

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ДВУХЗОННОЙ МОДЕЛИ ХАББАРДА СО СПИНОВЫМ КРОССОВЕРОМ

Ю. С. Орлов^{a,b*}, С. В. Николаев^{a,b}, В. А. Дудников^a

^a Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 19 сентября 2019 г.,
после переработки 21 ноября 2019 г.
Принята к публикации 3 декабря 2019 г.

Рассматривается изменение электронной структуры двухзонной модели Хаббарда в режиме сильных электронных корреляций со спиновым кроссовером при пересечении точки кроссовера в зависимости от роста кристаллического поля. Обнаружен резкий переход полуметалл–диэлектрик–полуметалл при переходе через точку спинового кроссовера в отсутствие спин-орбитального взаимодействия, сопровождающийся скачкообразным перераспределением парциального спектрального веса между полюсами функции Грина фермиевских квазичастиц. Обсуждаются роль спин-орбитального взаимодействия и изменение топологии поверхности нулей одночастичной функции Грина.

DOI: 10.31857/S0044451020050090

1. ВВЕДЕНИЕ

Спиновый кроссовер — переход между низкоспиновым (LS) и высокоспиновым (HS) состояниями центрального иона переходного 3d-металла, наблюдаемый в различных координационных соединениях под действием внешних физических факторов, таких как температура, излучение, давление, магнитное или электрическое поле, или химических факторов (сольватация, изомеризация, реакция обмена лигандов и разрыва связи) [1–3].

Традиционно теоретическое описание спиновых кроссоверов основано на одноионной картине, в которой HS-состояние стабилизируется внутриатомным хундовским обменным взаимодействием, а LS-состояние стабилизируется кристаллическим полем, которое растет с увеличением внешнего давления. Поэтому типичное для изолированного иона основное HS-состояние сменяется LS-состоянием, когда энергия кристаллического поля сравнивается с величиной хундовского обменного взаимодей-

ствия. В рамках такой картины спиновый кроссовер при нулевой температуре является квантовым фазовым переходом по давлению с топологическим параметром порядка, определяемым геометрической фазой Берри, скачком меняющейся на 2π в точке перехода [4], поэтому представляет интерес изменение электронной зонной структуры при спиновом кроссовере. Целью настоящей работы является исследование эволюции электронной зонной структуры при спиновом кроссовере в рамках двухзонной модели Хаббарда, рассматриваемой для двумерной квадратной решетки. Принципиальным при этом является учет многочастичных эффектов — кулоновского взаимодействия электронов — поэтому в работе используются формализм функций Грина и представление X -операторов Хаббарда.

2. МИНИМАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

Минимальной моделью сильнокоррелированных систем со спиновым кроссовером является двухзонная модель Хаббарда, которая широко используется при теоретических исследованиях электронной, магнитной, кристаллической структур и взаимосвя-

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

зи различных систем в режиме сильных и слабых электронных корреляций [5–10]. Гамильтониан модели может быть представлен в виде

$$H = H_t + H_{Coulomb}. \quad (1)$$

Первое слагаемое

$$H_t = \varepsilon_1 \sum_{i,\sigma} a_{i,1,\sigma}^\dagger a_{i,1,\sigma} + \varepsilon_2 \sum_{i,\sigma} a_{i,2,\sigma}^\dagger a_{i,2,\sigma} + t_{11} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{i,1,\sigma}^\dagger a_{j,1,\sigma} + t_{22} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} a_{i,2,\sigma}^\dagger a_{j,2,\sigma} + t_{12} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{i,2,\sigma}^\dagger a_{j,1,\sigma} + a_{i,1,\sigma}^\dagger a_{j,2,\sigma})$$

включает перескок электронов между ближайшими соседними узлами кристаллической решетки с уровнями энергии ε_1 и $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta$, где Δ — энергия электронов в кристаллическом поле, $t_{\lambda\lambda'}$ — интегралы перескока ($\lambda, \lambda' = 1, 2$). Второе слагаемое

$$H_{Coulomb} = U \sum_{i,\lambda} a_{i\lambda\uparrow}^\dagger a_{i\lambda\downarrow}^\dagger a_{i\lambda\uparrow} a_{i\lambda\downarrow} + V \sum_{i,\lambda \neq \lambda'} a_{i\lambda\uparrow}^\dagger a_{i\lambda'\downarrow}^\dagger a_{i\lambda\uparrow} a_{i\lambda'\downarrow} + V \sum_{i,\lambda > \lambda', \sigma} a_{i\lambda\sigma}^\dagger a_{i\lambda'\sigma}^\dagger a_{i\lambda\sigma} a_{i\lambda'\sigma} + J \sum_{i,\lambda > \lambda', \sigma} a_{i\lambda\sigma}^\dagger a_{i\lambda'\sigma}^\dagger a_{i\lambda'\sigma} a_{i\lambda\sigma} + J \sum_{i,\lambda \neq \lambda'} a_{i\lambda\uparrow}^\dagger a_{i\lambda'\downarrow}^\dagger a_{i\lambda'\uparrow} a_{i\lambda\downarrow} + J' \sum_{i,\lambda \neq \lambda'} a_{i\lambda\uparrow}^\dagger a_{i\lambda'\downarrow}^\dagger a_{i\lambda\downarrow} a_{i\lambda'\uparrow}$$

содержит энергию кулоновского взаимодействия электронов (электрон-электронное взаимодействие рассматривается в приближении Канамори [11]).

Важной особенностью такой двухорбитальной модели наряду с ее относительной простотой является возможность формирования в случае половинного заполнения ($N_e = 2$ — число электронов на узел кристаллической решетки) и в нулевом приближении по межузельным перескокам различных локализованных многоэлектронных (двухчастичных) состояний (термов), которые характеризуются значениями спина $S = 0, 1$ (рис. 1) и кроссовера между ними.

Так, при $N_e = 2$ и $t_{\lambda\lambda'} = 0$ гамильтониан (1) имеет шесть собственных состояний. В области $\Delta < \Delta_C$ основным является триплетное ($S = 1$) HS-состояние $|m_S\rangle$ с энергией

$$E_{HS} = 2\varepsilon_1 + \Delta + V - J$$

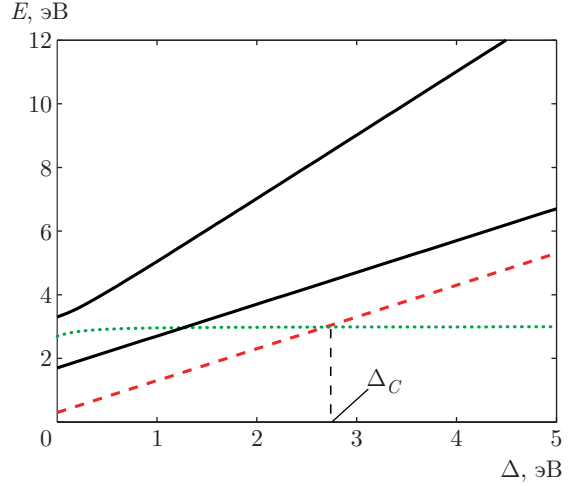


Рис. 1. (В цвете онлайн) Зависимость энергии термов от величины кристаллического поля Δ . Красной штриховой линией показано положение HS-состояния ($S = 1$), а зеленой пунктирной — положение LS-состояния ($S = 0$). Сплошные черные линии — возбужденные синглетные состояния, Δ_C — точка кроссовера. Расчеты выполнены для следующего набора параметров: $U = 3$ эВ, $V = 1$ эВ, $J = 0.7$ эВ, $J' = 0.3$ эВ

(рис. 1, красная штриховая линия), трехкратно вырожденное по проекции спина $m_S = 0, \pm 1$:

$$|m_S\rangle = \begin{cases} a_{1\uparrow}^\dagger a_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle, & m_S = +1, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{1\uparrow}^\dagger a_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle + a_{1\downarrow}^\dagger a_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle), & m_S = 0, \\ a_{1\downarrow}^\dagger a_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, & m_S = -1, \end{cases}$$

