с ростом температуры размывается в плавный кроссовер между HS- и LS-состояниями (рис. 1). Для удобства сравнения случаев $J_{\alpha\beta} = 0$ и $J_{\alpha\beta} \neq 0$ здесь и ниже внешнее давление и температура приведены соответственно в единицах P_{C0} и обменного взаимодействия J_{HS}^0 .

На рис. 2 в координатах давления и температуры представлены диаграммы заселенности HS-состояния n (а), намагниченности m (б) и смещения q (в), являющихся самосогласованным решением системы уравнений (5) и (10)–(12) при $J_{\alpha\beta} \neq 0$. Для заданных значений температуры и давления возможно появление нескольких решений для параметров n , m и q , из которых мы выбираем решения, соответствующие минимуму свободной энергии Гельмгольца $F = -k_B T \ln Z$. Расчеты были выполнены для следующих значений параметров, типичных для FeVO_3 [20]: $z = 6$, $a = 80 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$, $P_{C0} = 55 \text{ ГПа}$,

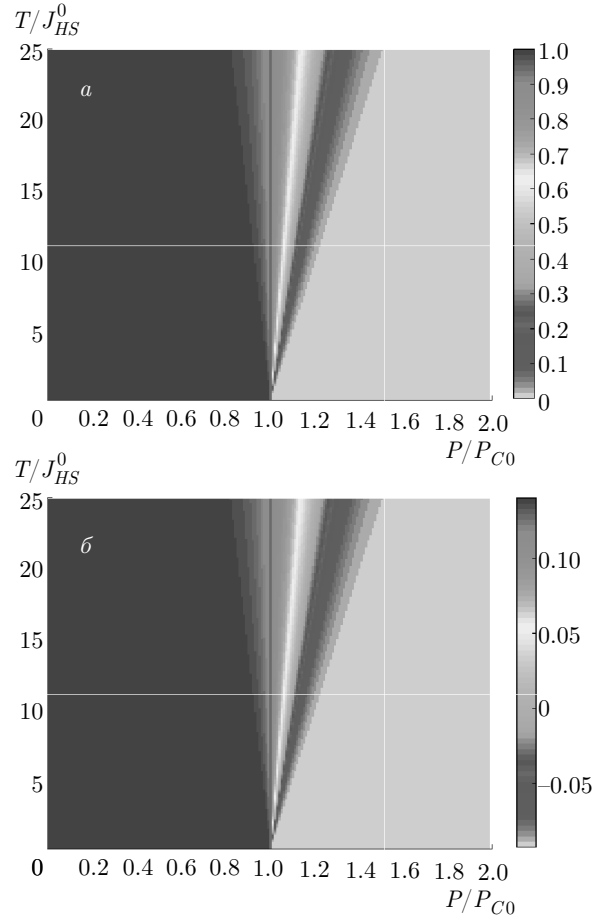


Рис. 1. Диаграмма заселенности HS-состояния n (а) и смещения q (б), в отсутствие обменного взаимодействия $J_{\alpha\beta} = 0$

$k = 7.5 \text{ эВ}/\text{А}^2$, $\omega = 0.05 \text{ эВ}$, $g_1 = 0.8 \text{ эВ}/\text{А}$, $g_2 = 0.75 \text{ эВ}/\text{А}^2$, $J_{HS}^0 = 20.3 \text{ К}$ ($S_1 = 5/2$), $b_{HS} = 0.3 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$, $J_{LS}^0 = 13 \text{ К}$ ($S_2 = 1/2$), $b_{LS} = 0.4 \text{ К}\cdot\text{ГПа}^{-1}$, $J_{12} = 0$, $V_q = 0.2 \text{ эВ}/\text{А}$. Видно, что из-за наличия кооперативного обменного взаимодействия $J_{\alpha\beta}$ в системе сохраняется основное магнитоупорядоченное антиферромагнитное HS-состояние, AFM (HS), вплоть до $P = P_C > P_{C0}$ (рис. 2б), несмотря на то, что в одноионной картине при $P > P_{C0}$ основным является LS-состояние. Сдвиг критического давления P_C за счет кооперативных эффектов вполне понятен, так как обменное взаимодействие больше стабилизирует HS-состояние. При $P > P_C$ основное антиферромагнитное HS-состояние сменяется ферромагнитным LS-состоянием, FM (LS) (рис. 2б), а объем испытывает скачок в точке перехода $P = P_C$ (рис. 2в).

