

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«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 – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

На правах рукописи



Полукеев Семён Игоревич

**ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МАГНИТНЫХ
ДИЭЛЕКТРИКАХ. ВКЛАД ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., с.н.с, В.А. Гавричков

Красноярск 2024

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Современное состояние исследований	7
1.1. Обменное взаимодействие в оксидах переходных элементов под оптической накачкой: эксперимент	7
1.2. Обменное взаимодействие в оксидах переходных элементов под оптической накачкой: теория	21
1.3. Обменное взаимодействие в оксидах переходных элементов под высоким давлением: эксперимент	34
1.4. Обменное взаимодействие в оксидах переходных элементов под высоким давлением: теория	46
Глава 2. Вклад от оптически возбуждённых многоэлектронных состояний в сверхобменное взаимодействие в мотт-хаббардовских диэлектриках	53
2.1. Обобщённый метод проекционных операторов	53
2.2. Оптические эффекты на сверхобмен в борате железа	61
2.3. Экспериментальное исследование сверхобменного взаимодействия в оксидах железа под оптической накачкой	68
Глава 3. Сверхобменное взаимодействие в оксидах переходных элементов при спиновом кроссовере под высоким давлением	76
3.1. Вывод сверхобменного гамильтониана и его аддитивность	76
3.2. Правила для знака различных вкладов в сверхобмен	83
3.3. Сверхобмен в оксидах с катионами переходных элементов в конфигурациях d^7 и d^5	85
3.4. Сверхобмен в оксидах с катионами переходных элементов в других электронных конфигурациях	91
Заключение	94
Список публикаций по теме исследования	97
Список цитируемой литературы	99

Актуальность работы

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.

Цель работы – 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.

С этой целью планируется выполнение **следующих задач**:

1. Исследование вклада оптически возбуждённых состояний ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} в сверхобменное взаимодействие в мотт-халльбардовских 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.

3. Расчёт знака сверхобмена в оксидах переходных элементов (CrO_2 , LaMnO_3 , LaCrO_3 , FeVO_3 , FeO , CoO , NiO и др.), магнитные катионы которых находятся в электронной конфигурации d^n ($n = 2-9$) при обычном давлении, а также исследование эффектов высокого давления вплоть до критических значений, соответствующих спиновому кроссоверу. Сравнение результатов с экспериментальными данными.

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-хатбардовских диэлектриков в рамках обобщённого метода сильной связи (LDA+GTB). 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+GTB 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+GTB 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.

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

Глава 1. Современное состояние исследований

1.1 Обменное взаимодействие в оксидах переходных элементов под оптической накачкой: эксперимент

Одним из активно развивающихся в настоящее время направлений физики магнитных явлений является сверхбыстрый оптический контроль магнитного состояния вещества. Множество экспериментов с фемтосекундной лазерной накачкой магнитных диэлектриков выявило необычный магнитный отклик, когда энергия фотона $h\nu$ меньше величины края поглощения E_g [1–3]. Поэтому мы начинаем с того, что предваряем наше исследование обменного взаимодействия современными представлениями из этих экспериментальных работ.

Симметричная часть обменного взаимодействия между спинами отвечает за существование магнитного порядка [4]. Она описывается гамильтонианом $\hat{H}_{ex} = J \sum_{i,j} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j)$, где J – обменный интеграл; $\hat{\mathbf{S}}_i$ и $\hat{\mathbf{S}}_j$ – спины i -го и j -го соседних магнитных ионов. Антисимметричная часть $\hat{H}_{DM} = 2\mathbf{D} \cdot \sum_{i,j} (\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j)$, характеризуемая векторным параметром \mathbf{D} и называемая взаимодействием Дзялошинского–Мории, приводит к появлению скошенного антиферромагнетизма [5,6] в оксидах железа.

Возможность контролировать обменное взаимодействие посредством света заинтересовала исследователей во многих областях физики, от квантовых вычислений [7–9] до сильно коррелированных материалов [10–12]. Было высказано предположение, что лазерно-индуцированный нагрев [13,14] и фотодопирование [12,15] может вызывать изменение обменного взаимодействия. Однако эти явления основаны на поглощении света и не являются ни универсальными, т.е. они присутствуют только в определённых материалах, ни прямыми, т.е. не мгновенными. Недавно разрешённая во времени эволюция обменного расщепления в магнитных металлах Ni и Gd, подвергнутых сверхбыстрому лазерному возбуждению, была измерена с помощью фотоэлектронной спектроскопии [16] и фотоэмиссии с угловым разрешением [17] соответственно. К сожалению, оба эти метода не позволяют отличить внутреннюю динамику обменных параметров, таких как J , от динамики размагничивания. Тем не менее, прямое, действительно сверхбыстрое воздействие электрического поля света на обменное взаимодействие должно быть возможным в любом материале. В среде произвольной симметрии такие эффекты могут быть выражены

феноменологически посредством введения изотропного члена в гамильтониан двухфотонного взаимодействия между светом и спинами

$$\hat{H}_{IMR} = I_{opt} \alpha \sum_{i,j} (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) + 2I_{opt} \boldsymbol{\beta} \cdot \sum_{i,j} (\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j), \quad (1.1)$$

где I_{opt} – интенсивность света, α и $\boldsymbol{\beta}$ – некоторые скалярные и векторные коэффициенты соответственно. Существование гамильтониана взаимодействия (1.1) проявляет себя как магнитное преломление, которое описывается изотропным вкладом в диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{IMR} \sim M^2$, который приводит к зависимости коэффициента преломления от величины намагниченности M [18,19]. Первый член гамильтониана описывает зависимый от интенсивности вклад $\Delta J = \alpha I_{opt}$ в симметричный гейзенберговский обменный интеграл J , а второй – зависимый от частоты вклад $\Delta \mathbf{D} = \boldsymbol{\beta} I_{opt}$ в вектор Дзялошинского–Мории \mathbf{D} . Недавно эффект изотропного магнитного преломления был использован для исследования d–f-обмена в EuTe [20]. Что касается других магнитооптических эффектов, изотропное магнитное преломление должно быть связано с обратным эффектом [1], описываемым тем же гамильтонианом (1.1), т.е. с оптической генерацией вращающего момента \mathbf{T}_i , действующего на спин \mathbf{S}_i , за счёт индуцированного светом возмущения обменных параметров

$$\mathbf{T}_i = -\gamma \left(\mathbf{S}_i \times \frac{\partial H_{IMR}}{\partial \mathbf{S}_i} \right) = -\gamma \Delta J (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) - 2\gamma (\mathbf{S}_i \times (\mathbf{S}_j \times \Delta \mathbf{D})) \quad (1.2)$$

где γ – абсолютная величина гиромагнитного соотношения. Вращающий момент (2) равен нулю в материалах с коллинеарными магнитными конфигурациями, поскольку $(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) = 0$. В отличие от вращающих моментов, создаваемых оптическим возмущением спин-орбитального взаимодействия [21–23] или переходным магнитным полем [24,25], оно не зависит от поляризации света.

В широком классе оксидов переходных металлов магнитный порядок обусловлен непрямым обменом через ионы лигандов (сверхобмен) и определяется виртуальными переходами электронов с переносом заряда между лигандами и магнитными ионами. Следовательно, можно ожидать возможность прямого воздействия электрического поля света на обменное взаимодействие посредством возбуждения определённых оптических переходов, которые изменяют перескоки электронов между электронными орбиталями ионов переходных металлов, и кислородными лигандами, соответственно.

Антиферромагнитные оксиды железа, обладающие слабым ферромагнетизмом, такие как борат железа FeVO_3 , редкоземельные ортоферриты RFeO_3 (R обозначает редкоземельный элемент) и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, являются естественными кандидатами для наблюдения такого сверхбыстрого оптического преобразования сверхобменных взаимодействий. В этих соединениях ионы Fe^{3+} (спиновое квантовое число $S = 5/2$ и квантовое число орбитального момента $L = 0$) формируют две магнитные подрешётки, спины которых упорядочены антиферромагнитно [26]. Наличие антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского-Мории приводит к небольшому отклонению спинов от антипараллельной ориентации на угол $\sim 0.5\text{--}1^\circ$. Величина скоса определяется отношением D/J между параметрами антисимметричного и симметричного обмена. Таким образом, можно ожидать, что сверхбыстрое оптическое возмущение обменных параметров может также изменить отношение D/J и, таким образом, вызвать с помощью крутящего момента, определенного в уравнении (2), квазиантиферромагнитную резонансную моду. Эта мода соответствует осцилляциям величины слабого магнитного момента без изменения его ориентации [27]. Согласно уравнениям (1.1) и (1.2), сверхбыстрое оптическое возмущение обменных параметров в этих слабых ферромагнетиках является изотропным механизмом, то есть оно может возбуждать квазиантиферромагнитный резонанс независимо от поляризации света и направления распространения. Оптически возбуждённый осциллирующий магнитный диполь, в свою очередь, приведет к генерации терагерцового (ТГц) излучения, которое может быть измерено с помощью терагерцовой эмиссионной спектроскопии [3], как было продемонстрировано ранее в экспериментах с ферромагнитными металлами [28–30] и антиферромагнитными диэлектриками NiO [31–34] и MnO [35]. В данном контексте наблюдение терагерцового излучения из-за лазерного возбуждения квазиантиферромагнитного спинового резонанса через изотропный механизм указывало бы на сверхбыстрое управление обменными взаимодействиями. Важно, что для наблюдения ТГц-излучения излучающий диполь должен лежать в плоскости образца и, следовательно, быть перпендикулярным направлению распространения света [3]. Было обнаружено, что обратный эффект магнитного преломления ответственен за сверхбыструю модуляцию обменного взаимодействия в очень широком классе скошенных антиферромагнетиков.

Недавно были проведены измерения сигналов ТГц-излучения в редкоземельных ортоферритах TmFeO_3 и ErFeO_3 [3], которые выявили

оптическое возбуждение высокочастотной квазиантиферромагнитной моды в этих соединениях наряду с низкочастотной квазиферромагнитной модой [27]. Также были обнаружены неожиданные слабые моды при $\sim 0,3$ ТГц, связанные с парамагнитными примесями [3]. Чтобы продемонстрировать существование описанного выше обратного эффекта магнитного преломления и, в частности, поляризационно-независимого сверхбыстрого оптического возмущения обменных параметров D / J , было исследовано ТГц излучение от одиночного FeVO_3 , срезанного перпендикулярно кристаллографической оси z , так что в нём отсутствует значительная плоская анизотропия как оптических, так и магнитных свойств. Намагниченность, лежащая в плоскости образца, выравнивалась по горизонтали постоянным магнитным полем смещения $\sim 0,1$ Тл. Образец облучался лазерными импульсами длительностью ~ 100 фс с энергией фотонов в районе 1,55 эВ. Было проведено детектирование с временным разрешением ТГц излучения, испускаемого образцом в направлении оси z (см. Рис. 1.1(a)). Формы сигналов, генерируемые при разных температурах, показаны на рис. 1b. Наблюдается, что оптическое возбуждение образца приводит к квазимонохроматическому излучению на частоте $\sim 0,45$ ТГц (рис. 1.1(c)), которая соответствует частоте квазиантиферромагнитной моды в FeVO_3 [36]. Амплитуда колебаний постепенно уменьшается по мере приближения температуры к температуре Нееля $T_N \sim 350$ К.

Чтобы подтвердить, что аналогичный механизм присутствует и в других слабых ферромагнетиках, были проведены более подробные измерения ТГц излучения ортоферритов, аналогичных тем, которые описаны в [3], но для диапазона температур, в котором возбуждалась только квазиантиферромагнитная мода, что делает интерпретацию экспериментальных данных менее сложной. Рис. 1.1(e), (d) демонстрирует, что ниже 55К единичная пластина кристалла TmFeO_3 , вырезанная перпендикулярно кристаллографической оси z , излучает излучение только с одной спектральной составляющей на частоте $\sim 0,8$ ТГц, которая является частотой квазиантиферромагнитной моды [27] в TmFeO_3 . Чтобы убедиться, что наблюдаемый эффект не связан с конкретной электронной структурой ионов Tm^{3+} , были проведены аналогичные эксперименты на монокристалле YFeO_3 , вырезанном перпендикулярно кристаллографической оси x , где также наблюдалось подобное поляризационно-нечувствительное сверхбыстрое оптическое возбуждение квазиантиферромагнитной моды.

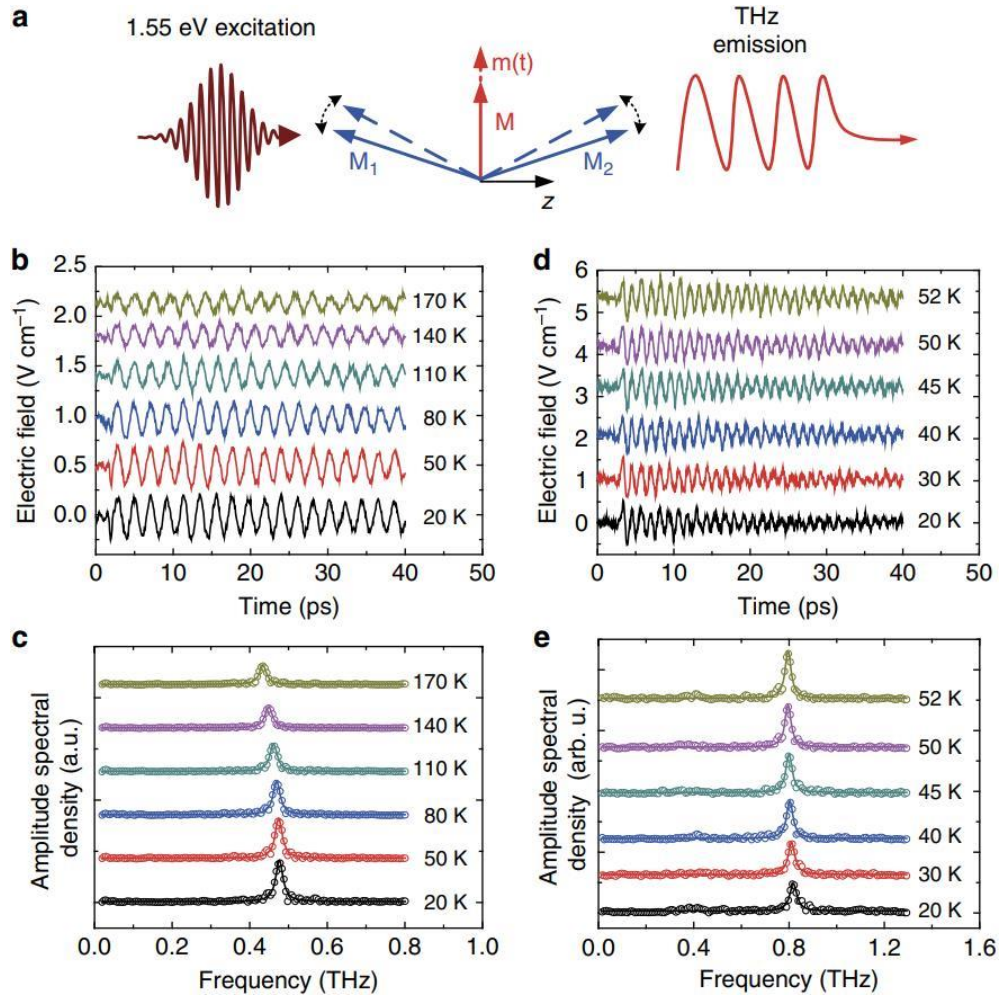


Рисунок 1.1 – Терагерцовое излучение, генерируемое в FeVO₃ и TmFeO₃ [2].

(a) – Намагниченность $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ лежит в плоскости пластины кристаллического образца. Оптическая накачка фокусируется на пластине образца по нормали (ось z), в то время как ТГц излучение собирается в том же направлении на противоположной стороне образца. Терагерцовое излучение возникает из-за квазиантиферромагнитных колебаний $\mathbf{m}(t)$. (b) – Излучение FeVO₃ при различных температурах ниже 170 К. Нулевая временная задержка соответствует произвольной начальной позиции. Лазерный импульс возникает непосредственно перед началом колебаний. (c) – Спектры излучения FeVO₃, полученные из данных с помощью преобразования Фурье (пустые кружки), аппроксимированных функциями Лоренца (сплошные линии). (d) – Эмиссия TmFeO₃ при различных температурах ниже 55 К. (e) – Спектры излучения TmFeO₃ (пустые кружки), аппроксимированные функциями Лоренца (сплошные линии).

Чтобы определить, является ли механизм возбуждения изотропным, была проведена серия измерений с целью систематически исследовать его зависимость от плотности энергии и поляризации лазерного импульса, и

обнаружилось, что амплитуды колебаний линейно зависят от интенсивности накачки и нечувствительны к поляризации накачки. Сравнивая сигналы, генерируемые в кристаллах, накачиваемых по разным кристаллографическим направлениям, таким как оси y и x в ErFeO_3 , можно видеть, что механизм возбуждения также изотропен по отношению к направлению распространения накачки. Фаза измеренных колебаний изменилась на π при изменении направления намагниченности, что подтверждает магнитное происхождение сигналов (см. Рис. 1.2). Более того, это показывает, что направление индуцированного световом момента, возбуждающего квазиантиферромагнитные колебания, определяется ориентацией спинов, а не поляризацией света.

Последовательное наблюдение оптического возбуждения квазиантиферромагнитной моды в ряде соединений ясно указывает на то, что этот эффект возникает из-за возмущения отношения D/J . Изотропный и нечувствительный к поляризации характер возбуждения исключает механизмы, основанные на обратном эффекте Фарадея [21], который чувствителен к эллиптичности накачки, или обратном эффекте Коттона – Мутона [37], который, в свою очередь, чувствителен к направлению поляризации накачки относительно направления намагничивания.

Отметим, что ТГц излучение, наблюдаемое от антиферромагнетиков NiO [31–34] и MnO [35], не содержало изотропного по отношению к поляризации накачки вклада. Действительно, в кубических изоляторах NiO и MnO антисимметричное обменное взаимодействие Дзялошинского – Мории невозможно, а в отсутствие внешнего магнитного поля вращающий момент (1.2) равен нулю. Более того, наблюдаемый эффект нельзя приписать изменению магнитокристаллической анизотропии под действием лазера, как это было продемонстрировано в гранатах [38] и ортоферритах [39,40], поскольку этот механизм может запускать только низкочастотную квазиферромагнитную моду. Этот вывод дополнительно подтверждается наблюдением этого эффекта в FeVO_3 , в котором отсутствует значительная плоская анизотропия. Нужно отметить, что данная демонстрация сверхбыстрого изменения соотношения обменных параметров основана на наблюдении фемтосекундного возбуждения квазиантиферромагнитной моды спинового резонанса. Несмотря на несколько экспериментов по оптической спектроскопии с фемтосекундным лазерным возбуждением спинов в ортоферритах и борате железа, оптическое возбуждение квазиантиферромагнитной моды наблюдалось очень редко.

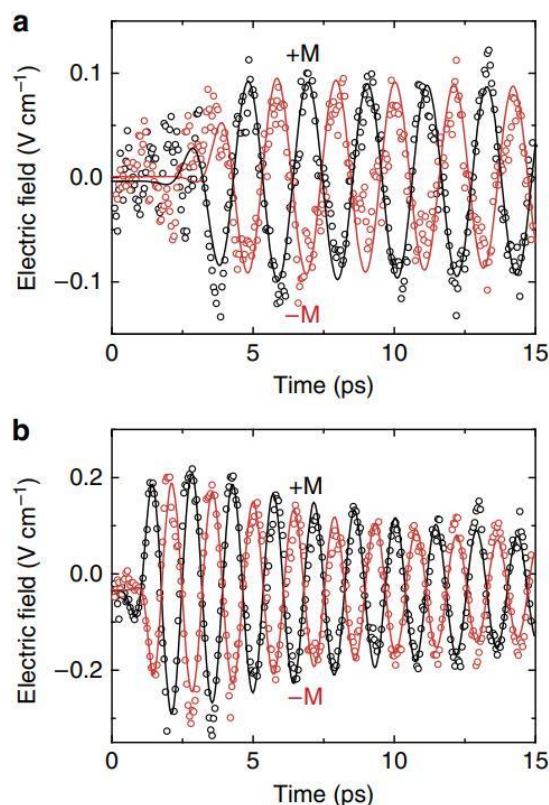


Рисунок. 1.2 – ТГц излучение в зависимости от направления намагниченности в FeVO_3 и ErFeO_3 [2]. (а) – ТГц электрическое поле, испускаемое образцом FeVO_3 , для противоположных ориентаций намагниченности (черные и красные пустые кружки). (б) – ТГц электрическое поле, испускаемое срезанным по x образцом ErFeO_3 , при противоположных ориентациях намагниченности. Данные аппроксимируются экспоненциально убывающими синусоидами, умноженными на функции ошибок (сплошные линии).

О самом первом наблюдении сверхбыстрого лазерного возбуждения как квазиферромагнитных, так и квазиантиферромагнитных мод сообщалось для DyFeO_3 в [21] и позже подтверждено Сатохом и др. [41]. Однако было обнаружено, что для выбранной кристаллографической ориентации кристаллов над механизмами возбуждения преобладали поляризационно-зависимый обратный эффект Фарадея и обратный эффект Коттона – Мутона. Из-за того, что DyFeO_3 был сильно анизотропным материалом, выявить независимый от спиральности вклад из данных было невозможно. Более поздние исследования только выявили возможность фемтосекундного возбуждения квазиферромагнитной моды в зависимости от спиральности в TmFeO_3 [40], HoFeO_3 [42], FeVO_3 [37], ErFeO_3 [43] и SmPrFeO_3 [44]. В результате лазерно-индуцированного нагрева и последующего фазового перехода с переориентацией спинов сообщалось о сверхбыстром

возбуждении квазиферромагнитной моды для TmFeO_3 [39], ErFeO_3 [43] и SmFeO_3 [45]. Об оптически индуцированной динамике спинов для гематита не сообщалось.

Главная причина, по которой изотропный, независимый от поляризации эффект, описанный здесь, не наблюдался ранее, заключается в том, что обнаружение в вышеупомянутых экспериментах было основано на магнитооптическом эффекте Фарадея, который опосредованно исследует спины, то есть в значительной степени зависит от магнитооптической восприимчивости и не дает прямой картины спиновой динамики. Используя ТГц эмиссионную спектроскопию, которая является более прямым исследованием осциллирующей намагниченности [3], получилось идентифицировать изотропный вклад в оптическое возбуждение квазиантиферромагнитного спинового резонанса. Нужно отметить также, что возбуждение квазианферромагнитной моды за счёт обратного эффекта Фарадея возможно только в образцах с намагниченностью, направленной вне плоскости. Однако в этой геометрии ТГц-волны не могут излучаться из образца, следовательно, обратные эффекты Фарадея не наблюдаются.

Чтобы указать возможные оптические переходы, ответственные за данные наблюдения, отметим, что над дисперсией коэффициента преломления для всех этих соединений доминируют нерезонансные восприимчивости, связанные с электрическими дипольными разрешёнными переходами с переносом заряда между $2p$ -орбиталями кислорода и $3d$ -орбиталями ионов Fe^{3+} выше 3 эВ [46–48]. В течение длительности лазерного импульса и времени оптической декогеренции коллективные волновые функции электронов представляют собой когерентные суперпозиции волновых функций основных и возбуждённых состояний. Такое сверхбыстрое изменение волновых функций влияет на обменное взаимодействие между спинами соседних ионов Fe^{3+} и, таким образом, изменяет энергию сверхобменного взаимодействия (см. Рис. 1.3). Следовательно, можно ожидать, что наблюдаемое влияние света на обменное взаимодействие присуще всем магнитным материалам, магнитный порядок которых определяется сверхобменом. Однако, только когда спины скошены за счёт взаимодействия Дзялошинского–Мории или приложенного магнитного поля, такое сверхбыстрое изменение обменного взаимодействия приведет к возбуждению антиферромагнитного резонанса и последующему излучению ТГц-излучения в соответствии с уравнением (1.2).