а при $\Delta > \Delta_C$ основным является синглетное ($S = 0$) LS-состояние

$$|S\rangle = C_1(\Delta) a_{1\uparrow}^\dagger a_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle - \sqrt{1 - C_1^2(\Delta)} a_{2\uparrow}^\dagger a_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

с энергией

$$E_{LS} = 2\varepsilon_1 + (\Delta + U) - \sqrt{\Delta^2 - J'^2}$$

(рис. 1, зеленая пунктирная линия). В точке кроссовера

$$\Delta = \Delta_C = \sqrt{(U - V + J)^2 - J'^2}$$

происходит пересечение уровней энергии этих состояний. Оставшиеся два состояния — это возбужденные синглетные состояния

$$|S_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{1\uparrow}^\dagger a_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle - a_{1\downarrow}^\dagger a_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle),$$

$$|S_2\rangle = \sqrt{1 - C_1^2(\Delta)} a_{1\uparrow}^\dagger a_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle + C_1(\Delta) a_{2\uparrow}^\dagger a_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

с энергиями соответственно

$$E_{S_1} = 2\varepsilon_1 + \Delta + V + J,$$

$$E_{S_2} = 2\varepsilon_1 + (\Delta + U) + \sqrt{\Delta^2 - J'^2},$$

где

$$C_1 = J' / \sqrt{J'^2 - (2\varepsilon_1 + U - E_{LS})^2}$$

— нормировочный коэффициент, зависящий от Δ (на рис. 1 эти состояния показаны сплошной черной линией).

3. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ С РОСТОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Для нахождения электронного спектра гамильтониана (1) удобно использовать X -операторы Хаббарда $X^{pq} = |p\rangle\langle q|$, построенные для собственных состояний гамильтониана (1) в отсутствие электронных перескоков (при $t_{\lambda\lambda'} = 0$) с различным числом электронов $N_e = 1, 2, 3$ на один узел кристаллической решетки. Поскольку операторы Хаббарда образуют линейно независимый базис, любой локальный оператор может быть выражен через линейную комбинацию X -операторов, в том числе одноэлектронный оператор уничтожения (рождения) на узле i с орбитальным индексом λ и проекцией спина $\sigma = \pm 1/2$:

$$a_{i\lambda\sigma} = \sum_{p,q} |p\rangle\langle p|a_{i\lambda\sigma}|q\rangle\langle q| = \sum_{p,q} \gamma_{\lambda\sigma}(pq)X_i^{pq}. \quad (2)$$

Или, поскольку число различных корневых векторов (pq) конечно, можно их пронумеровать и каждому вектору поставить в соответствие его номер m , тогда

$$a_{i\lambda\sigma} = \sum_m \gamma_{\lambda\sigma}(m)X_i^m \quad \left(a_{i\lambda\sigma}^\dagger = \sum_m \gamma_{\lambda\sigma}^*(m)X_i^{\dagger m} \right).$$

В представлении X -операторов Хаббарда гамильтониан (1) имеет вид

$$H = \sum_{i,p} E_p X_i^{pp} + \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{mn} t_{mn} X_i^{\dagger m} X_j^n.$$

Здесь E_p — энергия многоэлектронных термов,

$$t_{mn} = \sum_{\sigma,\lambda,\lambda'} t_{\lambda\lambda'} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) \gamma_{\lambda'\sigma}(n)$$

— перенормированный интеграл перескока.

Для получения дисперсионных соотношений квазичастичных возбуждений мы используем метод

уравнений движения для матричной функции Грина

$$D_{mn}(k, \omega) = \langle\langle X_k^m | X_k^{\dagger n} \rangle\rangle_\omega,$$

связанной с одноэлектронной функцией Грина

$$G_{\lambda\sigma}(k, \omega) = \langle\langle a_{k\lambda\sigma} | a_{k\lambda\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega$$

соотношением

$$G_{\lambda\sigma}(k, \omega) = \sum_{m,n} \gamma_{\lambda\sigma}(m) \gamma_{\lambda\sigma}^*(n) D_{mn}(k, \omega).$$

Через фермиевскую одночастичную функцию Грина выражается спектральная плотность одночастичных возбуждений

$$A_{\lambda\sigma}(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\lambda\sigma}(k, \omega + i\delta) =$$

$$= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{m,n} \gamma_{\lambda\sigma}(m) \gamma_{\lambda\sigma}^*(n) D_{mn}(k, \omega + i\delta), \quad \delta \rightarrow +0$$

и плотность одночастичных состояний для данной проекции спина (N — нормировочный множитель)

$$N_{\lambda\sigma}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k A_{\lambda\sigma}(k, \omega).$$

В приближении Хаббард-I для функции Грина $\hat{D}(k, \omega)$ может быть записано уравнение

$$\hat{D}(k, \omega) = \hat{D}_0(\omega) + \hat{D}_0(\omega) \hat{t}(k) \hat{D}(k, \omega). \quad (3)$$

Здесь

$$D_0^{mn}(\omega) = \delta_{mn} F_m / (\omega - \Omega_m),$$

где

$$\Omega_m \equiv \Omega(pq) = E_p - E_q,$$

$F_m \equiv F(pq) = \langle X^{pp} \rangle + \langle X^{qq} \rangle$ — фактор заполнения, названный в диаграммной технике для X -операторов концевым множителем [12]

$$t_{mn}(k) = \sum_{\sigma,\lambda,\lambda'} \gamma_{\lambda\sigma}^*(m) \gamma_{\lambda'\sigma}(n) t_{\lambda\lambda'}(k),$$

где $t_{\lambda\lambda'}(k)$ — фурье-образ интегралов перескока. Решение (3) имеет стандартный для теории среднего поля вид $\hat{D}^{-1}(k, \omega) = \hat{D}_0^{-1}(\omega) - \hat{t}(k)$.

Дисперсионная зависимость фермиевских квазичастиц определяется уравнением на полюса матричной функции Грина $D_{mn}(k, \omega) = \left[\left(\hat{D}_0^{-1}(\omega) - \hat{t}(k) \right)_{mn}^{-1} \right]$:

$$\det \|\delta_{mn}(\omega - \Omega_m) / F_m - t_{mn}(k)\| = 0.$$

Это уравнение близко по виду к дисперсионному уравнению метода сильной связи в одноэлектронной зонной теории, но отличается от него двумя обстоятельствами: во-первых, индексы m и n нумеруют не одноэлектронные орбитали, а одночастичные возбуждения в многоэлектронной системе; во-вторых, эффективный интеграл перескока определяется произведением $t_{mn}(k)$ и фактором заполнения F_m , зависящим от чисел заполнения начального и конечного состояний.

Заметим, что следствием точного представления (2) и коммутационных соотношений для фермиевских операторов является следующее правило сумм:

$$\langle [a_{i,\lambda,\sigma}, a_{i,\lambda,\sigma}^\dagger]_+ \rangle = 1 = \sum_m |\gamma_{\lambda\sigma}(m)|^2 F(m).$$

Следствием этого правила сумм является сохранение полного спектрального веса в каждой зоне λ для любого волнового вектора k :

$$\sum_\sigma \int A_{\lambda\sigma}(k, \omega) d\omega = 2.$$

В диаграммной технике для X -операторов для функции Грина $\hat{D}(k, \omega)$ может быть записано уравнение Дайсона [13]

$$\hat{D}(k, \omega) = \left[\hat{G}_0^{-1}(\omega) - \hat{P}(k, \omega)\hat{t}(k) + \hat{\Sigma}(k, \omega) \right]^{-1} \times \times \hat{P}(k, \omega). \quad (4)$$

Здесь $\hat{\Sigma}(k, \omega)$ и $\hat{P}(k, \omega)$ — соответственно массовый и силовой операторы,

$$G_{0mn}(\omega) = \delta_{mn} \frac{1}{\omega - \Omega_m}.$$

В приближении Хаббард-I сохраняется структура точной функции Грина (4), но массовый оператор полагается равным нулю, а силовой оператор $P_{mn}(k, \omega) \rightarrow \delta_{mn}F_m$.