В области давлений $P < P_C$ (рис. 2б) с ростом температуры система испытывает фазовый переход

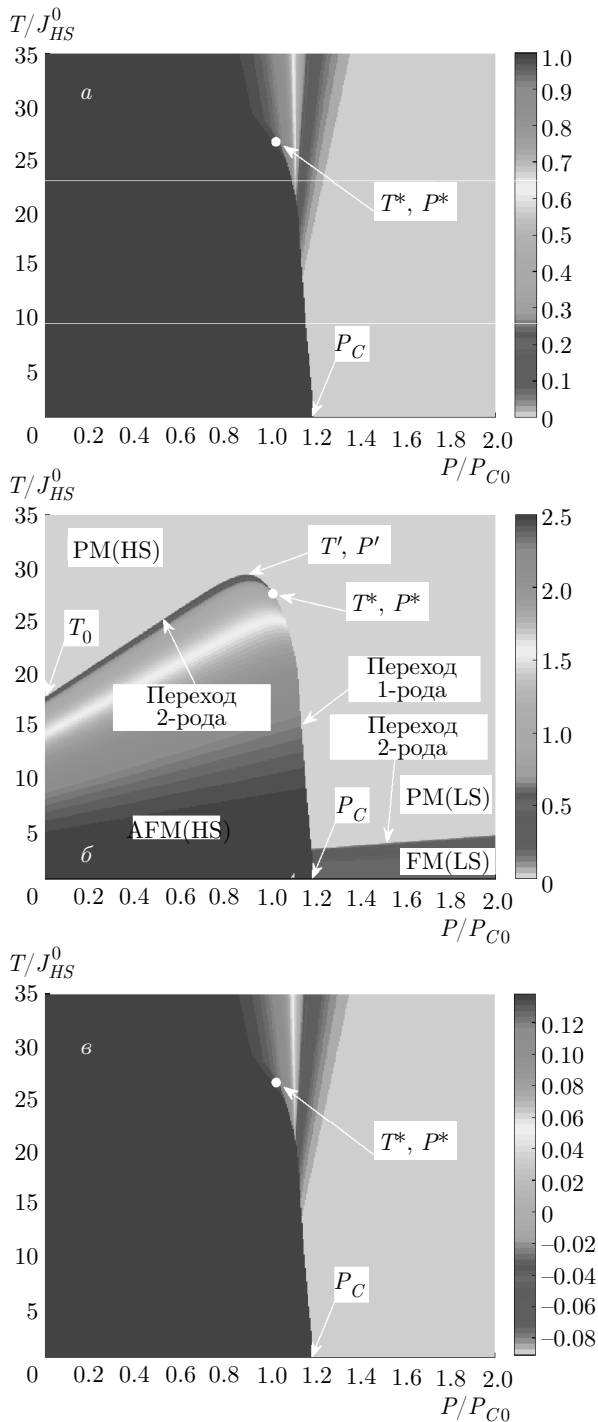


Рис. 2. Диаграммы заселенности HS-состояния n (а), намагниченности m (б) и смещения q (в), соответствующие минимуму свободной энергии F

второго рода из AFM (HS) в парамагнитное состояние, если $P < P^*$, и первого рода, если $P^* < P < P_C$. В первом случае наблюдается плавное изменение объема, а во втором, наоборот, резкое (рис. 2в). На

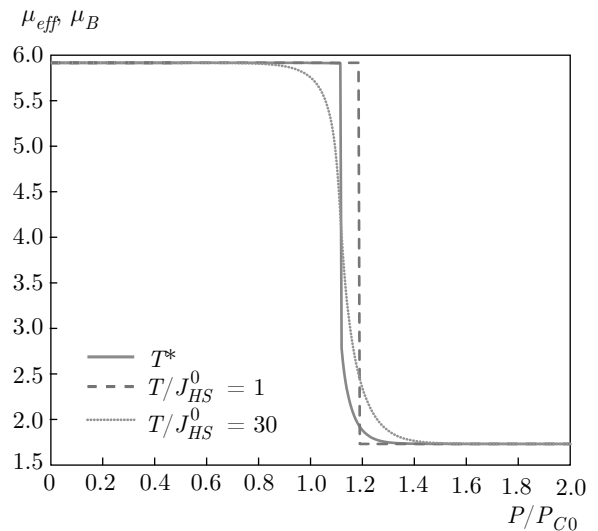


Рис. 3. Зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{eff}(P, T)$ от давления P при различных фиксированных значениях T

P - T -диаграммах хорошо видно существование особой точки, так называемой трикритической точки (T^* и P^* на рис. 2б), в которой линия фазовых переходов второго рода непрерывно переходит в линию фазовых переходов первого рода.