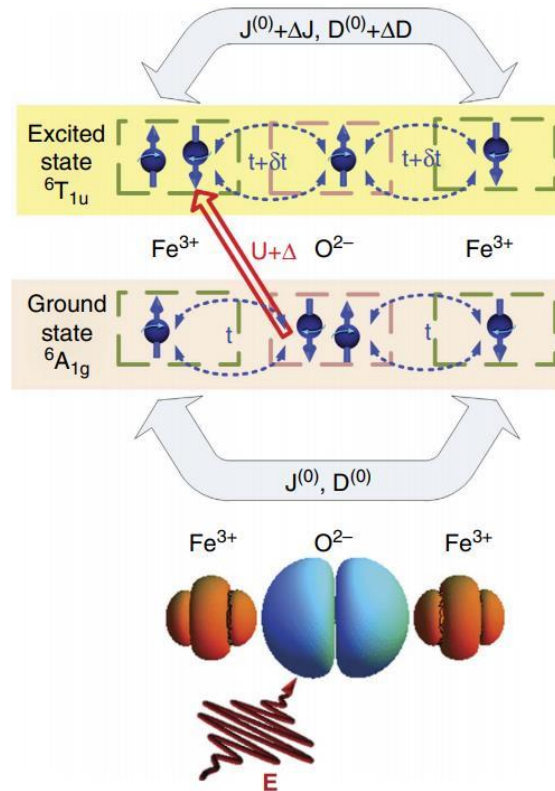


Рисунок. 1.3 – Механизм оптической модуляции обмена в оксидах железа [2].

В основном состоянии ${}^6A_{1g}$ обменные взаимодействия $J^{(0)}$ и $D^{(0)}$ между спинами железа Fe^{3+} опосредованы спинами ионов кислорода O_2 и происходят из-за виртуального перескока t (показан пунктирными синими стрелками) электронов (синие кружки со стрелками, схематически показывающими направление их спинов вверх и вниз) внутри железо-кислородного кластера. Сильное электрическое поле E лазерного импульса произвольной поляризации возбуждает виртуальные электродипольные переходы из основного состояния ${}^6A_{1g}$ в возбуждённое состояние ${}^6T_{1u}$ через энергетическую щель $U + \Delta$ в железо-кислородном кластере. Переходы включают перенос заряда (красная стрелка) от кислорода к узлу железа, тем самым изменяя амплитуду перескока $t + \delta t$ и электронные волновые функции. В результате параметры обмена изменяются на $J^{(0)} + \Delta J$ и $D^{(0)} + \Delta D$.

Эти данные прекрасно согласуются с феноменологией уравнения (1.1), которое даёт наиболее простое и правдоподобное объяснение. Возможный микроскопический сценарий, лежащий в основе феноменологии данных результатов, может быть описан в рамках недавно разработанного формализма [49] для микроскопических магнитных взаимодействий вне равновесия.

Чтобы продемонстрировать влияние фемтосекундного лазерного импульса на сверхобменное взаимодействие, была произведена численная оценка нестационарного обмена для 3-ионного кластера $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, который характеризуется сильным одноузельным кулоновским взаимодействием U на ионах Fe^{3+} , сдвига энергетического уровня Δ между ионами Fe^{3+} и O^{2-} , и равновесной амплитуды перескоков t_0 между ионами Fe и O. При малом отношении t_0/U выражение в четвёртом порядке для равновесного сверхобмена в этой системе имеет вид [50] $J = \frac{2t_0^4}{U_1^2} \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{U_1} \right)$, где $U_1 = U + \Delta$. Постепенно включая осциллирующее нерезонансное электрическое поле, наблюдается усиление обменного взаимодействия, пропорциональное интенсивности лазерного импульса. Чтобы лучше понять зависимость сверхобмена от лазерного поля, была аналитически исследована периодически управляемая кластерная модель. Сдвиг энергетических уровней под действием периодически управляемого поля можно понять в рамках теории Флоке [51], которая дает аналитическое выражение для изменения обменного взаимодействия:

$$\Delta J = \frac{\varepsilon^2 t_0^4}{2} \left(\sum_{\pm} \pm \left[\frac{1}{U_1 \pm \hbar\omega} + \frac{1}{U_1} \right]^2 \frac{1}{U_1 \pm \hbar\omega} - \frac{4}{U_1^2 U} - \frac{4}{U_1^3} \right) \quad (1.3)$$

Здесь $\varepsilon = eaE_0/\hbar\omega$ – амплитуда векторного потенциала, описывающего электрическое поле в кулоновской калибровке с амплитудой E_0 , e и a – единицы заряда и постоянной решётки соответственно, а ω – частота оптического поля. Члены, зависящие от $\pm\omega$, представляют собой возбуждения с переносом заряда с помощью фотонов, в то время как последние два члена описывают индуцированное лазером уменьшение эффективной амплитуды перескока в кластере $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ за счёт когерентного разрушения туннелирования [52]. Получается превосходное количественное согласие $\Delta J / J$ между уравнением (1.3) и численными результатами, полученными из общей теории. В эксперименте обычно получается $\hbar\omega \sim U_1/2$, из чего следует, что усиление обменного взаимодействия вызывается возбуждением переноса заряда с помощью фотонов, как показано на рис. 1.3. Используя типичные экспериментальные параметры $U = 3$ эВ, $\Delta = 0,25$ эВ, $t_0 = 0,5$ эВ и: $\hbar\omega = 1,5$ эВ, можно найти, что оптический импульс с потоком 1 мДж/см² и соответствующая амплитуда электрического поля $E_0 = 12$ В \AA^{-1} должны вызывать увеличение обменного интеграла $\Delta J / J$ более 1%. Данный модельный анализ не включает в себя многоорбитальных эффектов или описания неравновесного взаимодействия Дзялошинского–Мории. Важно, что теоретически было

показано, что оптическое управление магнитными взаимодействиями возможно уже в элементарной модели сверхобмена, определяемой кластером Fe – O – Fe.

Чтобы определить, приводит ли лазерное возбуждение к уменьшению или увеличению отношения D/J , пользуются сильной температурной зависимостью магнитной анизотропии, характерной для многих ортоферритов. Например, нагрев TmFeO_2 от 80 до 90 К приводит к изменению равновесной ориентации слабого магнитного момента с оси x на ось z . Если равновесная ориентация изменяется в результате внезапного нагрева фемтосекундным лазерным импульсом, такое изменение сопровождается колебаниями слабого магнитного момента в плоскости (xz) на частоте квазиферромагнитной моды (~ 100 ГГц) [39,40]. Как обсуждалось в [3], в диапазоне от 55 до 68 К такие низкочастотные колебания, соответствующие квазиферромагнитной моде, наблюдаются в спектрах ТГц-излучения вместе с высокочастотными квазиферромагнитными колебаниями (см. Рис.1.4). Чтобы изолировать квазиферромагнитную моду, применяют фильтр нижних частот (частота среза 250 ГГц), и фильтр высоких частот (частота среза 650 ГГц), чтобы изолировать квазиантиферромагнитную моду. Такой выбор значений среза обеспечивает фильтрацию примесных мод, которые усложняют динамику [3]. Из рис.1.4 видно, что высокочастотная мода, измеренная при 60 К, находится в фазе с наблюдаемой при 40 К. Также можно видеть, что начальные фазы низкочастотной квазиферромагнитной и высокочастотной квазиантиферромагнитной моды отличаются на $\sim \pi$. Отметим, что для образца TmFeO_3 с z -срезом, с суммарным магнитным моментом, ориентированным вверх, индуцированный лазером переход с переориентацией спина должен запускать квазиферромагнитную моду таким образом, чтобы составляющая M_x намагниченности уменьшалась. Наблюдаемая разница в фазах между двумя колебаниями показывает, что квазиантиферромагнитная мода запускается таким образом, что компонента M_x увеличивается, а это означает, что угол наклона становится больше. Такое поведение можно объяснить, только если предположить, что квазиантиферромагнитные колебания запускаются увеличением отношения обменных параметров D/J . Если этот вывод верен, то в срезанном по x образце начальные фазы двух мод должны быть одинаковыми, так как переориентация спина в этом образце происходит в противоположном направлении. Измерения вблизи температуры спиновой переориентации в ErFeO_3 , срезанном перпендикулярно оси x , подтверждают этот вывод. Интересно, что увеличение отношения D/J не может быть объяснено на

основе упрощенной модели, определённой кластером Fe – O – Fe, которая прогнозирует увеличение J и не оценивает изменение D . Однако расчёт ΔJ демонстрирует правдоподобность предложенного механизма оптического управления симметричным обменным взаимодействием в принципе.

Чтобы определить величину и временной масштаб обменной модификации из экспериментальных данных, нужно решить уравнения Максвелла для пластины из материала с осциллирующей намагниченностью, вызываемой возмущением отношения D/J , и рассчитать электромагнитное излучение, испускаемое пластиной в свободное пространство.

Количественный анализ подтверждает субпикосекундное влияние на спиновую систему. Отсутствие какого-либо значительного широкополосного ТГц излучения, которое должно сопровождать индуцированное лазером сверхбыстрое размагничивание [28,29] в борате железа и ортоферритах (рис. 1.1), подтверждает утверждение о том, что фемтосекундными изменениями чистого магнитного момента можно пренебречь. О том, что наблюдаемая спиновая динамика не является результатом лазерного нагрева, свидетельствует отсутствие корреляции между силой наблюдаемых сигналов, теплоёмкостью и теплопроводностью исследуемых материалов. Например, теплоёмкость $YFeO_3$ ниже 100 К возрастает быстро при повышении температуры, в то время как его теплопроводность демонстрирует ярко выраженный пик около 30 К [53]. В то же время эффективность возбуждения квазиантиферромагнитной моды в этом соединении совершенно не зависит от температуры. Наблюдение того же самого эффекта сопоставимой силы в гематите с высоким оптическим поглощением $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$ при 1,55 эВ [54], в ортоферритах с умеренным оптическим поглощением $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ при 1,55 эВ [46] и в практически прозрачном борате железа с поглощением $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ при 1,55 эВ [55] показывает, что оптическое изменение D/J не зависит от лазерного нагрева из-за оптического поглощения.

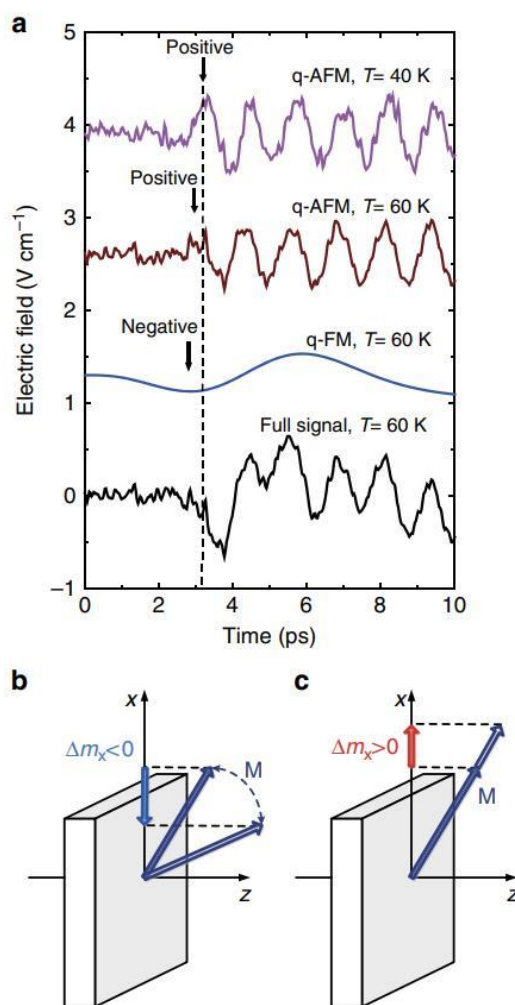


Рисунок. 1.4 – Определение абсолютного знака изменения D/J в TmFeO_3 [2]. (a) – Сигнал, испускаемый сразу после переориентации спина при 60 К (черная кривая), показан вместе с его низкочастотной (синяя кривая) и высокочастотной частью (коричневая кривая). Последняя часть находится в фазе с сигналом, измеренным при 40 К, который описывает только квазиантиферромагнитный (q-AFM) моду (пурпурная кривая).

Низкочастотная часть соответствует квазиферромагнитной моде (q-FM). Первый полуцикл q-AFM моды имеет другой знак по сравнению с первым полуциклом q-FM моды (пунктирная линия). (b) – Во время переориентации спина спиновая конфигурация TmFeO_3 непрерывно вращается в плоскости (xz), сохраняя при этом слабый ферромагнитный момент в той же плоскости. При низких температурах намагниченность ориентирована по оси x. Таким образом, из-за индуцированной лазером переориентации при 60 К x-компонента намагниченности изначально уменьшается. (c) – Поскольку первый полуцикл q-AFM моды имеет другой знак, то о момента, управляемого обменом, намагниченность первоначально перемещается так, чтобы иметь положительную x-компоненту, которая подразумевает увеличение D/J .

Максимальное значение осциллирующей намагниченности в образцах оценивается как $\sim 1 \text{ Ам}^{-1}$. Осцилляции с такой амплитудой могут запускаться только в том случае, если лазерное возбуждение приводит к сверхбыстрому увеличению отношения D/J на $> 0,01\%$. Принимая во внимание параметры эксперимента, можно обнаружить, что субпикосекундное лазерное возбуждение с потоком $\sim 1 \text{ мДж см}^{-2}$ изменяет потенциальную энергию магнитной системы на $\sim 1 \text{ мДж см}^{-2}$ и действует как эффективный импульс магнитного поля $\sim 0,01 \text{ Тл}$. Эти значения (нормированные на оптическую плотность энергии) соответствуют некоторым из самых сильных эффектов света на магнитные системы, наблюдаемые в работах [21,24].

1.2. Обменное взаимодействие в оксидах переходных элементов под оптической накачкой: теория

В последние десятилетия влияние оптического воздействия на свойства магнитных материалов является предметом множества теоретических исследований. Оптическое возбуждение магнитного иона приводит к изменению его орбитального и спинового состояния, в результате чего изменяются магнитные свойства вещества. Широким классом соединений, в которых наблюдаются оптически-индуцированные изменения магнитных свойств, являются, например, манганиты. В частности, в работе [56] показано, что оптическое возбуждение магнитных ионов Mn^{2+} в антиферромагнетике MnF_2 приводит к значительному изменению параметров внутриионных и межионных взаимодействий, и наблюдается значительное изменение (до десятков градусов) в ориентации спинов.

Обзор значительной части исследований магнитооптических явлений, связанных с изменениями обменного взаимодействия или магнитной анизотропии, приведён в [57]. Широким классом таких явлений служат процессы установления ферромагнитного порядка, обусловленные возбуждением электронов проводимости с поглощением света [58–60] или перестройкой зонной структуры при попадании частоты света в полосу пропускания [61,62]. Другим примером фотомагнетизма является оптически индуцированное упорядочение в антиферромагнетиках и синглетных магнетиках (редкоземельных металлах и их соединениях, в которых полный момент ионов J отличен от нуля, но среднее значение его проекций в основном состоянии равно нулю из-за снятия кристаллическим полем вырождения по направлениям). Это связано либо с тем, что фотоэлектроны образуют в кристалле ферроны – отдельные ферромагнитные области внутри антиферромагнитного кристалла [58,63], либо с появлением возбуждённых состояний частично заполненных d- и f-оболочек (экситонов) [64]. Кроме того, в [56] приводятся исследования изменений доменной структуры магнетиков посредством воздействия света циркулярной [65–69] и линейной [70,71] поляризации, а также влияния неполяризованного света на магнитную анизотропию [72–75]. При этом авторы отмечают, что многие актуальные задачи еще не решены. Например, поиск новых материалов с магнитооптическими свойствами, а также способов изменения параметров уже известных фотомагнетиков. Кроме того, отсутствует четкое разделение между различными вкладками в оптически индуцированную намагниченность ферромагнетиков. Эти задачи имеют непосредственное отношение к нашей работе.

В работах [76,77] для вывода гамильтониана межузельного кулоновского и обменного взаимодействия орбитально-вырожденных атомных состояний использовался метод неприводимых тензорных операторов в представлении вторичного квантования. Полученное выражение для сверхобменного взаимодействия представляет собой сумму парциальных вкладов от различных состояний ионов, участвующих в сверхобмене. При этом знак каждого вклада (ФМ или АФМ) зависит от соотношения спинов в конфигурациях d^{n-1} и d^{n+1} , в которых пребывают d -оболочки двух взаимодействующих d^n -ионов при перескоке электрона. Взаимодействие является антиферромагнитным, если $S_{n+1} = S_{n-1} = S_n \pm \frac{1}{2}$, и ферромагнитным, если $S_{n+1} - S_{n-1} = \pm 1$. Недостатком такого вычисления является учёт вкладов в сверхобмен только от основных состояний. Учёт вкладов от различных виртуальных возбуждений производится в методе, развитом в данной диссертационной работе.

В связи с открытием слабого ферромагнетизма ВТСП-купратов [78] интерес представляет также изучение антисимметричного обменного взаимодействия (взаимодействия Дзялошинского–Мории) [79–81], связанного со скосом подрешёток в антиферромагнетиках. Микроскопическое выражение для вектора Дзялошинского впервые получено в [82], при этом была обнаружена его связь с геометрией сверхобмена. Позднее взаимодействие Дзялошинского–Мории в гематите $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и ортоферритах RFeO_3 было подробно исследовано в работах Москвина [83,84]. Было показано, что типичные значения угла скоса подрешёток составляют порядка $0.001 - 0.01^\circ$. Также в работе [85] благодаря анализу изучению ЯМР-спектров ядер лиганда ${}^9\text{F}$ в слабом ферромагнетике FeF_3 был определён знак вектора Дзялошинского.

В отсутствие межзонных переходов магнитооптические эффекты являются результатом внутриатомных $d-d$ -возбуждений, которые формируют слабые и узкие зоны поглощения внутри оптической щели кристалла. Такие оптические спектры характерны для мотт-хэббардовских диэлектриков, таких как FeVO_3 и другие оксиды переходных металлов. Эти эффекты лежат за пределами обычного одноэлектронного подхода к электронной структуре твердых тел, основанного на различных реализациях теории функционала плотности. Например, в методе KKR-GF (функции Грина) + DMFT (динамическая теория среднего поля) появляются система интегро-дифференциальное уравнение Липпмана–Швингера в задаче единичного узла. Это уравнение было решено для связи, индуцированной нелокальной собственной энергией Σ в пределах только одного l -канала (т.е.

до $l = 2$ для переходного металла) [86], и многоэлектронные состояния (конфигурационное взаимодействие между ними) в *ab initio* методах не воспроизводятся правильно. Тем не менее, для материалов в основном состоянии обменное взаимодействие было изучено в *ab initio* методе (например, в работах [87–89]), но исходное многоэлектронное представление по-прежнему выглядит более натуральным и коротким путём к конечному результату, где материал находится в оптически возбуждённом состоянии.

Внутриатомные оптические спектры могут быть получены в рамках многоэлектронного метода, в котором квазичастицами являются просто электронные возбуждения между многоэлектронными состояниями соответствующей симметрии и с различными числами частиц; для La_2CuO_4 и FeVO_3 это продемонстрировано в работах [90,91]. Недопированные мотт-Хаббардовские диэлектрики, в отличие от обычных материалов, имеют как синглетные, так и вырожденные основные состояния ячейки [92]. Эффекты возбуждённых состояний могут быть чрезвычайно важны в этих диэлектриках, поскольку вклад оптически возбуждённых состояний в обменное взаимодействие может привести к росту или уменьшению величины взаимодействия Дзялошинского–Мории. Причём эти изменения будут конкурировать с двойным обменом из-за эффективного трёхспинового взаимодействия [49].

Существенно, что оптически возбуждённые состояния могут быть учтены в теории сверхобмена наравне с основными состояниями, поскольку внутриячеечные переходы, вызванные оптической накачкой, происходят намного быстрее, чем сверхобменное взаимодействие ($\Delta\nu/W \ll 1$; $\Delta\nu$ – ширина оптического перехода). Таким образом, в процессе сверхобмена спины и взаимодействие между ними могут быть преобразованы оптическим возбуждением. Общая теория с определёнными спиновыми и орбитальными степенями свободы (например, работа [93] является хорошим началом микроскопического подхода к выводу эффектов анизотропии в оптическом поглощении при $\nu \sim E_g$) показывает, что индивидуальные вклады в сверхобмен даются только виртуальными возбуждениями переноса заряда. Следовательно, необходимо последовательно вывести микроскопический гамильтониан, где сверхобменная константа должна быть переопределена, если это возможно. Чтобы достичь этой цели, существуют два возможных подхода к изучению сверхобменного взаимодействия. Первый подход заключается в вычислениях с промежуточными состояниями, которые появляются в процессе перескоков от лиганда к лиганду (например, между ионами кислорода) в теории возбуждений порядка, большего, чем четвёртый

[94]. Другой подход связан с применением ячеечной теории возмущений, учитывающей все возбуждённые состояния. С учетом вклада от промежуточных состояний последний выглядит более подходящим [94–97] для практических вычислений. Однако в этом случае необходимо работать с большим числом различных виртуальных зарядовых возбуждений [98], а также необходимы простые сравнительные критерии для учета конкурирующих вкладов.

Будучи основанным на представлении операторов Хаббарда [99], LDA+GTV метод [90,100] включает в себя полный спектр локализованных многоэлектронных состояний, как основных, так и возбуждённых с различными спиновыми и орбитальными моментами. Важно понимать в дальнейшем, что оптически возбуждённые состояния в данной работе отличаются от виртуальных возбуждённых состояний, появляющихся при описании сверхобмена в рамках теории возмущений [101]. Эти возбуждённые состояния могут быть заполнены посредством оптической накачки на частотах, соответствующих d–d-возбуждениям, в результате чего обменное взаимодействие может быть изменено. Несмотря на простоту идеи, величина и знак эффекта накачки на обменное взаимодействие зависит от орбитальной и спиновой симметрии многоэлектронных возбуждённых состояний.

Теоретические расчёты фотоиндуцированных изменений обмена обычно используют традиционное в теории сверхобмена рассмотрение кластера двух магнитных катионов, разделенных немагнитным катионом [102]. Для анализа вклада возбуждённых состояний в обмен в мотт-хаббардовских диэлектриках используется метод, предложенный в работах [103,104] для купратов. Он разработан на основе многоэлектронного обобщенного метода сильной связи, развитого ранее для описания электронной структуры сильно коррелированных ВТСП купратов [105], интерес к которой в последнее время сильно возрос, поскольку обменный механизм спаривания считается одним из основных механизмов сверхпроводимости в ВТСП купратах.

Одной из наиболее простых и в то же время охватывающих основные низкоэнергетические свойства систем с СЭЖ является однозонная модель Хаббарда [106], которая в пределе сильных корреляций $U \gg t$ может быть сведена к эффективной модели Гейзенберга с антиферромагнитным обменом $J = 2t^2/U$ [107,108]. Сама модель Хаббарда может быть получена как эффективная низкоэнергетическая модель из более общей трехзонной p–d-модели [109] или многозонной p–d-модели [110,111]. Главный недостаток

модели Хаббарда заключается в том, что она не учитывает химическую природу материала. Проблема была решена в так называемой модели Эмери (трёхзонной p - d -модели, сформулированной как обобщение модели Хаббарда для CuO_2 -слоя) [112]. В рамках этой модели описано большое количество спектральных исследований с высокими энергиями возбуждения, таких как рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия.

