

# ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ В КРИСТАЛЛАХ СО СПИНОВЫМИ КРОССОВЕРАМИ $3d$ -ИОНОВ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ ОКРУЖЕНИИ

К. А. Лобач<sup>a\*</sup>, С. Г. Овчинников<sup>a,b\*\*</sup>, Т. М. Овчинникова<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, Россия

<sup>b</sup> Институт физики им. Л. В. Куриенко Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

<sup>c</sup> Институт леса им. В. Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 12 июля 2013 г.,  
после переработки 8 июля 2014 г.

Для моттовских диэлектриков с тетраэдрическим окружением получена зависимость эффективного параметра Хаббарда  $U_{eff}$  от давления. Эта зависимость не универсальна. Для кристаллов с  $d^5$ -конфигурацией спиновый кроссовер подавляет электронные корреляции, для  $d^4$ -конфигураций параметр  $U_{eff}$  увеличивается после спинового кроссовера. Для  $d^2$ - и  $d^7$ -конфигураций  $U_{eff}$  растет с повышением давления в высокоспиновом состоянии и насыщается после спинового кроссовера. Рассмотрены особенности перехода диэлектрик–металл с ростом давления, показана возможность каскадов из нескольких переходов для разных конфигураций.

DOI: 10.7868/S0044451015010137

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное открытие спиновых кроссоверов в целом ряде кристаллов с различной структурой породило огромный интерес к исследованию различных свойств таких материалов. С ростом давления в них наблюдались изменения магнитных, структурных и электронных свойств. В ряде случаев спиновый кроссовер при воздействии высоких давлений индуцирует переход диэлектрик–металл. Детальный обзор большого числа экспериментальных и теоретических работ на эту тему был проведен Любутиным и Гаврилюком [1].

Теоретические исследования влияния спиновых кроссоверов на переход диэлектрик–металл при высоких давлениях в системах с октаэдрической симметрией  $d^n$ -ионов были проведены в работах Ов-

чинникова [2, 3]. Большое число примеров моттовских диэлектриков со спиновыми кроссоверами и переходами диэлектрик–металл, рассмотренных в обзоре [1], относится к системам с  $TO$ -октаэдрами (здесь  $T$  —  $3d$ -ион). Между тем имеется немало кристаллов с тетраэдрической симметрией катионов, содержащих  $TO$ -тетраэдры. В кристаллах со структурой шпинели и граната имеются одновременно и тетра- и октаэдрические позиции. Существуют кристаллы только с тетраэдрическими позициями  $3d$ -ионов, например, лангасит  $BaTaFeSiO$  [4, 5]. Также к этой группе кристаллов относятся слоистые пниктиды железа  $LaFeAsO$  с высокотемпературной сверхпроводимостью и моносилицид железа  $FeSi$ . Таким образом, рассмотрение особенностей электронных переходов в системах с тетраэдрической симметрией катионов представляет интерес.

Поскольку в стандартной модели Хаббарда [6] возможен переход под давлением из диэлектрического состояния в металлическое, а низкоэнергетическую область для соединений  $3d$ -металлов можно

\*E-mail: ks-ad@yandex.ru

\*\*E-mail: sgo@iph.krasn.ru

описывать в рамках обобщенной модели Хаббарда, в духе данной идеологии в настоящей работе проведено исследование возможности таких переходов для кристаллов с тетраэдрической симметрией.

Обобщенная модель Хаббарда [7] строится на базисе локальных многоэлектронных термов  $d^{n-}$ ,  $d^n$ ,  $d^n$ , аналогично тому, как обычная модель Хаббарда формируется на базисе локальных термов  $d$ ,  $d$ ,  $d$ . Однако существенное отличие обобщенной модели от стандартной состоит в том, что спины термов  $d^{n-}$ ,  $d^n$ ,  $d^n$ , могут принимать различные значения  $0 \leq S \leq 5/2$ . В обобщенной модели Хаббарда вводится параметр эффективного взаимодействия [8], равный

$$U_{eff}(d^n) = E(d^{n-}) + E(d^n) - 2E(d^n) \quad (1)$$

и определяющий щель между аналогом верхней хаббардовской зоны  $\Omega_c = E(d^{n-}) - E(d^n)$  и аналогом нижней хаббардовской зоны  $\Omega_v = E(d^n) - E(d^{n-})$ , где  $E(d^n)$  — энергия основного терма для  $d^n$ -конфигурации.