В области давлений $P > P_C$ с ростом температуры система испытывает фазовый переход второго рода из ферромагнитного (LS) в парамагнитное состояние, при этом с ростом давления наблюдается увеличение температуры Кюри.

С учетом увеличения обменного интеграла с ростом давления становится возможным существование возвратной намагниченности по давлению при $T_0 < T \leq T'$, где T_0 — температура Нееля при $P = 0$, а T' — максимально возможное значение температуры Нееля с ростом давления. Так, при $T_0 < T \leq T'$ (рис. 2б) система из парамагнитного состояния с ростом давления сначала переходит в магнитоупорядоченное антиферромагнитное состояние путем фазового перехода второго рода, а потом в парамагнитное путем фазового перехода второго рода, если $T^* < T_0$ и либо первого рода, если $T^* > T_0$ и $T_0 < T < T^*$, либо второго рода, если $T^* > T_0$, но $T^* < T < T'$. В нашем случае для используемого набора параметров $T^* > T_0$. При $0 \leq T \leq T^*$ с ростом давления объем системы меняется скачком, а при $T > T^*$ — непрерывным образом (рис. 2в).

На рис. 3 и 4 приведена зависимость эффективного магнитного момента

$$\mu_{eff}(P, T) = \mu_B g \sqrt{n S_1 (S_1 + 1) + (1 - n) S_2 (S_2 + 1)}$$

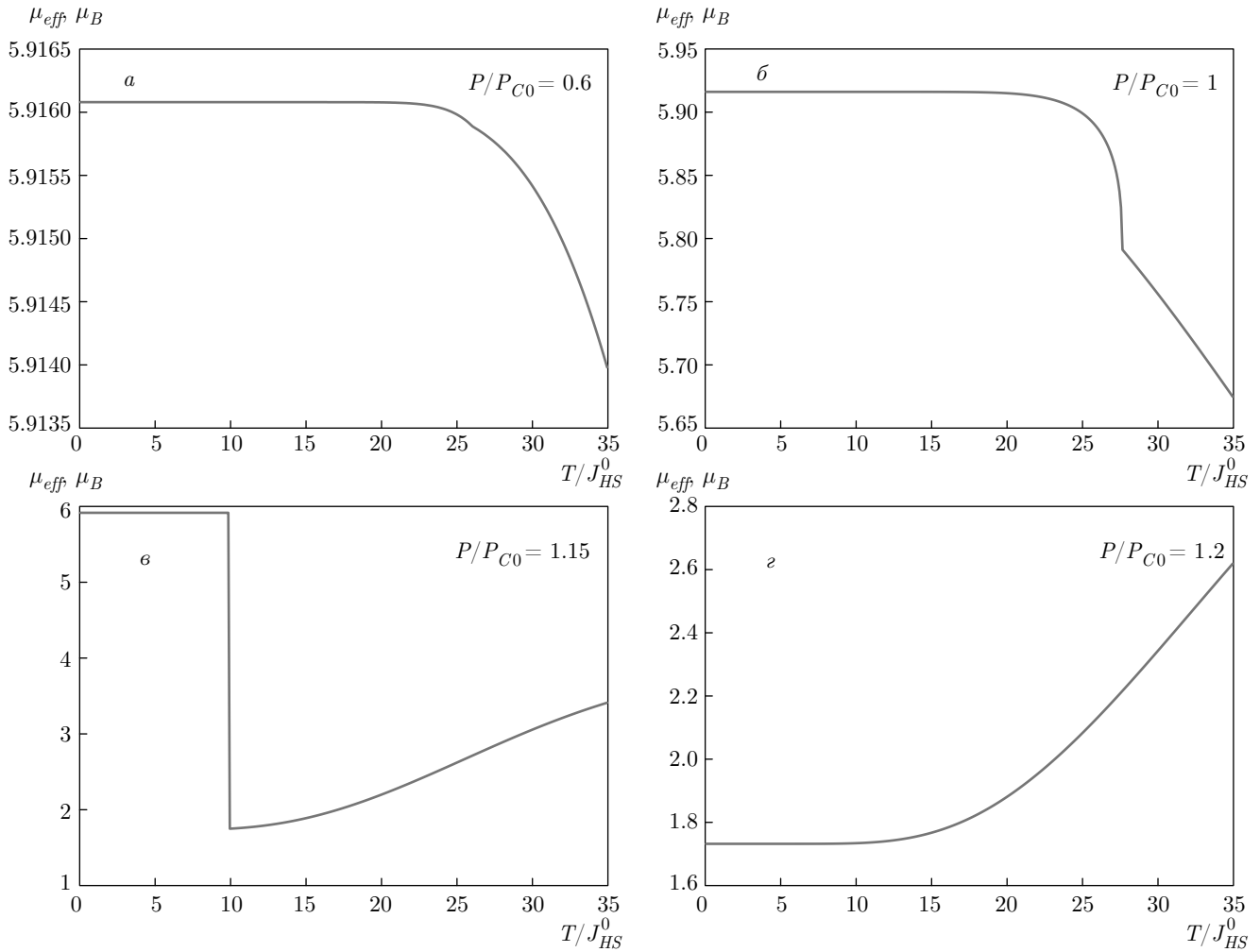


Рис. 4. Зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{eff}(P, T)$ от температуры T при различных фиксированных значениях P (а-г)

от давления P и температуры T в единицах магнетона Бора μ_B ($g = 2$ — множитель Ланде) при различных фиксированных значениях соответственно T и P . В области давлений $0 \leq P < P'$ наблюдается плавное уменьшение эффективного магнитного момента с ростом температуры от максимально возможного значения

$$\mu_{eff}^{HS} = \mu_B g \sqrt{S_1(S_1 + 1)} = 5.92\mu_B$$