На рис. 2–7 представлено изменение электронного спектра и поверхностей Ферми в зависимости от роста кристаллического поля Δ . Все расчеты выполнены при $T = 0$ для следующего набора параметров: $U = 3$ эВ, $V = 1$ эВ, $J = 0.7$ эВ, $J' = 0.3$ эВ, $t_{11} = t_{22} = 1$ эВ, $t_{12} = t_{21} = 0.5$ эВ. Так, при $\Delta = 1$ эВ (рис. 2) рассчитанная зонная структура обладает непрямой диэлектрической щелью E_g , а энергия Ферми лежит внутри запрещенной зоны. Здесь и ниже цветом представлено распределение парциального спектрального веса

$$A_\lambda(k, \omega) = \sum_\sigma A_{\lambda\sigma}(k, \omega)$$

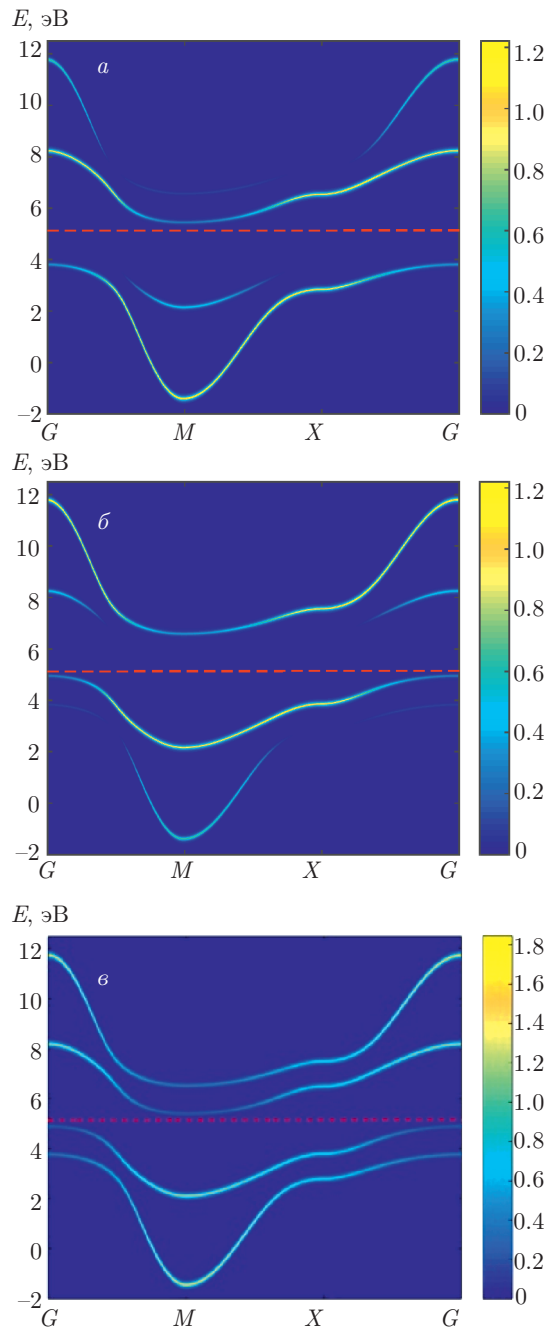


Рис. 2. (В цвете онлайн) Дисперсия фермиевских квазичастичных возбуждений, рассчитанная в HS-фазе при $\Delta = 1$ эВ. Красной штриховой горизонтальной линией показано положение уровня Ферми внутри запрещенной зоны. Цветом показано распределение парциального спектрального веса квазичастичных возбуждений внутри первой зоны Бриллюэна для $\lambda = 1$ (ϵ_1) (а), $\lambda = 2$ (ϵ_2) (б) и полного спектрального веса (е)

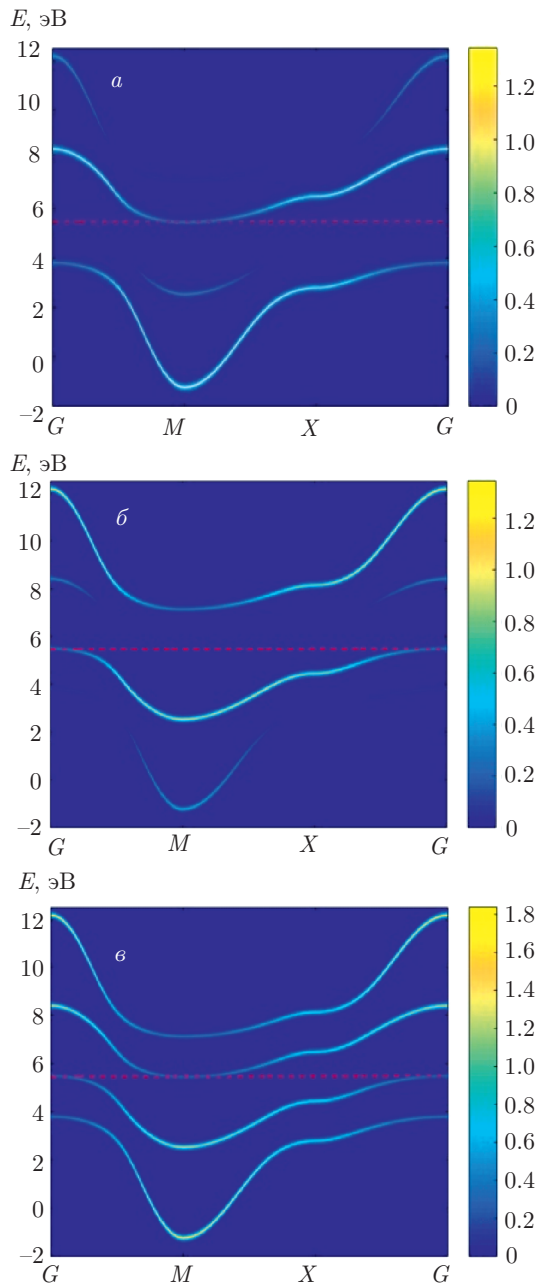


Рис. 3. (В цвете онлайн) Дисперсия фермиевских квазичастичных возбуждений, рассчитанная в HS-фазе при $\Delta = 1.64$ эВ. Диэлектрическая щель $E_g = 0$, в точках $G(0, 0)$, $M(1, 1)$ первой зоны Бриллюэна происходит открытие поверхности Ферми соответственно дырочного и электронного типов. Цветом показано распределение парциального спектрального веса квазичастичных возбуждений внутри первой зоны Бриллюэна для $\lambda = 1$ (ϵ_1) (а), $\lambda = 2$ (ϵ_2) (б) и полного спектрального веса (в)

фермиевских квазичастичных возбуждений внутри первой зоны Бриллюэна для $\lambda = 1$ (ϵ_1) (а), $\lambda = 2$ (ϵ_2) (б) и полного спектрального веса $A(k, \omega) = \sum_{\lambda, \sigma} A_{\lambda\sigma}(k, \omega)$ (в). Поскольку в HS-фазе система рассматривается в парамагнитном состоянии, а в LS-фазе, соответственно, в немагнитном, везде $A_{\lambda\uparrow}(k, \omega) = A_{\lambda\downarrow}(k, \omega)$. Красной штриховой горизонтальной линией показано положение уровня Ферми. При $\Delta \approx 1.64$ эВ (рис. 3) диэлектрическая щель исчезает, $E_g = 0$, и в точках $G(0, 0)$, $M(1, 1)$ первой зоны Бриллюэна происходит открытие поверхности Ферми соответственно дырочного и электронного типов. С ростом кристаллического поля в HS-фазе при $\Delta < \Delta_C$ поверхность Ферми увеличивается и наблюдается типичное для полуметаллов перекрытие валентной зоны и зоны проводимости. На рис. 4 представлены результаты расчета электронной структуры непосредственно вблизи спинового кроссовера в HS-фазе при $\Delta = \Delta_C - \delta$, $\delta \rightarrow 0$ (численно δ бралось равным $5 \cdot 10^{-4}$ эВ). Однако строго в точке кроссовера при $\Delta = \Delta_C$ в электронном спектре скачком открывается диэлектрическая щель (рис. 5). Справа от точки кроссовера в LS-фазе при $\Delta = \Delta_C + \delta$, $\delta \rightarrow 0$ система резко переходит снова в полуметаллическое состояние (рис. 6), причем с инверсией относительно исходной зонной структурой. Взаимная инверсия зон хорошо видна из сравнения поверхностей Ферми до и после перехода вблизи Δ_C (рис. 4г,д и рис. 6г,д). Здесь и ниже поверхность Ферми показана для первой четверти первой зоны Бриллюэна. Таким образом, в отсутствие спин-орбитального взаимодействия $\xi = 0$ между HS- и LS-состояниями с ростом кристаллического поля вблизи Δ_C имеет место резкий переход полуметалл–диэлектрик–полуметалл, характерный для квантовых фазовых переходов, с инверсией зон.

