

На правах рукописи



Полукеев Семён Игоревич

Обменное взаимодействие в магнитных диэлектриках. Вклад возбуждённых состояний

Специальность 1.3.8.

Физика конденсированного состояния

Автореферат

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН.

Научный руководитель:

Гавричков Владимир Александрович,

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории физики магнитных явлений ИФ СО РАН

Официальные

Оппоненты:

Некрасов Игорь Александрович,

доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

Михеенков Андрей Витальевич,

доктор физико-математических наук, доцент, руководитель теоретического отдела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург)

Защита состоится 26 апреля 2024 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета № 24.1.228.01 при ФИЦ КНЦ СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50 стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН по адресу 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50 стр. 38 и на официальном сайте ИФ СО РАН http://kirensky.ru/zdoc/2024/diss_polukeev_si.pdf

Автореферат разослан «4» марта 2024 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



Втюрин Александр Николаевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Магнитные соединения, в которых под каким-либо внешним воздействием наблюдаются существенные изменения в их магнитном состоянии, привлекают значительный интерес в связи с обширным потенциалом их применения. Особый интерес представляют собой современные исследования магнитных диэлектриков под фемтосекундной лазерной накачкой на частоте d-d-переходов и магнитных материалов под высоким давлением. В первом случае спин на магнитном 3d-ионе изменяется практически мгновенно с последующей регистрацией терагерцового излучения. Во втором – спин изменяется (т.н. спиновый кроссовер) благодаря индуцированному росту кристаллического поля при сверхвысоком давлении. Здесь возможны кардинальные изменения в характере магнитного упорядочения, например, с АФМ на ФМ. Область исследования данных явлений связана с развитием современных методов исследований с использованием фемтосекундных лазеров, синхротронного излучения и лазеров на свободных электронах, а также требует соответствующего развития методов теории магнетизма. Изучение динамики намагниченности в магнитных материалах актуально также с прикладной точки зрения для повышения скорости записи и обработки информации.

Целью диссертационной работы является построение теории сверхобменного взаимодействия в оксидах переходных металлов и её применение для исследования характера магнитного упорядочения (ФМ или АФМ) в различных оксидах переходных элементов под оптической накачкой и сверхвысоким давлением.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследование вклада оптически возбуждённых состояний ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} в сверхобменное взаимодействие в мотт-хаббардовских диэлектриках La_2CuO_4 и FeVO_3 , вывод гамильтониана сверхобменного взаимодействия с участием этих ионов. Анализ эффектов оптической накачки на различных частотах на сверхобменное взаимодействие J и взаимодействие Дзялошинского–Мории D .
2. Расчёт знака сверхобменного взаимодействия в оптически невозбуждённом борате железа FeVO_3 и эффектов оптической накачки на частоте d-d-переходов иона Fe^{3+} : $A(^6A \rightarrow ^4T_1)$, $B(^6A \rightarrow ^4T_2)$, $C(^6A \rightarrow ^4A_1, ^6A \rightarrow ^4E)$, на частотах $\nu_A = 1,4$ эВ, $\nu_B = 2$ эВ, $\nu_C = 2,8$ эВ соответственно. Анализ изменений в соотношении D/J при оптической накачке ферробората.

Научная новизна заключается в обобщении стандартных представлений об обменном взаимодействии в рамках модели Гейзенберга, где из всей совокупности многоэлектронных термов магнитного катиона принимаются к расчёту только основные термы. Наш подход заключается в развитии ячеечной теории возмущений, изначально построенной с учётом всех возбуждённых (промежуточных) состояний, где, однако, приходится работать с большим количеством состояний. Для учёта вклада возбуждённых термов используется многоэлектронное описание мотт-хаббардовских диэлектриков в рамках

обобщённого метода сильной связи (LDA+GTV). Сравнение результатов обычной теории четвёртого порядка с результатами точной диагонализации конечных кластеров показывает, что четвёртый порядок является недостаточным из-за существенного вклада в сверхобмен от процессов межлигандного переноса. В нашем подходе их учёт происходит уже в нулевом порядке при построении исходных ячеечных функций Ванье, на которых потом строится теория возмущений. Представление операторов Хаббарда позволяет работать с произвольным спином и вывести эффективное сверхобменное взаимодействие из общего LDA+GTV гамильтониана. Данный подход является новым. Он позволил продвинуться в исследовании сверхобменного взаимодействия в оксидах переходных элементов под давлением и оптической накачкой.

Теоретическая и практическая значимость. Проведённые вычисления позволили обобщить правила для знака различных вкладов в сверхобменное взаимодействие на полный набор основных и возбуждённых состояний магнитного иона, установить критерий для выявления основного вклада, а также предсказать изменения величины и знака сверхобменного взаимодействия при изменении состояния магнитного иона, вызванного оптической накачкой или спиновым кроссовером под сверхвысоким давлением. Полученные результаты способствуют дальнейшему развитию теории магнитных диэлектриков, а также их практическим применениям.

Методы исследования. Работа была выполнена в рамках многоэлектронного LDA+GTV метода. Кристаллическая решётка разбивается на кластеры MO_6 и производится точная диагонализация кластера, после чего строятся операторы Хаббарда в базисе точных многоэлектронных состояний. Далее при помощи метода проекционных операторов строится теория возмущений для межкластерных перескоков электронов, отвечающих за сверхобменное взаимодействие. Полученный таким образом эффективный гамильтониан содержит сумму парциальных вкладов для различных возбуждений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Аналитическое выражение гамильтониана сверхобменного взаимодействия в оксидах переходных элементов и его вывод из гамильтониана pd -модели. Связь знака и величины вклада в гамильтониан с соотношением спинов виртуальной электрон-дырочной пары, а также типом перекрытия (σ или π) d -орбиталей магнитного катиона и p -орбиталей иона кислорода. Вывод гамильтониана сверхобменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского–Мории при оптической накачке на частотах внутриионных d - d -переходов.

2. Анализ сверхобменного взаимодействия в борате железа $FeVO_3$ в невозбуждённом состоянии, а также изменения характера сверхобмена с АФМ на ФМ при резонансной оптической накачке на частоте d - d -переходов иона Fe^{3+} . Расчёт изменений в соотношении D/J при оптической накачке ферробората.

3. Метод вычисления с магнитными катионами в произвольной электронной конфигурации d^n ($n = 2-9$). Расчёт знака и оценка величины сверхобменного

взаимодействия в оксидах переходных элементов (CrO_2 , LaMnO_3 , LaCrO_3 , FeVO_3 , FeO , CoO , NiO и др.) при обычном давлении. Анализ эффектов изменения характера и величины сверхобмена с ростом давления. Выводы в отношении изменения характера сверхобмена (с АФМ на ФМ) в оксидах переходных элементов в конфигурации d^5 (FeVO_3) и d^7 (CoO , Ni_2O_3) в результате спинового кроссовера при достижении критического давления. Сравнение результатов расчёта с экспериментальными данными.

Достоверность результатов. Полученные в ходе работы теоретические результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными о магнитных свойствах исследуемых оксидов переходных элементов.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на ряде научных конференций и семинаров: XI Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур «ОКНО-2016» (г. Красноярск, 2016), VI Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2016) (г. Красноярск, 2016), XX Всероссийский семинар «Моделирование неравновесных систем» (г. Красноярск, 2017), XXIV Всероссийская конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-24) (г. Томск, 2018), XIX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19) (г. Екатеринбург, 2018), XII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур «ОКНО-2018» (г. Омск, 2018), VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2019) (г. Екатеринбург, 2019), XXXVIII Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка» (г. Екатеринбург, 2020), XIII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур «ОКНО-2021» (г. Новосибирск, 2021).

Личный вклад соискателя заключается в участии в выводе эффективного гамильтониана сверхобменного взаимодействия и исследовании изменения величины и знака сверхобменного взаимодействия в оксидах переходных элементов под оптической накачкой и сверхвысоким давлением.

Благодарности фондам. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №16-02-00273, №17-42-240212, №19-02-00034, №20-42-240016) и Российского научного фонда (грант №18-12-00022).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 5 публикациях в рецензируемых научных журналах, из которых 4 – в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 120 страницах, включая 21 рисунок и 1 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 239 наименований.

Основное содержание работы.