Для ионов с конфигурацией  $d^n$  в тетраэдрическом кристаллическом поле существует конкуренция между различными спиновыми состояниями, что связано с балансом между параметром хундовского обмена  $J$  и расщеплением от кристаллического поля  $\Delta = 10Dq$ . Это расщепление зависит от межатомного расстояния и, следовательно, от давления. Таким образом, рост давления может индуцировать спиновые кроссоверы, что, в свою очередь, может приводить к изменению эффективного взаимодействия  $U_{eff}$ . Оказалось, что для систем с тетраэдрической симметрией эффективное взаимодействие  $U_{eff}$  не зависит от давления для конфигураций  $d$ ,  $d$ ,  $d$ ,  $d$ ,  $d$ , уменьшается для  $d$  и увеличивается с ростом давления для конфигураций  $d$ ,  $d$ ,  $d$ .

## 2. СПИНОВЫЕ КРОССОВЕРЫ ДЛЯ $d^n$ -КОНФИГУРАЦИЙ

Для ионов  $3d$ -металлов в кристаллах с преобладающим типом ионной связи характерна ситуа-

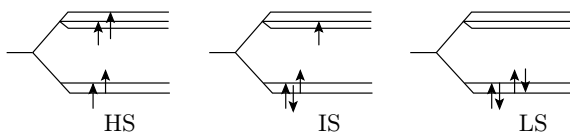


Рис. 1. Схема распределения электронов для  $d^4$ -конфигурации в высокоспиновом, промежуточнospиновом и низкоспиновом состояниях

ция сильного или промежуточного кристаллического поля [9]. В этом случае расщепление одноэлектронного атомного  $3d$ -уровня в кристаллическом поле учитывается в первую очередь, и потом заполняются расщепленные уровни и формируются многоэлектронные термы. На рис. 1 приведена поясняющая расчеты схема распределения электронов по орбиталям для  $d$ -конфигурации. Будем считать, что  $e_g$ -электрон имеет энергию  $-6Dq$ ,  $t_g$ -электрон имеет энергию  $+4Dq$ . Не выписывая явно стандартный многозонный гамильтониан для одной элементарной ячейки (под которой в данном случае понимается кластер  $MeO$ ), отметим следующие внутриатомные кулоновские матричные элементы: внутриатомный кулон на одной орбитали  $U$ , на разных орбиталях  $V$  и хундовский обмен  $J$ , для сферически-симметричных атомов имеет место соотношение  $U = V + 2J$ . Пара электронов на одной орбитали с противоположными спинами имеет энергию  $U$ , пара электронов на разных орбиталях с параллельными спинами имеет энергию  $V - J/2$ , пара электронов с противоположными спинами на разных орбиталях имеет энергию  $V$ . Ограничение только такими матричными элементами, конечно, есть приближение по сравнению с полной теорией мультиплетов [9–11], известное как приближение Канамоори [12]. В этом приближении правильно описываются основной и несколько возбужденных термов, но высоковозбужденные термы отличаются от результатов полной теории. При исследовании спиновых кроссоверов мы интересуемся основным и ближайшими возбужденными термами, так что такое упрощение адекватно задаче. Оно также сохраняет свойства симметрии термов  $d^n$  и  $d^{n-}$ .

При таком анализе выясняется, что для конфигураций  $d$ ,  $d$  и  $d$  всегда реализуется высокоспиновое (HS) состояние, независимо от давления и значения параметров  $J$  и  $\Delta$ :

$$E_{HS} = V - J/2 - 12Dq, \quad (2)$$

$$E_{IS} = 21V - 3J/2 - 12Dq, \quad (3)$$

$$E_{LS} = 28V - J/2 - 8Dq. \quad (4)$$

Здесь и далее  $E_s^n$  — энергия  $d^n$ -конфигурации со спином  $S$ . Для конфигурации  $d$  возможны два спиновых состояния:

$$E_{HS} = 3V - 3J/2 - 8Dq, \quad (5)$$

$$E_{LS} = 3V + 3J/2 - 18Dq. \quad (6)$$

При этом, если кристаллическое поле при нулевом давлении  $\Delta$  ( $\Delta = \Delta + \alpha_d P$ ) меньше  $3J$ , то основ-

ным состоянием в интервале давлений при  $\Delta < 3J$  будет высокоспиновое состояние ( $S = 3/2$ ), а при  $\Delta > 3J$  — низкоспиновое (LS) ( $S = 1/2$ ). Если же  $\Delta > 2J$ , то основным состоянием всегда будет низкоспиновое состояние, и спиновый кроссовер не будет наблюдаться.