На рис. 7 для сравнения приведены результаты расчета поверхностей Ферми в различных фазах HS-, LS-состояний вблизи перехода (соответственно верхний и нижний ряды) с учетом распределения парциального и полного спектрального веса, а также соответствующие расчеты поверхностей нулей функции Грина $G_{\lambda\sigma}(k, \omega)$ и полной функции Грина

$$G_{\sigma}(k, \omega) = \sum_{\lambda} G_{\lambda\sigma}(k, \omega)$$

квазичастичных возбуждений, совпадающие для $\sigma = \pm 1/2$ (показаны черным цветом). Строго в точке кроссовера при $\Delta = \Delta_C$ поверхность Ферми отсутствует. Кроме эволюции самих поверхностей при изменении кристаллического поля Δ вблизи крос-

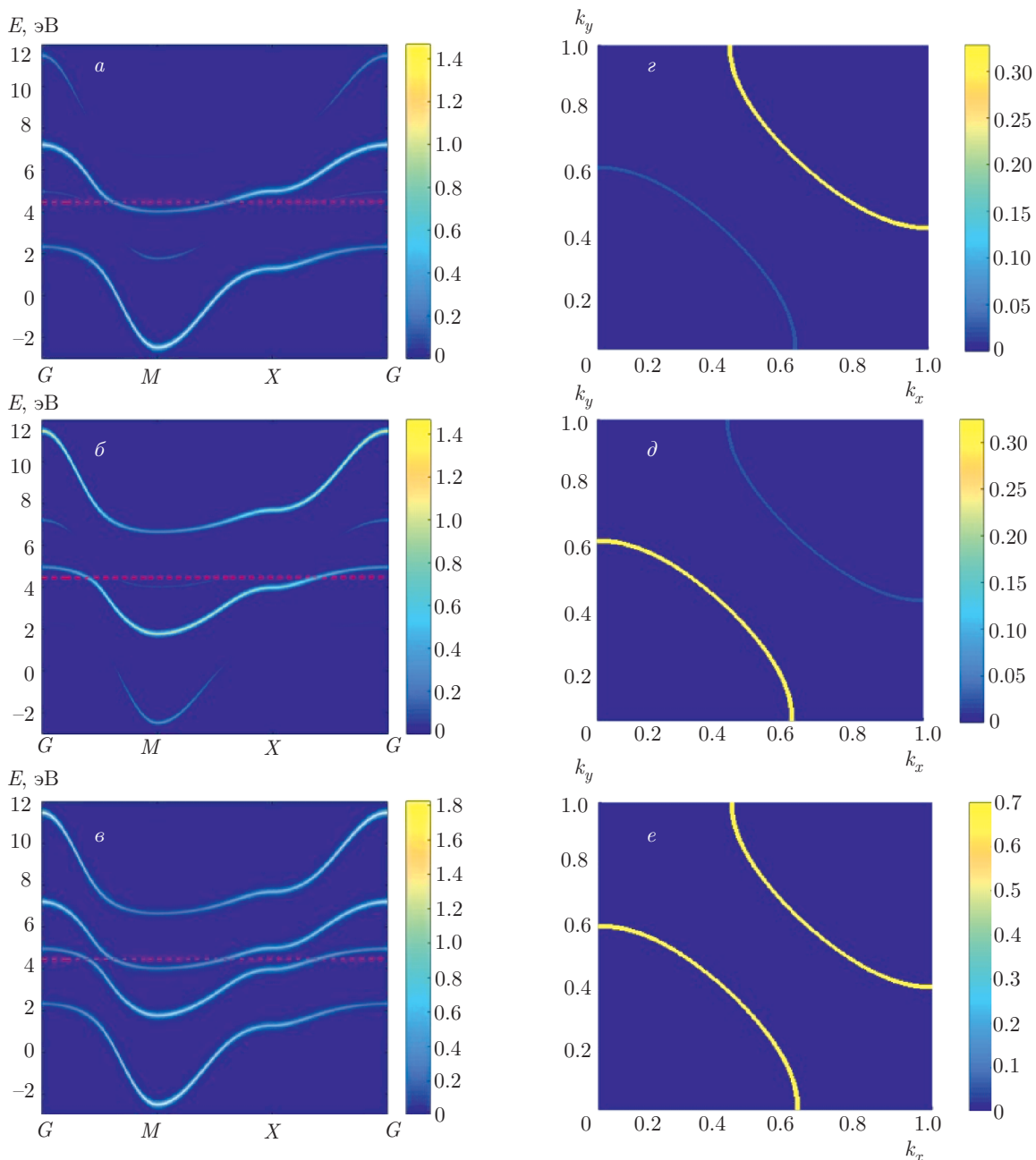


Рис. 4. (В цвете онлайн) Электронная структура, рассчитанная в HS-фазе при $\Delta = \Delta_C - \delta$, $\delta \rightarrow 0$. Слева — дисперсия фермиевских квазичастичных возбуждений. Справа — соответствующая поверхность Ферми. Цветом показано распределение частичного спектрального веса квазичастичных возбуждений для $\lambda = 1$ (ϵ_1) (a, z), $\lambda = 2$ (ϵ_2) (б, д) и полного спектрального веса (в, e)

совера хорошо видно, что соседство полюсов и нулей функции Грина приводит к уменьшению спектрального веса первых. Предельный случай их наложения соответствует их аннигиляции. Также видно, что переход кристаллического поля через критическое значение приводит к резкому изменению топо-

логии поверхностей нулей функции Грина, что существенно влияет на перераспределение частичного спектрального веса на поверхности Ферми, но при этом сами поверхности полюсов функции Грина топологически не меняются. Таким образом, описанный переход происходит с изменением топо-