Во **введении** описана общая характеристика работы, приведена актуальность и научная новизна исследования сверхобменного взаимодействия в магнитных диэлектриках под оптической накачкой и сверхвысоким давлением, сформулированы цели, задачи и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена современному состоянию экспериментальных и теоретических исследований магнитных свойств оксидов переходных элементов. Первая часть главы содержит обзор экспериментальных исследований в области контроля обменного взаимодействия и взаимодействия Дзялошинского–Мории в оксидах переходных элементов посредством оптической накачки при помощи фемтосекундных лазерных импульсов. Далее приводится описание теоретических методов исследования обменного взаимодействия, включая метод неприводимых тензорных операторов, DMFT (динамическая теория среднего поля), метод проекционных операторов для гамильтониана Хаббарда и другие.

Во второй части главы приводится описание экспериментальных исследований фазовых переходов с изменением спина на магнитном ионе, индуцированных ростом кристаллического поля под внешним давлением, которые свидетельствуют о возможности изменения магнитного состояния вещества. Приводятся результаты теоретических расчётов по методу функционала плотности, обобщённому методу сильной связи для многозонной pd -модели и другим методам, показывающих наличие спинового кроссовера на магнитных ионах при некотором критическом давлении.

Вторая глава посвящена изучению обменного взаимодействия в оксидах переходных элементов при оптическом заселении возбуждённых уровней магнитного иона [A1-A7]. Для вывода эффективного обменного гамильтониана с учётом полного набора основных и возбуждённых состояний метод проекционных операторов [1] применяется к гамильтониану pd -модели с произвольным числом орбиталей. В многоэлектронном подходе вводятся симметричные ячеечные состояния кислорода $\hat{p}_{\theta k}$ путём унитарного преобразования $\hat{p}_{\theta k} = \hat{A}_k \hat{p}_{\alpha k}$, где векторные столбцы $\hat{p}_{\alpha k}$ и $\hat{p}_{\theta k}$ соответствуют перекрытиям σ - и π -типа. Матрица преобразования \hat{A}_k зависит от симметрии ячейки, индекс θ нумерует неприводимые представления группы симметрии ячейки. В новом симметричном ячейчном представлении зависимость внутрикластерных и межкластерных взаимодействий, включая кулоновские, перенормируется [2] за счёт сильной локализации новых симметричных ячейчных функций Ванье $\hat{p}_{\theta f}$. В результате кулоновские взаимодействия учитываются в единичной ячейке посредством процедуры точной диагонализации, а взаимодействие между ячейками вычисляются в рамках теории возмущений [3]. Далее кристаллическая решётка разделяется на отдельные ячейки, так что гамильтониан представляет собой сумму $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$, где слагаемое \hat{H}_0 – это сумма внутриячеечных членов, а \hat{H}_1 учитывает межъячеечные перескоки и взаимодействия. Член \hat{H}_0 точно диагонализуется и

получаются точные многоэлектронные ячеечные состояния $|p\rangle(|q\rangle)$ и энергии ξ_p . Затем эти состояния используются для построения операторов Хаббарда для одной ячейки $\vec{R}_f : X_f^{p,q} = |p\rangle\langle q|$, где значение индексов p и q ясно из рис.1, и сумма внутриячеечных членов имеет вид

$$\hat{H}_0 = \sum_f \left\{ \varepsilon_0 X_f^{00} + \sum_{l\sigma} (\varepsilon_l - \mu) X_f^{l\sigma, l\sigma} + \sum_v^{N_v} (E_v - 2\mu) X_f^{v,v} \right\} \quad (1)$$

Слагаемое

$$\hat{H}_1 = \sum_{fg} \sum_{rr'} t_{fg}^{rr'} X_f^{\dagger r} X_g^{r'} \quad (2)$$

учитывает межячеечные перескоки и взаимодействия, $t_{fg}^{rr'}$ – матрица интегралов перескока

$$t_{fg}^{rr'} = \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\sigma} t_{fg}^{\lambda\lambda'} \left[\gamma_{\lambda\sigma}^*(r) \gamma_{\lambda'\sigma}(r') + \gamma_{\lambda'\sigma}(r) \gamma_{\lambda\sigma}(r') \right], \quad (3)$$

где матричный элемент даётся выражением

$$\gamma_{\lambda\sigma}(r) = \langle (N_+, M_S)_v | c_{f\lambda\sigma} | (N_0, M_S)_l \rangle \delta(S_v, S_l \pm |\sigma|) \delta(M_v, M_l + \sigma). \quad (4)$$

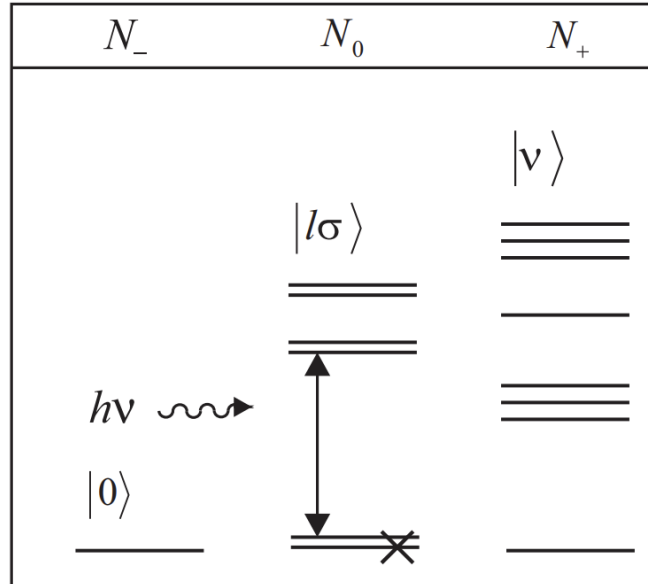


Рисунок 1 – Конфигурационное пространство всех возможных состояний ячейки, участвующих в сверхобмене с одной дыркой на ячейку [A1].

В данном подходе предполагается, что квазичастицы являются возбуждениями одной ячейки, которые могут быть графически представлены как одночастичные возбуждения (переходы) между различными секторами

$N_h = \dots, (N_- = N_0 - 1), N_0, (N_+ = N_0 + 1), \dots$ конфигурационного пространства единичной ячейки (N_0 – число дырок на ячейку в недопированном материале, см. рис.1). Каждое из этих возбуждений формирует r -ю квазичастичную зону, где векторный зонный индекс $r = \{p, q\}$ в конфигурационном пространстве [4] нумерует начальные $|p\rangle$ и конечные $|q\rangle$ состояния. Возбуждения с возрастанием и убыванием числа электронов формируют зону проводимости и валентную зону соответственно.

Сверхобменное взаимодействие появляется во втором порядке теории возмущений по отношению к перескокам [5]. Это соответствует виртуальным возбуждениям из заполненных синглетных и триплетных зон через диэлектрическую щель в зону проводимости и обратно. Эти возмущения описываются недиагональными элементами $t_{fg}^{rr'}$ с $r = \{0, l\sigma\}$ и $r' = \{l\sigma, \nu\}$ в выражении (2). В модели Хаббарда имеются только такие элементы, которые описывают перескоки между нижней и верхней хаббардовскими зонами. Чтобы их выделить, мы обобщили метод проекционных операторов, предложенный Чао, Шпалеком и Олесом [1], на случай произвольного энергетического спектра мотт-хаббардовского материала, где полное число диагональных операторов $X_f^{nn'}$ равно $N_\nu + N_l + 1$ и индексы последовательности l и ν ($1 \leq l \leq N_l, 1 \leq \nu \leq N_\nu$) пробегает по всем электронным состояниям в конфигурационном пространстве на рис.1. В результате сверхобмен в невозбуждённом материале и вклады от оптически возбуждённых состояний даются выражениями

$$\hat{H}_s = \sum_{ij} \left\{ \sum_{\mu} \frac{2(t_{ij}^{l_0^l, l_0\mu})^2}{\Delta_{l_0\mu}} \left(\hat{S}_{il_0} \hat{S}_{jl_0} - \frac{1}{4} \hat{n}_{il_0} \hat{n}_{jl_0} \right) - \sum_{\mu} \frac{2(t_{ij}^{l_0^0, l_0\mu})^2}{\Delta_{l_0\mu}} \left(\hat{S}_{il_0} \hat{S}_{jl_0} + \frac{1}{4} \hat{n}_{il_0} \hat{n}_{jl_0} \right) \right\}, \quad (5)$$

