ЖЭТФ, 2019, том 156, вып. 6 (12), стр. 1165–1174

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. Киренского 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 создание 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, $FeBO_3$, $RFeO_3$ (R — редкоземельный элемент), $BiFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, так и $GdFe_3(BO_3)_4$, у которого температура Нееля ниже 77 K [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 вибронными 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+GTB [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 давлением с учетом вибронного взаимодействия в представлении X-операторов Хаббарда, построенных на состояниях с различной проекцией спина $|s^z_\alpha\rangle$, $s^z_\alpha = -S_\alpha, -S_\alpha+1, \ldots + S_\alpha$, где $\alpha = 1, 2$ соответственно для HS- и LS-состояний, может быть записан в виде

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

Здесь первое слагаемое

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

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, $\hat{\mathbf{S}}_i^\alpha$ — операторы спина для $S_1 = 5/2$ $(\alpha = 1)$ и $S_2 = 1/2$ $(\alpha = 2)$:

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

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

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

[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

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

$\Delta_S = E_{LS} - E_{HS}$ — 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]

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

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

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

Здесь

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

— 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 $|n_{ph}\rangle$:

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

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

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

и

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

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

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

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

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

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

$$\langle\hat S_1^z\rangle_k = \langle\varphi_k|\hat S_1^z|\varphi_k\rangle = \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}}\sum_{s_1^z=-S_1}^{+S_1} s_1^z|b_{n_{ph},s_1^z,k}|^2,$$
$$\langle\hat S_2^z\rangle_k = \langle\varphi_k|\hat S_2^z|\varphi_k\rangle = \sum_{n_{ph}=0}^{N_{ph}}\sum_{s_2^z=-S_2}^{+S_2} s_2^z|a_{n_{ph},s_2^z,k}|^2. \quad (9)$$

А их квантово-статистические средние задаются формулами

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

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

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

где $Z = \sum_k e^{-E_k/k_BT}$ — 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, $q_{LS}^0 = -0.09$ Å, $q_{HS}^0 = 0.13$ Å, а $\Delta q^0 = q_{HS}^0 - q_{LS}^0 = 0.22$ Å. Если принять, что длина связи при $T = 0$ порядка 2 Å, 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 $FeBO_3$ [20]: $z = 6$, $a = 80$ К·ГПа$^{-1}$, $P_{C0} = 55$ ГПа,

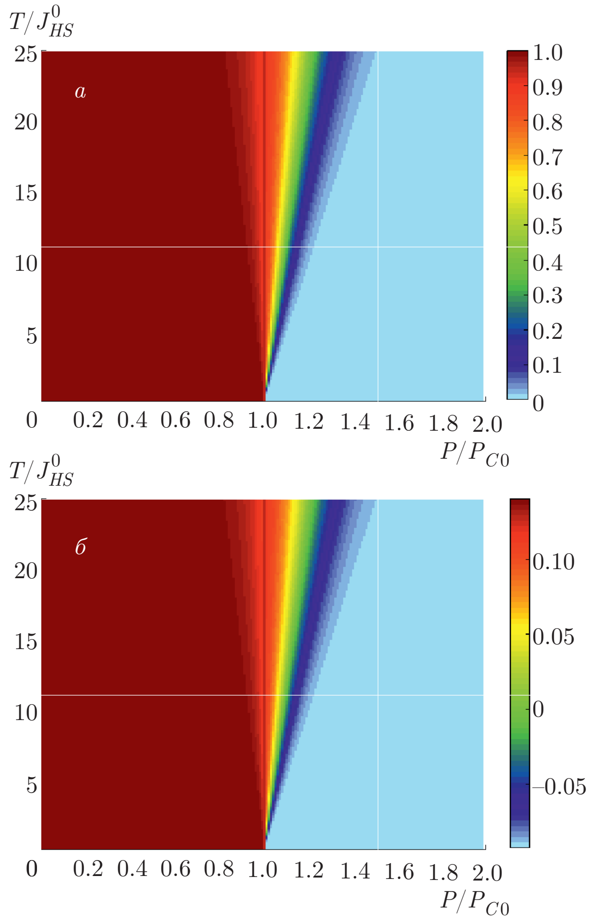

Рис. 1. Диаграмма заселенности HS-состояния n (*а*) и смещения q (*б*), в отсутствие обменного взаимодействия $J_{\alpha\beta} = 0$

$k = 7.5$ эВ/А^2, $\omega = 0.05$ эВ, $g_1 = 0.8$ эВ/А, $g_2 = 0.75$ эВ/А^2, $J_{HS}^0 = 20.3$ К ($S_1 = 5/2$), $b_{HS} = 0.3$ К·ГПа$^{-1}$, $J_{LS}^0 = 13$ К ($S_2 = 1/2$), $b_{LS} = 0.4$ К·ГПа$^{-1}$, $J_{12} = 0$, $V_q = 0.2$ эВ/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. 2*б*), 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. 2*б*), а объем испытывает скачок в точке перехода $P = P_C$ (рис. 2*в*).