(рис. 4а). При $P' \leq P \leq P^*$ на температурной зависимости $\mu_{eff}(P, T)$ имеется излом (рис. 4б), а при $P^* < P < P_C$ — резкий скачок (рис. 4в); температуры излома и скачка смещаются в сторону низких температур с ростом давления. Наконец, в LS-фазе выше критического давления P_C снова наблюдается плавное увеличение эффективного магнитного момента с ростом температуры от минимально воз-

можного значения

$$\mu_{eff}^{HS} = \mu_B g \sqrt{S_2(S_2 + 1)} = 1.73\mu_B$$

без каких-либо особенностей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на гейзенберговский по форме вид обменного гамильтониана, термодинамика в данной задаче отличается от стандартной, в которой намагниченность записывается в виде функции Бриллюэна от эффективного магнитного поля. Связано это отличие, во-первых, с наличием двух магнитных термов, каждый из которых может быть частично заполнен, и, во-вторых, с тем, что волновая функция не является произведением функций каждого терма. Условие полноты многоэлектронного гильбертова пространства требует, чтобы сумма

всех диагональных операторов Хаббарда, как для одного значения спина, так и для другого, была равна единице. Эта связь сохраняется в нашей версии теории среднего поля. Магнитная фазовая диаграмма и спиновый кроссовер исследованы в приближении среднего поля. Показано, что при низких температурах учет кооперативности приводит к фазовому переходу первого рода между антиферромагнитным HS-состоянием и ферромагнитным LS-состоянием. При более высоких температурах возможны более сложные последовательности переходов с ростом давления, включая HS-парамагнетик–HS-антиферромагнетик–LS-парамагнетик, HS-антиферромагнетик–LS-парамагнетик–LS-ферромагнетик.