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{ij} \sum_{l'l'k'k'} \sum_{\mu} \frac{(t_{ij}^{l_0^l, l'\mu} t_{ji}^{k_0, k'\mu})}{\Delta_{l'l'\mu}} \left\{ (\delta_{l_0k} Z_{il}^- + \delta_{l_0l} Z_{ik}^+ + \delta_{lk} \hat{S}_{il}) (\delta_{l_0k'} Z_{j'l'}^- + \delta_{l_0l'} Z_{j'k'}^+ + \delta_{l'l'k'} \hat{S}_{j'l'}) - \frac{1}{4} (\delta_{l_0k} y_{il}^- + \delta_{l_0l} y_{ik}^+ + \delta_{lk} \hat{n}_{il}) (\delta_{l_0k'} y_{j'l'}^- + \delta_{l_0l'} y_{j'k'}^+ + \delta_{l'l'k'} \hat{n}_{j'l'}) \right\}, \quad (6)$$

и $S_{il}^+ = X_i^{l\uparrow, l\downarrow}$, $2S_{il}^z = \sum_{\sigma} \eta(\sigma) X_i^{l\sigma, l\sigma}$, $y_{il}^+ = \hat{n}_{il_0} X_i^{l_0^l}$, $Z_{il}^+ = \hat{S}_{il_0} X_i^{l_0^l}$ – спиновые, электрон-экситонные операторы и спин-экситонные в i -й ячейке.

Отметим, что при $l = k$ и $l' = k'$ вклад в (6) принимает форму

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{ij} \sum_{l'l'} \left\{ J_{A,ij}^{l'l'} \left(\hat{S}_{il} \hat{S}_{j'l'} - \frac{1}{4} \hat{n}_{il} \hat{n}_{j'l'} \right) - J_{F,ij}^{l'l'} \left(\hat{S}_{il} \hat{S}_{j'l'} + \frac{3}{4} \hat{n}_{il} \hat{n}_{j'l'} \right) \right\} \quad (7)$$

Это очень похоже на обычный сверхобмен (5), но с другими сверхобменными константами $J_{A,ij}^{ll'} = 2 \sum_{\mu=1}^{N_s} (t_{ij}^{l0,l'\mu})^2 / \Delta_{ll'\mu}$ и $J_{F,ij}^{ll'} = \sum_{\mu=1}^{3N_t} (t_{ij}^{l0,l'\mu})^2 / \Delta_{ll'\mu}$, которые аддитивны по синглетным и триплетным виртуальным μ -м возбуждённым состояниям соответственно.

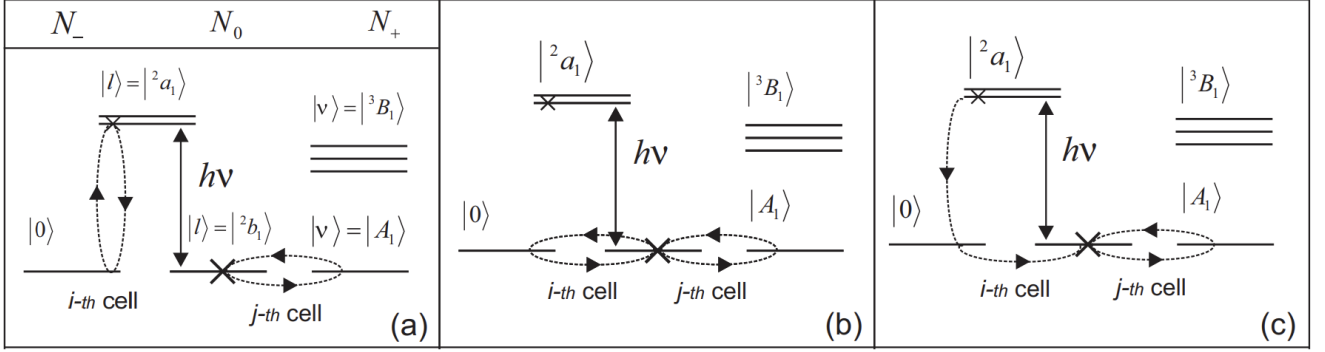


Рисунок 2 – Две окружности (штриховые линии) – последовательность внутриячеечных переходов при индуцированном светом сверхобмене J_{ij}^{ab} (a) и J_{ij}^{bb} (b) между ячейками i и j в (7); (c) иллюстрирует вклад одиночной окружности (спин-экситонный вклад) $\sim (t_{ij}^{a0,bA} t_{ji}^{b0,bA}) / \Delta_{abA}$ (для купратов), который можно свести к спиновому гамильтониану, только используя дополнительные предположения [A1].

Далее мы тестируем метод вывода сверхобмена в ВТСП исходном материале La_2CuO_4 под оптической накачкой. Исходный гамильтониан аналогичен многозонной pd -модели [6]. Отличие от низкоэнергетической трёхорбитальной pd -модели связано с дополнением z -ориентированной d_{z^2} орбитали и $p_z^{(ap)}$ орбитали апикальных ионов кислорода. В LDA+GTV методе параметры гамильтониана были вычислены ab initio [7].

В результате мы оцениваем вклад от возбуждённых состояний следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \delta H_{s-ex} \rangle = & -\frac{zN}{2} \sum_{\mu} \left\{ \frac{(t^{b0,b\mu})^2}{\Delta_{b\mu}} p_b^2 + 2 \left(\frac{(t^{b0,a\mu})^2}{\Delta_{ba\mu}} + \frac{(t^{a0,b\mu})^2}{\Delta_{ba\mu}} \right) p_a p_b + \right. \\ & \left. + \frac{(t^{a0,a\mu})^2}{\Delta_{b\mu}} p_a^2 \right\} \approx -\frac{zN}{2} \left\{ 0.15(\text{эВ}) \times p_b^2 + 2 \frac{(t^{a0,bA_1})^2}{\Delta_{baA_1}} p_a p_b \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

В невозбуждённом материале $p_b = 1$, $p_a = 0$ и уравнение (8) приводит к обменному взаимодействию $J_{bb} \sim 0.15$ эВ в основном состоянии [8]. Какие модификации обменного взаимодействия можно ожидать в La_2CuO_4 под резонансной оптической

накачкой? Ответ на это вопрос зависит от отношения обменного взаимодействия в основном $|^2b_1\rangle$ и возбуждённом $|^2a_1\rangle$ состоянии. Сокращение доли основного состояния $p_b = 1 - x$ уменьшает вклад J_{bb} , и появляется новый вклад J_{ba} от возбуждённого состояния a_1 [см. рис.2(a)]. Суммируя по всем μ -м виртуальным возбуждённым состояниям во втором слагаемом (8), мы в итоге получаем, что сверхобменный АФМ вклад в La_2CuO_4 будет возрастать при сколь угодно малом заполнении возбуждённых состояний на множитель $\sim 4 \times 10^{-3} \text{эВ}(\%)^{-1}$, т.е. сверхобменное взаимодействие возрастает на 4 мэВ при $x = 0.01$.

В отличие от La_2CuO_4 , в FeVO_3 наблюдается высокоспиновое основное состояние ячейки со спином $S_{l_0} = 5/2$ (см. рис.3), и даже оптически возбуждённая электрон-дырочная пара при $\nu \sim E_g$ будет иметь магнитные свойства. К тому же первое возбуждённое состояние ячейки $|l'\rangle$ в FeVO_3 отличается от основного состояния $|l_0\rangle$ пониженным спином $S_{l'} = 3/2$. Сравнение сверхобмена в этих разных материалах необходимо, чтобы обобщить вычисления для крамерсовых дублетов в La_2CuO_4 на произвольные спиновые мультиплеты в FeVO_3 .