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

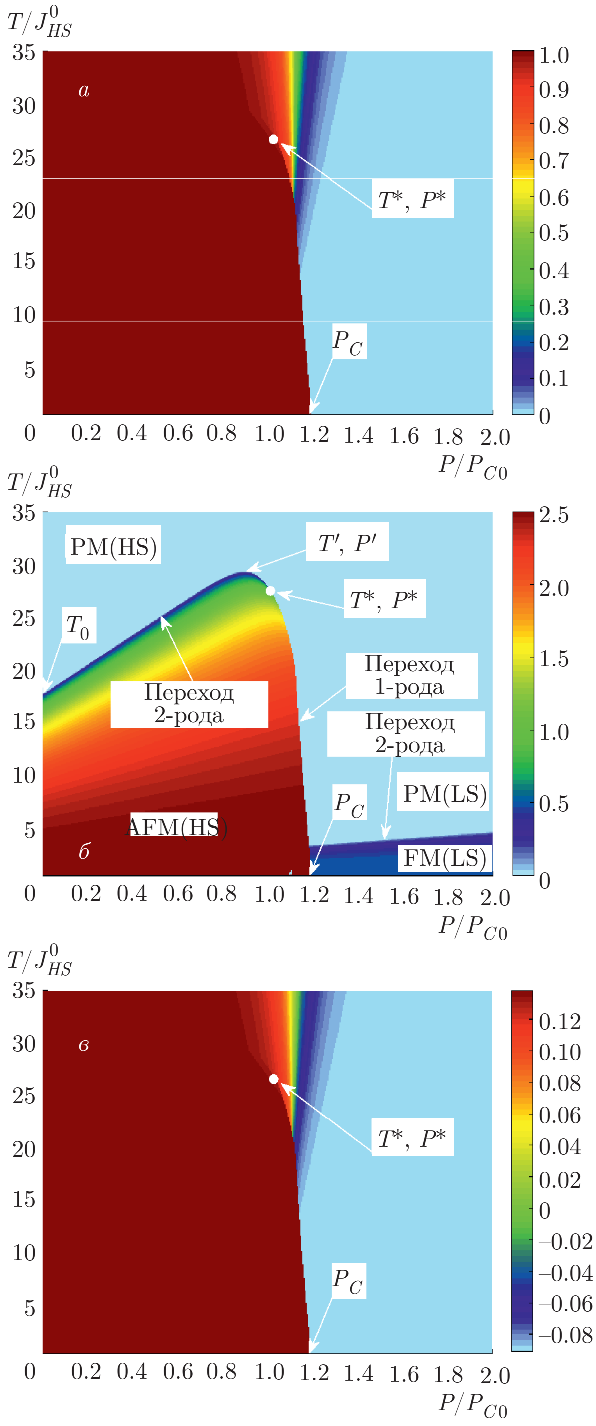

Рис. 2. Диаграммы заселенности HS-состояния n (a), намагниченности m ($б$) и смещения q ($в$), соответствующие минимуму свободной энергии F

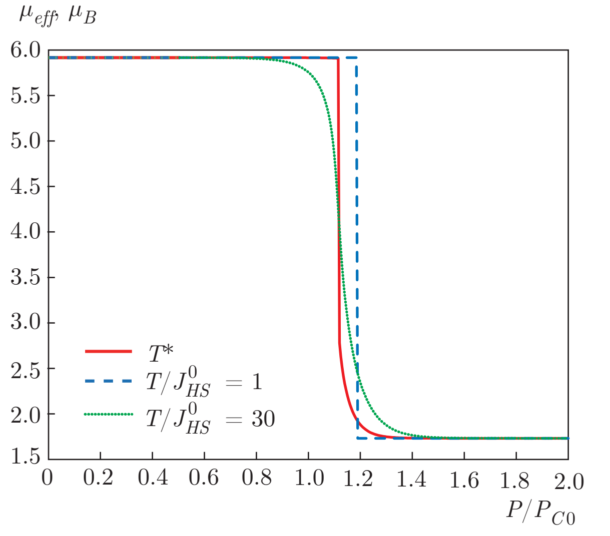

Рис. 3. Зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{eff}(P,T)$ от давления P при различных фиксированных значениях T

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. 2*в*). На P–T-диаграммах хорошо видно существование особой точки, так называемой трикритической точки (T^* и P^* на рис. 2*б*), 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 $T_0 < T \le T'$, где T_0 — температура Нееля при $P = 0$, а T' — максимально возможное значение температуры Нееля с ростом давления. Так, при $T_0 < T \le T'$ (рис. 2*б*) 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 $0 \le T \le T^*$ с ростом давления объем системы меняется скачком, а при $T > T^*$ — непрерывным образом (рис. 2*в*).