Действительно, локализованный спин в CuO_2 -слое формируется в основном b_{1g} однодырочном состоянии для электронной конфигурации d^9p^6 , где добавление второй дырки при допировании приводит к образованию $^1A_{1g}$ двухдырочного синглета Жанга–Райса [113] в трёхзонной модели. Электронные возбуждения $b_{1g} \rightarrow a_{1g}(d^{10}p^6)$ формируют дно зоны проводимости, а $b_{1g} \rightarrow A_{1g}$ – потолок валентной зоны, между которыми имеется полупроводниковая щель с переносом заряда E_g . Межатомное обменное взаимодействие было получено в работе [103] из низкоэнергетического предела многозонной p - d -модели. Причём во всех предыдущих работах возбуждённые двухдырочные термы не учитывались при вычислении обменного параметра J . Хотя каждый вклад от возбуждённого терма меньше основного, число таких вкладов не мало, несколько десятков. Поэтому заранее не очевидно, насколько малы или велики будут суммарные вклады в обменный интеграл.

Для того, чтобы исследовать вклады от возбуждённых термов, мы использовали метод проекционных операторов, предложенный в работе [108] для вывода обменного взаимодействия в простой модели Хаббарда. Поэтому разберём его далее более подробно. Гамильтониан Хаббарда [106,114]

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.4)$$

в атомном пределе $U \gg t_{ij}$ был предметом многочисленных исследований [115–121]. В дополнение к этим подходам теория возмущений [122–125] и каноническое преобразование [126–128] обычно применяются для того, чтобы показать, что основное состояние с одним электроном на атом антиферромагнитно. Поскольку $U \gg t_{ij}$, электронные перескоки можно рассматривать как возмущение, которое во втором порядке даёт АФМ-связь за счёт виртуальных перескоков электронов. С другой стороны, можно выполнить каноническое преобразование таким образом, чтобы новые квазичастицы обладали тем свойством, что их перескоки не изменяли эффективного числа дважды заполненных узлов. Физическая интерпретация аналогичного результата, полученного различными методами, была

продемонстрирована Андерсоном [129] в терминах так называемого кинетического обменного взаимодействия.

Хорошо известно, что при достаточно больших U затравочная энергетическая зона расщепляется на две подзоны. Для одного электрона на атом нижняя подзона полностью заполнена, а верхняя подзона пуста. Соответствующая картина в реальном пространстве представляет собой виртуальный перескок электрона между парой однократно заселённых ближайших соседних узлов. Спины двух электронов на этой паре узлов антипараллельны. В [125] было показано, что этот механизм также создает АФМ основное состояние гамильтониана Хаббарда, когда число электронов на атом слегка отличается от единицы. Таким образом, только перескоки между подзонами ответственны за АФМ упорядочение.

В работе [108] было введено каноническое преобразование, которое, в отличие от других форм канонических преобразований, удаляет из гамильтониана H только перескоки между подзонами. Эффективный гамильтониан, полученный таким образом, содержит движение электронов в нижней или верхней подзоне, продольную спин-спиновую связь, соответствующую виртуальным перескокам электронов, и поперечную спин-спиновую связь, которая в итоге даст возбуждение спиновой волны. Что касается магнитных свойств, то эффективный гамильтониан совпадает с таковым для гейзенберговского антиферромагнетика. Однако свойство “блуждания” электронов внутри данной подзоны является важной особенностью описанного эффективного гамильтониана по сравнению с полученными другими. В вариационном вычислении Флоренцио и Чао [125] именно эта часть гамильтониана разрушает АФМ-упорядочение с ростом t/U .

Гамильтониан Хаббарда записывается в виде суммы гамильтонианов для пары узлов:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} H^{ij} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left\{ t \sum_{\sigma} (a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^{\dagger} a_{i\sigma}) + \frac{U}{Z} (n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}) \right\}, \quad (1.5)$$

где Z – координационное число и сумма по $\langle i, j \rangle$ пробегает все пары ближайших соседей с интегралом перескока t . Дальними перескоками для простоты пренебрегают. Можно разделить H^{ij} на две части H_0^{ij} и H_1^{ij} . Если определить

$$H^{ij}(\epsilon) = H_0^{ij} + \epsilon H_1^{ij}, \quad (1.6)$$

где ϵ – формальный малый параметр, который в конце вычисления принимает значение $\epsilon = 1$, то можно записать

$$H(\epsilon) = \sum_{\langle i,j \rangle} H^{ij}(\epsilon). \quad (1.7)$$

Далее подбирают такой оператор S , чтобы после канонического преобразования

$$H(\epsilon) = e^{-i\epsilon S} H(\epsilon) e^{i\epsilon S} = \sum_{\langle i,j \rangle} e^{-i\epsilon S} H^{ij}(\epsilon) e^{i\epsilon S} \quad (1.8)$$

гамильтониан не содержал линейных по ϵ членов. Поскольку все $H^{ij}(\epsilon)$ эквивалентны, важно рассмотреть каноническое преобразование для двухузельного Хаббардовского гамильтониана

$$\tilde{H}^{ij}(\epsilon) = e^{-i\epsilon S} H^{ij}(\epsilon) e^{i\epsilon S}. \quad (1.9)$$

Авторы показывают, что во втором порядке по ϵ полученные из (1.8) и из (1.9) значения S дают один и тот же эффективный гамильтониан. В дальнейшем индексы узлов опускаются и рассматривается только двухузельная модель Хаббарда

$$H = t \sum_{ij\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (1.10)$$

Здесь $i = 1, 2$; $j = 1, 2$ и $i \neq j$.

Для определения S вводятся проекционные операторы $p(im)$ для i -го атома при помощи соотношения

$$\prod_{\sigma} \{(1 - n_{i\sigma}) + n_{i\sigma} x\} = \sum_{m=0}^2 p(im) x^m, \quad (1.11)$$

где $p(im)$ проецирует атомные конфигурации, каждая из которых содержит m электронов. При этом $\sum_m p(im) = 1$ и $p(im)p(in) = p(im)\delta_{mn}$. Для двух атомов, один из которых находится на i -м узле, а другой – на j -м, проекционные операторы имеют вид

$$\begin{aligned} P_1 &= p(11)p(21) + \sum_{ij} p(i1)(j0) + p(10)p(20), \\ P_2 &= \sum_{ij} p(i2)[p(j1) + p(j0)] + p(12)p(22). \end{aligned} \quad (1.12)$$

Для этих операторов $\sum_{\mu} P_{\mu} = 1$ и $P_{\mu} P_{\nu} = P_{\mu} \delta_{\mu\nu}$.

Если применить P_{μ} к гамильтониану (1.10) с обеих сторон, то получится

$$\begin{aligned}
P_1HP_1 &= t \sum_{ij\sigma} (1-n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} (1-n_{j-\sigma}), \\
P_1HP_2 &= t \sum_{ij\sigma} (1-n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} n_{j-\sigma}, \\
P_2HP_1 &= t \sum_{ij\sigma} n_{i-\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} (1-n_{j-\sigma}), \\
P_2HP_2 &= t \sum_{ij\sigma} n_{i-\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} n_{j-\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}.
\end{aligned} \tag{1.13}$$

Ясно, что P_1HP_1 и P_2HP_2 , и соответственно проецированные верхние и нижние подзоны разделены примерно на U , когда $U \gg t$. Межподзонные перескоки электронов описываются членами P_1HP_2 и P_2HP_1 .

Как было отмечено выше, необходимо найти каноническое преобразование, которое удалит линейные по ϵ слагаемые, из условия (1.9). Поскольку эти линейные слагаемые соответствуют перескокам между подзонами, можно положить

$$H_0 = P_1HP_1 + P_2HP_2, \tag{1.14}$$

$$H_1 = P_1HP_2 + P_2HP_1, \tag{1.15}$$

и

$$H(\epsilon) = H_0 + \epsilon H_1. \tag{1.16}$$

Используя разложение $e^{i\epsilon S} = 1 + i\epsilon S - \frac{1}{2}\epsilon^2 S^2 + \dots$, можно получить во втором порядке по ϵ

$$H(\epsilon) = H_0 + \epsilon(H_1 + i[H_0, S]) + \frac{1}{2}\epsilon^2(2i[H_1, S] - [[H_0, S], S]). \tag{1.17}$$

Линейные по ϵ члены сокращаются, если

$$H_1 + i[H_0, S] = 0. \tag{1.18}$$

Если подставить это условие в (1.17) и положить $\epsilon = 1$, то

$$H = H(\epsilon = 1) = H_0 + \frac{1}{2}i[H_1, S]. \tag{1.19}$$

Условие (1.18) можно спроецировать на подпространства, действуя оператором P_μ с обеих сторон. Тогда получаются четыре уравнения для определения S :

$$P_\mu HP_\nu (1 - \delta_{\mu\nu}) + iP_\mu HP_\mu (P_\mu SP_\nu) - i(P_\mu SP_\nu) P_\nu HP_\nu = 0. \tag{1.20}$$

При $\mu = \nu$ это сводится к уравнению

$$P_\mu HP_\mu (P_\mu SP_\mu) = (P_\mu SP_\mu) P_\mu HP_\mu, \tag{1.21}$$

имеющему общее решение

$$P_\mu SP_\mu = \gamma P_\mu, \quad (1.22)$$

где γ – произвольная константа. Если же $\mu \neq \nu$, то

$$P_\mu HP_\mu (P_\mu SP_\nu) - (P_\mu SP_\nu) P_\nu HP_\nu = iP_\mu HP_\nu. \quad (1.23)$$

Правая часть содержит все возможные процессы перескока между двумя подзонами. Следовательно, $\langle P_\mu HP_\mu \rangle = \langle P_\nu HP_\nu \rangle$ должно быть средней разностью энергий между конечным и начальным состояниями перескока между подзонами. При $U \gg t$ эта разность энергий может быть хорошо аппроксимирована расстоянием между центрами тяжести двух подзон U . Отсюда получается

$$P_1 SP_2 = -iP_1 HP_2 / U, \quad (1.24)$$

и

$$P_2 SP_1 = -iP_2 HP_1 / U. \quad (1.25)$$

Эффективный гамильтониан (1.19) теперь может быть получен в виде

$$H = P_1 HP_1 + P_2 HP_2 - (P_1 HP_2 HP_1 - P_2 HP_1 HP_2) / U. \quad (1.26)$$

Конечная форма эффективного гамильтониана двухузельной модели Хаббарда получается в результате подстановки (1.13) в предыдущее выражение:

$$\begin{aligned} H = & t \sum_{ij\sigma} (1 - n_{i-\sigma}) a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} (1 - n_{j-\sigma}) + t \sum_{ij\sigma} n_{i-\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} n_{j-\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \\ & - \frac{t^2}{U} \sum_{ij\sigma} \left[n_{i\sigma} (1 - n_{i-\sigma}) n_{j-\sigma} (1 - n_{j\sigma}) - n_{i\sigma} n_{i-\sigma} (1 - n_{j\sigma}) (1 - n_{j-\sigma}) \right] + \\ & + \frac{t^2}{U} \sum_{ij} \left(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ - 2a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}^\dagger a_{j\uparrow} a_{j\downarrow} \right). \end{aligned} \quad (1.27)$$

Первый член эффективного гамильтониана представляет собой нижнюю подзону, а второй и третий описывают верхнюю подзону. Четвёртый член связан с виртуальным перескоком между двумя узлами, которые могут быть заполнены по одному двумя электронами с антипараллельными спинами или один из узлов дважды заполнен, а другой пуст. Поперечное спин-спиновое взаимодействие в пятом члене возникает из-за обмена положениями двух электронов посредством одновременных перескоков. Оставшаяся часть H представляет собой одновременные перескоки двух электронов с дважды заполненного узла на пустой.

Эффективный гамильтониан H для полной модели Хаббарда легко выводится из (1.8) и (1.9) заменой H на H^{ij} . Такая форма для H аналогична

(1.27), но теперь сумма по i и j проходит по всем узлам решётки, а не только по двум. Полученный таким образом гамильтониан содержит все члены второго порядка по ϵ , кроме двойного перескока между подзонами, включающего три узла. В реальном пространстве такие члены соответствуют двум типам перескоков: (i) Электрон со спином σ перескакивает с однократно заселённого узла i на промежуточный узел j , однократно заполненный электроном со спином $-\sigma$, а затем на конечный узел k ; (ii) Электрон со спином σ перескакивает с дважды заселённого узла i на пустой узел j , а затем на конечный узел k , который занят одним электроном со спином $-\sigma$. Результат первого процесса – эффективный перескок в нижней подзоне, а второго – эффективный перескок в верхней подзоне. Следовательно, такой перескок только изменяет движение электронов либо в нижней, либо в верхней подзоне, а именно первое и второе слагаемые (1.27). Однако даже эта модификация не является необходимой, так как здесь сохранены только перескоки на ближайших соседей, а эффективные перескоки находятся за пределами расстояния между ближайшими соседями.

Важная особенность (1.27), отличающая данный эффективный гамильтониан от полученных другими авторами, заключается в явном описании движения перемещения электронов в подзонах. Это механизм, разрушающий АФМ-упорядочение с ростом t/U . Можно возразить, что по мере того, как t/U становится достаточно большим, каноническое преобразование нарушается. Флоренцио и Чао [125] в своих вариационных расчётах показали, что основное АФМ состояние в кубических решётках становится неустойчивым, когда t/U увеличивается примерно до 0,06. Для такого малого значения t/U каноническое преобразование и, следовательно, эффективный гамильтониан (1.27), безусловно, справедливы. Поскольку эффективный гамильтониан способен описывать переход АФМ-парамагнетик при $T = 0$, вполне разумно ожидать, что он будет справедлив и вблизи температуры Нееля. Поэтому интересно исследовать фазовую диаграмму модели Хаббарда в условиях сильной корреляции с использованием эффективного гамильтониана (1.27). В этом заключается польза анализа, проделанного в работе [108].

Более подробное рассмотрение с использованием метода проекционных операторов с учётом триплетных состояний, отсутствующих в простой модели Хаббарда, показывает, что антиферромагнитный обменный вклад в гейзенберговский гамильтониан

$$H_A = \sum_{ij} J_A(\mathbf{R}_{ij}) \left(s_i s_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right), \quad (1.28)$$

где s_i и n_i – операторы спина для $s = 1/2$ и числа частиц на узле i :

$$J_A(\mathbf{R}_{ij}) = \sum_n J_A^{(n)}(\mathbf{R}_{ij}) = \sum_{n=1}^{N_s} |t_{ij}^{0,ns}|^2 / \Delta_{ns}, \quad \Delta_{ns} = E_{ns} - 2\varepsilon_1. \quad (1.29)$$

Испытывает конкуренцию со стороны ферромагнитного вклада

$$H_F = \sum_{ij} J_B(\mathbf{R}_{ij}) \left(s_i s_j + \frac{3}{4} n_i n_j \right) \quad (1.30)$$

где $J_B(\mathbf{R}_{ij}) = \sum_m J_B^{(m)}(\mathbf{R}_{ij}) = -\sum_{m=1}^{N_T} |t_{ij}^{0,m}|^2 / 2\Delta_m$, $\Delta_m = E_m - 2\varepsilon_1$. Суммируя по всем синглетным и триплетным зонам, можно найти окончательное выражение для эффективного обменного взаимодействия:

$$H = \sum_{ij} J_A(\mathbf{R}_{ij}) \left(s_i s_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) + \sum_{ij} J_B(\mathbf{R}_{ij}) \left(s_i s_j + \frac{3}{4} n_i n_j \right), \quad (1.31)$$

откуда видно, что синглетные и триплетные зоны дают обменное взаимодействие разных знаков. Антиферромагнитное взаимодействие с участием синглетных состояний привычно, именно такой вклад в модели Хаббарда t^2/U описывает сверхобменный механизм. В данном случае возбуждённые синглетные состояния также дают антиферромагнитный вклад, убывающий за счёт знаменателя с ростом энергии возбуждённого терма. Ферромагнитный вклад триплетных состояний обусловлен тем, что уже при образовании триплета две дырки выстраиваются параллельно, а дальше перескоки с узла на узел переносят эту параллельную ориентацию спинов.

Собственные состояния в секторах A_{1g} и ${}^3B_{1g}$ могут быть представлены в виде $|ns\rangle = \sum_{i=1}^9 A_{ni} |A_i\rangle$ и $|mM\rangle = \sum_{i=1}^6 B_{mi} |B_i\rangle$ [105], спектральные веса исходных дырочных конфигураций $|A_i\rangle$ и $|B_i\rangle$ приведены в [58]. Отличительной особенностью состояний A_{1g} -симметрии является 95% концентрация спектрального веса на исходных конфигурациях в основном состоянии. Вклад полярной конфигурации отличает основное состояние от состояния Жанга–Райса. Кроме того, с таким же весом доминирующие интегралы переноса t_{pd} и t_{pp} войдут в обменное взаимодействие (1.31) (рис. 1.5 (а)). В структуре симметричного блока ${}^3B_{1g}$ также имеются выделенные конфигурации [104]. Например, исходная конфигурация $(b_{1g}p_z)$ в основном состоянии с 53% спектральным весом. Однако, поскольку соответствующие ей интегралы перескока много меньше, зона триплетных состояний уже зоны синглетных состояний и антиферромагнитный вклад в обменное

взаимодействие (1.31) преобладает. Действительно, при параметрах гамильтониана, взятых из LDA+ GTB-расчёта, вычисления по формуле (1.31) дают для ближайших соседей $J_A = 0.149$ эВ, $J_B = 0.003$ эВ и суммарный обмен $J_{eff} = 0.146$ эВ. Наибольший вклад ($\sim 73\%$) в ферромагнитное взаимодействие даёт возбуждённое ($m = 3$) триплетное состояние с наибольшим вкладом от исходной (bd_z) конфигурации (рис. 1.5 (b)). Такое соотношение между антиферромагнитной и ферромагнитной составляющими объясняется как раз тем, что вклад от исходных конфигураций в обменное взаимодействие $J_A(\mathbf{R}_{ij})$ пропорционален доминирующим интегралам перескока t_{pd} и t_{pp} . В сочетании с высокими спектральными весами конфигураций ($d_x b_{1g}$) и $(b_{1g})^2$ в основном состоянии это и даёт $|J_A/J_B| \gg 1$. Вклад основных двухдырочных состояний в обменное взаимодействие, который теперь нетрудно оценить, представляет собой 97.2 и 3.7% в J_A и J_B соответственно. В совокупности с малыми и сравнимыми значениями ферромагнитного и антиферромагнитного вкладов от возбуждённых состояний это свидетельствует о том, что накладываемое в [105] ограничение („констрэнт“) на конфигурационное пространство ВТСП-материалов приводит к ошибке в расчёте обменного взаимодействия менее 1%. Вклад от основного состояния в секторе A_{1g} настолько сильный, что кроссовер синглетных и триплетных состояний не меняет знака обменного взаимодействия и оно остается антиферромагнитным. Этот результат можно получить, исследуя обменное взаимодействие в ВТСП-материалах с необычной электронной структурой [130,131]. В обоих случаях обнаруживается выход ${}^3B_{1g}$ -состояний на самый потолок валентной зоны. В одном случае [130] этот эффект достигается за счёт химического давления при замещении Ca на Y в соединении $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0.92 < x < 0.55$), в другом – за счёт внешнего одноосного давления в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [131]. Параметры расчёта обменного взаимодействия приведены в работе [131]. В гипотетической точке кроссовера антиферромагнитный характер обменного взаимодействия сохраняется, но уменьшается по абсолютной величине $J_{eff} \approx 0.078$ эВ.

Таким образом, несмотря на конкуренцию за основное состояние между синглетными и триплетными состояниями, антиферромагнитный характер обменного взаимодействия обусловлен особенностями кристаллической структуры ВТСП-материалов и химической природой входящих в нее элементов.

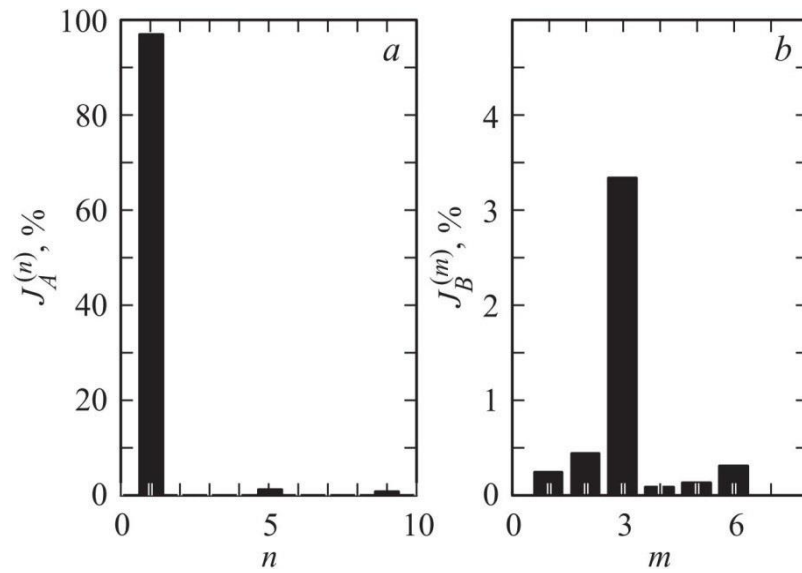


Рисунок 1.5 – Величины парциальных вкладов в обменное взаимодействие в процентах к величине $J_A + J_B$: (a) – от синглетных состояний $J_A^{(n)}$, основной из которых даёт конфигурация $d_x b$, (b) – от триплетных состояний $J_B^{(m)}$, основной из которых даёт конфигурация bd_z [104].

1.3. Обменное взаимодействие в оксидах переходных элементов под сверхвысоким давлением: эксперимент

Известно, что фазовые переходы с изменением величины спина на магнитном ионе могут быть индуцированы внешним давлением [132]. Свойства и поведение оксидов переходных металлов в основном определяются сильными электронными корреляциями, которые ответственны и за диэлектрические свойства этих материалов [133]. Простые расчёты зонной структуры предсказывают, что монооксиды FeO, CoO, NiO, MnO должны быть металлами. Реалистичное описание их диэлектрических свойств требует развития теоретических концепций, способных предсказывать эффекты сильных электронных корреляций в таких системах [134,135].

Одним из интересных, но трудных для объяснения свойств таких материалов является наличие в них переходов металл-диэлектрик, вызванных, например, изменением концентрации носителей (допирование) или приложением внутреннего (замещение ионов) или внешнего давления. Эти явления управляются сложным взаимодействием различных параметров, включая ширину $3d$ -зоны W , энергию переноса заряда D (p - d -щель переноса заряда) и кулоновское отталкивание U (d - d -щель). В зависимости от относительной величины этих параметров система может быть или металлом, или диэлектриком. Согласно схеме Заанена–Завадского–Аллена [136] коррелированные диэлектрики из числа оксидов переходных металлов могут быть отнесены либо к диэлектрикам Мотта–Хаббарда при $U < D$ [137,138], либо к диэлектрикам с переносом заряда при $U > D$ [136,138–140]. Большинство этих систем имеет частично заполненную $3d$ -зону и в основном состоянии проявляет антиферромагнитное упорядочение. С помощью приложенного внешнего давления становится возможным управлять корреляционными эффектами, изменяя определённым образом параметры W , U или D . Это даёт возможность управлять магнитными, структурными, электронными, оптическими и транспортными свойствами твёрдых тел. В магнитных системах с сильными электронными корреляциями теория предсказывает индуцированный высоким давлением переход диэлектрик – металл (ИМТ), который сопровождается коллапсом локализованного магнитного момента и структурным фазовым переходом. Однако величина критического давления, при котором ожидаются такие превращения, очень высока. Например, для монооксидов $3d$ -металлов критическое давление составляет порядка 2–3 Мбар [141], что сильно

затрудняет исследование этих эффектов, и поэтому экспериментальная информация до сих пор была крайне ограниченной. Однако с развитием техники высоких давлений на основе камер с алмазными наковальнями [132], а также благодаря применению методик, использующих синхротронное излучение, экспериментальные исследования таких переходов сейчас становятся возможными.