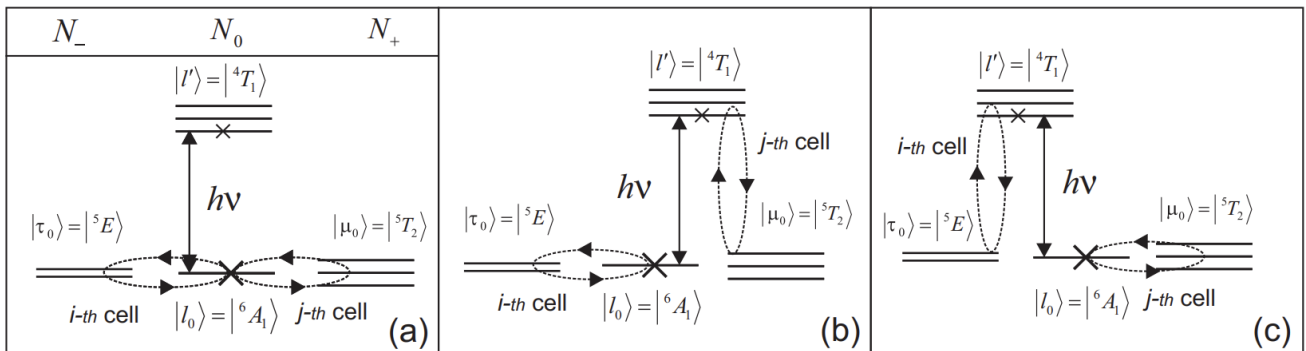


Рисунок 3 – Последовательность внутриячеечных переходов при сверхобмене $J_{ij}^{(a)}(l_0\tau_0, l_0\mu_0)$ (a), оптически индуцированного сверхобмена $J_{ij}^{(b)}(l_0\tau_0, l'\mu_0)$ (b) и

$J_{ij}^{(c)}(l'\tau_0, l_0\mu_0)$ (c) в FeVO_3 [A1].

В отличие от La_2CuO_4 , в оптически не возбуждённом FeVO_3 ФМ вклад в (5) от высокоспиновых партнёров в сверхобмен отсутствует, поскольку основное состояние ячейки в недопированном материале имеет наивысший возможный спин $5/2$. Примечательно то, что оптическая накачка на частоте $\nu \sim E_g$ генерирует обменно-связанную электрон-дырочную пару. Сверхобмен в этой паре равен по величине и противоположен по знаку сверхобмену в основном АФМ состоянии, т.е. оптически возбуждённые электрон и дырка в FeVO_3 будут связаны ФМ сверхобменом. В этом случае спин как дырки S_{τ_0} , так и электронов S_{μ_0} в многоэлектронных состояниях равен 2 (см. рис.3).

Сверхобмен в оптически возбуждённом FeVO_3 содержит качественно новые вклады

$$\hat{h}_S = -\sum_{ij} \left\{ \frac{J_{ij}^{(b)}(l_0\tau_0l'\mu_0)}{(2S_{\tau_0}+1)(2S_{l'}+1)} + \frac{J_{ij}^{(c)}(l'\tau_0l_0\mu_0)}{(2S_{\tau_0}+1)(2S_{l_0}+1)} \right\} \left(\hat{S}_{i_0}\hat{S}_{j_{l'}} + \frac{1}{4}\hat{n}_{i_0}\hat{n}_{j_{l'}} \right), \quad (9)$$

где

$$J_{ij}^{(b)}(l_0\tau_0l'\mu_0) = 2(t_{ij}^{l_0\tau_0,l'\mu_0})^2 / \Delta_{\tau_0l_0l'\mu_0}, \quad J_{ij}^{(c)}(l'\tau_0l_0\mu_0) = 2(t_{ij}^{l'\tau_0,l_0\mu_0})^2 / \Delta_{\tau_0l_0l'\mu_0}. \quad (10)$$

Из этого соотношения следует, что при оптической накачке на частоте $\nu < E_g$ имеется вклад, аналогичный (7), а из-за пониженного спина $S_{l'} = 3/2$ в первом возбуждённом состоянии $|l'\rangle$ (см. рис.3) он имеет ферромагнитную природу.

Чтобы прояснить физику сложного многоэлектронного подхода [A1], мы иллюстрируем оптическую модуляцию сверхобменного взаимодействия на рис. 4. В равновесии сверхобмен возникает из-за перескоков электронов между двумя ионами Fe^{3+} в основном состоянии с $S = 5/2$ через ион O^{2-} (см. нижнюю часть рис. 4). Один электрон со спином вверх (\uparrow) от левого катиона практически перескакивает на кислород, образуя пару $\uparrow\downarrow$, и обратно с той же проекцией спина. Другой кислородный электрон со спином вверх также виртуально перескакивает на правый катион к электрону со спином вниз (\downarrow) и обратно. Такой механизм способствует антиферромагнитному (АФМ) упорядочению между соседними ионами Fe^{3+} . После фотоиндуцированного d-d-перехода (верхняя часть рис. 4) один из электронов в возбуждённом ионе оказывается антипараллелен другим, и спин возбуждённого терма становится равным $3/2$. Виртуальные перескоки электрона со спином вверх от левого катиона в основном состоянии на кислород и обратно такие же, как и до лазерного возбуждения, а для правого возбуждённого катиона виртуальные перескоки второго электрона со спином вниз на кислород и обратно возможен для катиона со спином вверх, где четыре электрона возбуждённого терма 4T_2 остаются параллельными спину левого катиона, поэтому их взаимодействие становится ферромагнитным (ФМ).

Оптически индуцированные ФМ вклады в сверхобмен преобладают из-за наибольшего перекрытия 2p-орбиталей кислорода с возбуждёнными ионами Fe^{3+} (4T_2). При возбуждении в линии С ФМ-вклад исчезает из-за резкого падения перекрытия для возбуждённых ионов Fe^{3+} (4A_1 , 4E). АФМ состояние FeVO_3 поддерживается в равновесии при малой концентрации возбуждённых ионных пар $\text{Fe}^{3+}({}^4T_2)$ – $\text{Fe}^{3+}({}^6A_1)$ с ФМ обменом.

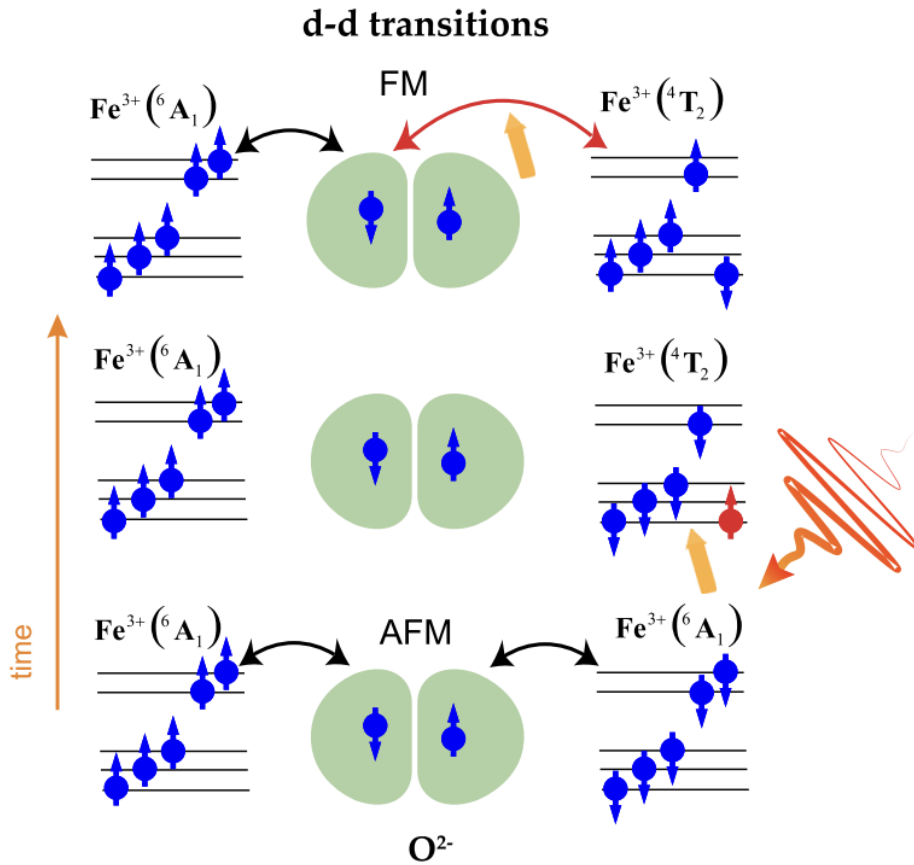


Рисунок 4 – Иллюстрация фотоиндуцированной модуляции сверхобменного взаимодействия в оксиде железа. В основном состоянии (нижняя панель) прыжки приводят к антиферромагнитному выравниванию спинов. Оптическое возбуждение переворачивает один спин в ионе железа (красный, средняя панель), и в результате в возбуждённом состоянии (верхняя панель) взаимодействие становится ферромагнитным, и большее количество спинов меняет свою ориентацию [A7].