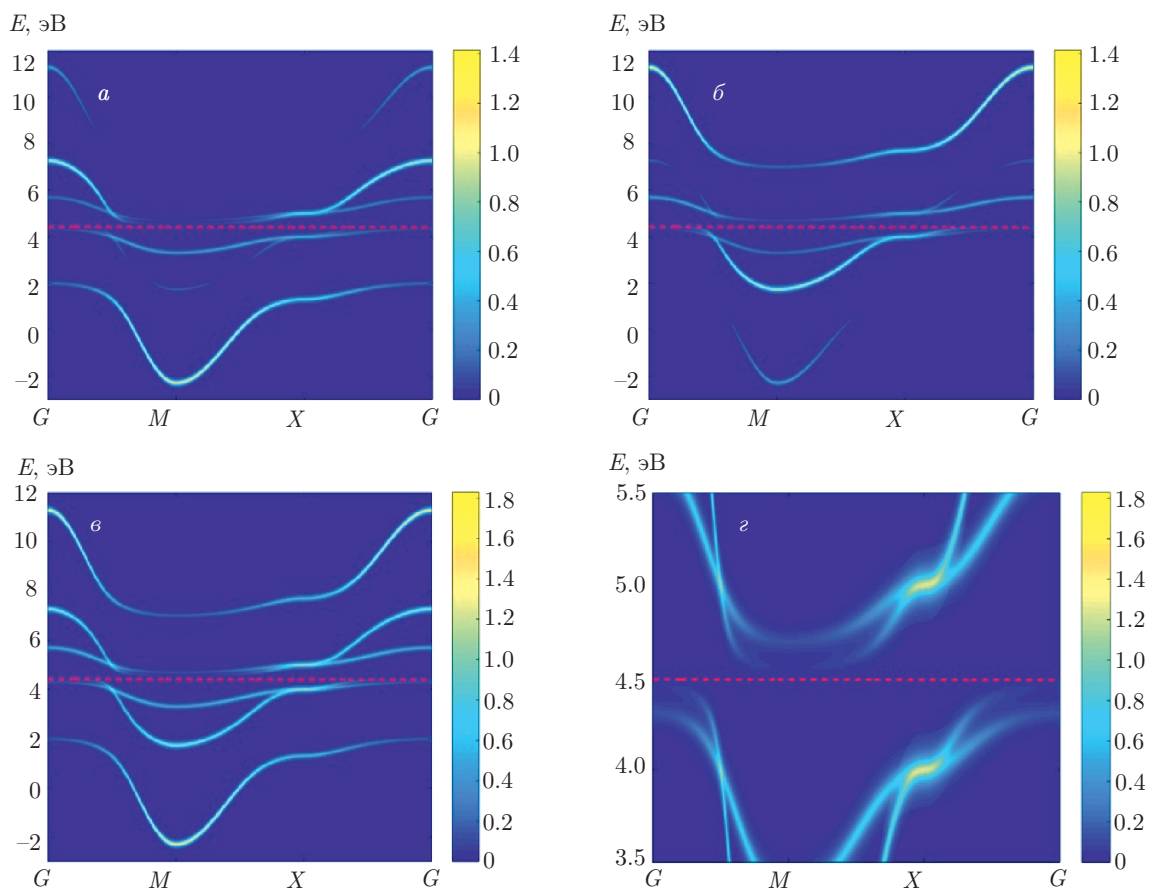


Рис. 5. (В цвете онлайн) Электронная зонная структура, рассчитанная строго в точке кроссовера при $\Delta = \Delta_C$, $\xi = 0$. Цветом показано распределение парциального спектрального веса квазичастичных возбуждений внутри первой зоны Бриллюэна для $\lambda = 1$ (ϵ_1) (а), $\lambda = 2$ (ϵ_2) (б) и полного спектрального веса (в,г). На рис. г отдельно представлен закон дисперсии (в) в увеличенном масштабе вблизи уровня Ферми, отмеченного красной горизонтальной штриховой линией

гических свойств, что приводит к инверсии зонной структуры и необходимости открытия диэлектрической щели в самой точке перехода.

4. РОЛЬ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

При наличии спин-орбитального взаимодействия ξ происходит квантовомеханическое смешивание HS- и LS-состояний и основное состояние системы становится их линейной комбинацией [14]. На рис. 8 представлена зависимость энергии термов HS- и LS-состояний от величины кристаллического поля Δ вблизи Δ_C при наличии спин-орбитального взаимодействия $\xi = 0.05$ эВ между ними (сплошные черные линии). Для сравнения красной штриховой и зеленой пунктирной линиями показано положение термов соответственно HS- и LS-состояний

в отсутствие спин-орбитального взаимодействия $\xi = 0$. Сплошная наклонная черная линия, совпавшая с красной штриховой, — крамерсовский дублет. Таким образом, квантовый фазовый переход, обусловленный резким изменением основного состояния системы при наличии спин-орбитального взаимодействия, переходит в плавный квантовый кроссовер.

На рис. 9 представлены результаты расчета электронной зонной структуры при $\Delta = \Delta_C$ с учетом спин-орбитального взаимодействия $\xi = 0.05$ эВ. Зонная структура имеет полуметаллический вид. Хорошо заметно расщепление валентной зоны и зоны проводимости, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием. Поскольку основное состояние системы в этом случае является суперпозицией HS- и LS-состояний, энергетический спектр вблизи Δ_C слева и справа качественно ничем не отличается от приведенного на рис. 9. Таким образом, система мо-

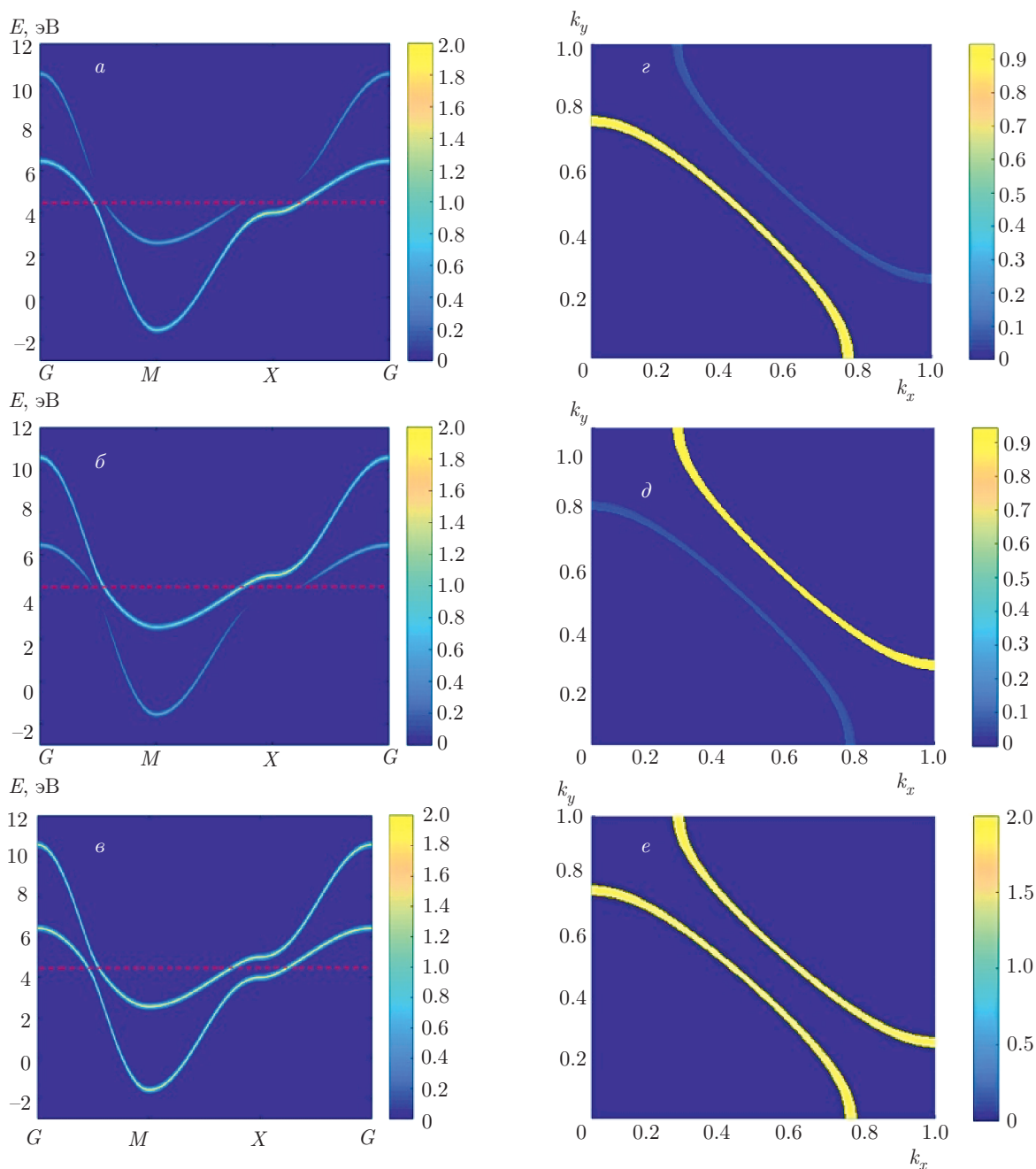


Рис. 6. (В цвете онлайн) Электронная структура, рассчитанная в LS-фазе при $\Delta = \Delta_C + \delta$, $\delta \rightarrow 0$. Слева — дисперсия фермиевских квазичастичных возбуждений. Справа — соответствующая поверхность Ферми. Цветом показано распределение парциального спектрального веса квазичастичных возбуждений для $\lambda = 1$ (ϵ_1) (a,z), $\lambda = 2$ (ϵ_2) (б,д) и полного спектрального веса (в,e)

жет быть переведена непрерывным образом через точку кроссовера без резких особенностей, рассмотренных выше вблизи Δ_C при $\xi = 0$. Диэлектрическое основное состояние неустойчиво по отношению к возмущению, вызванному спин-орбитальным взаимодействием.