Для  $d$ -ионов имеет место конкуренция трех состояний (рис. 1):

$$E = 6V - 3J - 4Dq, \quad (7)$$

$$E = 6V + 3J/2 - 14Dq, \quad (8)$$

$$E = 6V + 3J - 24Dq. \quad (9)$$

Однако состояние с промежуточным спином (IS) не будет реализовываться. Спиновый кроссовер (из  $S = 2$  в  $S = 0$ ) наблюдается при  $\Delta = 3J$ .

Для  $d$ -ионов имеем аналогичную ситуацию, система переходит из высокоспинового состояния в низкоспиновое при  $\Delta = 3.5J$ :

$$E_{/} = 10\nu - 5J, \quad (10)$$

$$E_{/} = 10V + 2J - 20Dq. \quad (11)$$

Терм  $d$  с промежуточным спином  $3/2$  имеет энергию  $E_{/} = 10V - J - 10Dq$  и наблюдается ниже низкоспинового в свободном ионе, но не становится основным ни при каких давлениях. Отметим также, что кроссовер из высокоспинового в низкоспиновое состояние для  $d$ -ионов в октаэдрическом окружении имеет место при том же критическом значении  $\Delta = 3.5J$ .

Ситуация меняется для  $d$ -конфигурации. Здесь низкоспиновое состояние с энергией  $E = 15V + 3J - 16Dq$  всегда выше состояния с промежуточным спином на величину  $5J/2$ , поэтому конкурирует по энергии с наибольшим ( $S = 2$ ) и промежуточным ( $S = 1$ ) спинами:

$$E = 15V - 3J - 6Dq, \quad (12)$$

$$E = 15V + J/2 - 16Dq. \quad (13)$$

Спиновый кроссовер осуществляется при  $\Delta = 3.5J$ .

### 3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ $d^4$ -ИОНОВ

Определим зависимость эффективного взаимодействия  $U_{eff}$  от давления  $P$  для этого случая. Его физический смысл — энергия, необходимая электрону для перескока с одного атома на другой:

$$U_{eff}(d) = E(d) + E(d) - 2E(d). \quad (14)$$

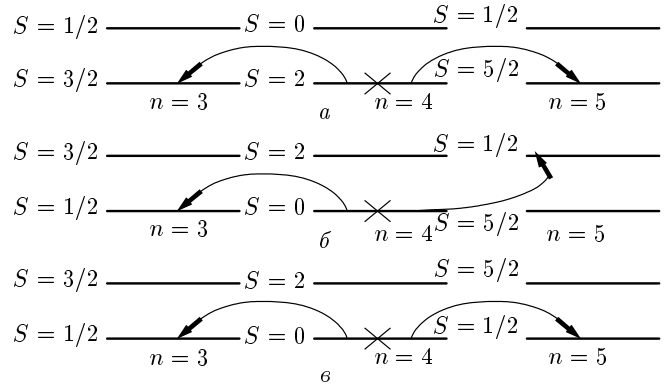


Рис. 2. Диаграммы энергетических уровней, определяющих эффективное взаимодействие, для  $d^3$ -,  $d^4$ -,  $d^5$ -конфигураций при  $\Delta(P) < 3J$  (а),  $3J < \Delta(P) < 3.5J$  (б),  $\Delta(P) > 3.5J$  (в). Значения спинов подписаны слева от уровней. Состояние, заполненное при нулевой температуре, обозначено крестиком, стрелки показывают возможные процессы рождения и уничтожения электрона

Именно этот параметр определяет щель Мотта–Хаббарда:

$$E_g = U_{eff} - W, \quad (15)$$

где  $W$  — полуширина затравочной зоны.

Эффективное взаимодействие зависит от величины кристаллического поля  $\Delta$ , которое, в свою очередь, зависит от давления. Поскольку с ростом давления изменения параметра решетки относительно малы, будем предполагать линейную зависимость кристаллического поля от давления:

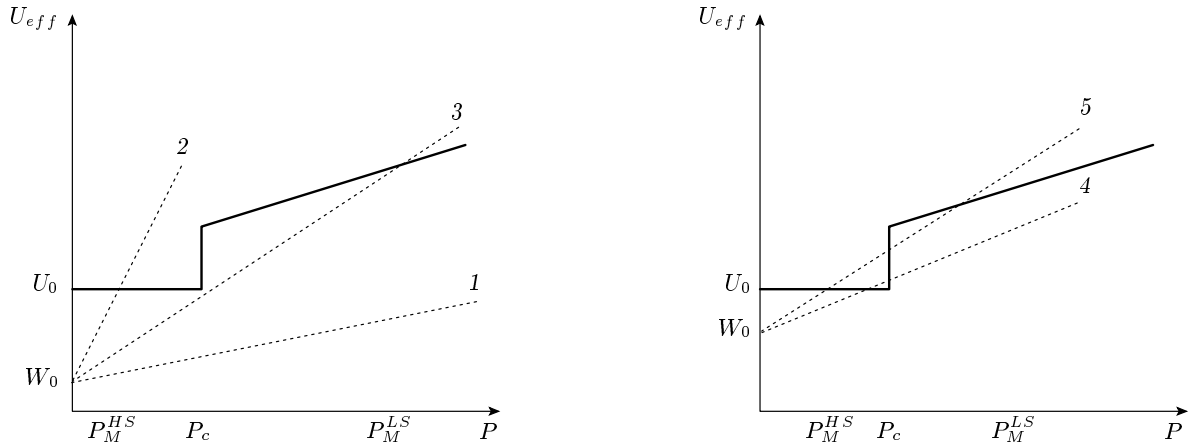
$$\Delta = \Delta + \alpha_d P. \quad (16)$$

С ростом давления также растет и полуширина зоны  $W = W + \alpha_w P$ . В конечном итоге, щель между зонами исчезает при значении  $W_c = aU_{eff}$ , где  $a \sim 1$ . Поэтому условие интересующих нас переходов можно записать так:

$$W(P) = U_{eff}(P_t), \quad (17)$$

где  $P_t$  — точка фазового перехода.

Итак, с ростом давления для каждого терма ( $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$ ) характерен спиновый кроссовер из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Для конфигураций  $d^3$  и  $d^4$  он происходит при  $\Delta = 3J$ , а для  $d^5$  — при  $\Delta = 3.5J$ . Поэтому можно выделить три области, в которых эти конфигурации имеют различные диаграммы энергетических уровней (рис. 2).



**Рис. 3.** Зависимости эффективного параметра  $U_{eff}$  (сплошная линия) и полуширины зоны  $W$  (пунктирные линии) от давления для  $d^4$ -конфигурации системы, основное состояние которой — диэлектрик. Цифрами обозначены возможные сценарии поведения такой системы с ростом давления в зависимости от параметров системы: 1 — диэлектрик при любом давлении, 2 — переход диэлектрик–металл в высокоспиновом состоянии, 3 — переход металл–диэлектрик в низкоспиновом состоянии, 4 — последовательный переход диэлектрик–металл–диэлектрик, 5 — последовательный переход диэлектрик–металл–диэлектрик–металл

1)  $\Delta(P) < 3J$ . Все термы находятся в высокоспиновом состоянии, а эффективное взаимодействие не зависит от кристаллического поля:

$$U_{eff}(P) = V - J/2. \quad (18)$$

2)  $3J < \Delta(P) < 3.5J$ . Для конфигураций  $d$  и  $d$  происходит переход в низкоспиновое состояние, основным состоянием терма  $d$  по-прежнему остается HS-состояние, а для параметра  $U_{eff}$  появляется зависимость от давления:

$$U_{eff}(P) = U - 5J/2 + 10Dq. \quad (19)$$

3)  $\Delta(P) > 3.5J$ . Все термы находятся в LS-состоянии, выражение для параметра  $U_{eff}(P)$  совпадает с равенством (19), поскольку ненулевые матричные элементы  $\langle d, LS | d | d, LS \rangle$  связывают одни и те же состояния на рис. 2б и 2в.

Таким образом, эффективное взаимодействие меняет свое поведение в точке  $P_c = (3J - \Delta) / \alpha_d$  благодаря спиновому кроссоверу, и параметр  $U_{eff}$  выше этой точки растет с ростом давления.

На рис. 3 представлены зависимость эффективного взаимодействия от давления и различные варианты поведения системы, основное состояние которой — диэлектрик ( $W < U = V - J/2$ ). Для такой системы есть пять возможных сценариев.