Эффекты взаимодействия Дзялошинского-Мории в La_2CuO_4 и FeVO_3 наблюдаются благодаря скосу магнитных моментов в невозбуждённом основном состоянии [9,10]. Рассматривая спин-орбитальное взаимодействие как возмущение [11], основное состояние можно записать в виде

$$|\tilde{l}_0\rangle \approx |l_0\rangle + \frac{\langle l' | \xi_{i_0} (\hat{L}_i \hat{S}_{i_0}) | l_0 \rangle}{\delta_{l_0 l'}} |l'\rangle, \quad (11)$$

где спин-орбитальное взаимодействие ξ_{i_0} просто даёт поправку к основному состоянию $|l_0\rangle$ $i(j)$ -й ячейки посредством такого же полного момента $(L_i + S_i)$ в состоянии $|l'\rangle = |^4T_1\rangle$ в FeVO_3 . Взаимодействие Дзялошинского-Мории $\hat{H}_{DM} = \hat{H}_{DM}^{(0)} + \hat{H}_{DM}^{(ex)}$ с вкладом $\hat{H}_{DM}^{(0)}$ в невозбуждённом материале и оптически индуцированным вкладом можно получить в виде

$$\hat{H}_{DM}^{(0)} \approx i \sum_{ij} \left\{ \frac{J_{ij}^{(b)}(l_0\tau_0, l'\mu) + J_{ij}^{(c)}(l'\tau_0, l_0\mu)}{(2S_{\tau_0} + 1)(2S_{l_0} + 1)} \right\} \times$$

$$\times \frac{\{\langle l' | \xi_{il_0} \hat{L}_i | l_0 \rangle - \langle l' | \xi_{jl_0} \hat{L}_j | l_0 \rangle\}}{\delta_{l_0 l'}} [\hat{S}_{il_0} \times \hat{S}_{jl_0}] \quad (12)$$

и

$$\hat{H}_{DM}^{(ex)} \approx -2i \sum_{ij} \left\{ \frac{J_{ij}(l'\tau_0, l'\mu_0)(S_{l_0} + S_{l'} + 1)}{(2S_{\tau_0} + 1)(2S_{l_0} + 1)(2S_{l'} + 1)} \right\} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\langle l' | \xi_{il_0} \hat{L}_i | l_0 \rangle}{\delta_{l_0 l'}} [\hat{S}_{il_0} \times \hat{S}_{jl'}] - \frac{\langle l' | \xi_{jl_0} \hat{L}_j | l_0 \rangle}{\delta_{l_0 l'}} [\hat{S}_{il'} \times \hat{S}_{jl_0}] \right\}. \quad (13)$$

Поэтому относительная ориентация спинов и вектора Дзялошинского–Мории изменяется под оптической накачкой из-за индуцированного ФМ сверхобмена (9) в FeVO_3 .

Спин-орбитальное взаимодействие появляется уже в первом порядке теории возмущений и приводит к малому изменению угла наклона спина. Однако этот последний вклад не является важным в рассматриваемой модели, поскольку основной эффект заключается в перестройке спинов двух АФМ подрешёток, показанных на рис. 5. В нижней части рисунка показаны четыре спина в основном состоянии, два S_1 из подрешётки А и два S_2 из подрешётки В. Возбуждение иона подрешётки А показано в левой части, а иона В – в правой части. Следует учитывать два основных эффекта d–d- возбуждения. Первый – изменение спина от $S = 5/2$ до $S = 3/2$, показанное пунктирными линиями в верхней части рис. 5. Второй эффект – возбуждённое вращение спина с ориентацией общего спина S влево или вправо в зависимости от того, какой катион был возбуждён. Видно, что обе подрешётки возбуждаются одинаково, поэтому полная намагниченность не меняется. Тем не менее, локализованное d–d-возбуждение формирует возбуждённый полный магнитный момент S . Угол скоса спина φ_{ex} в оптически возбуждённом состоянии $\text{Fe}^{3+}(^4T_2)$ изменяется, что определяется изменившимися величинами сверхобменного и спин-орбитального взаимодействий:

$$\varphi_{ex} = \left(\pi - \frac{D_{ex}}{J_{ex}} \right). \quad (14)$$

Таким образом, мы показали, что оптическое управление обменным взаимодействием в оксидах железа может быть достигнуто за счёт резонансного возбуждения d–d-переходов кристаллического поля в магнитных ионах Fe^{3+} с изменением спина $\Delta S = 1$. Наиболее примечательным результатом оптического

отклика в FeVO_3 при резонансной накачке перехода ${}^6A_1 \leftrightarrow {}^4T_2$ является изменение знака сверхобменного взаимодействия с АФМ $J_{ij} < 0$ на ФМ $J_{ij}^{ex} > 0$.

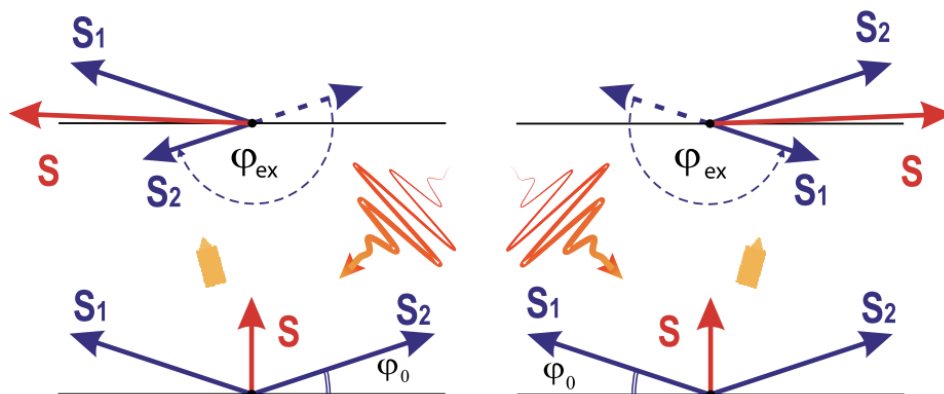


Рисунок 5 – Изменение взаимной ориентации магнитных моментов в обменно-связанной паре ионов Fe^{3+} за счёт смены знака сверхобменного взаимодействия с АФМ ($J_{ij} < 0$, нижняя часть) на ФМ ($J_{ij}^{ex} > 0$, верхняя часть), индуцированного лазерным импульсом. Нижняя часть показывает относительную ориентацию спиновых моментов S_1 и S_2 двух ионов в основном состоянии. В верхней части показана относительная ориентация S_1 и S_2 двух ионов, один из которых находится в возбуждённом состоянии. Левая часть рисунка соответствует оптическим d–d-переходам в магнитной подрешётке А, где $S_1 = 5/2$, $S_2 = 3/2$, а правая часть соответствует d–d-переходам в подрешётке В, где $S_1 = 3/2$, $S_2 = 5/2$ [A7].

Третья глава посвящена вопросу, как 180-градусное сверхобменное взаимодействие зависит от спина катиона в оксидах переходных металлов при высоком давлении и могут ли простые изменения кристаллического поля без спинового кроссовера привести к изменению его природы с АФМ на ФМ [A8-A14].

Основным результатом главы является классификация различных вкладов по соотношению спинов S_h и S_e и величине перекрытия орбиталей взаимодействующих ионов [A8]. Если в обменной петле $S_h = S_e \pm 1$, то это будет ФМ вклад, в другом случае $S_h = S_e$ имеем АФМ вклад. Эти два соотношения исчерпывают все возможные взаимосвязи между спинами для всех ненулевых вкладов. Знак полного обменного взаимодействия (ФМ или АФМ) зависит от соотношения относительных величин вкладов. После сравнения рассчитанного знака сверхобменной константы для магнитных ионов в конфигурациях d^2-d^8 с экспериментальными данными было обнаружено, что в большинстве случаев нет необходимости суммировать все возможные виртуальные перескоки (или обменные петли), достаточно установить критерий в следующем виде:

1. Для состояний e_g с перекрытием σ , соответствующих вкладу $J_{h_0e_0}$, знак сверхобмена контролируется виртуальными электронными возбуждениями с

участием основных состояний $|h_0(e_0)\rangle$ и минимальной величиной энергетической щели $\Delta_{n_0h_0e_0} \sim E_g$.