Несмотря на то, что при наличии спин-орбитального взаимодействия ξ электронная зонная структура при пересечении точки кроссовера меняется непрерывным образом с ростом кристаллического поля, все же имеет место изменение топологии поверхности нулей полной функции Грина $G_\sigma(k, \omega)$. На рис. 10 для сравнения приведе-

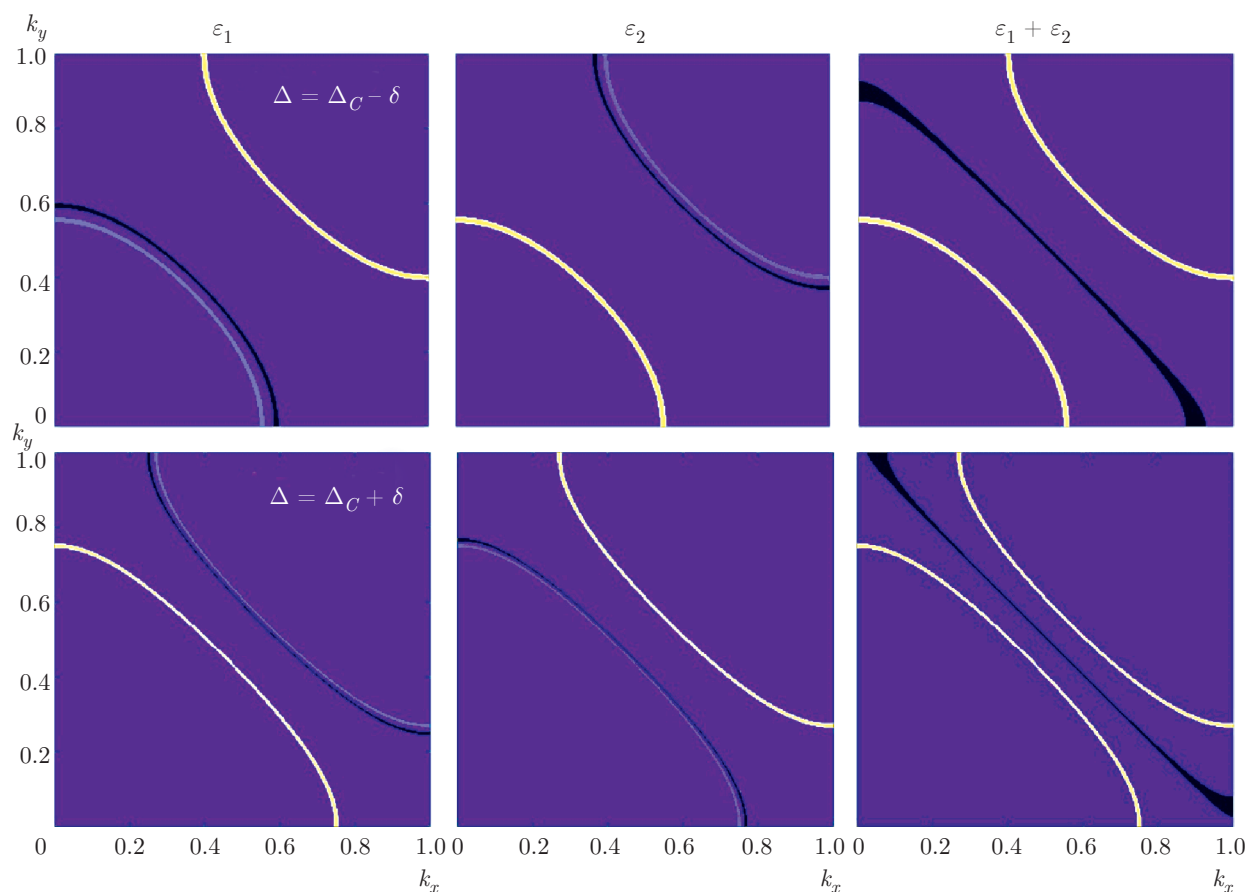


Рис. 7. (В цвете онлайн) Поверхность Ферми и поверхность нулей функции Грина квазичастиц. Верхние рисунки — фаза HS-состояния при $\Delta = \Delta_C - \delta$, $\delta = 5 \cdot 10^{-6}$ эВ. Нижние рисунки — фаза LS-состояния при $\Delta = \Delta_C + \delta$. Цветом показано распределение парциального спектрального веса квазичастичных возбуждений для $\lambda = 1$ (ε_1), $\lambda = 2$ (ε_2) и полного спектрального веса. Соответствующие поверхности нулей функции Грина квазичастиц показаны черным цветом

ны результаты расчета поверхности Ферми и поверхности нулей полной функции Грина квазичастиц в отсутствие ($\xi = 0$ — левая колонка) и при наличии ($\xi = 0.05$ эВ — правая колонка) спин-орбитального взаимодействия. Цветом показано распределение полного спектрального веса $A(k, \omega)$ квазичастичных возбуждений. Поверхности нулей полной функции Грина $G_\sigma(k, \omega)$ квазичастиц, совпадающие для $\sigma = \pm 1/2$, показаны черным цветом. Кроме расщепления, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием, электронной и дырочной частей поверхности Ферми и поверхности нулей, хорошо видно изменение топологии формы поверхности нулей вблизи Δ_C . Таким образом, даже при наличии спин-орбитального взаимодействия, приводящего к квантовомеханическому смешиванию HS- и LS-состояний, сохраняется топологическая особенность изменения формы поверхности нулей полной функции Грина фермиевских квазичастичных возбуждений.

5. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Спиновый кроссовер при нулевой температуре является квантовым фазовым переходом по давлению (с ростом кристаллического поля) с топологическим параметром порядка, определяемым геометрической фазой Берри, скачком меняющейся на 2π в точке перехода [4]. Поэтому представляет интерес изменение электронной зонной структуры при спиновом кроссовере. В рамках двухзонной модели Хаббарда, рассматриваемой для простой двумерной квадратной решетки, обнаружен переход полуметалл–диэлектрик–полуметалл в коррелированной электронной системе со спиновым кроссовером с ростом кристаллического поля при переходе из фазы HS- в фазу LS-состояния. Резкое открытие диэлектрической щели в спектре электронных возбуждений в точке кроссовера обусловлено инверсией зонной структуры — скачкообразным перераспределением парциального

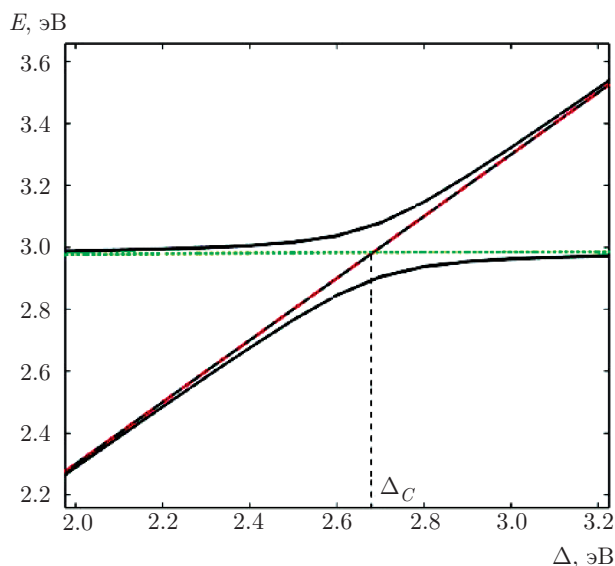


Рис. 8. (В цвете онлайн) Зависимость энергии термов HS- и LS-состояний от величины кристаллического поля Δ вблизи Δ_C при наличии спин-орбитального взаимодействия $\xi = 0.05$ эВ между ними (сплошные черные линии). Для сравнения красной штриховой и зеленой пунктирной линиями показаны положения термов соответственно HS- и LS-состояний в отсутствие спин-орбитального взаимодействия, $\xi = 0$

спектрального веса квазичастичных возбуждений между электронным и дырочным участками поверхности Ферми — и изменением топологии поверхности нулей функции Грина квазичастичных возбуждений. Следует отметить, что одновременный анализ поверхностей нулей и поверхностей полюсов функции Грина на уровне Ферми позволяет точнее отследить топологические изменения электронной структуры в точке спинового кроссовера и отражает сущность метода, основанного на анализе топологических инвариантов [15].