1) Стабильный диэлектрик. Система всегда находится в диэлектрическом состоянии. Такой сценарий реализуется при следующих условиях:

$$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V - J/2 - W}{3J - \Delta}, \quad \alpha_w < \alpha_d. \quad (20)$$

2) Переход диэлектрик–металл. Система переходит из первоначального диэлектрического высокоспинового состояния в металлическое высокоспиновое состояние в точке

$$P_M^{HS} = \frac{V - J/2 - W}{\alpha_w}.$$

Механизм такого перехода полностью определяется ростом полуширины зоны  $W$ , как в обычной модели Хаббарда. Условия реализации данного сценария таковы:

$$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} > \frac{V + J/2 - W}{3J - \Delta}, \quad \alpha_w > \alpha_d. \quad (21)$$

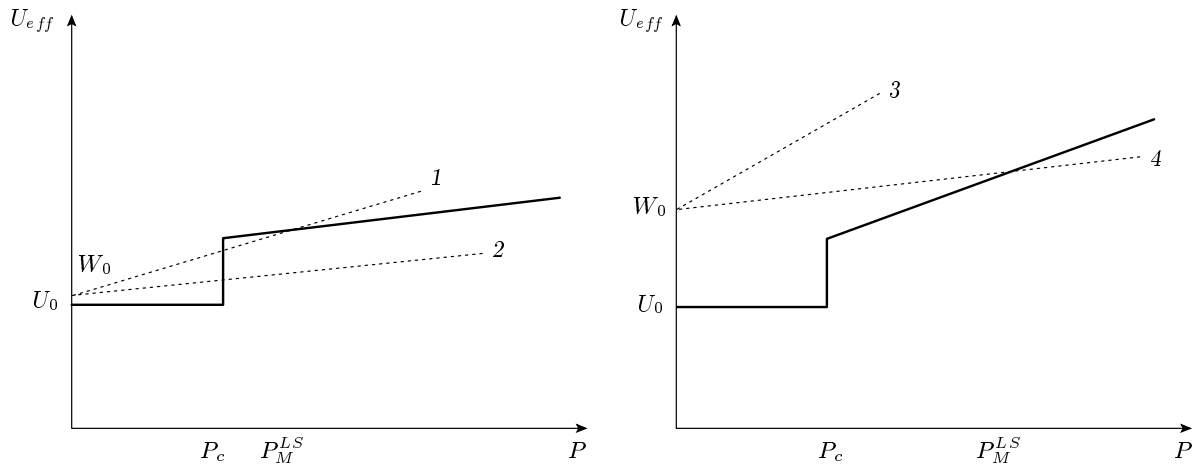
3) Переход диэлектрик–металл в области низкоспиновых состояний. В этом случае спиновый кроссовер заметно увеличивает щель, а также давление, при котором происходит переход диэлектрик–металл,

$$P_M^{LS} = \frac{V - J/2 + \Delta - W}{\alpha_w - \alpha_d}.$$

Такая ситуация имеет место, когда

$$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V - J/2 - W}{3J - \Delta}, \quad \alpha_w > \alpha_d.$$

4) Двойной переход диэлектрик–металл–диэлектрик. Первый переход происходит в высокоспиновом состоянии в точке  $P_M^{HS}$ , а затем система



**Рис. 4.** Зависимости эффективного параметра  $U_{eff}$  (сплошная линия) и полуширины зоны  $W$  (пунктирные линии) от давления для  $d^4$ -конфигурации системы, основное состояние которой — металл. Цифрами обозначены возможные сценарии поведения такой системы с ростом давления в зависимости от параметров системы: 1 — последовательный переход металл–диэлектрик–металл, 2 — переход металл–диэлектрик в точке спинового кроссовера, 3 — металл при любом давлении, 4 — переход металл–диэлектрик в низкоспиновом состоянии

снова переходит в диэлектрическое состояние в точке спинового кроссовера  $P_c$ . Такой сценарий развивается при  $\alpha_w < \alpha_d$  и

$$\frac{V - J/2 - W}{3J - \Delta} < \frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V + J/2 - W}{3J - \Delta}. \quad (22)$$

5) Тройной переход диэлектрик–металл–диэлектрик–металл. Благодаря спиновому кроссоверу система претерпевает целый каскад переходов. Снова происходят последовательные переходы в точках  $P_M^{HS}$  и  $P_c$ , затем система переходит в металлическое состояние в области давлений, где все термы уже находятся в LS-состоянии. Точка перехода

$$P_M^{LS} = \frac{V - 5J/2 + \Delta - W}{\alpha_w - \alpha_d}.$$

Необходимыми условиями осуществления такого сценария являются неравенство  $\alpha_w > \alpha_d$  и условие (22).