Современные экспериментальные методики основаны на достижении высоких и сверхвысоких давлений в камерах с лазерными наковальнями [132,142,143]. Эта техника позволяет исследовать физические свойства кристаллов различными методами в диапазоне давлений до 200 ГПа (2 Мбар) и температур от 4,2 К до 3000 К. Отличительной особенностью современных исследований при сверхвысоких давлениях [132] является комплексное применение нескольких экспериментальных методик, включая следующие: мёссбауэровская трансмиссионная спектроскопия; мёссбауэровская синхротронная спектроскопия или ядерное резонансное рассеяние синхротронного излучения (NFS), включая низкотемпературные измерения спектров NFS в области гелиевого диапазона температур (до 3,2 К); рентгеновская дифракция на лабораторных и синхротронных источниках; оптическая абсорбционная спектроскопия; комбинационное рассеяние света; метод синхротронной рентгеновской эмиссионной Fe-K β -спектроскопии высокого разрешения (XES); прямые измерения электросопротивления; электронная микроскопия.

Одним из наиболее интересных эффектов, обнаруженных при воздействии высокого давления, является исчезновение локального магнитного момента ионов железа (магнитный коллапс). Экспериментально этот эффект был зафиксирован в ряде кристаллов методом мёссбауэровской спектроскопии по исчезновению магнитного сверхтонкого поля на ядрах железа. Борат железа FeVO $_3$ – редкий материал, обладающий прозрачностью в видимой области и спонтанной намагниченностью при комнатной температуре. Борат железа имеет ромбоэдрическую структуру кальцита [144] и при нормальных условиях является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом [145] и температурой Нееля около 348 К [146]. Ионы железа Fe $^{3+}$ занимают октаэдрические кислородные узлы. При нормальном давлении борат железа – диэлектрик с величиной оптической щели 2,9 эВ. По электронным свойствам FeVO $_3$ – характерный представитель систем с сильной корреляцией электронов [133,140]. При воздействии высокого давления в нём следует ожидать перехода диэлектрик–металл с резким изменением магнитных и оптических свойств.

На рис. 1.6 (а) показаны трансмиссионные мёссбауэровские спектры от ядер Fe, снятые при комнатной температуре, в монокристалле FeVO_3 при разных давлениях. С повышением давления P зеемановское расщепление резонансных линий увеличивается вследствие возрастания эффективного магнитного поля H_{hf} на ядрах железа. В диапазоне $0 < P < 44$ ГПа поле H_{hf} возрастает по нелинейному закону от 34,1 Тл до 48,1 Тл (рис. 1.7 (а)). Это, очевидно, связано с усилением обменного взаимодействия вследствие уменьшения межионных расстояний $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ и соответственно с увеличением температуры Нееля. При $P_c = (46 \pm 2)$ ГПа шестилинейный мёссбауэровский спектр с магнитным расщеплением трансформируется в немагнитный квадрупольный дублет и поле внезапно понижается до нуля, указывая тем самым на переход антиферромагнетика FeVO_3 в немагнитное состояние (рис. 1.6 (а)) [147]. В режиме снижения давления при переходе через критическую точку P_c магнитное сверхтонкое расщепление спектров восстанавливается, при этом заметного гистерезиса не наблюдается. Из анализа поведения H_{hf} было установлено, что при сжатии кристалла FeVO_3 до давления 48 ГПа температура Нееля T_N повышается от 350 К до 600 К [147].

Значения параметров сверхтонкого взаимодействия, полученные из мёссбауэровских спектров, показывают, что магнитный коллапс при критическом давлении P_c сопровождается скачком величин изомерного сдвига IS и квадрупольного расщепления QS (рис. 1.7 (б), (в)). Это свидетельствует об изменении электронной и спиновой структуры ионов железа. В фазе низкого давления (LP-фаза), т.е. при давлениях, меньших давления магнитного перехода ($P < P_c$), значения параметров H_{hf} , QS и IS являются характерными для ионов Fe^{3+} в высокоспиновом (HS) состоянии $3d^5$ ($S = 5/2$, ${}^6A_{1g}$). В фазе высокого давления (HP-фаза), при $P > P_c$, значения IS и QS соответствуют низкоспиновому (LS) состоянию ионов Fe^{3+} ($S = 1/2$, ${}^2T_{2g}$) [147–149]. Таким образом, поведение трёх параметров, H_{hf} , QS и IS, указывает на спиновый переход $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$. Это означает, что природа магнитного коллапса связана со спиновым переходом в ионах железа, сопровождающимся перестройкой электронной структуры ионов.

Для исследования эффекта магнитного коллапса в кристалле FeVO_3 при низких температурах был применён метод синхротронной мёссбауэровской спектроскопии. На рис. 1.6 (б) для разных давлений показаны зависимости интенсивности рассеянного излучения в монокристалле FeVO_3 от времени, прошедшего после импульса СИ. Затухающий распад ядерного возбуждения модулирован во времени квантовыми и динамическими биениями.

Квантовые биения возникают при расщеплении ядерных уровней сверхтонким взаимодействием на подуровни вследствие интерференции между рассеянными компонентами излучения различных частот. Период квантовых биений обратно пропорционален величине сверхтонкого расщепления и в данном случае величине магнитного поля на ядрах железа. Динамические биения обусловлены многократными процессами рассеяния и определяются толщиной образца. Подробно описание метода NFS можно найти в обзоре [150]. При давлениях меньших 46 ГПа (рис. 1.6 (б) и 1.8 (а), (б)) основной особенностью NFS-спектров являются ярко выраженные квантовые биения магнитной природы.

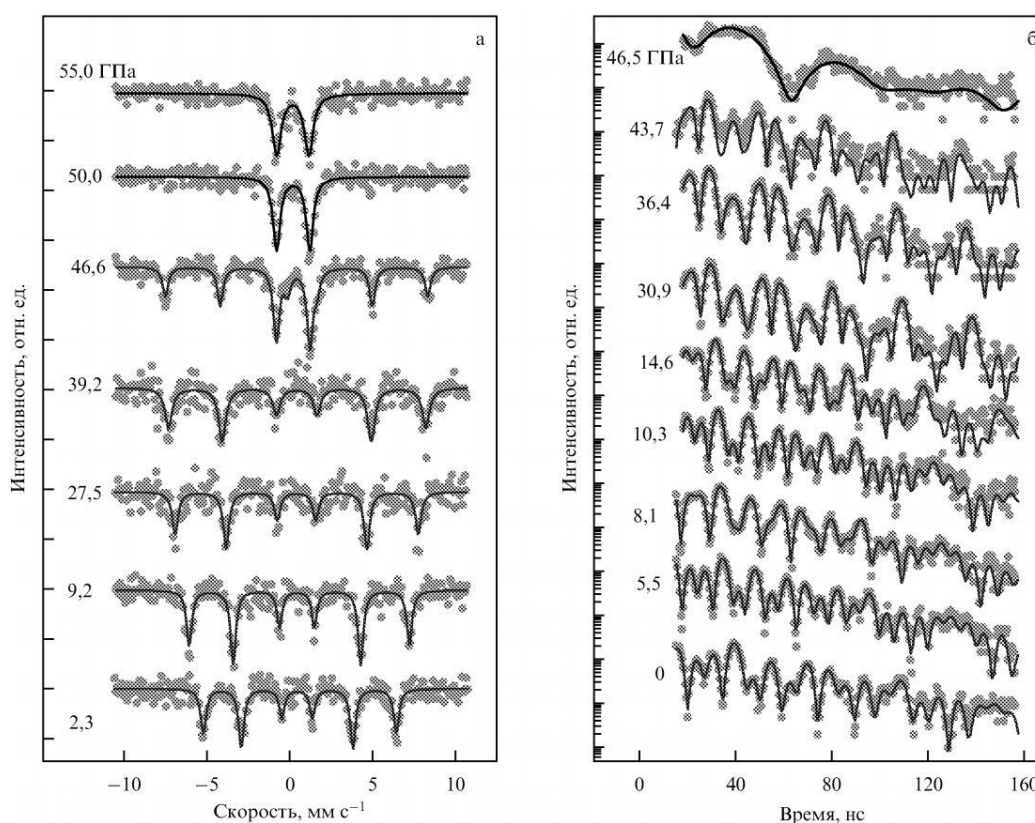


Рисунок 1.6 – Трансмиссионные (а) и синхротронные (б) мёссбауэровские спектры в монокристалле FeVO_3 при комнатной температуре для различных давлений, больших и меньших давления магнитного перехода [132].

Исчезновение магнитного зеемановского расщепления (а) и высокочастотных квантовых биений (б) при давлениях, превышающих 48 ГПа, указывает на переход кристалла в немагнитное состояние. Сплошные кривые соответствуют расчётным данным.

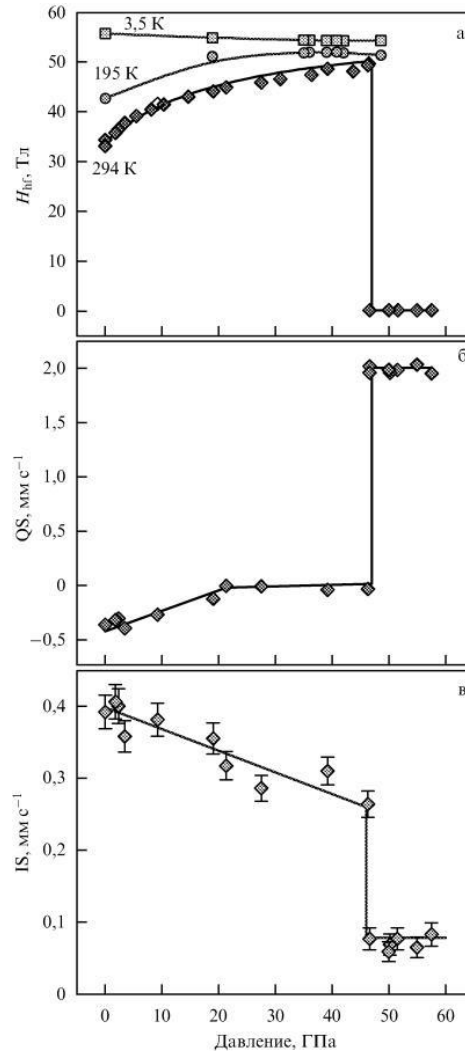


Рисунок 1.7 – Зависимости от давления магнитного сверхтонкого поля на ядре Fe температурах 3,5, 190 и 295 К (а), квадрупольного расщепления QS при $T = 295$ К (б) и изомерного сдвига IS (относительно металлического железа) при $T = 295$ К (в) в кристалле FeVO₃ [132].

Исследования взаимной ориентации магнитных полей на ядрах Fe и вектора поляризации пучка СИ показали, что во всём диапазоне давлений, от нормального до 46 ГПа, магнитные моменты ионов железа остаются в базисной плоскости (111) кристалла, перпендикулярной направлению пучка излучения. Большое число квантовых биений в каждом спектре (более 15) позволяет получить величину магнитного поля H_{hf} на ядрах Fe с высокой точностью. Зависимость поля от давления при низких температурах по данным NFS также показана на рис. 1.7 (а). Поле H_{hf} при $T = 3,5$ К, в отличие от H_{hf} при комнатной температуре, в фазе низкого давления (LP) почти постоянно и близко к величине насыщения 55,5 Тл в оксидах. С возрастанием давления H_{hf} даже немного уменьшается. Этот эффект легко объясняется увеличением ковалентного вклада в поле вследствие

уменьшения межионных расстояний Fe – O. Установлено, что критическое давление P_c , при котором происходит магнитный переход, немного изменяется с изменением температуры, становясь несколько выше при температуре жидкого гелия [151]. Из рис. 1.8 (а), (б) ясно видно, что при $P > 48$ ГПа магнитные квантовые биения исчезают в низкотемпературных NFS-спектрах при температуре 77 и 3,5 К. При этом величина магнитного поля уменьшается до нуля, указывая на переход кристалла в немагнитное состояние. Это подтверждает сделанное выше заключение о том, что магнитный коллапс, индуцированный давлением, обусловлен не температурными эффектами, а изменениями электронной структуры ионов железа.

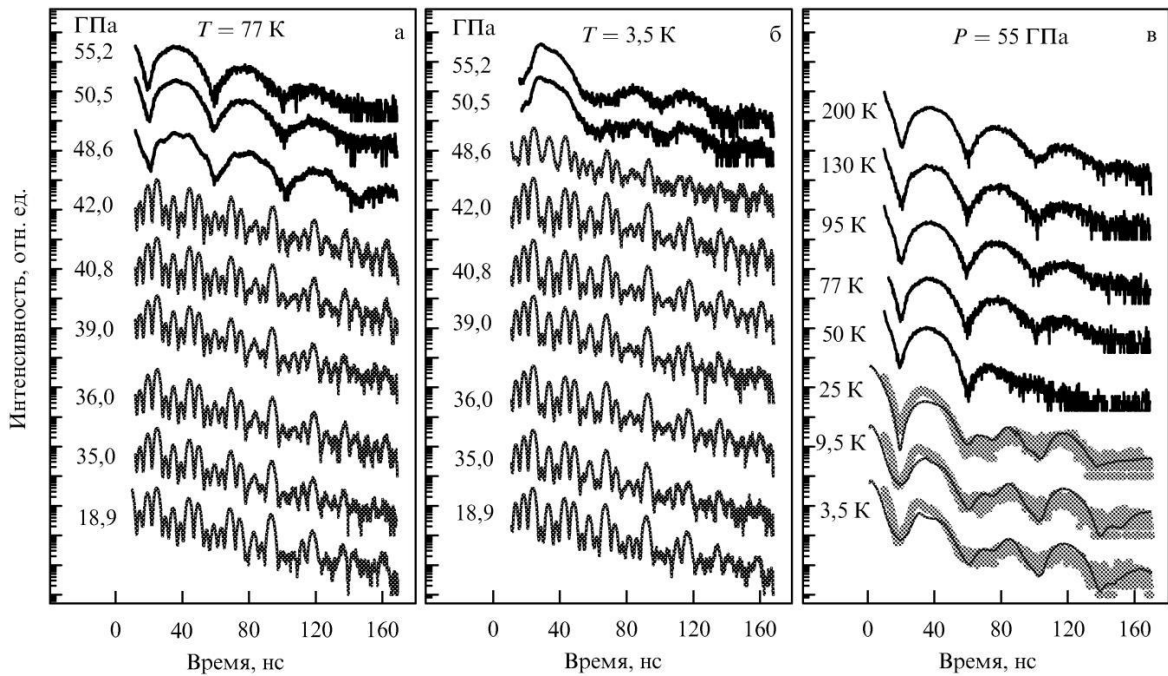


Рисунок 1.8 – Синхротронные мёссбауэровские спектры NFS от ядер Fe в монокристалле FeVO₃ для разных давлений при температуре 77 К (а) и 3,5 К (б), а также спектры для разных температур при фиксированном давлении 55 ГПа, превышающем критическое давление HS–LS-перехода (в) [132]. Изменение формы спектров (в) при $T < 50$ К происходит из-за магнитных корреляций в LS-состоянии ионов железа.

Таким образом, природа магнитного коллапса при $P = P_c$ связана со спиновым HS-LS-переходом в ионах Fe³⁺. Иллюстрация такого перехода приведена на рис. 1.9. При давлениях $P < P_c$ для иона Fe³⁺ в основном состоянии энергия $E_{5/2}$ высокоспинового термина 6A_1 ($S = 5/2$) больше энергии $E_{1/2}$ низкоспинового термина 2T_2 ($S = 1/2$). Однако согласно

диаграммам Танабе–Сугано (рис. 1.9 (а)), с возрастанием давления из-за увеличения параметра кристаллического поля Δ энергия $E_{1/2}$ (терм 2T_2) убывает быстрее, чем $E_{5/2}$ (терм 6A_1), что приводит к кроссоверу этих уровней при $\Delta = \Delta_c$. Основное состояние HS-конфигурации для $3d^5$ -электронов ($e_g^2 \uparrow)(t_{2g}^3 \uparrow)$ заменяется при переходе в LS-фазу конфигурацией ($e_g^0)(t_{2g}^3 \uparrow)(t_{2g}^2 \downarrow)$ (рис. 1.9 (б)). При этом магнитный момент должен уменьшиться примерно в пять раз вследствие изменения спина от $S = 5/2$ до $S = 1/2$. Теоретические оценки показывают [152], что при этом переходе момент железа в кристалле FeVO_3 в HP-фазе примерно в четыре раза меньше, чем в LP-фазе.

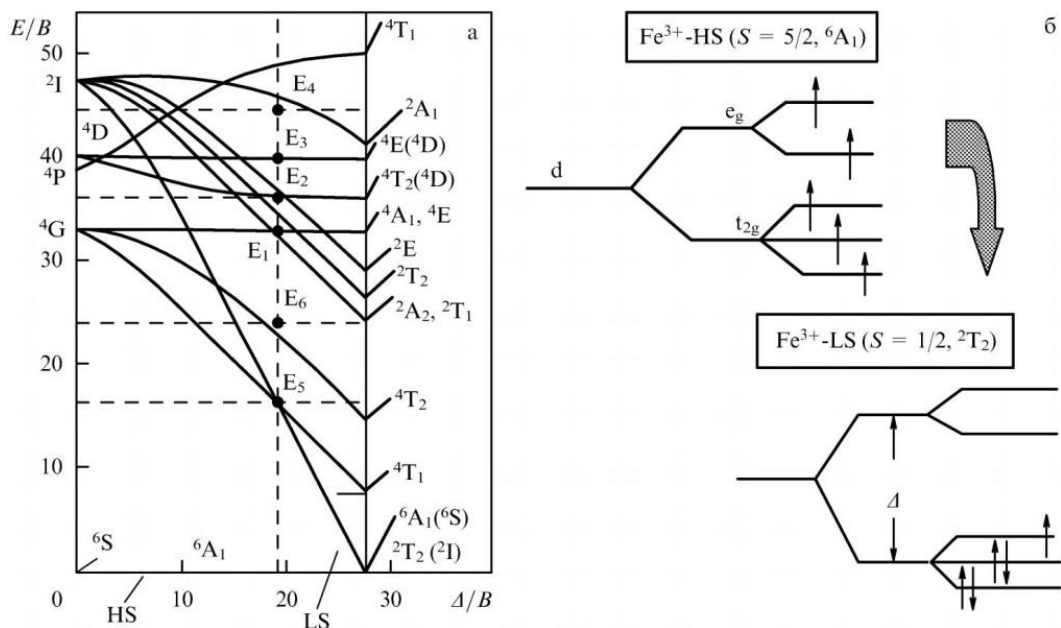


Рисунок 1.9 (а) – Диаграмма Танабе–Сугано для иона Fe^{3+} в октаэдрическом окружении [132]. Сплошные линии – зависимость энергии различных термов от величины кристаллического поля Δ , B – параметр Рака, (б) – Изменение заселённости e_g - и t_{2g} -уровней иона Fe^{3+} при переходе из высокоспинового (HS) состояния в низкоспиновое (LS) с возрастанием энергии кристаллического поля Δ . Стрелками показано направление спина.

Однако при $P > P_c$ низкоспиновое состояние иона Fe^{3+} не является диамагнитным и при низких температурах ($T < 50\text{K}$) NFS-спектры кристалла FeVO_3 чувствуют магнитные корреляции, связанные с магнитным упорядочением ионов Fe^{3+} в LS-состоянии [151]. На низкотемпературных NFS-спектрах (рис. 1.8 (в)) видно, что в переходной области давлений квантовые биения, обусловленные электрическим квадрупольным взаимодействием, модулированы слабыми магнитными биениями и при

$T < 50$ К форма спектров квадрупольной природы искажена слабым магнитным взаимодействием. По температурной зависимости квадрупольного расщепления в низкотемпературных спектрах NS была оценена температура магнитного упорядочения $T_m \approx 50$ К [151] для ионов Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии. Теоретические оценки в гейзенберговском приближении с учётом зависимости интеграла обменного взаимодействия от давления также дают близкое значение T_m в НР-фазе [151].

Другой интересный пример эффекта магнитного коллапса при высоком давлении наблюдался в кристалле $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [153]. Иттриевый феррит $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с кристаллической структурой граната – хорошо известный материал, обладающий интересными магнитными и резонансными свойствами, которые определили его широкое применение в радио- и микроэлектронике. В этом кристалле ионы железа Fe^{3+} занимают октаэдрические (a) и тетраэдрические (d) кислородные позиции, между ними существует сильное косвенное обменное взаимодействие через кислород, которое приводит к антипараллельному выстраиванию магнитных моментов ионов Fe^{3+} в a - и d -узлах с температурой Нееля T_N около 555 К. При $T < T_N$ трансмиссионный мёссбауэровский спектр ядер Fe в гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ является расщеплённым магнитным сверхтонким взаимодействием и состоит из двух серий линий от ионов железа в a - и d - подрешётках [132]. В работе [153] изучены мёссбауэровские спектры моно- и поликристаллов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при воздействии высоких давлений (до 70 ГПа) в камерах с алмазными наковальнями при комнатной температуре. С повышением давления шестилинейные спектры от a - и d -подрешёток, расщеплённые магнитным взаимодействием, коллапсируют в квадрупольный дублет при давлении около $P_c \approx 50$ ГПа [132]. Это указывает на исчезновение магнитного момента ионов железа одновременно в обеих подрешётках и демонстрирует переход кристалла из ферромагнитного состояния в немагнитное состояние (магнитный коллапс). При этом переходе магнитные поля H_{hf} на ядрах железа уменьшаются до нуля как в октаэдрической, так и в тетраэдрической подрешётках граната [132]. Обнаружено, что в режиме снижения давления при переходе через критическую точку P_c магнитное сверхтонкое расщепление спектров не восстанавливается и гранат остаётся немагнитным при уменьшении давления вплоть до нуля. Таким образом, магнитный переход является необратимым.

Эффект магнитного коллапса при высоком давлении также наблюдался в кристаллах гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [154] (ромбоэдрическая структура корунда) и в редкоземельных ортоферритах RFeO_3 [155,156] (ромбически искажённая

структура перовскита). Гематит и ортоферриты обладают высокими точками Нееля, и при комнатной температуре в мёссбауэровских трансмиссионных и синхротронных спектрах хорошо видна магнитная сверхтонкая структура. В [132] показана эволюция при различных давлениях спектров гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных в синхротронном мёссбауэровском эксперименте [154]. При давлениях, превышающих 50 ГПа, магнитная сверхтонкая структура спектров коллапсирует в немагнитное состояние и магнитное поле на ядрах железа падает до нуля [132]. При снятии давления первоначальное магнитное состояние этого кристалла восстанавливается.

Похожая картина наблюдалась в ортоферритах лантана LaFeO_3 [155] и празеодима PrFeO_3 [156]. Однако магнитный коллапс здесь происходит при меньших давлениях, около 40 ГПа. Обнаруженные магнитные переходы в этих кристаллах также ассоциируются со спиновым HS–LS-переходом в ионах железа Fe^{3+} . Низкотемпературные мёссбауэровские спектры кристалла LaFeO_3 в LS-фазе высокого давления обнаруживают магнитное расщепление [155]. Это свидетельствует о возможности магнитного упорядочения ионов Fe^{3+} в низкоспиновом состоянии, аналогично тому, как это наблюдалось в борате железа FeBO_3 , или может быть обусловлено эффектом медленной спиновой релаксации вследствие магнитных корреляций в системе низкоспиновых ионов Fe^{3+} [155].