Приведены результаты расчета электронной структуры с учетом недиагональной компоненты спин-орбитального взаимодействия, приводящей к квантовомеханическому перемешиванию HS- и LS-состояний и плавному изменению основного состояния системы с ростом кристаллического поля. Показано, что даже при наличии спин-орбитального взаимодействия имеет место топологическая особенность изменения формы поверхности нулей полной функции Грина фермиевских квазичастичных возбуждений. Все расчеты были выполнены для парамагнитного HS-состояния в отсутствие магнитного упорядочения. При наличии же кооперативного суперобменного взаимодействия \tilde{J} в системе снова наблюдается резкое изменение

основного магнитоупорядоченного HS-состояния (антиферромагнитного или ферромагнитного) на немагнитное LS-состояние, если $z\tilde{J} > \xi$, где z — число ближайших соседей, но уже при $\Delta > \Delta_C$ [16–19]. Таким образом, несмотря на спин-орбитальное взаимодействие, будет иметь место резкая перестройка электронного спектра в точке спинового кроссовера с изменением топологии поверхности Ферми и нулей функции Грина. Расчеты электронной зонной структуры с учетом антиферромагнитного порядка — предмет отдельного рассмотрения.

Поскольку полуметаллические HS- и LS-фазы могут быть пространственно разделены, а их электронная зонная структура в отсутствие спин-орбитального взаимодействия не может быть преобразована одна в другую непрерывно (без разрывов), в этом случае на границе раздела двух фаз можно предположить формирование диэлектрического состояния аналогично формированию металлического состояния на границе раздела двух диэлектриков с топологически нетривиальной зонной структурой. В связи с этим в заключение нам бы хотелось на основе рассмотренного в настоящей работе модельного примера коррелированной системы со спиновым кроссовером обсудить в общем вопрос о возможном существовании диэлектрического состояния на границе раздела между двумя какими-либо полуметаллическими средами со взаимно инвертированными зонами в инверсном контакте. Для этого вспомним, что топологические электронные состояния были предсказаны Волковым и Панкратовым [20] как пограничные состояния в инверсном контакте между полупроводниками со взаимно инвертированными зонами (с противоположными знаками запрещенной зоны). Это оказалось предвестником нового квантового типа материи. Более того, полупроводниковые соединения с инверсией зон $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_x$, которые в работе [20] рассматривались в качестве модельной системы, на самом деле оказались топологическими изоляторами [21]. Как стало ясно впоследствии, вовсе нет необходимости синтезировать инверсный контакт, чтобы увидеть вейлевские состояния. Достаточен контакт с вакуумом, т. е. существование поверхности. Поскольку «инвертированный» полупроводник SnTe сам по себе является топологическим изолятором, на его поверхности всегда существуют вейлевские состояния. Их топологическая устойчивость гарантирована симметрией кристалла [22]. Модель, рассмотренная в работе [20], оказалась первым примером топологического изолятора, а инверсный контакт — примером топологически нетривиальной границы [23]. Аналогично рабо-

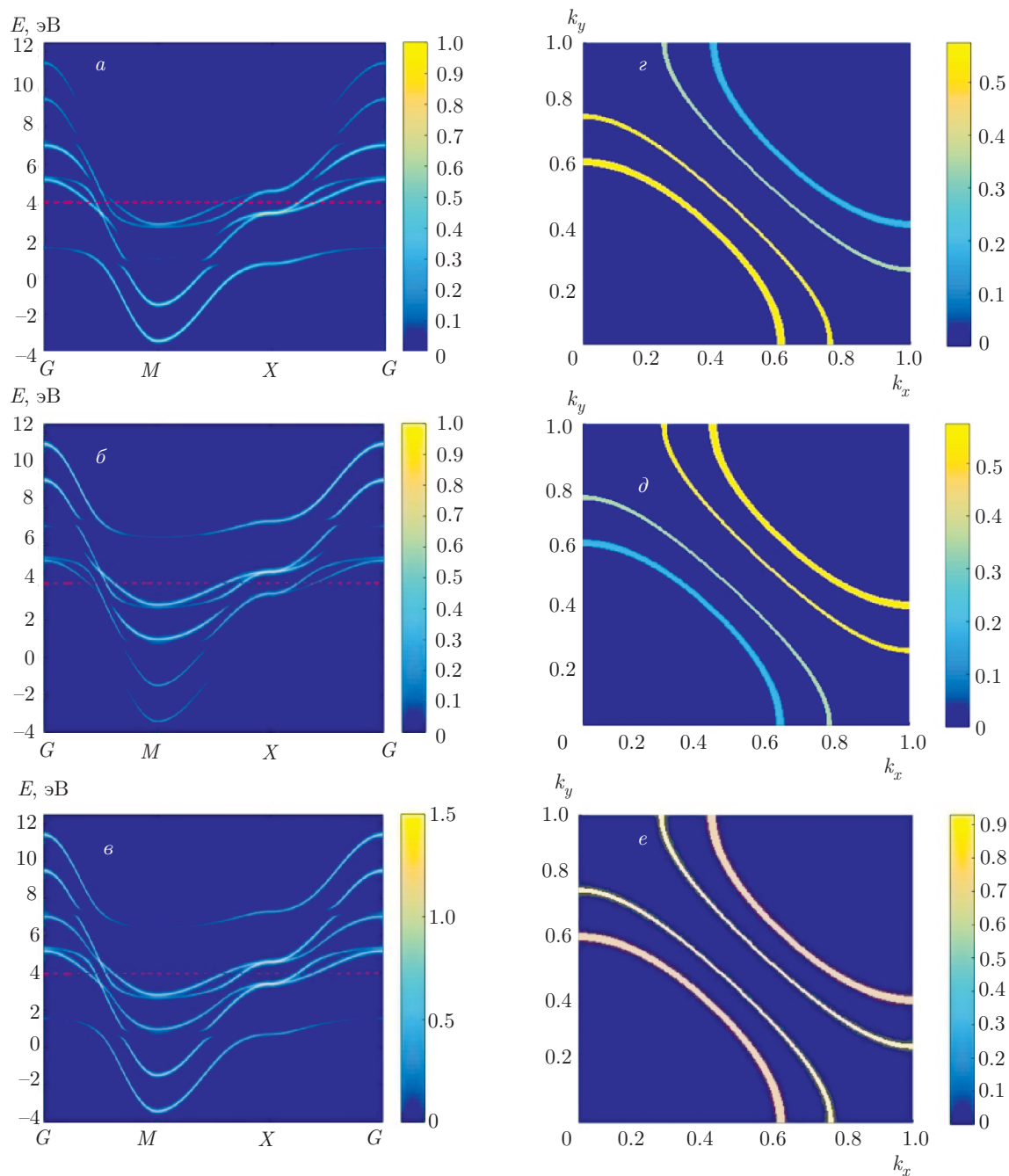


Рис. 9. (В цвете онлайн) Электронная структура, рассчитанная строго при $\Delta = \Delta_C$ и наличии спин-орбитального взаимодействия $\xi = 0.05$ эВ. Слева — дисперсия фермиевских квазичастичных возбуждений. Справа — соответствующая поверхность Ферми. Цветом показано распределение частичного спектрального веса квазичастичных возбуждений для $\lambda = 1$ (ε_1) (a, б), $\lambda = 2$ (ε_2) (б, д) и полного спектрального веса (в, е)

те [20], мы предполагаем возможность существования диэлектрического поверхностного состояния в гетероструктурах на основе полуметаллов со схожей инверсией электронной зонной структуры, описан-

ной в настоящей работе, в противоположность существованию металлического состояния на границе раздела двух диэлектриков с топологически нетривиальной зонной структурой.