На рис. 4 представлены различные варианты поведения системы, основным состоянием которой является металлическое состояние ( $W > U = V - J/2$ ). Здесь также возможны четыре варианта влияния давления на систему. Если выполняются условия (21), то металлическое состояние является стабильным. При выполнении условий (20) происходит переход в диэлектрическое состояние в точке спинового кроссовера, а если  $\alpha_w < \alpha_d$  и выполняются условия (22), то данный переход происходит в точке  $P_M^{LS}$ . Последний сценарий реализуется при  $\alpha_w > \alpha_d$

и выполнении условий (22), происходят последовательные переходы сначала в диэлектрическое состояние в точке  $P_c$ , а затем снова в металлическое в точке  $P_M^{LS}$ .

#### 4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ $d^2$ -, $d^7$ -ИОНОВ

В случае  $d^2$ -,  $d^7$ -ионов параметр эффективного взаимодействия также растет с ростом давления. Анализ термов  $d^2$ -,  $d^7$ -,  $d^7$ -конфигураций и спиновых кроссоверов в них выявляет для  $U_{eff}$  две зоны давлений:

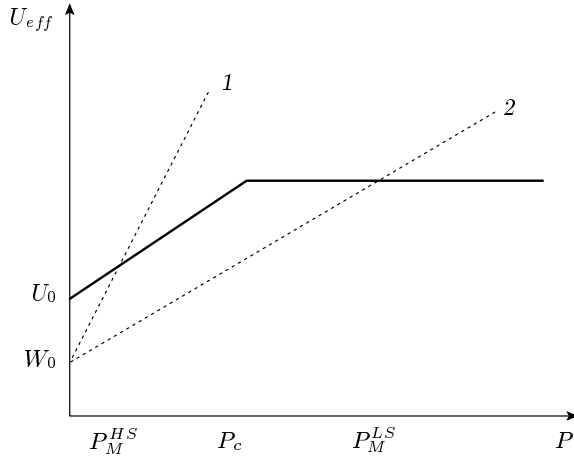
$$U_{eff} = \begin{cases} V - J/2 + 10Dq, & P < P_c, \\ V + 5J/2, & P > P_c. \end{cases} \quad (23)$$

Здесь  $P_c = (3J - \Delta)/\alpha_d$ . А для случая  $d^2$ -ионов имеем следующее выражение для эффективного взаимодействия:

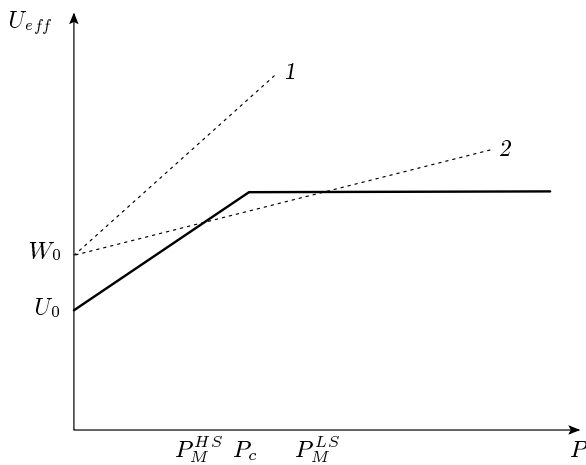
$$U_{eff} = \begin{cases} V - J/2 + 10Dq, & P < P_c, \\ V + 3J, & P > P_c, \end{cases} \quad (24)$$

$$P_c = \frac{3.5J - \Delta}{\alpha_d}.$$

Качественно поведение параметра  $U_{eff}$  и варианты поведения диэлектрических (рис. 5) и металлических (рис. 6) систем с ростом давления одинаковы в этих случаях, а условия фазовых переходов различны и сведены в таблицу. Интересен случай, когда



**Рис. 5.** Зависимость эффективного параметра  $U_{eff}$  (сплошная линия) и полуширины зоны  $W$  (пунктирные линии) от давления для  $d^2$ - и  $d^7$ -конфигураций системы, основное состояние которой — диэлектрик. Цифрами обозначены возможные сценарии поведения такой системы с ростом давления в зависимости от параметров системы: 1 — переход диэлектрик–металл в высокоспиновом состоянии, 2 — переход металл–диэлектрик в низкоспиновом состоянии



**Рис. 6.** Зависимость эффективного параметра  $U_{eff}$  (сплошная линия) и полуширины зоны  $W$  (пунктирные линии) от давления для  $d^2$ - и  $d^7$ -конфигураций системы, основное состояние которой — металл. Цифрами обозначены возможные сценарии поведения такой системы с ростом давления в зависимости от параметров системы: 1 — система находится в металлическом состоянии при любых давлениях, 2 — последовательный переход металл–диэлектрик–металл

система изначально является металлом. Спиновый кроссовер тогда индуцирует последовательный переход металл–диэлектрик–металл, что является принципиально невозможным для кристаллов без кроссоверов.