При нормальном давлении и комнатной температуре магнетит Fe_3O_4 имеет кубическую структуру типа обращенной шпинели, в которой ионы железа расположены в окта- и тетраэдрических кислородных узлах $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$. Важным свойством магнетита является появление обмена между ионами двух- и трёхвалентного железа в октаэдрических узлах при температурах, превышающих точку Вервея $T_V = 123\text{K}$, что приводит к металлической проводимости. Структурные и магнитные свойства магнетита при высоких давлениях исследовались в работах [157,158]. В результате анализа мёссбауэровских спектров обнаружено, что при давлениях $P > 25$ ГПа возникает новая фаза, которая является немагнитной при комнатной температуре. В отличие от исходной фазы, обладающей кубической структурой, новая фаза имеет моноклинную структуру, в которой кислородные октаэдры и тетраэдры значительно искажены. Обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрических узлах, характерный для исходной фазы при $T > T_V$, также имеет место и в фазе высокого давления [158]. При исследовании проводимости [159] установлено, что с возрастанием давления от нормального до 12,5 ГПа точка Вервея линейно уменьшается от 122K до 83K. При $P < 16$ ГПа в области

температур $30 \text{ K} < T < T_V$, температурная зависимость проводимости σ подчиняется моттовскому закону ($\sigma \sim T^{1/4}$). Методом рентгеновского магнитно-циркулярного дихроизма в магнетите в области давлений 12–16 ГПа обнаружен магнитный переход, не зависящий от температуры в диапазоне 40–300 К [160]. Этот переход авторы [160] объясняют спиновым переходом ионов Fe^{2+} в октаэдрических узлах из высокоспинового ($S = 2$) состояния в состояние с промежуточным спином ($S = 1$), что коррелирует со структурным переходом и аномалиями проводимости в этой области давлений [161–163].

Дополнительное доказательство спинового перехода при высоких давлениях недавно получено при исследовании мультиферроика BiFeO_3 [163]. Кристалл BiFeO_3 является сегнето-антиферромагнетиком, и в нём наблюдается сравнительно большое магнитоэлектрическое взаимодействие [164]. Исследования спектров NFS в этом кристалле при высоком давлении [128] обнаружили коллапс магнитных моментов железа в области давлений 45–55 ГПа при комнатной температуре [163,165].

Особый интерес представляет индуцированный высоким давлением эффект спинового кроссовера в парамагнитном состоянии кристалла, где нет параметра магнитного порядка, который бы различал HS- и LS-фазы, и магнитные свойства материала при спиновом переходе не изменяются. Для экспериментального исследования этого эффекта методиками NFS и XES были выбраны кристаллы железогadolиниевого бората $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [166], точка Нееля которого значительно ниже комнатной температуры. Установлено [132], что в диапазоне давлений 0–60 ГПа существуют три области, в которых кристалл $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ находится в различных фазовых состояниях. Эти области разделены двумя фазовыми переходами, первый из которых происходит при давлении около 26 ГПа, а второй – в области $\approx 45 - 53$ ГПа .

Ещё один пример наблюдения спинового перехода, индуцированного высоким давлением в парамагнитной фазе, предоставляют кристаллы $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ [167–173]. Магнезиовюстит $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ имеет кубическую структуру каменной соли и является одним из основных минералов в составе нижней мантии Земли [174,175]. Особенность этого материала состоит в том, что ионы железа в нём находятся в двухвалентном состоянии Fe^{2+} ($3d^6$), поэтому при спиновом HS–LS-переходе кристалл становится диамагнетиком. При высоких давлениях спиновые состояния в кристаллах $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ с различной концентрацией железа изучались с помощью синхротронных методов NFS [130,176,177] и XES [167,171,172], а также с использованием

трансмиссионной мёссбауэровской спектроскопии [173]. При комнатной температуре этот кристалл находится в парамагнитном состоянии, и поэтому высокочастотные биения магнитной природы в спектрах отсутствуют. Однако при давлениях $P < 60$ ГПа в NFS-спектрах наблюдаются квантовые биения, связанные с электрическим квадрупольным взаимодействием. При $P > 62$ ГПа эти биения исчезают и параметр QS обращается в нуль. Это связано с перестройкой электронной структуры и переходом ионов железа Fe^{2+} из высокоспинового состояния в низкоспиновое [168].

Экспериментально установлено [132], что при комнатной температуре индуцированный высоким давлением переход ионов железа из HS-состояния в LS-состояние в кристаллах не носит скачкообразного характера, а растягивается на интервал давлений порядка 6–10 ГПа. Это происходит и в тех случаях, когда спиновый кроссовер сопровождается магнитным коллапсом и когда он осуществляется в парамагнитной фазе кристалла. В переходной области наблюдается сосуществование фаз HS и LS. Как было показано в работах [166,178,179] причина такого эффекта связана с термическими спиновыми флуктуациями между состояниями HS и LS в переходной области, когда разность между энергиями этих состояний ($\Delta E = E_{1/2} - E_{5/2}$) становится меньше или порядка kT . При давлениях меньших критического P_c для иона Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении энергия $E_{5/2}$ высокоспинового терма 6A_1 ($S = 5/2$) превышает энергию $E_{1/2}$ низкоспинового терма 2T_2 ($S = 1/2$). Однако согласно диаграммам Танабе–Сугано [180] с возрастанием давления из-за увеличения параметра кристаллического поля $10Dq$ энергия $E_{1/2}$ убывает быстрее, чем $E_{5/2}$, что приводит к пересечению этих уровней при $\Delta = \Delta_c$. При конечных температурах числа заполнения термов со спином S , или вероятности $n_{5/2}$ и $n_{1/2}$ пребывания иона Fe^{3+} в состоянии $S = 5/2$ и $S = 1/2$, могут быть записаны в виде

$$n_s = \frac{\exp(-E_s / kT)}{\exp(-E_{5/2} / kT) + \exp(-E_{1/2} / kT)}. \quad (1.32)$$

Тогда зависящая от температуры и давления средняя проекция спина определяется выражением [166,178]

$$S^z = \frac{5}{2}n_{5/2}(P,T) + \frac{1}{2}n_{1/2}(P,T) = \frac{1}{2} \frac{5 + \exp(-\Delta E / kT)}{1 + \exp(-\Delta E / kT)}, \quad (1.33)$$

где зависимость от давления содержится в параметре $\Delta E(P) = E_{1/2} - E_{5/2}$. Таким образом, в этой переходной области при каждом значении давления и

температуры с определённой вероятностью наблюдается сосуществование HS- и LS-фаз, что и приводит к размытости перехода.

1.4 Обменное взаимодействие в оксидах переходных элементов под сверхвысоким давлением: теория

Оксиды 3d-переходных металлов в большинстве случаев являются моттовскими диэлектриками с широкой щелью между валентной зоной и зоной проводимости. Сильные электронные корреляции приводят к высокоспиновым состояниям 3d-ионов. Энергия корреляции локализованных d-электронов характеризуется параметром Хаббарда U (кулоновское отталкивание) [114,136] и степень локализации определяется соотношением U/W , где W – ширина зоны. При воздействии высокого давления режим сильных корреляций ($U/W \gg 1$) может нарушиться, так как W увеличивается с увеличением давления вследствие возрастания интегралов межатомных перескоков электронов, а U может уменьшаться в результате увеличения экранирования. Моттовский диэлектрик становится металлом, при этом локализованный магнитный момент коллапсирует. Расчёты методом Монте-Карло для многоорбитальной модели Хаббарда [181] предсказывают металлическое поведение при $U/W < \sqrt{N}$ где N – орбитальное вырождение ($N = 5$ для иона железа), и критическое значение $U/W = 2,24$ определяет металлизацию и магнитный коллапс.

Магнитный переход с изменением спинового состояния $HS \rightarrow LS$ может возникнуть вследствие либо расширения d-зоны, либо изменения кристаллического поля [182]. Если расщепление t_{2g} - и e_g -состояний кристаллическим полем становится больше, чем обменное расщепление (энергия Хунда), то магнитный коллапс наступает вследствие изменения заселённости этих состояний. Для описания поведения магнитных оксидов при изменении давления Р. Коэн с сотрудниками [141] применили теорию обобщённого градиента (GGA) в приближении локальной плотности (LDA, Local Density Approximation) при анализе модели Стонера [183,184], описывающей критерий стабильности магнитного состояния. Было показано, что в монооксидах FeO, MnO, CoO и NiO со структурой каменной соли при увеличении давления в области 200–300 ГПа должен наблюдаться магнитный коллапс из-за уширения d-зоны, а небольшие изменения кристаллического поля играют второстепенную роль и проявляются лишь в характере самого перехода. Уширение зоны возникает из-за увеличения гибридизации как следствие уменьшения расстояния между ионами при возрастании давления. При этом характер химической связи изменяется от ионного до металлического и происходит переход диэлектрика в металл. Уменьшение межатомного расстояния увеличивает параметр d -перескока t . Диэлектрик

Мотта–Хаббарда, для которого при $P = 0$ выполняется соотношение $U \gg W = zt$ (z – число ближайших соседей), может с возрастанием давления перейти в металлическое состояние при $W \gg U$. Этот вывод, однако, основан на модели Хаббарда, в которой нет орбитального вырождения d -электронов. Эксперименты при высоких давлениях в монооксиде NiO не обнаружили никаких переходов при увеличении давления вплоть до 220 ГПа.

Теоретические расчёты по методу функционала плотности, недавно проведённые Парлинским [152] непосредственно для кристалла бората железа FeVO_3 , предсказали магнитный и структурный фазовые переходы и металлизацию с исчезновением щели в спектре электронных состояний в области давлений 20–60 ГПа с большим гистерезисом. Причём, согласно [152] в фазе высокого давления ионы железа должны обладать небольшим магнитным моментом, примерно в четыре раза меньшим, чем в фазе низкого давления. Однако экспериментальные результаты [132] обнаружили в этом кристалле магнитный, структурный и электронный (диэлектрик–полупроводник) переходы при $P \approx 49$ ГПа без гистерезиса, а переход в металлическое состояние происходит по другому сценарию при $P > 210$ ГПа.

Теоретический анализ электронной структуры кристаллов боратов FeVO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в фазе низкого и высокого давлений проведён в работах С.Г. Овчинникова с соавторами [151,178,185–188]. Теория использует обобщённый метод сильной связи для многозонной p – d -модели [178] и сочетает в себе идеи квазичастиц теории ферми-жидкости Ландау с идеями Хаббарда о преобладающей роли внутриузельных кулоновских взаимодействий для систем с сильными электронными корреляциями. Установлено, что специфика кристаллической структуры боратов связана с очень сильной sp -гибридизацией внутри VO_3 -группы, которая влечёт за собой слабую p -гибридизацию ионов $\text{O} - \text{Fe}$ и малую ширину d -зоны. Дополнительное сужение d -зоны происходит в антиферромагнитной фазе за счёт спин-поляронного эффекта [187,188]. Зонные расчёты выполнены из первых принципов методом функционала плотности в приближении локальной спиновой плотности [189], а также на основе метода молекулярных орбиталей кластера FeV_6O_6 [188]. Одноэлектронное описание sp -состояний бора и кислорода сочетается с многоэлектронным описанием d -состояний железа [187]. Потолок заполненной валентной зоны ε_V формируется в основном s - и p -состояниями кислорода, тогда как дно пустой зоны проводимости ε_C формируется в основном s - и p -состояниями бора. Спектр оптического поглощения формируют, наряду с экситонами, дополнительные возбуждения с переносом заряда (которые в FeVO_3

определяют природу диэлектрической щели $E_{g0} = \varepsilon_c - \varepsilon_v$, и энергии квазичастиц d-типа вычисляются через термы d^4 -, d^5 - и d^6 -конфигураций [187].

В рамках этой модели влияние давления на электронную структуру кристаллов FeVO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ детально исследовано в работах [185,186]. Зонная структура мотт-халбардовских диэлектриков должна зависеть от давления в основном по двум причинам: (1) увеличение ширины d-зоны с возрастанием давления из-за усиления интегралов межатомных перескоков электронов; (2) изменение кристаллического поля под действием давления. Расчёты с учётом специфики кристаллической структуры (сильная sp-гибридизация внутри VO_3 -кластера) показали, что в кристаллах боратов FeVO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ определяющее влияние на электронную структуру оказывает увеличение параметра кристаллического поля Δ с возрастанием давления, в то время как эффект уширения зоны мал [185,186]. Это принципиально отличается от ситуации в монооксидах [141], где, наоборот, эффект кристаллического поля считается пренебрежимо малым и решающую роль играет уширение d-зоны.

Как показано в [132], с возрастанием Δ происходит кроссовер высокоспинового и низкоспинового состояний иона Fe^{3+} (d^5), что объясняет коллапс магнитного момента. Кроме этого, с возрастанием Δ аналогичный кроссовер должен происходить также и для Fe^{2+} (d^6)- и Fe^{4+} (d^4)-конфигураций. С учётом эффекта переноса заряда, это значительно влияет на величину эффективного параметра Хаббарда [190]:

$$U_{eff}(d^5) = E_0(d^4) + E_0(d^6) - 2E_0(d^5), \quad (1.34)$$

где $E_0(d^n)$ – энергии основных состояний для d^n -конфигураций при нормальном давлении. Параметр U_{eff} является мерой кулоновских корреляций и представляет собой щель между верхней халбардовской зоной с энергией $\Omega_c = E_0(d^{n+1}) - E_0(d^n)$ (зона проводимости) и нижней халбардовской зоной, $\Omega_v = E_0(d^n) - E_0(d^{n-1})$ (валентная зона) [191]. Значение параметра U_{eff} в фазе низкого давления определяется высокоспиновыми термами основных состояний d^4 -, d^5 - и d^6 -конфигураций, а в фазе высокого давления – низкоспиновыми термами. Результаты расчёта для FeVO_3 показывают, что это приводит к скачкообразному уменьшению U_{eff} в точке спинового перехода почти в три раза [186]. При этом, однако, металлизации в кристалле FeVO_3 не происходит из-за малой ширины d-зоны и кристалл переходит из состояния диэлектрика в состояние полупроводника. На основе экспериментальных данных рассчитаны параметры теории,

удовлетворяющие эксперименту. Теория качественно объясняет многие эффекты, наблюдавшиеся экспериментально в кристаллах FeVO_3 , включая увеличение температуры Нееля с возрастанием давления и причину перехода в полупроводниковое, а не в металлическое состояние, а также предсказывает переход в металлическое состояние при дальнейшем возрастании давления [151,186,192]. Близость параметров электронной структуры в кристаллах FeVO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ приводит к тому, что электронные переходы, связанные со спиновым кроссовером, происходят в этих кристаллах в близких областях критических давлений ($P_c \approx 43$ ГПа в $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и $P_c \approx 48$ ГПа в FeVO_3) [185,186].

Дальнейшее развитие идея влияния спиновых кроссоверов на энергию электронных корреляций получила в работах [191,193,194] после экспериментального открытия перехода диэлектрик-металл при высоких давлениях в мультиферроике BiFeO_3 [194] и доказательства его связи со спиновым HS-LS-переходом [163]. В результате был предложен новый механизм перехода диэлектрик-металл (ИМТ) в мотт-Хаббардовских диэлектриках [193,194]. Этот механизм может быть реализован при сжатии кристаллической решётки и инициирован переходом $3d^5$ -ионов из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Спиновый HS-LS-кроссовер уменьшает эффективный параметр Хаббарда U_{eff} до величины, необходимой для выполнения условия перехода диэлектрик-металл в моттовском механизме, $U_{eff}/W \approx 1$, где W – ширина d-зоны. Таким образом, к известным механизмам ИМТ ("уширение зоны" (the bandwidth control mechanism) и "легирование носителями" (the "band-filling" control mechanism)) добавился новый механизм, который было предложено называть "механизм управления энергией Хаббарда" (Hubbard energy control – HEC mechanism).

Известно, что спиновый HS-LS-кроссовер происходит вследствие конкуренции между энергией кристаллического поля $\Delta = 10Dq$ и хундовским интегралом внутриатомного обмена J [195]. Обычно приложенное давление увеличивает Δ , но не изменяет существенно параметр J . Однако эта конкуренция может привести к уменьшению эффективного параметра Хаббарда U_{eff} в сжатом кристалле из-за понижения спина при HS-LS-переходе. Анализ соотношения Δ/J показал [191,193], что для ионов переходных элементов с конфигурацией d^5 существуют три области ($\Delta/J < 2$, $2 \leq \Delta/J \leq 3$ и $3 \leq \Delta/J$), в которых эффективный параметр Хаббарда U_{eff} ведёт себя с возрастанием давления по-разному. Переход из одной области в другую происходит в результате спиновых HS-LS-кроссоверов

поочередно в d^4 -, d^5 - и d^6 - конфигурациях, что приводит к резкому изменению параметра U_{eff} [132]. В этом случае условие ИМТ-перехода $U_{eff}(P) = W(P)$ может выполняться при гораздо меньших давлениях, чем в механизме "уширения d-зоны", где параметр U_{eff} считается независимым от давления. Диаграмма, объясняющая новый механизм ИМТ-перехода Мотта–Хаббарда, показана на рис. 10. На ней представлена зависимость параметров U_{eff} и W от давления для конфигурации d^5 с учётом эффекта спинового кроссовера в точках P_1^{cross} и P_2^{cross} . С возрастанием давления переход диэлектрик-металл может происходить по разным сценариям в зависимости от скорости изменения W и спиновых состояний d^n -конфигураций [191,193]. Из примера, приведённого на рис. 1.10, ясно видно, что изменение параметра U_{eff} при спиновом кроссовере приводит к тому, что, согласно новому механизму, переход диэлектрика в металл в точке P_1 происходит гораздо раньше, чем согласно механизму уширения d-зоны в точке P_2 . Численные оценки для кристалла ViFeO_3 показали, что значение критического давления P_{met} котором происходит металлизация в новом механизме "управления энергией Хаббарда", составляет $P_{met} \approx 55$ ГПа, что находится в хорошем согласии с данными эксперимента. В то же время оценка в рамках механизма уширения d-зоны даёт $P_{met} \approx 370$ ГПа [193].

Анализ возможных сценариев ИМТ-переходов для соединений с различными d^n -конфигурациями показал, что наиболее эффективно спиновые кроссоверы приводят к подавлению электронных корреляций в случае d^5 - конфигурации. Для d^6 -ионов, наоборот, параметр U_{eff} может увеличиваться при переходе в низкоспиновые состояния, а для других d^n -конфигураций этот параметр либо слабо зависит от спиновых состояний, либо совсем от них не зависит [191,193].

Аналогичное объяснение эффектов коллапса магнитного момента и объёма элементарной ячейки с одновременной металлизацией было предложено для кристалла MnO [196]. В рамках расчётов по методу LDA + DMFT (DMFT – Dynamical Mean Field Theory) показано, что эти эффекты также связаны с HS–LS-переходом в $3d^5$ -ионах марганца при высоких давлениях (в области 120 ГПа) [196].

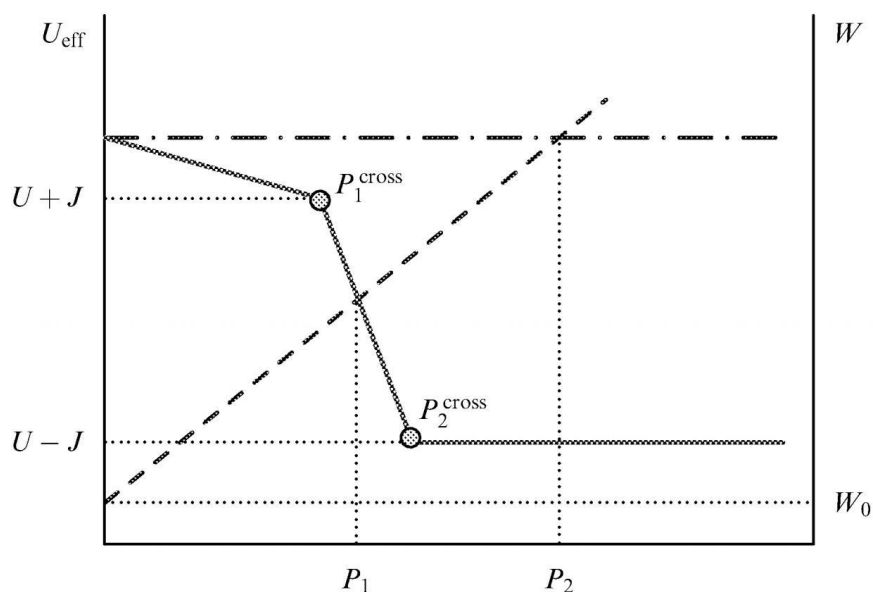


Рисунок 1.10 – Диаграмма, объясняющая новый механизм перехода Мотта-Хаббарда [132]. Показаны зависимости от давления эффективного параметра Хаббарда U_{eff} (сплошные линии) и ширины d-зоны W (штриховая линия) для конфигурации d^5 с учётом эффекта спинового кроссовера в точках P_1^{cross} и P_2^{cross} , где происходит изменение спина в d^6 -, d^4 - и d^5 -конфигурациях. Пересечение линий $U_{eff}(P)$ и $W(P)$ в точках P_1 и P_2 соответствует переходу диэлектрик-металл. Штрихпунктирная линия показывает постоянный уровень U_0 , когда U_{eff} не зависит от P . Изменение параметра U_{eff} при спиновом кроссовере приводит к тому, что, согласно новому механизму, переход диэлектрика в металл в точке P_1 происходит гораздо раньше, чем согласно механизму "уширения d-зоны" в точке P_2 .

Экспериментальное открытие спиновых кроссоверов при высоких давлениях в целом ряде кристаллов стимулировало активный интерес теоретиков к объяснению различных свойств материалов с учётом этого эффекта. Влияние давления на структурные, магнитные и электронные свойства мультиферроика BiFeO_3 было исследовано также в работе [197] с помощью расчётов из первых принципов по методу LDA+ U (U – гамильтониан Хаббарда). Результаты расчётов показывают, что в области $P \approx 40 - 50$ ГПа происходит спиновый HS–LS-переход, который влечёт за собой структурный, магнитный и электронный (диэлектрик–металл) переходы. Температура Нееля при спиновом переходе в LS-состояние понижается примерно в десять раз. Интересно, что в фазе высокого давления LS-состояние кристалла может быть либо антиферромагнитным (AFM), либо ферромагнитным (FM), причём вероятность основного FM-состояния

возрастает с повышением давления. При этом электронная структура LS-фазы сильно зависит от типа магнитного порядка. При AFM-порядке кристалл является полупроводником (щель около 0,8 эВ), а при FM-упорядочении – полуметаллом [197]. При комнатной температуре в парамагнитном состоянии LS-фаза кристалла BiFeO_3 должна быть металлом, так как в термически равновесном состоянии большая электронная плотность соответствует уровню Ферми [197]. Эти выводы теории хорошо согласуются с экспериментальными данными для этого кристалла [193,194,198].

Расчёты по методу $\text{LDA}+U$ недавно также применялись для исследования свойств ортоферрита лютеция LuFeO_3 [199] при высоких давлениях. Результаты расчётов предсказывают изоструктурный фазовый переход при $P \approx 50$ ГПа с уменьшением объёма элементарной ячейки на 6% и коллапс магнитного момента иона железа – его уменьшение на $3\mu_B$ – при переходе в низкоспиновое состояние. Эти данные хорошо соответствуют экспериментально обнаруженным в ряде ортоферритов эффектам [156,200–202].

Теоретические расчёты в рамках метода $\text{LDA} + \text{DMFT}$ проведены также с целью исследования парамагнитной и магнитно-упорядоченной фаз гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от объёма элементарной ячейки [203]. Установлено, что с уменьшением объёма может произойти переход диэлектрик-металл первого рода с одновременным спиновым HS–LS-переходом. Экспериментально обнаруженные переходы в области давлений $P \approx 50$ ГПа [204–206] объясняются коллапсом объёма элементарной ячейки гематита вследствие изменений в электронной структуре, связанных со спиновыми HS-LS-переходами [203].