2. В случае состояний t_{2g} с перекрытием π для виртуальных возбуждений, включающих только основные состояния $|h_0(e_0)\rangle$, знак сверхобмена определяется не основной обменной петлёй, а виртуальными электронными возбуждениями (обменными петлями) с участием возбуждённых состояний e_g с перекрытием σ . Если такие обменные петли отсутствуют, то знак сверхобмена по-прежнему контролируется основной петлёй с π -перекрытием.

Покажем на примере оксидов CoO и Ni₂O₃ с катионами Ni³⁺, Co²⁺ в электронной конфигурации d^7 под высоким давлением, как работают данные правила (см. рис.6). Из основной обменной петли с π перекрытием наши правила приводят к ФМ-знаку вклада $J_{5T,3A}$. Конкурирующим АФМ-вкладом является обменная петля $J_{3T,3T}$ с возбуждёнными состояниями $|^3T_{1,2}\rangle$ и σ перекрытием. Для основной обменной петли $J_{5T,3A}$ на рис.4(а) значение $\Delta_{n_0he} = U - J_H$, где U – внутриатомный кулоновский матричный элемент (параметр Хаббарда), а J_H – хундовский обмен, оба они положительны. Для вклада от обменной петли $J_{3T,3T}$ знаменатель $\Delta_{n_0he} = \varepsilon_e + \varepsilon_h - 2\varepsilon_{n_0} = U + J_H$. При типичных величинах $U = 6$ эВ и $J_H = 1$ эВ соотношение знаменателей составляет 5/8, а соотношение числителей – 9/1. Это доказывает доминирующий АФМ вклад до спинового кроссовера. С ростом давления происходит спиновый кроссовер в конфигурации d^7 . Давление входит в параметр кристаллического поля $10Dq$, который линейно возрастает с давлением: до спинового кроссовера при обычном давлении, когда $10Dq < 2J_H$, катион Co³⁺ находится в HS-состоянии и $|n_0\rangle = |^4T_1\rangle$, $|h_0\rangle = |^5T_2\rangle$, $|e_0\rangle = |^3A_1\rangle$ (см. рис.6(а)). После спинового кроссовера при $10Dq > 2J_H$ катион Co³⁺ находится в LS-состоянии $|n_0\rangle = |^2E\rangle$ и $|h_0\rangle = |^1A\rangle$ (см. рис.6(б)) [12]. Таким образом, основное $|n_0\rangle$ и дырочное $|h_0\rangle$ состояния в монооксиде кобальта под высоким давлением изменяются. Основная обменная петля $J_{1A,3A}$ с σ перекрытием должна быть ФМ по нашим правилам:

$$J_{1A,3A} = - \sum_{i \neq j} \frac{J_{ij}(^1A, ^3A)}{2} \left(\hat{S}_{i_{n_0}} \hat{S}_{j_{n_0}} + \frac{1}{4} \hat{n}_{i_{n_0}}^{(e)} \hat{n}_{j_{n_0}}^{(h)} \right). \quad (15)$$

АФМ вклад от обменной петли с возбуждёнными состояниями имеет больший знаменатель, чем ФМ (рис.6(б)):

$$J_{1A,1E} = - \sum_{i \neq j} \frac{J_{ij}(^1A, ^1E)}{2} \left(\hat{S}_{i_{n_0}} \hat{S}_{j_{n_0}} - \frac{1}{4} \hat{n}_{i_{n_0}}^{(e)} \hat{n}_{j_{n_0}}^{(h)} \right). \quad (16)$$

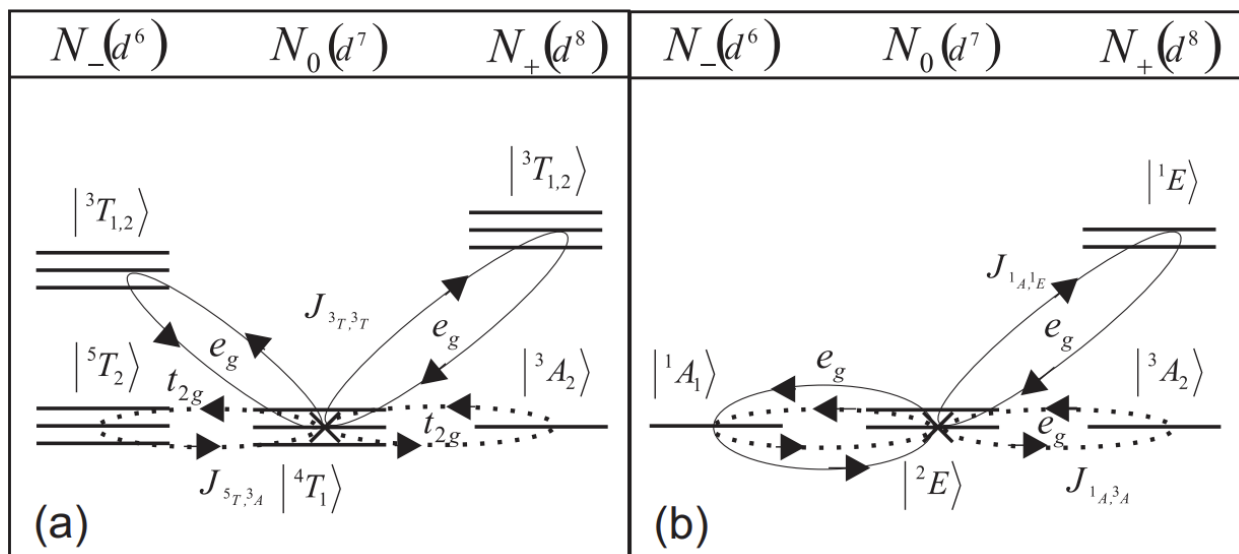


Рисунок 6 – Схема 180° сверхобменного взаимодействия в CoO : (a) При обычном давлении, когда АФМ взаимодействие управляется вкладом от обменной петли $J_{3T,3T}$ с возбуждёнными состояниями $|^3T_{1,2}\rangle$ и σ -перекрытием. Вклад от главной обменной петли $J_{5T,3A}$ с π перекрытием показан прерывистой линией. (b) Под высоким давлением, когда ФМ взаимодействие управляется главной обменной петлёй $J_{1A,3A}$ с σ перекрытием. АФМ вклад от обменной петли $J_{1A,1E}$ с участием возбуждённых состояний $|^1E\rangle$ имеет большой знаменатель [A8].

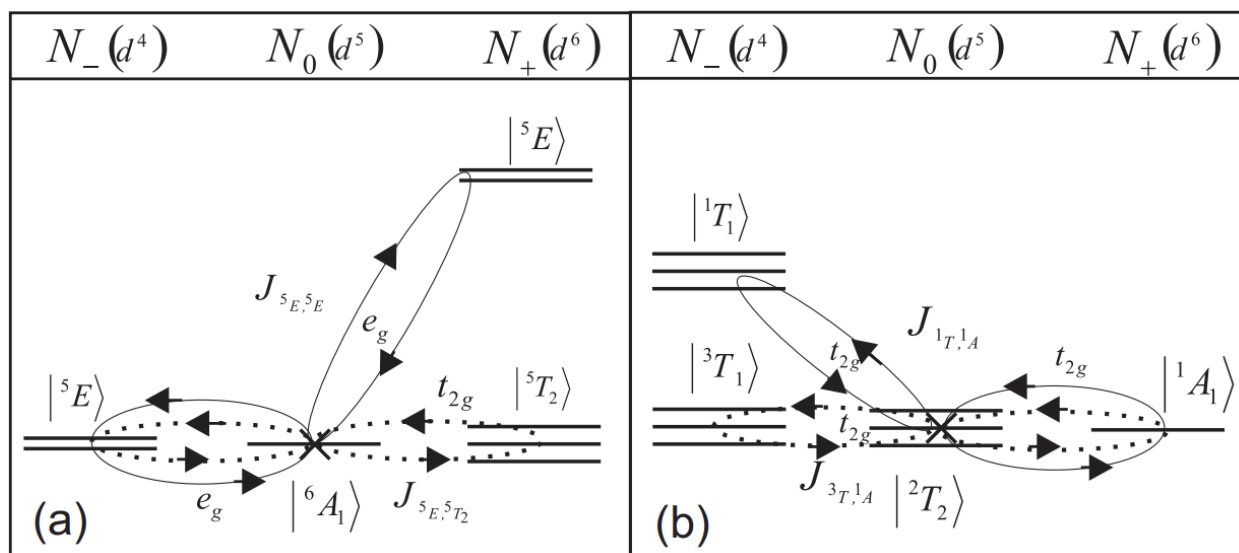


Рисунок 7 – Схема 180° сверхобменного взаимодействия в FeVO_3 : (a) При обычном давлении главная обменная петля $J_{5E,5T_2}$ имеет нулевой вклад из-за нулевого перекрытия, и обменная петля $J_{5E,5E}$ с σ перекрытием приводит только к АФМ вкладу. (b) Под высоким давлением оба вклада $J_{3T,1A}$ (ФМ) и $J_{1T,1A}$ (АФМ) пропорциональны π перекрытию. Доминирующим является ФМ вклад $J_{3T,1A}$ [A8].