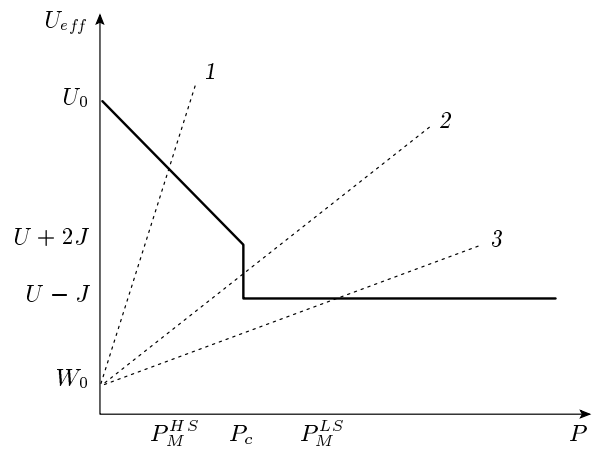
### 5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ $d^5$ -ИОНОВ

Для данной конфигурации ситуация заметно отличается, корреляционная энергия уменьшается с ростом давления (рис. 7). Эффективное взаимодействие с ростом давления уменьшается по закону

$$U_{eff} = \begin{cases} V + 4J - 10Dq, & P < P_c, \\ V - J/2, & P > P_c, \end{cases} \quad (25)$$

$$P_c = \frac{3.5J - \Delta}{\alpha_d}.$$

Интерес представляет случай, когда система в основном состоянии является диэлектриком. Тогда всегда будет иметь место переход диэлектрик–металл. Во-первых, он может осуществиться в области давлений, где все термы находятся в HS-состоянии. В этом случае главную роль играет сильная зави-



**Рис. 7.** Зависимость эффективного параметра  $U_{eff}$  (сплошная линия) и полуширины зоны  $W$  (пунктирные линии) от давления для  $d^5$ -конфигураций системы, основное состояние которой — диэлектрик. Цифрами обозначены возможные сценарии поведения такой системы с ростом давления в зависимости от параметров системы: 1 — переход в металлическое состояние в высокоспиновом состоянии, 2 — переход в металлическое состояние в точке спинового кроссовера, 3 — переход в металлическое состояние в низкоспиновом состоянии

Таблица. Возможные фазовые переходы и условия их осуществления

Тип поведения системы	Условия для $d$ -ионов	Условия для $d$ -ионов
Диэлектрик–металл (HS) $W < V - J/2 + \Delta$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} > \frac{V + 5J/2 - W}{3J - \Delta}, \alpha_w > \alpha_d$ Точка перехода $P_M^{HS} = \frac{V - J/2 + \Delta - W}{\alpha_w - \alpha_d}$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} > \frac{V + 3J - W}{3.5J - \Delta}, \alpha_w > \alpha_d$ Точка перехода $P_M^{HS} = \frac{V - J/2 + \Delta - W}{\alpha_w - \alpha_d}$
Диэлектрик–металл (LS) $W < V - J/2 + \Delta$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V + 5J/2 - W}{3J - \Delta}, \alpha_w \leq \alpha_d$ Точка перехода $P_M^{LS} = \frac{V + 5J/2 - W}{\alpha_w}$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V + 3J - W}{3.5J - \Delta}, \alpha_w \leq \alpha_d$ Точка перехода $P_M^{LS} = \frac{V + 3J - W}{\alpha_w}$
Всегда металл $W > V - J/2 + \Delta$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} > \frac{V + 5J/2 - W}{3J - \Delta}, \alpha_w > \alpha_d$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} > \frac{V + 3J - W}{3.5J - \Delta}, \alpha_w > \alpha_d$
Металл–диэлектрик–металл $W > V - J/2 + \Delta$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V + 5J/2 - W}{3J - \Delta}, \alpha_w < \alpha_d$ Точки переходов $P_M^{HS} = \frac{V - J/2 + \Delta - W}{\alpha_w - \alpha_d},$ $P_M^{LS} = \frac{V + 5J/2 - W}{\alpha_w}$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V + 3J - W}{3.5J - \Delta}, \alpha_w < \alpha_d$ Точки переходов $P_M^{HS} = \frac{V - J/2 + \Delta - W}{\alpha_w - \alpha_d},$ $P_M^{LS} = \frac{V + 3J - W}{\alpha_w}$