Глава 2. Вклад от оптически возбуждённых многоэлектронных состояний в сверхобменное взаимодействие в мотт-халлардовских диэлектриках

2.1. Обобщённый метод проекционных операторов

В этой главе для вывода эффективного спинового гамильтониана мы применим метод проекционных операторов [108] к гамильтониану pd -модели с произвольным числом орбиталей $\hat{H} = \hat{H}_d + \hat{H}_p + \hat{H}_{pp} + \hat{H}_{pd}$ [A1-A6], где

$$\begin{aligned} \hat{H}_d &= \sum_{f\lambda\sigma} \left[(\varepsilon_\lambda - \mu) d_{\lambda f\sigma}^+ d_{\lambda f\sigma} + \frac{1}{2} U_\lambda n_{\lambda f}^\sigma n_{\lambda f}^{-\sigma} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\lambda'\sigma'} \left(-J_d d_{\lambda f\sigma}^+ d_{\lambda f\sigma} d_{\lambda' f\sigma}^+ d_{\lambda' f\sigma} + \sum_{f'} V_{\lambda\lambda'} n_{\lambda f}^\sigma n_{\lambda' f'}^{\sigma'} \right) \right], \\ \hat{H}_p &= \sum_{m\alpha\sigma} \left[(\varepsilon_\alpha - \mu) p_{\alpha m\sigma}^+ p_{\alpha m\sigma} + \frac{1}{2} U_\alpha n_{\alpha m}^\sigma n_{\alpha m}^{-\sigma} + \sum_{\alpha' m' \sigma'} V_{\alpha\alpha'} n_{\alpha m}^\sigma n_{\alpha' m'}^{-\sigma'} \right], \\ \hat{H}_{pd} &= \sum_{mf} \sum_{\alpha\lambda\sigma\sigma'} (t_{\lambda\alpha} p_{\alpha m\sigma}^+ d_{f\lambda\sigma} + H.c. + V_{\alpha\lambda} n_{\alpha m}^\sigma n_{\lambda f}^{\sigma'}), \\ \hat{H}_{pp} &= \sum_{mm'} \sum_{\alpha\beta\sigma} (t_{\alpha\beta} p_{\alpha m\sigma}^+ p_{\beta m'\sigma} + H.c.). \end{aligned} \quad (1.1)$$

Здесь $n_{\lambda f}^\sigma = d_{\lambda f\sigma}^+ d_{\lambda f\sigma}$, $n_{\alpha m}^\sigma = p_{\alpha m\sigma}^+ p_{\alpha m\sigma}$, f и m пробегает по всем позициям локализованных атомных орбиталей $d_{\lambda f}$ и $p_{\alpha m}$; ε_λ и ε_α – энергии соответствующих атомных орбиталей, $t_{\lambda\alpha}$ и $t_{\alpha\beta}$ – матричные элементы перескока; U_λ , U_α и J_d – внутриатомные кулоновские взаимодействия и хундовский обмен; $V_{\alpha\lambda}$ – кулоновское отталкивание между электронами на меди и кислороде. Ниже рассматривается случай с одной дыркой на ячейку в недопированном материале и произвольным числом заполненных орбиталей. Это соответствует ВТСП купратам.

В многоэлектронном подходе необходимо ввести симметричные ячейные состояния кислорода $\hat{p}_{\theta k}$ путём унитарного преобразования

$$\hat{p}_{\theta k} = \hat{A}_k \hat{p}_{\alpha k}, \text{ где векторные столбцы } \hat{p}_{\alpha k} = \begin{pmatrix} p_{xk} \\ p_{yk} \\ p_{zk} \end{pmatrix} \text{ и } \hat{p}_{\theta k} = \begin{pmatrix} p_{\theta_1 k} \\ p_{\theta_2 k} \\ p_{\theta_3 k} \end{pmatrix} \text{ соответствуют}$$

перекрытиям σ - и π -типа. Матрица преобразования \hat{A}_k зависит от

симметрии ячейки, индекс θ нумерует неприводимые представления группы симметрии ячейки. Матрицы преобразования можно найти в работах по купратам [96,97,207,208], манганитам (e_g -орбитали) с орбитальным упорядочением [209–211] и кобальтитами (t_{2g} -орбитали) [212,213]. В новом симметричном ячеечном представлении зависимость внутрикластерных и межкластерных взаимодействий, включая кулоновские, перенормируются [96] за счёт сильной локализации новых симметричных ячеечных 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 (см. например, диаграммный подход [214]). Различные кулоновские вклады в купратах были детально исследованы в работах [96,97]. В отношении других оксидов аппроксимация базируется на резком падении перенормировочных коэффициентов с ростом расстояния между ячейками [213]. 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 получают 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.2.1, и сумма внутриячеечных членов имеет вид

$$\hat{H}_0 = \sum_f \left\{ \varepsilon_0 X_f^{00} + \sum_{l\sigma} (\varepsilon_l - \mu) X_f^{l\sigma,l\sigma} + \sum_v^{N_v} (E_v - 2\mu) X_f^{v,v} \right\}. \quad (2.2)$$

Слагаемое

$$\hat{H}_1 = \sum_{fg} \sum_{rr'} t_{fg}^{rr'} X_f^{\dagger r} X_g^{r'} \quad (2.3)$$

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

$$t_{fg}^{rr'} = \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\sigma} t_{fg}^{\lambda\lambda'} \left[\gamma_{\lambda\sigma}^*(r) \gamma_{\lambda'\sigma}(r') + \gamma_{\lambda'\sigma}^*(r) \gamma_{\lambda\sigma}(r') \right], \quad (2.4)$$

где матричный элемент даётся выражением

$$\gamma_{\lambda\sigma}(r) = \langle (N_+, M_S)_v | c_{f\lambda\sigma} | (N_0, M_S)_l \rangle \delta(S_v, S_l \pm |\sigma|) \delta(M_v, M_l + \sigma). \quad (2.5)$$

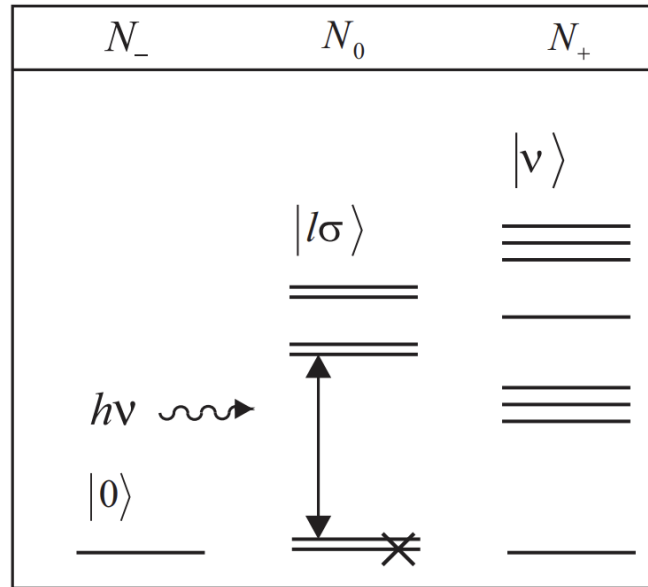


Рисунок 2.1 – Конфигурационное пространство всех возможных состояний ячейки, участвующих в сверхобмене с одной дыркой на ячейку. Сектора N_0 и N_+ соответствуют состояниям (2.6) и (2.7) соответственно [A1].

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.2.1). Каждое из этих возбуждений формирует r -ю квазичастичную зону, где векторный зонный индекс $r = \{p, q\}$ в конфигурационном пространстве [215] нумерует начальные $|p\rangle$ и конечные $|q\rangle$ состояния. Возбуждения с возрастанием и убыванием числа электронов формируют зону проводимости и валентную зону соответственно. Отметим, что возможность вывода гамильтониана (2.2) и (2.3) из (2.1) для случая произвольной симметрии материала ещё не изучалась.

В случае одной дырки на ячейку $N_0 = 1$ состояния ячейки $|(N_0, M_S)_l\rangle$ являются сверхпозицией различных дырочных конфигураций с одинаковой орбитальной симметрией:

$$|(N_0, M_S)_l\rangle = \sum_{\lambda} \beta_{\lambda}(h_{\lambda}) |h_{\lambda}, M_S\rangle. \quad (2.6)$$

В соответствии со спиновыми правилами отбора ненулевые матричные элементы (2.5) возможны для однодырочных спиновых дублетных состояний

$C_{2N_\lambda}^1 = 2N_\lambda$ в секторе N_0 и $C_{2N_\lambda}^2 = N_S + 3N_t$ спиновых синглетов $N_S = C_{N_\lambda}^2 + N_\lambda$ (низкоспиновые партнёры) и $N_t = C_{N_\lambda}^2$ спиновых триплетов в секторе N_+ :

$$|(N_+, M_S)_\nu\rangle = \sum_{\lambda\lambda'} \beta_\nu(h_\nu, h_{\nu'}) |h_\nu, h_{\nu'}, M_S\rangle \quad (2.7)$$

(высокоспиновые партнёры) в двухдырочном секторе N_+ и N_λ орбитальном подходе. Сверхобменное взаимодействие появляется во втором порядке теории возмущений по отношению к перескокам [95]. 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 (2.3). 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 [108], на случай произвольного энергетического спектра мотт-хаббардовского материала, где полное число диагональных операторов $X_f^{nm'}$ равно $N_\nu + N_l + 1$ и индексы последовательности l и ν ($1 \leq l \leq N_l$, $1 \leq \nu \leq N_\nu$) пробегают по всем электронным состояниям в конфигурационном пространстве на рис.2.1. Используя набор проекционных операторов

$$p_0 = \left(X_i^{00} + \sum_{l\sigma} X_i^{l\sigma, l\sigma} \right) \left(X_j^{00} + \sum_{l\sigma} X_j^{l\sigma, l\sigma} \right) \quad (2.8)$$

и

$$p_\mu = X_i^{\mu\mu} + X_j^{\mu\mu} - X_i^{\mu\mu} \sum_\nu X_j^{\nu\nu} \quad (2.9)$$

с $\nu(\mu) = 1, 2, \dots, N_\nu$, мы можем выявить вклады в сверхобмен от межзонных переходов. Как будет видно далее, подход с операторами (2.8) и (2.9) отличается от работы [108] лишь в деталях. Можно проверить, что каждый из операторов p_0 и p_μ является проекционным оператором: $p_0^2 = p_0$ и $p_\mu^2 = p_\mu$. Эти операторы также образуют полную и ортогональную систему: $p_0 + \sum_{\mu=1}^{N_\mu} p_\mu = 1$, $p_0 p_\mu = 0$ и $p_\mu p_\nu = \delta_{\mu\nu} p_\mu$, где $\delta_{\mu\nu} = 1$ при $\mu = \nu$ и $\delta_{\mu\nu} = 0$ при $\mu \neq \nu$. Мы разделяем диагональные и недиагональные матричные элементы в выражении

$$\hat{H} = \left(\hat{H}_0 + \hat{H}_1^{in} \right) + \hat{H}_1^{out} . \quad (2.10)$$

В соответствии с работой [108] можно ввести гамильтониан обменно-связанной (ij) -й пары: $\hat{h} = (\hat{h}_0 + \hat{h}_1^{in}) + \hat{h}_1^{out} = \hat{H}_{ij}$, где $\hat{H} = \sum_{ij} \hat{H}_{ij}$. Внутри- и межзонные вклады в \hat{H}_1 равны соответственно

$$\hat{h}_0 + \hat{h}_1^{in} = p_0 \hat{h} p_0 + \sum_{\mu\nu} p_\mu \hat{h} p_\nu \quad (2.11)$$

и

$$\hat{h}_1^{out} = p_0 \hat{h} \left(\sum_{\mu} p_\mu \right) + \left(\sum_{\mu} p_\mu \right) \hat{h} p_0. \quad (2.12)$$

В унитарном преобразовании

$$\tilde{h} = e^G \hat{h} e^{-G} \quad (2.13)$$

матрица \hat{G} удовлетворяет уравнению

$$p_0 \hat{h} \left(\sum_{\mu} p_\mu \right) + \left(\sum_{\mu} p_\mu \right) \hat{h} p_0 + \left[G, \left(p_0 \hat{h} p_0 + \sum_{\mu\nu} p_\mu \hat{h} p_\nu \right) \right] = 0, \quad (2.14)$$

и преобразованный гамильтониан даётся выражением

$$\tilde{h} \approx \left(p_0 \hat{h} p_0 + \sum_{\mu\nu} p_\mu \hat{h} p_\nu \right) + \frac{1}{2} \left[G, \left(p_0 \hat{h} \sum_{\mu} p_\mu + \sum_{\mu} p_\mu \hat{h} p_0 \right) \right], \quad (2.15)$$

где вклады от межзонных переходов, включающих только низкоспиновых партнёров, можно вычислить по формулам

$$p_0 \hat{h} \left(\sum_{\mu} p_\mu \right) = \sum_{l'\sigma} \sum_{\mu} t_{ij}^{l0, l'\mu} \eta(\sigma) X_i^{l\sigma 0} X_j^{l'\bar{\sigma}\mu} \quad (2.16)$$

и

$$\left(\sum_{\mu} p_\mu \right) \hat{h} p_0 = \sum_{\mu} \sum_{l'\sigma} t_{ij}^{\mu l' \bar{\sigma}, 0l\sigma} \eta(\sigma) X_i^{\mu l' \bar{\sigma}} X_j^{0l\sigma}. \quad (2.17)$$

Аналогичные выражение можно получить для высокоспиновых партнёров. Решение уравнения (2.14) имеет форму

$$G = \sum_{\mu} \sum_{l'\sigma} \frac{t_{ij}^{l0, l'\mu}}{\Delta_{l'\mu}} \eta(\sigma) \left(X_i^{\mu l' \bar{\sigma}} X_j^{0l\sigma} - X_i^{l\sigma 0} X_j^{l'\bar{\sigma}\mu} \right), \quad (2.18)$$

где $\Delta_{l'\mu} = \varepsilon_0 + \varepsilon_\mu - (\varepsilon_{l\sigma} + \varepsilon_{l'\bar{\sigma}})$, и коммутатор в (2.15) может быть представлен как

$$\delta\tilde{h} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left\{ \left[G_\nu, \left(p_0 \hat{h} p_\mu + p_\mu \hat{h} p_0 \right) \right] \right\} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left\{ \left[\sum_{ll'\nu} \frac{t_{ij}^{l0,l'\nu}}{\Delta_{ll'\nu}} \eta(\sigma) \left(X_i^{\mu l' \bar{\sigma}} X_j^{0 l \sigma} - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - X_i^{l \sigma 0} X_j^{l' \bar{\sigma} \mu} \right), \sum_{kk's} t_{ji}^{k0,k'\mu} \eta(s) \left(X_j^{\mu k \bar{s}} X_i^{0 k s} + X_j^{k s 0} X_i^{k \bar{s} \mu} \right) \right] \right\}. \quad (2.19)$$

Вычисляя коммутатор в (2.19), мы получим эффективный гамильтониан обменно-связанной (ij) -й пары:

$$\delta\tilde{h} = \sum_{ll'kk'} \sum_{\mu\nu} \left(\frac{t_{ij}^{l0,l'\nu} t_{ij}^{k0,k'\mu}}{\Delta_{ll'\nu}} \right) \frac{\delta_{\mu\nu}}{2} \left\{ \left(X_i^{l \uparrow, k \downarrow} X_j^{l' \downarrow, k' \uparrow} + X_i^{l \downarrow, k \uparrow} X_j^{l' \uparrow, k' \downarrow} \right) - \right. \\ \left. - \left(X_i^{l \uparrow, k \uparrow} X_j^{l' \downarrow, k' \downarrow} + X_i^{l \downarrow, k \downarrow} X_j^{l' \uparrow, k' \uparrow} \right) \right\} + \\ + \sum_{ll'kk'} \sum_{\mu\nu} \left(\frac{t_{ij}^{l0,l'\nu} t_{ij}^{k0,k'\mu}}{\Delta_{ll'\nu}} \right) \delta_{kl} \delta_{k'l'} \left(X_i^{00} X_j^{\mu\nu} + X_i^{\mu\nu} X_j^{00} \right) = \delta\tilde{h}_{s-ex} + \delta\tilde{h}_\rho, \quad (2.20)$$

где только первый вклад содержит сверхобменное взаимодействие $\delta\hat{H}_{s-ex} = \sum_{ij} \delta\tilde{h}_{s-ex}$. Последнее слагаемое можно разложить по степеням переменной $X_{i(j)}^{l_0^s, l_s}$, среднее значение которой $v_l^+ = \bar{X}_{i,j}^{l_0^s, l_s}$ – вероятность оптического внутриячеечного возбуждения, а

$$\delta\hat{H}_{s-ex} = \hat{H}_s + \hat{H}_{ex}, \quad (2.21)$$

где сверхобмен в невозбуждённом материале и вклады от оптически возбуждённых состояний даются выражениями

$$\hat{H}_s = \sum_{ij} \left\{ \sum_{\mu} \frac{2 \left(t_{ij}^{l_0^l, l_0 \mu} \right)^2}{\Delta_{l_0 \mu}} \left(\hat{S}_{i l_0} \hat{S}_{j l_0} - \frac{1}{4} \hat{n}_{i l_0} \hat{n}_{j l_0} \right) - \right. \\ \left. - \sum_{\mu} \frac{2 \left(t_{ij}^{l_0^0, l_0 \mu} \right)^2}{\Delta_{l_0 \mu}} \left(\hat{S}_{i l_0} \hat{S}_{j l_0} + \frac{1}{4} \hat{n}_{i l_0} \hat{n}_{j l_0} \right) \right\}, \quad (2.22)$$

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{ij} \sum_{ll'kk'} \sum_{\mu} \frac{\left(t_{ij}^{l0,l'\mu} t_{ji}^{k0,k'\mu} \right)}{\Delta_{ll'\mu}} \left\{ \left(\delta_{l_0 k} Z_{il}^- + \delta_{l_0 l} Z_{ik}^+ + \delta_{l k} \hat{S}_{il} \right) \left(\delta_{l_0 k'} Z_{j l'}^- + \delta_{l_0 l'} Z_{j k'}^+ + \right. \right. \\ \left. \left. + \delta_{l k'} \hat{S}_{j l'} \right) - \frac{1}{4} \left(\delta_{l_0 k} y_{il}^- + \delta_{l_0 l} y_{ik}^+ + \delta_{l k} \hat{n}_{il} \right) \left(\delta_{l_0 k'} y_{j l'}^- + \delta_{l_0 l'} y_{j k'}^+ + \delta_{l k'} \hat{n}_{j l'} \right) \right\}, \quad (2.23)$$

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

характер, в приближении среднего поля $Z_{il}^+ \approx \hat{S}_{i_0}^+ v_l^+$, а вклады, включающие спин-экситонные переменные приводят к дополнительному эффективному полю в (2.22):

$$J_{ij}^{l_0 l_0} \approx 2 \sum_{\mu} \sum_{l'kk'} \frac{(t_{ij}^{l_0, l' \mu})(t_{ji}^{k_0, k' \mu})}{\Delta_{l' \mu}} (v_k^+ \delta_{l_0 l} + v_l^- \delta_{l_0 k} + \delta_{l_0 l} \delta_{lk}) (v_k^+ \delta_{l_0 l} + v_l^- \delta_{l_0 k} + \delta_{l_0 l} \delta_{lk}) =$$

$$= 2 \sum_{\mu} \frac{(t_{ij}^{l_0, l_0 \mu})^2}{\Delta_{l' \mu}} + O(v^{\pm}) + \dots \quad (2.24)$$

Отметим, что при $l = k$ и $l' = k'$ вклад в (2.23) принимает форму

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{ij} \sum_{l'l'} \left\{ J_{A,ij}^{l'l'} \left(\hat{S}_{il} \hat{S}_{jl'} - \frac{1}{4} \hat{n}_{il} \hat{n}_{jl'} \right) - J_{F,ij}^{l'l'} \left(\hat{S}_{il} \hat{S}_{jl'} + \frac{3}{4} \hat{n}_{il} \hat{n}_{jl'} \right) \right\}. \quad (2.25)$$

Это очень похоже на обычный сверхобмен (2.22), но с другими сверхобменными константами $J_{A,ij}^{l'l'} = 2 \sum_{\mu=1}^{N_s} (t_{ij}^{l_0, l' \mu})^2 / \Delta_{l' \mu}$ и $J_{F,ij}^{l'l'} = \sum_{\mu=1}^{3N_t} (t_{ij}^{l_0, l' \mu})^2 / \Delta_{l' \mu}$, которые аддитивны по синглетным и триплетным виртуальным μ -м возбуждённым состояниям соответственно.

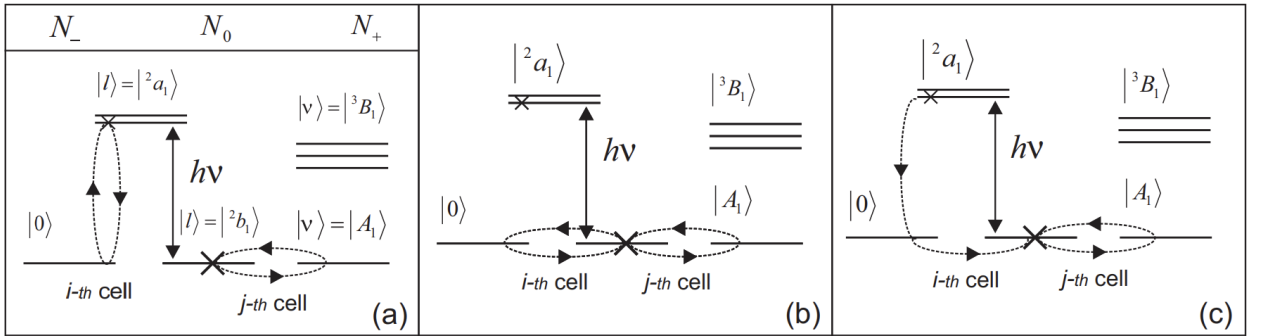


Рисунок 2.2 – Две окружности (штриховые линии) – последовательность внутриячеечных переходов при индуцированном светом сверхобмене J_{ij}^{ab} (a) и J_{ij}^{bb} (b) между ячейками i и j в (2.25); (c) иллюстрирует вклад одиночной окружности (спин-экситонный вклад) $\sim (t_{ij}^{a_0, bA} t_{ji}^{b_0, bA}) / \Delta_{abA}$ (для купратов), который можно свести к спиновому гамильтониану, только используя дополнительные предположения [см. уравнение (2.24)] [A1].

Применимость выражений (2.24) и (2.25) ограничена малой энергией возбуждения $\delta_{l_0} < E_g$, где $\delta_{l_0} = \varepsilon_l - \varepsilon_{l_0}$ и $E_g = (\varepsilon_{\mu_0} + \varepsilon_0 - 2\varepsilon_{l_0})$. Обычный механизм сверхобмена (2.22) в основном состоянии показан на рис. 2.2(b), в то время как сверхобмен (2.25) в оптически возбуждённом состоянии показан

на рис. 2.2(а). При $l \neq l'$ последнее представляет собой несимметричное взаимодействие с одной возбуждённой ячейкой в паре. Спин-экситонный вклад ($\sim X_{i(j)}^{l'}$) в уравнении (2.23) за рамками модели Гейзенберга показан на рис. 2.2(с). Из (2.24) следует, что эффекты оптической накачки на сверхобмен частотно-избирательны и линейны по амплитуде накачки.