Сравним наши выводы с результатами для бората железа FeBO_3 . При обычном давлении ФМ-вклады от обменных петель отсутствуют (рис.7(a)). АФМ сверхобменное взаимодействие обусловлено вкладом J_{5E^5E} от обменной петли с σ перекрытием и возбуждёнными состояниями $|e\rangle$. Энергетический знаменатель равен $\Delta_{5E^5E} = U - 10Dq + 4J_H$. Таким образом, АФМ обменное взаимодействие при обычном давлении можно оценить как $J_{5E^5E} \approx t_\sigma^2 / (U + J_H)$. Кристаллическое поле возрастает с давлением и при критическом давлении $10Dq(P_c) = 3J_H$ происходит спиновый кроссовер $|^6A_1\rangle \rightarrow |^2T_2\rangle$, после которого ФМ взаимодействие получается из конкуренции ФМ ($J_{3T,1A}$) и АФМ ($J_{1T,1A}$) петель с одинаковым π перекрытием, где ФМ вклад преобладает (рис.7(b)) из-за меньшей величины энергетической щели $\Delta_{n_{oh}}$. Мы можем оценить конкурирующие ФМ и АФМ, рассчитав их энергетические знаменатели. Для основной ФМ обменной петли (пунктирная линия на рис.7(b)) энергия $\Delta_{3T,1A} \approx U - J_H$, а для возбуждённой АФМ петли (сплошная линия на рис.7(b)) энергия $\Delta_{1T,1A} \approx U$. Поэтому ФМ вклад доминирует. Тем не менее, АФМ вклад сильно снижает общее ФМ сверхобменное взаимодействие, которое можно оценить как

$$J_{FM} = J_{5T,1A} + J_{1T,1A} \approx \frac{t_\pi^2}{U - J_H} - \frac{t_\pi^2}{U} = \frac{t_\pi^2}{U - J_H} \frac{J_H}{U}. \quad (17)$$

Таким образом, спиновый кроссовер в оксидных материалах с d^5 - катионами не только меняет знак обменного взаимодействия, но и уменьшает его амплитуду в $J_H/U \ll 1$ раз.

Далее приводится исследование характера сверхобменного взаимодействия для оксидных материалов с d^2 - d^8 катионами под давлением до и после спинового кроссовера, а также сравнение его с экспериментальными данными, где это возможно. Результаты приведены в таблице 1 [A8].

Оксиды	Суперобмен до спинового кроссовера	Обычное давление (эксперимент)	Суперобмен после спинового кроссовера	Высокое давление (эксперимент)
CrO_2	$J_{2T,4A}^{FM}(\text{gr})$	FM, $T_C = 390\text{K}$	Нет спинового кроссовера, $J_{2T,4A}^{FM}(\text{gr}), S_{n_0} = 1$	FM до $P = 56\text{ ГПа}$
LaCrO_3	$J_{3T,3T}^{AFM}(\text{ex})$	AFM, $T_N = 298\text{K}$	Нет спинового кроссовера, $J_{3T,3T}^{AFM}(\text{gr}), S_{n_0} = \frac{3}{2}$	AFM, T_N растёт с давлением до 380 К при $P = 6,5\text{ ГПа}$
LaMnO_3	$J_{4A,6A}^{FM}(\text{gr})$	AFM с FM плоскостями, $T_N = 140\text{K}$	Ожидается кроссовер в LS состоянии $J_{4A,2T}^{FM}(\text{gr}), S_{n_0} = 1$	AFM, $T_N = 152\text{ К}$ при $P = 2\text{ ГПа}$, после кроссовера предсказано FM
FeVO_3 , Fe_2O_3 , MnO	$J_{5E,5E}^{AFM}(\text{ex})$	AFM, $T_N = 348\text{K}$	Спиновый кроссовер, $J_{3T,1A}^{FM}(\text{gr}), S_{n_0} = \frac{1}{2}$	$T_{N(C)} = 50\text{ К}$ при $P = 49\text{ ГПа}$, После кроссовера предсказано FM
$\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, LaCoO_3	$J_{4T,4T}^{AFM}(\text{ex})$	AFM, $T_N = 37\text{K}$	Спиновый кроссовер в немагнитное состояние с $S_{n_0} = 0$	Немагнитны после $P = 55\text{ ГПа}$
CoO , La_2CoO_4 , LaNiO_3	$J_{3T,3T}^{AFM}(\text{ex})$	AFM, $T_N = 290\text{K}$	Ожидается спиновый кроссовер, $J_{1A,3A}^{FM}(\text{gr}), S_{n_0} = \frac{1}{2}$	Спиновый кроссовер при $P = 80\text{-}90\text{ ГПа}$
NiO	$J_{2E,2E}^{AFM}(\text{ex})$	AFM, $T_N = 525\text{K}$	Нет спинового кроссовера, $J_{2E,2E}^{AFM}(\text{gr}), S_{n_0} = 1$	Спиновый кроссовер не наблюдается до $P = 220\text{ ГПа}$

Табл. 1. Примеры оксидов переходных металлов с вычислением знака суперобменного взаимодействия (в третьей и пятой колонках), а также магнитное упорядочение до и после спинового кроссовера (в четвёртой и шестой колонках). Обозначения (ex) и (gr) показывают природу главного вклада в суперобмен: (ex) - обменная петля, содержащая возбуждённые состояния, (gr) – основная обменная петля.

В заключении приведены основные результаты и выводы:

1. Сверхобменное взаимодействие в оксидах переходных элементов, магнитные катионы которых находятся в электронной конфигурации d^n ($n = 2-9$) содержит два вклада (ФМ и АФМ), каждый из которых представляет собой отдельную обменную петлю. Знак частичного вклада в полное сверхобменное взаимодействие не зависит непосредственно от спина катиона $S(d^n)$, но определяется соотношением спинов электрон-дырочной пары $S(d^{n-1}) = S(d^{n+1})$ (случай АФМ взаимодействия) или $S(d^{n-1}) = S(d^{n+1}) \pm 1$ (случай ФМ взаимодействия). Основным фактором сравнения ФМ и АФМ вкладов является тип перекрытия (σ или π) d -орбиталей магнитного катиона и p -орбиталей иона кислорода, а также конкретная последовательность энергетических уровней электрон-дырочной пары для данного катиона.

2. В первой части работы исследован вклад оптически возбуждённых многоэлектронных состояний в сверхобменное взаимодействие в мотт-Хаббардовских диэлектриках La_2CuO_4 и FeVO_3 . Сверхобменный гамильтониан выведен аналитически из гамильтониана pd -модели в представлении операторов Хаббарда. Гамильтониан содержит не только спин-спиновые взаимодействия, включающие оптически возбуждённые состояния, но и более сложные взаимодействия негейзенберговского типа, сопровождающиеся экситонами и биэкситонами. Гамильтониан не аддитивен по основным и оптически возбуждённым состояниям магнитного катиона, но аддитивен по виртуальным возбуждённым состояниям электрон дырочной пары, возникающей в процессе сверхобмена. Для проверки метода было вычислено сверхобменное взаимодействие и взаимодействие Дзялошинского–Мории для антиферромагнетиков La_2CuO_4 и FeVO_3 под оптической накачкой.