симось полуширины зоны  $W$  от давления. Точка перехода

$$P_M^{HS} = \frac{V + 4J - \Delta - W}{\alpha_w - \alpha_d}.$$

Если же зависимость полуширины зоны  $W$  от давления слабая, то переход в точке

$$P_M^{LS} = \frac{V - J/2 - W}{\alpha_w}$$

реализуется именно благодаря спиновому кроссоверу. Также переход в металлическое состояние может произойти в самой точке спинового кроссовера

$$P_c = \frac{3.5J - \Delta}{\alpha_d}.$$

Однако в случае  $d$  -ионов спиновый кроссовер не открывает новых принципиальных возможностей перехода диэлектрик–металл, в отличие от случаев конфигураций  $d$ ,  $d$ ,  $d$ . Такой переход в любом случае произошел бы под приложенным к кристаллу давлением. Однако количественный эффект для

величины критического давления очень существенный. В случаях 2) и 3) переход в металлическое состояние достигается при гораздо меньших значениях давления по сравнению с величиной  $U / \alpha_w$ , которая бы потребовалась для перехода в металлическое состояние в отсутствие кроссовера.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из приведенных результатов, спиновые кроссоверы под давлением существенно обогащают картину переходов диэлектрик–металл по сравнению с обычной моделью Хаббарда. Важно, что поведение не универсально и зависит как от ионной конфигурации  $d^n$ , так и от симметрии локального окружения. Полученные в настоящей работе результаты дополняют наше понимание ранее полученных результатов [3] для октаэдрического окружения. В обоих случаях для систем с  $d$  -конфигурацией корреляционные эффекты ослабляются с ростом давления, что облегчает возмож-

ность экспериментального наблюдения перехода диэлектрик–металл. Пример подобного влияния спинового кроссовера на переход Мотта–Хаббарда для  $\text{BiFeO}_3$  описан в работе [13]. Приведенный в данной работе анализ кроссоверов для тетраэдрического окружения вместе с предыдущим анализом для октаэдрического окружения показал одинаковые критические значения для  $d$ -ионов, что позволяет понять наблюдавшийся в железиттриевом гранате один кроссовер при наличии ионов железа как в окта-, так и тетрапозициях [1]. Для демонстрации упомянутой в разд. 2 точной симметрии термов в разных позициях приведем, например, энергии низкоспиновых термов  $d$  в тетрапозиции ( $6V + 3J - 24Dq$ ) и  $d$  в октапозиции ( $15V + 3J + 24Dq$ ). Здесь знак  $Dq$  выбран положительным для тетрапозиции. Различие в первом слагаемом обусловлено кулоновским спин-независимым вкладом  $Vn(n-1)/2$  [11].

Для кристаллов с  $d$ -,  $d$ -,  $d$ -ионами в тетраэдрическом окружении, помимо влияния давления на обычный механизм перехода Мотта, мы предсказали различные экзотические случаи: каскады из нескольких переходов диэлектрик–металл–диэлектрик, диэлектрик–металл–диэлектрик–металл, а также металл–диэлектрик и металл–диэлектрик–металл.

Работа выполнена в рамках программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-2886.2014.2) и программы 2.16 Президиума РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, УФН **179**, 1047 (2009).
2. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **134**, 172 (2008).
3. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **143**, 141 (2013).
4. Е. Л. Белоконева, Н. В. Белов, ДАН СССР **260**, 1363 (1981).
5. Б. В. Милль, Е. Л. Белоконева, А. В. Буташи, Г. Г. Ходжабагян, Н. В. Белов, ДАН СССР **264**, 1385 (1982).
6. J. C. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
7. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильнокоррелированных системах*, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2001).
8. J. Zaanen and G. A. Sawatzky, J. Sol. St. Chem. **88**, 8 (1990).
9. Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, *Теория оптических спектров ионов переходных металлов*, Наука, Москва (1977).
10. G. Racah, Phys. Rev. **85**, 381 (1952).
11. Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 753 (1954).
12. J. Kanamori, Progr. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).
13. I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, A. G. Gavrilyuk, and V. V. Struzhkin, Phys. Rev. B **79**, 085125 (2009).