2.2. Оптические эффекты на сверхобмен в оксиде меди и борате железа

Здесь мы протестируем метод вывода сверхобмена в ВТСП исходном материале La_2CuO_4 под оптической накачкой [A1-A6]. Исходный гамильтониан (2.1) аналогичен многозонной pd -модели [111]. Отличие от низкоэнергетической трёхорбитальной pd -модели [112,216,217] связано с дополнением z -ориентированной d_{z^2} орбитали и $p_z^{(ap)}$ орбитали апикальных ионов кислорода. В LDA+GTB методе параметры гамильтониана были вычислены ab initio [90].

В отличие от работы [217], где метод проекционных операторов был также использован для вывода сверхобменного взаимодействия, мы учитываем внутриячеечные возбуждённые состояния в ячейках CuO_6 . Некоторые улучшения были достигнуты с помощью ячеечного представления. Действительно, сравнение результатов четвёртого порядка с вычислениями в более высоких порядках теории возмущений [94] в атомном представлении и точной диагонализацией конечных кластеров [94,218–221] показывает, что сверхобмен J в плоскости значительно меньше зависит от ($p_\alpha d_\lambda$) перескока ($\sim t_{pd}$) из-за промежуточных двухдырочных состояний, которые возникают в результате перескока с кислорода на кислород ($\sim t_{pp}$). Эти эффекты частично учитываются в настоящем подходе даже во втором порядке возбуждения ячейки посредством процедуры точной диагонализации для внутриячеечной части гамильтониана (2.1).

Для того, чтобы оценить зависимость сверхобмена от оптического возбуждения полезно получить выражение для АФМ вклада в (2.25) в приближении среднего поля:

$$\begin{aligned} \langle H_{s-ex} \rangle &\approx -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{ll'} J_{ij}^{ll'} \langle X_i^{l\sigma l\sigma} \rangle \langle X_i^{l'\bar{\sigma} l'\bar{\sigma}} \rangle \approx \\ &\approx -\frac{zN}{2} \left[J_{\langle ij \rangle}^{l_0 l_0} p_{l_0}^2 + 2 \sum_{l \neq l_0} J_{\langle ij \rangle}^{l l_0} p_l p_{l_0} + \sum_{l \neq l_0} J_{\langle ij \rangle}^{l' l'} p_l p_{l'} \right], \end{aligned} \quad (2.26)$$

где $p_{l_0} = 1 - \left(\sum_{l \neq l_0} p_l \right)$ и $p_l = \langle X_i^{l\uparrow l\uparrow} \rangle = \langle X_i^{l\downarrow l\downarrow} \rangle$ – вероятности обнаружить ячейку в возбуждённом состоянии $|(N_0, M_S)_l\rangle$. Используя процедуру точной диагонализации с параметрами LDA $J_{bb} \approx 0.15$ эВ, $\delta_{l_0} = \delta_{ab} = 1.78$ эВ и $E_g = 2.00$ эВ, взятыми из работы [90], и зонный индекс $r = \{^2b_1, A_1\}$, связанный с состоянием первого перемещённого электрона для пары

индексов $\{l_0, \mu_0\}$ [96,208], можно получить веса α_l , β_l и A_μ , B_μ для дублетных (2.6), синглетных и триплетных (2.7) состояний:

$$\begin{aligned} |^2b_1\rangle &= |(N_0, M_S)_{l_0}\rangle = \sum_{\lambda=d_z, p_z, a} \beta_{l_0}(h_\lambda) \left| h_\lambda, \sigma_{\frac{1}{2}} \right\rangle, \\ |^2a_1\rangle &= |(N_0, M_S)_l\rangle = \sum_{\lambda=d_z, p_z, a} \alpha_l(h_a) \left| h_a, \sigma_{\frac{1}{2}} \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.27)$$

и

$$\begin{aligned} |A_1\rangle &= |(N_+, M'_{S'})_{\mu_0}\rangle = \sum_{\lambda, \lambda'=b, d_x, a, p_z, d_z} A_{\mu_0}(h_\lambda, h_{\lambda'}) |h_\lambda, h_{\lambda'}, 0\rangle, \\ |^3B_1\rangle &= |(N_+, M'_{S'})_\mu\rangle = \sum_{\lambda, \lambda'=b, d_x} \sum_{\lambda'=a, p_z, d_z} B(h_\lambda, h_{\lambda'}) |h_\lambda, h_{\lambda'}, M_1\rangle, \end{aligned} \quad (2.28)$$

где h_b и h_{d_x} – дырки в b -симметризованных ячеечных состояниях кислорода $p_{\theta i}$ и состояниях меди $d_{x^2-y^2}$ в слое CuO_2 соответственно. В силу того, что $\delta_{ab} < E_g$, только два вклада от дублетов $|^2a_1\rangle$ и $|^2b_1\rangle$ возможны в сумме (2.26) по индексам l . В силу симметрии слоя CuO_2 $\gamma_\lambda(\{^2a_1, A_1\}) = 0$ при любом орбитальном индексе λ , и поэтому $t_{ij}^{b0, aA} = t_{ij}^{a0, aA} = 0$. Таким образом, мы оцениваем вклад от возбуждённых состояний следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \delta H_{s-ex} \rangle &= -\frac{zN}{2} \sum_{\mu} \left\{ \frac{(t^{b0, b\mu})^2}{\Delta_{b\mu}} p_b^2 + 2 \left(\frac{(t^{b0, a\mu})^2}{\Delta_{ba\mu}} + \frac{(t^{a0, b\mu})^2}{\Delta_{ba\mu}} \right) p_a p_b + \right. \\ &\quad \left. + \frac{(t^{a0, a\mu})^2}{\Delta_{b\mu}} p_a^2 \right\} \approx -\frac{zN}{2} \left\{ 0.15(\text{eV}) \times p_b^2 + 2 \frac{(t^{a0, bA_1})^2}{\Delta_{baA_1}} p_a p_b \right\}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

В невозбуждённом материале $p_b = 1$, $p_a = 0$ и уравнение (2.29) приводит к обменному взаимодействию $J_{bb} \sim 0.15$ эВ в основном состоянии [222]. 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.2.2(a)]. Суммируя по всем μ -м виртуальным возбуждённым состояниям во втором слагаемом (2.29), 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 $S_l = 5/2$ (см. Рис.2.3), 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 . Это приводит к громоздким выражениям, но их физический смысл достаточно интересен для получения количественных выводов о сверхобмене в АФМ борате железа под оптической накачкой.

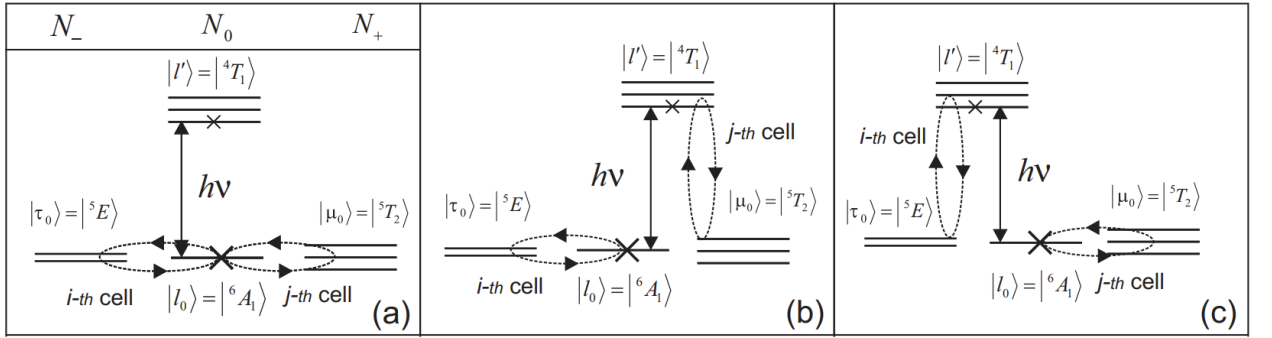


Рисунок 2.3 – Последовательность внутриячеечных переходов при сверхобмене $J_{ij}^{(a)}(l_0\tau_0, l_0\mu_0)$ (a), оптически индуцированного сверхобмена $J_{ij}^{(b)}(l_0\tau_0, l'\mu_0)$ (b) и $J_{ij}^{(c)}(l'\tau_0, l_0\mu_0)$ (c) в FeVO_3 [A1].

В соответствии с процедурой перехода к представлению операторов Хаббарда любые одноэлектронные операторы можно представить в виде суперпозиции многоэлектронных X -операторов:

$$c_{\lambda f\sigma}^+ = \sum_{l\mu} \left[\gamma_{\lambda}^{(t)}(l\mu) \alpha_{f\sigma}^{(t)+}(\mu l) + \gamma_{\lambda}^{(s)}(l\mu) \alpha_{f\sigma}^{(s)+}(\mu l) \right] + \sum_{\tau l} \left[\gamma_{\lambda}^{(t)}(\tau l) \beta_{f\sigma}^{(t)+}(l\tau) + \gamma_{\lambda}^{(s)}(\tau l) \beta_{f\sigma}^{(s)+}(l\tau) \right], \quad (2.30)$$

где $c_{\lambda(\alpha)f\sigma}^+$ пробегает по всем операторам $d_{\lambda f\sigma}^+$ и $p_{\theta f\sigma}^+$, а новые операторы $\alpha_{f\sigma}^{(s,t)+}(l\mu)$ и $\beta_{f\sigma}^{(s,t)+}(\tau l)$ вычисляются в соответствии с правилами сложения угловых моментов:

$$\begin{aligned}
\alpha_{f\sigma}^{(s)+}(l\mu) &= \eta(\sigma) \sum_{-M_\mu}^{M_\mu} \sqrt{\frac{S_l - \eta(\sigma)M_\mu + \frac{1}{2}}{2S_l + 1}} X_f^{M_\mu, M_l = M_\mu - \sigma}, \\
\alpha_{f\sigma}^{(t)+}(l\mu) &= \sum_{-M_\mu}^{M_\mu} \sqrt{\frac{S_l + \eta(\sigma)M_\mu + \frac{1}{2}}{2S_l + 1}} X_f^{M_\mu, M_l = M_\mu - \sigma}, \\
\beta_{f\sigma}^{(s)+}(\tau l) &= \eta(\sigma) \sum_{-M_l}^{M_l} \sqrt{\frac{S_\tau - \eta(\sigma)M_l + \frac{1}{2}}{2S_\tau + 1}} X_f^{M_l, M_\tau = M_l - \sigma}, \\
\beta_{f\sigma}^{(t)+}(l\tau) &= \sum_{-M_\mu}^{M_\mu} \sqrt{\frac{S_\tau + \eta(\sigma)M_l + \frac{1}{2}}{2S_\tau + 1}} X_f^{M_l, M_\tau = M_l - \sigma},
\end{aligned} \tag{2.31}$$

где операторы $\alpha_{f\sigma}^{(s,t)+}(l\mu)$ и $\beta_{f\sigma}^{(s,t)+}(\tau l)$ определены на наборе $\{N_- \leftrightarrow N_0\}$ всех возможных квазичастичных состояний в валентной зоне и $\{N_0 \leftrightarrow N_+\}$ состояний в зоне проводимости соответственно, а матричные элементы $\gamma_\lambda^{(s,t)}(l\tau)$ и $\gamma_\lambda^{(s,t)}(\mu l)$ имеют такое же значение, как и в (2.5). Операторы (2.31) действуют сразу на все компоненты спиновых мультиплетов $S_\tau = -M_\tau \div M_\tau$, $S_l = -M_l \div M_l$ и $S_\mu = -M_\mu \div M_\mu$ в секторах N_- , N_0 и N_+ .

Представление (2.31) не приводит к каким-либо фундаментальным отличиям в использованной ранее ячеечной теории возмущений, поскольку вклады от низкоспиновых и высокоспиновых партнёров аналогичны вкладам (2.25) от синглетных и триплетных состояний в АФМ и ФМ сверхобмен в La_2CuO_4 . Используя обобщённые проекционные операторы (с заменой p_0 на $\sum_\tau p_\tau$), можно записать коммутатор (2.19) в аналогичной форме, в которой

$$\hat{h}_1 = \sum_{\tau l l' \mu} \left[t_{ij}^{\mu l', \tau l} \sum_\sigma \alpha_{i\sigma}^{(s)+}(\mu l') \beta_{j\sigma}^{(t)}(\tau l) + t_{ij}^{l\tau, l' \mu} \sum_\sigma \beta_{i\sigma}^{(t)+}(l\tau) \alpha_{j\sigma}^{(s)}(l' \mu) \right] \tag{2.32}$$

и

$$G = \sum_{\tau l l' \mu} \left[\frac{t_{ij}^{\mu l', \tau l}}{\Delta_{\tau l l' \mu}} \sum_\sigma \alpha_{i\sigma}^{(s)+}(\mu l') \beta_{j\sigma}^{(t)}(\tau l) - \frac{t_{ij}^{l\tau, l' \mu}}{\Delta_{\tau l l' \mu}} \sum_\sigma \beta_{i\sigma}^{(t)+}(l\tau) \alpha_{j\sigma}^{(s)}(l' \mu) \right], \tag{2.33}$$

где $\Delta_{\tau l l' \mu} = (\varepsilon_\mu + \varepsilon_\tau) - (\varepsilon_l + \varepsilon_{l'})$. Здесь, например, вклады только от основных состояний $|\tau_0\rangle$, $|l_0\rangle$ и $|\mu_0\rangle$ в секторах N_- , N_0 и N_+ для FeVO_3 (см. рис.2.3.) имеют АФМ характер:

$$\hat{H}_S = \sum_{i \neq j} \frac{J_{ij}^{(a)}(l_0 \tau_0, l_0 \mu_0)}{(2S_{\tau_0} + 1)(2S_{l_0} + 1)} \left\{ \left(\hat{S}_{i l_0} \hat{S}_{j l_0} - \frac{1}{4} \hat{n}_{i l_0} \hat{n}_{j l_0} \right) - \left(\hat{S}_{i \tau_0} \hat{S}_{j \mu_0} - \frac{1}{2} \hat{n}_{i \tau_0} \hat{n}_{j \mu_0} \right) \right\} \quad (2.34)$$

С обменной константой $J_{ij}^{(a)} = 2(t_{ij}^{l_0 \tau_0, l_0 \mu_0}) / \Delta_{\tau_0 l_0 \mu_0}$, где $\Delta_{\tau_0 l_0 \mu_0} = (\varepsilon_{\mu_0} + \varepsilon_{\tau_0} - 2\varepsilon_{l_0})$ и множитель $(2S_{\tau_0} + 1)^{-1} (2S_{l_0} + 1)^{-1} = 1/30$ соответствует одноэлектронной природе сверхобменного взаимодействия между ячейками с высокими спинами и сумме по всем орбиталям λ в уравнении (2.4).

Для вывода (2.34) мы используем соотношения между операторами (2.31) и спином, а также коммутационные соотношения между разными компонентами спина:

$$\begin{aligned} \hat{n}_{l_0 \sigma} &= (2S_{\tau_0} + 1) \beta_{\sigma}^{(t)+}(l_0 \tau_0) \beta_{\sigma}^{(t)}(\tau_0 l_0) = (2S_{l_0} + 1) \alpha_{\sigma}^{(s)}(l_0 \mu_0) \alpha_{\sigma}^{(s)+}(\mu_0 l_0), \\ S_{l_0}^+ (2S_{\tau_0} + 1) \beta_{\uparrow}^{(t)+}(l_0 \tau_0) \beta_{\downarrow}^{(t)+}(\tau_0 l_0) &= -(2S_{l_0} + 1) \alpha_{\downarrow}^{(s)}(l_0 \mu_0) \alpha_{\uparrow}^{(s)+}(\mu_0 l_0) \end{aligned} \quad (2.35)$$

и

$$\begin{aligned} \hat{n}_{\tau_0 \sigma} + \hat{n}_{\tau_0} / (2S_{\tau_0}) &= (2S_{\tau_0} + 1) \beta_{\sigma}^{(t)}(\tau_0 l_0) \beta_{\sigma}^{(t)+}(l_0 \tau_0), \\ S_{\tau_0}^+ &= (2S_{\tau_0} + 1) \beta_{\downarrow}^{(t)}(\tau_0 l_0) \beta_{\uparrow}^{(t)+}(l_0 \tau_0), \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\hat{n}_{\mu_0 \sigma} = (2S_{l_0} + 1) \alpha_{\sigma}^{(s)+}(\mu_0 l_0) \alpha_{\sigma}^{(s)}(l_0 \mu_0), S_{\mu_0}^+ = -(2S_{l_0} + 1) \alpha_{\uparrow}^{(s)+}(\mu_0 l_0) \alpha_{\downarrow}^{(s)}(l_0 \mu_0).$$

В отличие от La_2CuO_4 , в оптически не возбуждённом FeVO_3 ФМ вклад в (2.22) от высокоспиновых партнёров в сверхобмен отсутствует, поскольку основное состояние ячейки в недопированном материале имеет наивысший возможный спин $5/2$. Примечательно в (2.34) 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 [см. второе слагаемое в (2.34)]. В этом случае спин как дырки S_{τ_0} , так и электронов S_{μ_0} в многоэлектронных состояниях равен 2 (см. рис.2.3).

Добавляя возбуждённое состояние $|l'\rangle$ к основным состояниям $|\tau_0\rangle$, $|\mu_0\rangle$ и $|l_0\rangle$, можно получить эффекты оптической накачки на частоте d-d переходов. В соответствии с новой последовательностью квазичастичных переходов, в коммутаторе (2.19) $\alpha_{\sigma}^{(s)+}(S_{l_0} = 5/2 \rightarrow S_{\mu_0} = 2)$ и $\beta_{\sigma}^{(t)+}(S_{\tau_0} = 2 \rightarrow S_{l_0} = 5/2)$ заменяются на $\alpha_{\sigma}^{(s)+}(S_{l'} = 3/2 \rightarrow S_{\mu_0} = 2) = \alpha_{\sigma}^{(t)+}(l' \mu_0)$ и

$\beta_{\sigma}^{(s)+} (S_{\tau_0} = 2 \rightarrow S_{l'} = 3/2) = \beta_{\sigma}^{(s)+} (\tau_0 l')$ соответственно. Таким образом, для новых операторов справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \hat{n}_{l_0\sigma} &= (2S_{\tau_0} + 1) \beta_{\sigma}^{(t)+} (l_0 \tau_0) \beta_{\sigma}^{(t)} (\tau_0 l_0), & \hat{n}_{l'\sigma} &= (2S_{l'} + 1) \alpha_{\sigma}^{(t)} (l' \mu_0) \alpha_{\sigma}^{(t)+} (\mu_0 l'), \\ S_{l_0}^+ &= (2S_{\tau} + 1) \beta_{\uparrow}^{(t)+} (l_0 \tau) \beta_{\downarrow}^{(t)} (\tau l_0), & S_{l'}^+ &= (2S_{l'} + 1) \alpha_{\downarrow}^{(t)} (l' \mu) \alpha_{\uparrow}^{(t)+} (\mu l'), \\ \hat{n}_{l'\sigma} &= (2S_{\tau} + 1) \beta_{\bar{\sigma}}^{(s)+} (l' \tau) \beta_{\bar{\sigma}}^{(s)} (\tau l'), & \hat{n}_{l_0\sigma} &= (2S_{l_0} + 1) \alpha_{\bar{\sigma}}^{(s)} (l_0 \mu) \alpha_{\bar{\sigma}}^{(s)+} (\mu l_0), \\ S_{l'}^+ &= -(2S_{\tau} + 1) \beta_{\uparrow}^{(s)+} (l' \tau) \beta_{\downarrow}^{(s)} (\tau l'), & S_{l_0}^+ &= (2S_{l_0} + 1) \alpha_{\downarrow}^{(s)} (l_0 \mu) \alpha_{\uparrow}^{(s)+} (\mu l_0). \end{aligned} \quad (2.37)$$

В отличие от La_2CuO_4 , сверхобмен в оптически возбуждённом FeVO_3 содержит качественно новые вклады,

$$\hat{h}_S = - \sum_{ij} \left\{ \frac{J_{ij}^{(b)} (l_0 \tau_0 l' \mu_0)}{(2S_{\tau_0} + 1)(2S_{l'} + 1)} + \frac{J_{ij}^{(c)} (l' \tau_0 l_0 \mu_0)}{(2S_{\tau_0} + 1)(2S_{l_0} + 1)} \right\} \left(\hat{S}_{i l_0} \hat{S}_{j l'} + \frac{1}{4} \hat{n}_{i l_0} \hat{n}_{j l'} \right), \quad (2.38)$$

где

$$J_{ij}^{(b)} (l_0 \tau_0 l' \mu_0) = 2 \left(t_{ij}^{l_0 \tau_0, l' \mu_0} \right)^2 / \Delta_{\tau_0 l_0 l' \mu_0}, \quad J_{ij}^{(c)} (l' \tau_0 l_0 \mu_0) = 2 \left(t_{ij}^{l' \tau_0, l_0 \mu_0} \right)^2 / \Delta_{\tau_0 l_0 l' \mu_0}. \quad (2.39)$$

Из этого соотношения следует, что при оптической накачке на частоте $\nu < E_g$ имеется вклад, аналогичный (2.25), а из-за пониженного спина $S_{l'} = 3/2$ в первом возбуждённом состоянии $|l'\rangle$ (см. Рис.2.3) он имеет ферромагнитную природу.

Как известно, эффекты взаимодействия Дзялошинского-Мории в La_2CuO_4 и FeVO_3 наблюдаются благодаря скосу магнитных моментов в невозбуждённом основном состоянии [78,223–225]. Используя идеи из работы [6], где автор стартует с локализованных электронных орбитальных состояний и рассматривает спин-орбитальное взаимодействие как возмущение, основное состояние можно записать в виде

$$|\tilde{l}_0\rangle \approx |l_0\rangle + \frac{\langle l' | \xi_{i l_0} (\hat{L}_i \hat{S}_{i l_0}) | l_0 \rangle}{\delta_{i l_0}} |l'\rangle, \quad (2.40)$$

где спин-орбитальное взаимодействие $\xi_{i l_0}$ 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 . Следуя уравнениям (2.22) и (2.24), 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

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

$$\times \frac{\left\{ \langle l' | \xi_{il_0} \hat{L}_i | l_0 \rangle - \langle l' | \xi_{jl_0} \hat{L}_j | l_0 \rangle \right\}}{\delta_{l_0 l'}} \left[\hat{S}_{il_0} \times \hat{S}_{jl_0} \right] \quad (2.41)$$

и

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

$$\times \left\{ \frac{\langle l' | \xi_{il_0} \hat{L}_i | l_0 \rangle}{\delta_{l_0 l'}} \left[\hat{S}_{il_0} \times \hat{S}_{j'l'} \right] - \frac{\langle l' | \xi_{jl_0} \hat{L}_j | l_0 \rangle}{\delta_{l_0 l'}} \left[\hat{S}_{il'} \times \hat{S}_{jl_0} \right] \right\}. \quad (2.42)$$

Поэтому относительная ориентация спинов и вектора Дзялошинского-Мории изменяется под оптической накачкой из-за индуцированного ФМ сверхобмена (2.38) в FeVO₃. Также отметим, что

$$\hat{H}_{DM}^{(ex)} \approx - \sum_{ij} \bar{D}_{ij}^{l'l_0} \left\{ \left[\hat{S}_{il_0} \times \delta \hat{S}_{jl} \right] - \left[\delta \hat{S}_{il} \times \hat{S}_{jl_0} \right] \right\} \neq 0, \quad (2.43)$$

при запрещённых одновременных оптических переходах i -я и j -я ячейки в обменно-связанной паре с центром инверсии, $\delta \hat{S}_{il} = (\hat{S}_{jl} - \hat{S}_{jl_0})$ и где величина вектора Дзялошинского-Мории

$$D_{i,j}^{l'l_0} = 2iJ_{ij}(l'\tau_0, l'\mu_0) \frac{\langle l' | \xi_{il_0} \hat{L}_i | l_0 \rangle}{\delta_{l_0 l'}}, \quad (2.44)$$

а $J_{ij}(l'\tau_0, l'\mu_0)$ равно выражению в первых скобках в (2.42). Запрещённые по спину оптические d - d -возбуждения достоверно наблюдаются в магнитных материалах [226,227].