Как указано во Введении, имеется около десяти различных окислов с d^5 -ионами, в основном соединения с ионом Fe^{+3} , у которых имеется спиновый кроссовер [1]. Из них наиболее исследованы свойства под давлением у FeVO_3 . Так, рост температуры Нееля $T_N(P)$ был обнаружен из измерений намагниченности [21] и сдвига частоты двухмагнанных возбуждений в рамановских спектрах [22]. Резкий скачок температуры Нееля и подавление сверхтонкого поля были обнаружены в мессбауэровских экспериментах [23], что было названо авторами магнитным коллапсом. Этот коллапс сопровождается скачкообразным изменением объема [24] скачком края оптического поглощения с переходом диэлектрик (щель $E_g = 3$ эВ)–полупроводник ($E_g = 0.7$ эВ) [25]. Связь магнитного коллапса со спиновым кроссовером между локализованными многоэлектронными термами иона Fe^{+3} была предложена в работах [26, 27]. Экспериментальная фазовая диаграмма FeVO_3 и ее обсуждение приведены в работе [20]. В настоящей работе мы объединили рассмотрение магнитных и упругих свойств в окрестности спинового кроссовера за счет кооперативных эффектов, которые ранее не рассматривались. В результате, как видно на рис. 2, спиновый кроссовер и скачок объема происходят одновременно в согласии с экспериментом. Обсудим, какие еще возможны экспериментальные исследования, проливающие свет на физику спиновых кроссоверов. Исследование упругих свойств в широком диапазоне температур и давлений дает такие возможности, поскольку изменение ионного радиуса при HS–LS-кроссовере примерно на 10% проявляется в макроскопических свойствах как изменение объема, поэтому карты заселенности и смещений ионов, пропорциональных изменению объема, на рис. 2а и 2б так похожи. В то же время эксперименты по рентгеновской дифрак-

ции при разных давлениях и температурах проще, чем магнитные измерения методами мессбауэровской спектроскопии или рентгеновского магнитного кругового дихроизма. Таким образом, представляет интерес исследовать зависимости объема кристалла от давления при разных температурах, выше и ниже трикритической точки на рис. 2. В частности, для FeVO_3 трикритическая точка на рис. 2 близка к комнатной температуре. Можно ожидать, что объем как функция давления при температуре 77–100 К будет скачком меняться в точке спинового кроссовера в результате фазового перехода первого рода, а при температурах 350–400 К объем будет плавно изменяться в интервале давлений шириной 10 ГПа. Также можно ожидать различие в поведении теплоемкости. При фазовом переходе первого рода имеется скачок энтропии, поэтому измерения теплоемкости в окрестности перехода могут дать заметный рост в точке кроссовера (бесконечный в теории, но конечный в эксперименте). Изменение объема, конечно, проявится и в сдвиге частот фононов, что можно обнаружить по измерениям рамановских спектров.

В настоящее время можно считать, что свойства HS-состояния при давлениях меньше P_C вполне понятны. Рост $T_N(P)$, обнаруженный по данным мессбауэровских измерений, количественно совпадает с более ранними данными [21, 22]. Остались вопросы по свойствам LS-состояния при давлениях выше P_C . Теоретические расчеты электронной структуры и магнитных свойств в рамках зонной теории предсказали выше критического давления однородную антиферромагнитную фазу с магнитным моментом, примерно в четыре раза меньше по сравнению с нулевым давлением [28]. При обсуждении фазовой диаграммы в работе [20] также предполагалось, что LS-состояние при давлениях выше P_C антиферромагнитно, и его температура Нееля близка к 50 К, что много меньше, чем в высокоспиновом состоянии. На самом деле измерения сверхтонких полей не позволяют отличить антиферромагнитную фазу от ферромагнитной. Таким образом, более поздние многоэлектронные расчеты обменного взаимодействия [15], показавшие смену знака обменного взаимодействия при кроссовере, не противоречат имеющимся мессбауэровским данным. Экспериментальное определение типа магнитного порядка пока отсутствует. Любопытно, что отношение магнитных моментов в HS/LS-состояниях, полученное нами на рис. 3 для ферромагнитной фазы, близко к отношению 1/4, предсказанному в работе [28] для антиферромагнитной фазы.