На рис. 3 и 4 приведена зависимость эффективного магнитного момента

$$\mu_{eff}(P,T) = \mu_B g\sqrt{nS_1(S_1+1) + (1-n)S_2(S_2+1)}$$

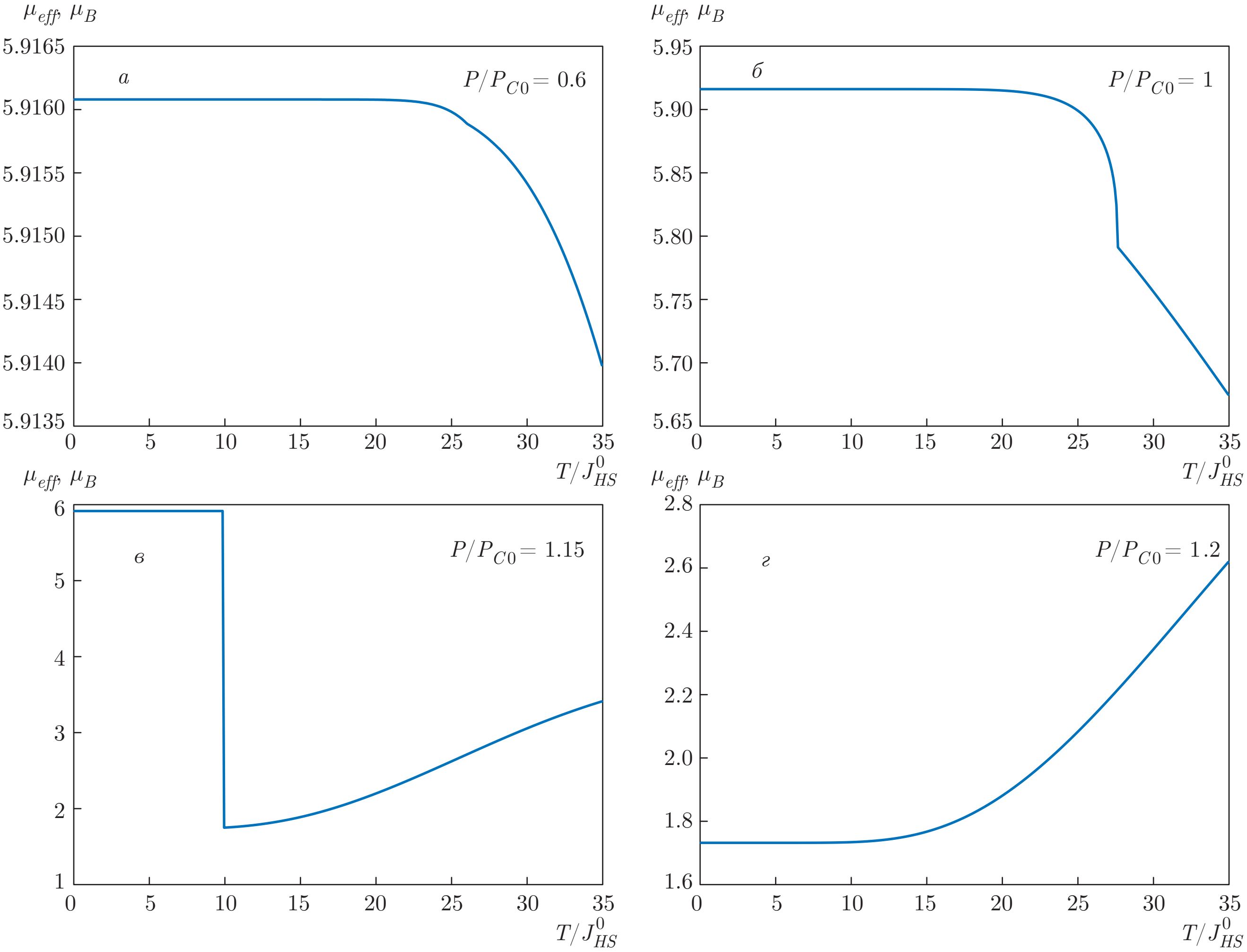

Рис. 4. Зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{eff}(P,T)$ от температуры T при различных фиксированных значениях P (*а–г*)

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 $0 \le P < P'$ 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. 4*а*). При $P' \le P \le P^*$ на температурной зависимости $\mu_{eff}(P,T)$ имеется излом (рис. 4*б*), а при $P^* < P < P_C$ — резкий скачок (рис. 4*в*); 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 возможного 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 $FeBO_3$. Так, рост температуры Нееля $T_N(P)$ был обнаружен из измерений намагниченности [21] и сдвига частоты двухмагнонных 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 $FeBO_3$ 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. 2*а* и 2*в* так похожи. В то же время эксперименты по рентгеновской дифракции 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 $FeBO_3$ 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 темплоемкости. При фазовом переходе первого рода имеется скачок энтропии, поэтому измерения темплоемкости 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 $FeBO_3$ 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 $FeBO_3$ 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 металлогидридах [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. Gavriliuk, 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).