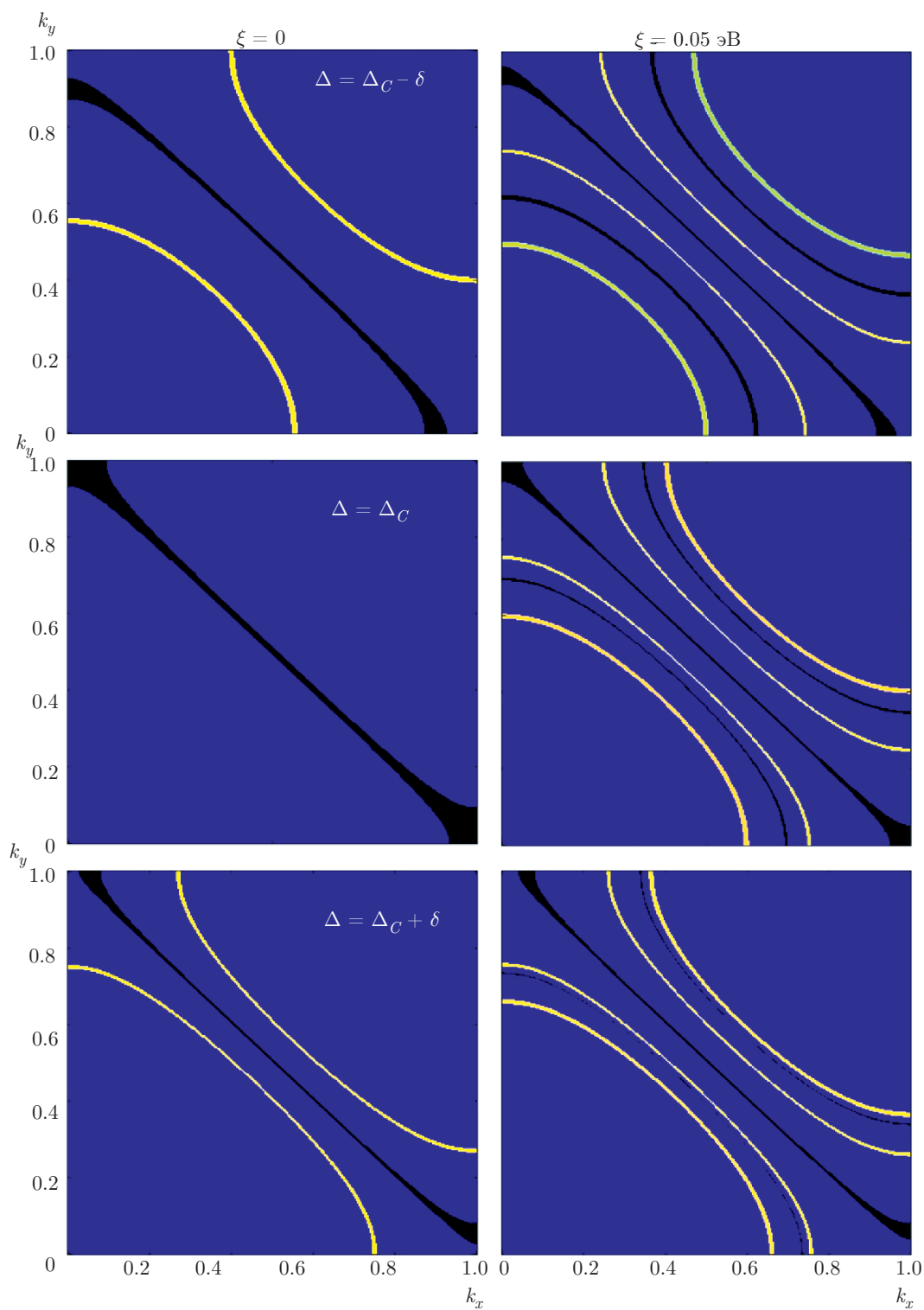


Рис. 10. (В цвете онлайн) Поверхность Ферми и поверхность нулей функции Грина квазичастиц. Верхние рисунки — фаза HS-состояния при $\Delta = \Delta_C - \delta$, $\delta = 5 \cdot 10^{-6}$ эВ. Нижние рисунки — фаза LS-состояния при $\Delta = \Delta_C + \delta$. Средние рисунки — $\Delta = \Delta_C$. Цветом показано распределение полного спектрального веса квазичастичных возбуждений в отсутствие спин-орбитального взаимодействия, $\xi = 0$, и при наличии спин-орбитального взаимодействия $\xi = 0.05$ эВ. Соответствующие поверхности нулей полной функции Грина $G_\sigma(k, \omega)$ квазичастиц, совпадающие для $\sigma = \pm 1/2$, показаны черным цветом

Благодарности. Авторы выражают благодарность С. Г. Овчинникову за обсуждение полученных результатов и сделанные замечания.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС»; Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00017), Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта «Новые термоэлектрические материалы на основе многомасштабных пространственно-неоднородных замещенных редкоземельных оксидов кобальта и фаз Раддлсдена – Поппера» (грант № 18-42-243004).

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Renz, *J. Phys.: Conf. Ser.* **217**, 012022 (2010).
2. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III*, ed. by P. Gülich and H. A. Goodwin, Springer, Berlin–Heidelberg (2004).
3. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, ed. by M. A. Halcrow, John Wiley & Sons, Ltd.: Oxford (2013).
4. A. I. Nesterov and S. G. Ovchinnikov, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 580 (2009).
5. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *ЖЭТФ* **64**, 1429 (1973).
6. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, *УФН* **136**, 621 (1982).
7. С. В. Стрельцов, Д. И. Хомский, *УФН* **187**, 1205 (2017).
8. Jan Kuneš, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 333201 (2015).
9. Wojciech Brzezicki, Jacek Dziarmaga, and Andrzej M. Oles, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 237201 (2012).
10. Л. В. Келдыш, Ю. В. Копаев, *ФТТ* **6**, 2791 (1964).
11. Maurits Haverkort, *Spin and Orbital Degrees of Freedom in Transition Metal Oxides and Oxide Thin Films Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy*, PhD thesis, Universität zu Köln (2005).
12. Р. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **70**, 1100 (1976).
13. S. G. Ovchinnikov and V. V. Val'kov, *Hubbard Operators in the Theory of Strongly Correlated Electrons*, Imperial College Press, London–Singapore (2004).
14. J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge (1961).
15. G. E. Volovik, *The Universe in a Helium Droplet*, Oxford University Press, Oxford (2003).
16. Ю. С. Орлов, С. В. Николаев, А. И. Нестеров, С. Г. Овчинников, *Письма в ЖЭТФ* **105**, 732 (2017).
17. A. I. Nesterov, Yu. S. Orlov, S. V. Nikolaev, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **96**, 134103 (2017).
18. Ю. С. Орлов, С. В. Николаев, С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **156**, 1165 (2019).
19. V. I. Kuz'min, Yu. S. Orlov, A. E. Zarubin, T. M. Ovchinnikova, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **100**, 144429 (2019).
20. Б. А. Волков, О. А. Панкратов, *Письма в ЖЭТФ* **42**, 145 (1985).
21. Y. Tanaka, Zhi Ren, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashio, K. Segawa, and Y. Ando, *Nature Phys.* **8**, 800 (2012).
22. T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, and L. Fu, *Nature Comm.* **3**, 982 (2012).
23. О. А. Панкратов, *УФН* **188**, 1226 (2018).