3. Расчёт сверхобменного взаимодействия в оптически невозбуждённом борате железа FeVO_3 приводит к АФМ взаимодействию ($J < 0$), в соответствии с наблюдаемым АФМ упорядочением с $T_N = 300$ К. При этом эффекты оптической накачки имеют частотно-селективный характер. Знак сверхобменного взаимодействия J с АФМ на ФМ ($J > 0$) между двумя Fe^{3+} , один из которых находится в оптически возбуждённом состоянии, может измениться при резонансной оптической накачке на частоте d - d переходов $A(^6A \rightarrow ^4T_1)$, $B(^6A \rightarrow ^4T_2)$, $C(^6A \rightarrow ^4A_1, ^6A \rightarrow ^4E)$. И только в последнем случае, при оптической накачке на частоте $C(^6A \rightarrow ^4A_1, ^6A \rightarrow ^4E)$ линии поглощения сверхобменное взаимодействие сохраняет АФМ характер. Это соответствует наблюдаемому терагерцовому излучению в борате железа на частоте $B(^6A \rightarrow ^4T_2)$ линии поглощения.

4. В купратах под оптической накачкой на частоте d - d -переходов АФМ сверхобмен усиливается на 40К на 1% заселения возбуждённого $|^2a_1\rangle$ состояния. Взаимодействие Дзялошинского–Мории не претерпевает существенных изменений, поскольку в La_2CuO_4 основные и оптически возбуждённые состояния магнитного катиона Cu^{2+} являются спиновыми дублетами. Спектральная

зависимость сверхобмена совпадает с $d-d$ -спектром поглощения в окне прозрачности $\Delta E \sim 0-2$ эВ. Под оптической накачкой на частоте межзонных переходов ($\nu \geq E_g$) сверхобменное взаимодействие электрон-дырочных пар отсутствует, поскольку электрон и дырка находятся в спин-синглетных состояниях.

5. Для исследования эффектов высокого давления на 180° сверхобменное взаимодействие в оксидах переходных элементов мы обобщили наш подход на магнитные катионы в произвольной электронной конфигурации d^n . Расчёт знака сверхобмена при обычном давлении показал хорошее соответствие с наблюдаемым магнитным упорядочением для всех рассмотренных оксидов: CrO_2 , LaCrO_3 , FeVO_3 , FeO , CoO , NiO и др. Мы определили, что с ростом давления сверхобменное взаимодействие может изменить знак с АФМ на ФМ только в оксидах переходных элементов в конфигурации d^5 (FeVO_3) и d^7 (CoO , Ni_2O_3). С нашей точки зрения интересными объектами при высоком давлении являются оксиды La_2CoO_4 и LaNiO_3 – структурные аналоги ВТСП (La_2CuO_4) и КМС (LaMnO_3) материалов. При давлении выше критического, соответствующего спиновому кроссоверу, катионы Co^{2+} и Ni^{3+} уже находятся в орбитально (псевдо)вырожденном состоянии 2E со спином $\frac{1}{2}$, поэтому ЯТ эффекты, также как в LaMnO_3 при обычном давлении, должны присутствовать. В обоих оксидах La_2CuO_4 и LaMnO_3 при высоком давлении расчёты приводят к ФМ сверхобменному взаимодействию.

В остальных оксидных материалах сверхобменное взаимодействие не изменяет свой знак с ростом давления выше критического значения. Например, для монооксидов никеля NiO это подтверждается экспериментальными данными вплоть до предельно высоких значений давления ~ 220 ГПа.

Список публикаций по теме исследования

A1. Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G. Contribution from optically excited many-electron states to the superexchange interaction in Mott-Hubbard insulators // *Physical Review B*. – 2017. – Т. 95. – №. 14. – С. 144424.

A2. Полукеев С.И. Влияние внутрищелевого возбуждения на суперобмен в La_2CuO_4 посредством формирования неравновесных фотовозбуждённых центров // XI Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур «ОКНО-2016».

A3. Polukeev S.I., Gavrichkov V.A., Ovchinnikov S.G. Effects of optical intra-gap transitions on superexchange interaction in La_2CuO with nonequilibrium photoexcited centers // VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2016.

A4. Полукеев С.И., Гавричков В.А., Овчинников С.Г. Эффекты оптических внутрищелевых переходов в суперобменном взаимодействии в La_2CuO_4 с неравновесными фотовозбуждёнными центрами // XIX Всероссийский семинар «Моделирование неравновесных систем» (МНС-2017).

A5. Полукеев С.И. Эффекты оптических внутрищелевых переходов на суперобменное взаимодействие в La_2CuO_4 с неравновесными фотовозбуждёнными

центрами // 24 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКФС-2018.

A6. Polukeev S.I., Gavrichkov V.A., Ovchinnikov S.G. Effects of optical intra-gap transitions on superexchange interaction in La_2CuO_4 with nonequilibrium photoexcited centers // *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics.* – 2018. – Т. 11(2). – С. 159–170.

A7. Mikhaylovskiy R.V. et al. Resonant pumping of d–d crystal field electronic transitions as a mechanism of ultrafast optical control of the exchange interactions in iron oxides // *Physical review letters.* – 2020. – Т. 125. – №. 15. – С. 157201.

A8. Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G. Cation spin and superexchange interaction in oxide materials below and above spin crossover under high pressure // *Physical Review B.* – 2020. – Т. 101. – №. 9. – С. 094409.

A9. Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G. Superexchange interaction in magnetic insulators with spin crossover // *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* – 2018. – Т. 127. – С. 713-720.

A10. Полукеев С.И. Суперобменное взаимодействие в магнитных полупроводниках со спиновым кроссовером // XIX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19), 2018.

A11. Полукеев С.И., Гавричков В.А. Суперобменное взаимодействие в магнитных полупроводниках со спиновым кроссовером // XII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур ОКНО-2018.

A12. Polukeev S.I. Dependence of superexchange interaction in CrO_2 on pressure // VII Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2019.

A13. S.I. Polukeev, V.A. Gavrichkov, S.G. Ovchinnikov Dependence of superexchange interaction in CrO_2 on pressure // XXXVIII Международная зимняя школа физиков-теоретиков «КОУРОВКА-2020».

A14. С.И. Полукеев, В.А. Гавричков, С.Г. Овчинников Обменное взаимодействие в магнитных диэлектриках при спиновых кроссоверах // XIII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур ОКНО-2021.

Список цитируемой литературы

1. Chao K.A., Spalek J., Oles A.M. Kinetic exchange interaction in a narrow S-band // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1977. – Т. 10. – №. 10. – С. L271.

2. Feiner L.F., Jefferson J.H., Raimondi R. Effective single-band models for the high- T_c cuprates. I. Coulomb interactions // *Physical Review B.* – 1996. – Т. 53. – №. 13. – С. 8751.

3. Ovchinnikov S.G., Val'kov V.V. Hubbard operators in the theory of strongly correlated electrons. – World Scientific, 2004.

4. Zaitsev R.O. Generalized diagram technique and spin waves in an anisotropic ferromagnet // *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki.* – 1975. – Т. 68. – №. 1. – С. 207-15.

5. Jefferson J.H., Eskes H., Feiner L.F. Derivation of a single-band model for CuO_2 planes by a cell-perturbation method //Physical Review B. – 1992. – T. 45. – №. 14. – C. 7959.
6. Gaididei Y.B., Loktev V.M. On a Theory of the Electronic Spectrum and Magnetic Properties of High- T_C Superconductors //Physica Status Solidi (b). – 1988. – T. 147. – №. 1. – C. 307-319.
7. Korshunov M.M. et al. Hybrid LDA and generalized tight-binding method for electronic structure calculations of strongly correlated electron systems //Physical Review B. – 2005. – T. 72. – №. 16. – C. 165104.
8. Gavrichkov V.A., Ovchinnikov S.G. Influence of two-particle excited states on the interatomic exchange interaction in La_2CuO_4 //Physics of the Solid State. – 2008. – T. 50. – C. 1081-1086.
9. Thio T. et al. Antisymmetric exchange and its influence on the magnetic structure and conductivity of La_2CuO_4 //Physical Review B. – 1988. – T. 38. – №. 1. – C. 905.
10. Dmitrienko V.E. et al. Measuring the Dzyaloshinskii–Moriya interaction in a weak ferromagnet //Nature Physics. – 2014. – T. 10. – №. 3. – C. 202-206.
11. Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism //Physical review. – 1960. – T. 120. – №. 1. – C. 91.
12. Ovchinnikov S.G. Effect of spin crossovers on the Mott-Hubbard transition at high pressures //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2008. – T. 107. – C. 140-146.

Отпечатано в типографии Института физики им. Л.В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного
подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.

Тираж 80 экз. Заказ № 1. Объем 1.38 усл. печ. л. Формат 60x84/16.
660036, Красноярский край, г. Красноярск, ул. Академгородок, д.50, стр. 38