Другой интересный вопрос о поведении диэлектриков Мотта–Хаббарда с дальнейшим ростом давления связан с переходом диэлектрик–металл, и тем, какую роль при этом играет спиновый кроссовер. В многоэлектронной модели [29] было показано, что в FeVO_3 спиновый кроссовер подавляет параметр Хаббарда U почти в три раза, с чем и связан наблюдавшийся скачок края поглощения [25]. Экстраполяция зависимости щели от давления выше P_C позволила оценить возможную металлизацию при давлениях порядка 210 ГПа. Надо сказать, что рассмотренная модель спинового кроссовера в FeVO_3 с дальнейшим ростом давления перестает работать при $P \approx 200$ ГПа, где предсказаны смена режима от диэлектрика Мотта–Хаббарда к решетке Кондо и металлизация [20]. Измерения электрических свойств при таких давлениях [30] подтвердили металлические свойства и проявление свойств решетки Кондо. Поскольку в настоящее время доступны измерения электрических свойств в алмазных наковальнях до 300 ГПа и выше, приведшие к обнаружению высокотемпературной сверхпроводимости в сероводороде и металлгидридах [31–33], возможная сверхпроводимость бывших моттовских диэлектриков при давлениях выше 200 ГПа вполне представляет интерес.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00022).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, УФН **179**, 1047 (2009).
2. Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 753 (1954).
3. I. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi et al., Nat. Chem. **3**, 564 (2011).
4. С. В. Стрельцов, Д. И. Хомский, УФН **187**, 1205 (2017).
5. T. Saha-Dasgupta and P. Oppeneer, MRS Bull. **39**, 614 (2014).
6. C. M. Jureschi, J. Linares, A. Rotaru et al., Sensors **15**, 2388 (2015).
7. R. M. Wentzcovitch, J. F. Justo, Z. Wu et al., Proc. Nat. Acad. Sci. USA **106**, 8447 (2009).
8. S. G. Ovchinnikov, T. M. Ovchinnikova, P. G. Dyad'kov et al., Письма в ЖЭТФ **96**, 135 (2012).
9. R. Sinmyo, C. Mccammon, and L. Dubrovinsky, Amer. Mineralogist **102**, 1263 (2017).
10. S. V. Streltsov, A. O. Shorikov, S. L. Skornyakov et al., Sci. Rep. **7**, 13005 (2017).
11. A. I. Nesterov, Yu. S. Orlov, S. G. Ovchinnikov, and S. V. Nikolaev, Phys. Rev. B **96**, 134103 (2017).
12. I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. A. Mironovich et al., Proc. Nat. Acad. Sci. USA **110**, 7142 (2013).
13. M. M. Korshunov, V. A. Gavrichkov, S. G. Ovchinnikov et al., ЖЭТФ **126**, 642 (2004).
14. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, ТМФ **50**, 466 (1982).
15. В. А. Гавричков, С. И. Полукеев, С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **154**, 835 (2018).
16. N. O. Lipari, C. B. Duke, and L. Pietronero, J. Chem. Phys. **65**, 1165 (1976).
17. A. Painelli and A. Girlando, J. Chem. Phys. **84**, 5655 (1986).
18. Yu. S. Orlov, L. A. Solovyev, V. A. Dudnikov et al., Phys. Rev. B **88**, 235105 (2013).
19. A. I. Nesterov and S. G. Ovchinnikov, Письма в ЖЭТФ **90**, 580 (2009).
20. A. G. Gavrilyuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin et al., ЖЭТФ **127**, 780 (2005).
21. D. M. Wilson and S. Broersma, Phys. Rev. B **14**, 1977 (1976).
22. M. J. Massey, R. Merlin, and S. M. Girvin, Phys. Rev. Lett. **69**, 2299 (1992).
23. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, А. Ф. Кашуба, Письма в ЖЭТФ **76**, 778 (2002).
24. A. G. Gavrilyuk, I. A. Trojan, R. Boehler et al., Письма в ЖЭТФ **75**, 25 (2002).
25. И. А. Троян, М. И. Еремец, А. Г. Гаврилюк, И. С. Любутин, В. А. Саркисян, Письма в ЖЭТФ **78**, 16 (2003).
26. С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **77**, 808 (2003).
27. С. Г. Овчинников, В. Н. Заблуда, ЖЭТФ **125**, 150 (2004).
28. K. Parlinski, Eur. Phys. J. B **27**, 283 (2002).
29. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, С. Г. Овчинников, И. С. Любутин, В. А. Саркисян, ЖЭТФ **126**, 650 (2004).

- 30.** И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, С. Г. Овчинников, И. С. Любутин, Н. В. Казак, Письма в ЖЭТФ **94**, 811 (2011).
- 31.** A. P. Drozdov, M.I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, Nature **525**, 73 (2015).
- 32.** I. Troyan, A. Gavriliuk, R. Ruffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. Drozdov, and M. Eremets, Science **351**(6279), 1303 (2016).
- 33.** Maddury Somayazulu, Muhtar Ahart, Ajay K. Mishra, Zachary M. Geballe, Maria Baldini, Yue Meng, Viktor V. Struzhkin, and Russell J. Hemley, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).