2.3. Экспериментальное исследование сверхобменного взаимодействия в оксидах железа под оптической накачкой

Спектральные измерения с помощью лазерных импульсов с подстраиваемой длиной волны могут обеспечить эффективный способ раскрытия микроскопических механизмов, ответственных за модификацию обменного взаимодействия [A7]. Для установления спектроскопической корреляции между наблюдаемыми эффектами использовалась терагерцовая эмиссионная спектроскопия [228] с настраиваемой энергией фотонов лазерного импульса накачки [229]. Измеренный терагерцовый сигнал напрямую связан с динамикой намагниченности линейными уравнениями Максвелла [230]. Образцы приводились в однодоменное состояние с помощью магнитного поля ~ 0.1 Тл в плоскости.

Первоначально был исследован ромбоэдрический монокристалл бората железа FeVO_3 типа кальцита. Образец толщиной 370 мкм был вырезан перпендикулярно оси z , т. е. с антиферромагнитным вектором и слабым ферромагнитным моментом в базисной плоскости $xу$. На рис. 2.5(а) показаны временные кривые электрического поля, излучаемого фотовозбуждённым образцом, для различных энергий фотонов импульса накачки. Чтобы максимизировать обнаруженный сигнал, измерения проводились при низкой температуре 10 К. Как видно, сигналы состоят из квазимонохроматических колебаний на частоте около 450 ГГц, совпадающих с частотой q -АФМ моды FeVO_3 . Наблюдаемые формы волны не зависят ни от поляризации света накачки, ни от ориентации кристалла, а их знак меняется при изменении полярности приложенного магнитного поля. Сигналы обладают всеми свойствами, свидетельствующими о возбуждении q -АФМ путем модуляции сверхобменного взаимодействия [2].

На рис.2.4 изображено оптическое поглощение оксидов железа, определяемое электродипольными переходами с переносом заряда между p -орбиталями кислорода и d -орбиталями ионов Fe^{3+} , а также $d-d$ переходами одиночного иона Fe^{3+} [46,231].

Путём сопоставления экспериментальных данных с затухающими синусоидальными функциями была восстановлена амплитуда q -АФМ моды, представленной на рис. 2.5(б), как функция энергии фотонов накачки. Амплитуда демонстрирует явное резонансное поведение вблизи перехода ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ с центральной энергией ~ 2 эВ (см. рис. 2.4(а)). Для дальнейшего подтверждения этого наблюдения было измерено оптическое пропускание в зависимости от энергии фотонов для этого конкретного образца. Полученная

оптическая плотность полностью совпадает с зависимостью q-AFM амплитуды [см. рис. 2.5(b)], подтверждая, что оптическое возбуждение q-AFM моды и, следовательно, модуляция обменного отношения D/J обусловлены резонансной накачкой перехода ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$.

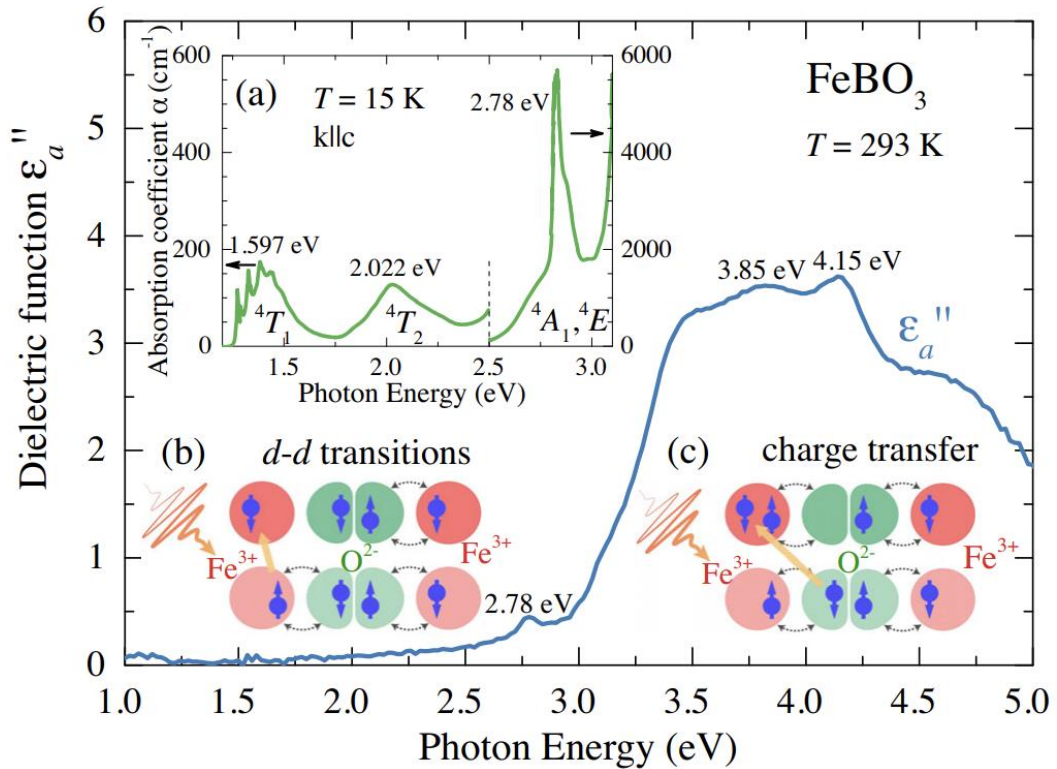


Рисунок 2.4 – Основная область: мнимая часть диэлектрической функции FeBO_3 в зависимости от энергии фотонов, измеренная с помощью спектроскопического эллипсометра. В отклике преобладают сильные переходы с переносом заряда выше 3 эВ. Вставки: (a) – коэффициент поглощения антиферромагнитного оксида железа FeBO_3 . Поглощение измерялось для света, распространяющегося вдоль оптической оси. Указаны полосы поглощения, обусловленные d-d-переходами из основного состояния 6A_1 в возбуждённые состояния 4T_1 , 4T_2 , 4A_1 , 4E . (b) – Модуляция сверхобменного взаимодействия за счёт накачки d-d переходов с переворотом спина от $S = 5/2$ в основном состоянии до $S = 3/2$ в возбуждённых состояниях. (c) – Схема, показывающая модуляцию сверхобменного взаимодействия с помощью переноса заряда, индуцированного лазером [A7].

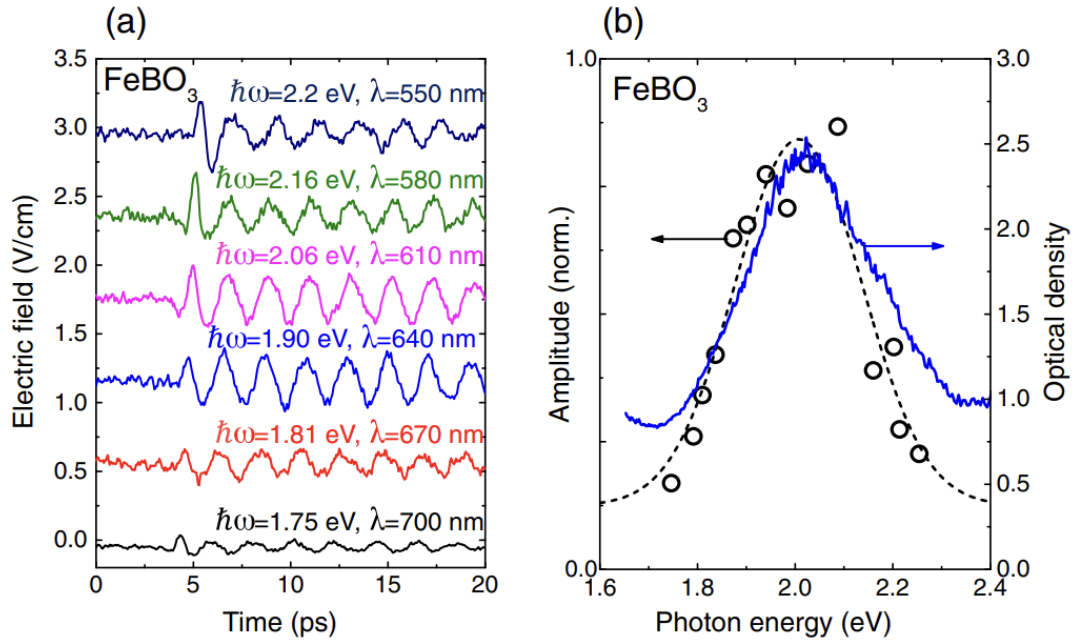


Рисунок 2.5. (a) – Формы волны терагерцового электрического поля, излучаемого FeBO₃, возбуждаемого фемтосекундными импульсами различной энергии фотонов (длины волн). Небольшое изменение задержки сигнала связано с неравенством оптических путей для разных длин волн. (b) – Амплитуда ТГц сигналов в зависимости от энергии фотона накачки (пустые кружки) показана вместе с измеренной оптической плотностью того же образца (сплошная линия). Амплитуда нормирована по мощности накачки, которая варьировалась для разных длин волн. Пунктирная линия является ориентиром [A7].

Чтобы проверить, присутствует ли наблюдаемое резонансное поведение в других оксидах железа, аналогичные измерения терагерцового излучения были проведены в ErFeO₃, принадлежащем к семейству орторомбических кристаллов редкоземельных ортоферритов. В этом материале также наблюдается терагерцовое излучение, соответствующее q-АФМ моде [2]. В качестве примера на рис. 2.6 показана зависимость амплитуды q-АФМ моды образца ErFeO₃ от энергии фотонов. Оптическая плотность образца также показана на рис. 2.6. Как и в FeBO₃, амплитуда достигает максимума при энергии фотона, соответствующей полосе поглощения ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$. В то же время нет четких доказательств вклада f-f-переходов между локализованными состояниями Er³⁺ (видны как узкие пики чуть ниже 1,9-эВ на рис. 2.6) в возмущение отношения D/J . Однако эффективность ТГц-излучения, по-видимому, сосредоточена на немного более высокой энергии фотона по сравнению с полосой поглощения d-d. Это может свидетельствовать о некотором влиянии f-f-переходов, а также может

быть связано с несоответствием скоростей между терагерцовыми и оптическими волнами на разных частотах.

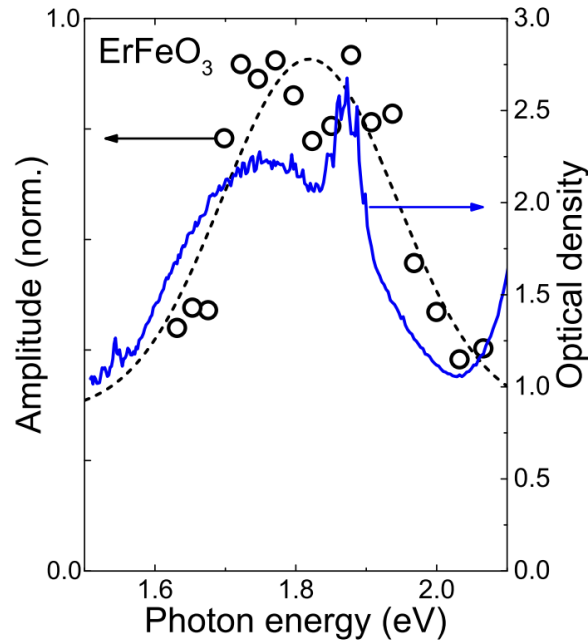


Рисунок 2.6 – Амплитуда терагерцового сигнала в зависимости от энергии фотона накачки (светлые кружки) показана вместе с измеренной оптической плотностью образца ErFeO_3 (сплошная линия). Штриховая линия - ориентир. Узкая полоса при $\sim 1,87$ эВ связана с f - f -переходами в ионах Er^{3+} . Это измерение было выполнено при комнатной температуре [A7].

При использовании единичного кристалла бората β -бария (ВВО) энергия фотонов основного лазерного импульса при 1,55 эВ была удвоена до 3,1 эВ для накачки образцов в области сильного поглощения вблизи их щели переноса заряда (рис. 2.4). Однако в этом случае не наблюдалось терагерцового излучения от всех образцов. Хотя этот результат противоречит основанному на переносе заряда механизму модуляции сверхобмена [рис. 2.4(с)], следует иметь в виду, что из-за сильного поглощения более 10^3 см^{-1} при 3,1 эВ глубина проникновения лазерного импульса составляет всего ~ 1 мкм, что значительно меньше, чем в области прозрачности (~ 70 мкм). Поэтому терагерцовый сигнал излучается из значительно более тонкой части образца, чем в диапазоне 1,7–2,3 эВ. Скорее всего, он опускается ниже уровня шума и поэтому требует более детального изучения. Тем не менее, можно с уверенностью утверждать, что в оптической модуляции обменного отношения D/J в оксидах железа преобладает накачка d - d -переходов, расположенных ниже переходов с переносом заряда по частоте накачки.

Существующие модели неравновесного обмена [232] не учитывают возможности лазерно-индуцированных переворотов спина за счёт магнитодипольных переходов или нелокальных оптических переходов, связанных с генерацией экситон-магнонных пар в соседних узлах решётки [233]. Здесь мы теоретически обсуждаем, как включение возбуждённых состояний магнитного катиона может привести к изменению сверхобменного взаимодействия при оптической накачке. Используется формализм, недавно развитый в [A1]. Рассматривается свободный от редкоземельных элементов случай FeVO_3 . В его основном состоянии наблюдается отличное от нуля значение угла наклона спина $\varphi_0 \approx 0.95^\circ$, что можно объяснить взаимодействием Дзялошинского-Мории [234]. При оптической накачке заселяются триплетные возбуждённые состояния 4T_2 со спином $S = \frac{3}{2}$.

Чтобы прояснить физику сложного многоэлектронного подхода [A1], мы иллюстрируем оптическую модуляцию сверхобменного взаимодействия на рис. 2.7. 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. 2.7). 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. 2.7) 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.

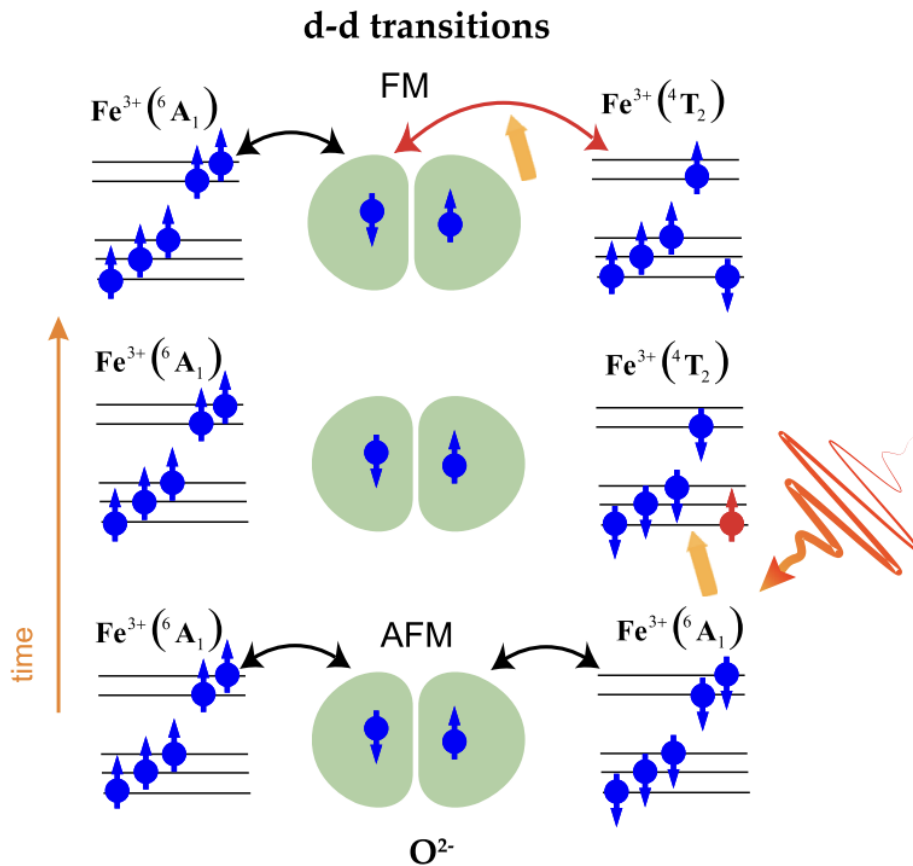


Рисунок 2.7 – Иллюстрация фотоиндуцированной модуляции сверхобменного взаимодействия в оксиде железа. В основном состоянии (нижняя панель) прыжки приводят к антиферромагнитному выравниванию спинов. Оптическое возбуждение переворачивает один спин в ионе железа (красный, средняя панель), и в результате в возбуждённом состоянии (верхняя панель) взаимодействие становится ферромагнитным, и большее количество спинов меняет свою ориентацию [A7].

Мы предполагаем, что оптический переход происходит мгновенно, а время жизни возбуждённого иона Fe^{3+} превышает характерное время изменения сверхобменного взаимодействия $h/W \sim 10^{-15}$ с, где W - ширина полосы.

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. 2.8. 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. 2.8. Вторым эффектом – 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 $Fe^{3+}(^4T_2)$ изменяется, что определяется изменившимися величинами сверхобменного и спин-орбитального взаимодействий:

$$\varphi_{ex} = \left(\pi - \frac{D_{ex}}{J_{ex}} \right). \quad (2.45)$$

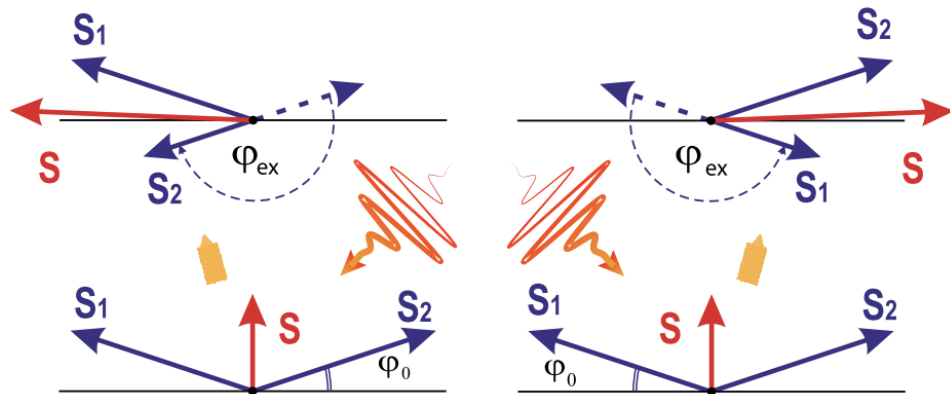


Рисунок 2.8 – Изменение взаимной ориентации магнитных моментов в обменно-связанной паре ионов Fe^{3+} за счёт смены знака сверхобменного взаимодействия с АФМ ($J_{ij} < 0$, нижняя часть) на ФМ ($J_{ij}^{ex} > 0$, верхняя часть), индуцированного лазерным импульсом. Нижняя часть показывает относительную 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 $S_1 = 3/2$, $S_2 = 5/2$ [А7].

Эти процессы проиллюстрированы на рис. 2.8. Фазовый сдвиг $\sim \pi$ возникает из-за переворота спина на оптически возбужденном центре Fe^{3+}

4T_2) в одной из магнитных подрешёток под действием оптически индуцированного ФМ сверхобменного взаимодействия $J_{ij}^{ex} > 0$.

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 $J_{ij}^{ex} > 0$. Поскольку оптическое поглощение в обеих подрешётках АФМ материала идентично, полный магнитный момент при оптической накачке всё ещё близок к нулю, и макроскопическое ФМ упорядочение не возникает (рис. 2.8). Очевидно, что в линейном режиме концентрация x оптически возбуждённых центров пропорциональна интенсивности оптической накачки, которая не должна быть слишком большой, чтобы избежать пробоя диэлектрика. Используя коэффициент поглощения FeVO_3 (рис. 2.4), размер его элементарной ячейки, плотность энергии накачки и объём возбуждения, можно оценить, что в данном эксперименте $x \leq 10^{-3}$. Это число соответствует имеющейся оценке модуляции отношения $D/J \geq 10^{-4}$ [2].

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 $\Delta S = 1$. Наш результат демонстрирует еще одну альтернативу используемым в настоящее время теоретическим подходам, основанным на модели Хаббарда, для описания сверхбыстрых взаимодействий света и спина. В целом это показывает новые возможности резонансного оптического управления обменным взаимодействием и тем самым открывает новые перспективы для экспериментальных и теоретических исследований в области сверхбыстрого магнетизма.

Глава 3. Обменное взаимодействие в оксидах переходных элементов при спиновом кроссовере под высоким давлением

3.1. Вывод сверхобменного гамильтониана и его аддитивность

Цель этой главы – ответить на вопрос, как 180-градусное сверхобменное взаимодействие зависит от спина катиона в оксидах переходных металлов при высоком давлении и могут ли изменения кристаллического поля привести к изменению его природы с АФМ на ФМ [A8].

Как и при исследовании влияния оптической накачки на обменное взаимодействие, мы используем теорию возмущений для вычисления величины сверхобмена, соответствующую методу LDA+GTB. В качестве рабочего инструмента возьмём сверхобменный гамильтониан, в структуре которого суммируются независимые вклады, включающие основные $|n_0\rangle = |(N_0, M_S)_{n_0}\rangle$, возбуждённые электронные $|e(h)\rangle = |(N_{\pm}, M_S)_{e(h)}\rangle$ (e) и дырочные (h) состояния при энергиях $\varepsilon_{e(h)}$ секторов конфигурационного пространства $N_{\pm} = n_0 \pm 1$ для пары взаимодействующих магнитных катионов (см. Рис.3.1):

$$\hat{H}_S = \sum_{i \neq j} J_{ij} \left(\hat{S}_{i n_0} \hat{S}_{j n_0} - \frac{1}{4} \hat{n}_{i n_0}^{(e)} \hat{n}_{j n_0}^{(h)} \right), \quad J_{ij} = \sum_{he} \frac{J_{ij}(h, n_0, e)}{(2S_h + 1)(2S_{n_0} + 1)}, \quad (3.1)$$

где $J_{ij}(h, n_0, e) = 2(t_{ij}^{n_0 h, n_0 e})^2 / \Delta_{n_0 h e}$ и $\Delta_{n_0 h e} = \varepsilon_e + \varepsilon_h - 2\varepsilon_{n_0}$. Второй вклад в (3.1) отличается от общепринятого способа записи сверхобменного взаимодействия и совпадает с обычной формой $\frac{1}{4} \hat{n}_i \hat{n}_j$ для полузаполненных оболочек, где имеется электрон-дырочная симметрия. Параметр сверхобменного взаимодействия J_{ij} в (3.1) аддитивен для всех состояний электрона $|e\rangle$ и дырки $|h\rangle$ в секторах N_{\pm} на рис.3.1 и получен во втором порядке теории возмущений по межзонному вкладу $\delta \hat{H}_1$ в полный гамильтониан \hat{H}_1 межатомных перескоков электронов:

$$\delta \hat{H}_1 = \sum_{ij} \hat{h}_{ij}^{out} = \sum_{ij} \sum_{nhe} \left[t_{ij}^{el, hn} \sum_{\sigma} \alpha_{i\sigma}^{\dagger}(en) \beta_{j\sigma}(hn) + \sum_{\sigma} \beta_{i\sigma}^{\dagger}(nh) \alpha_{j\sigma}(ne) \right], \quad (3.2)$$

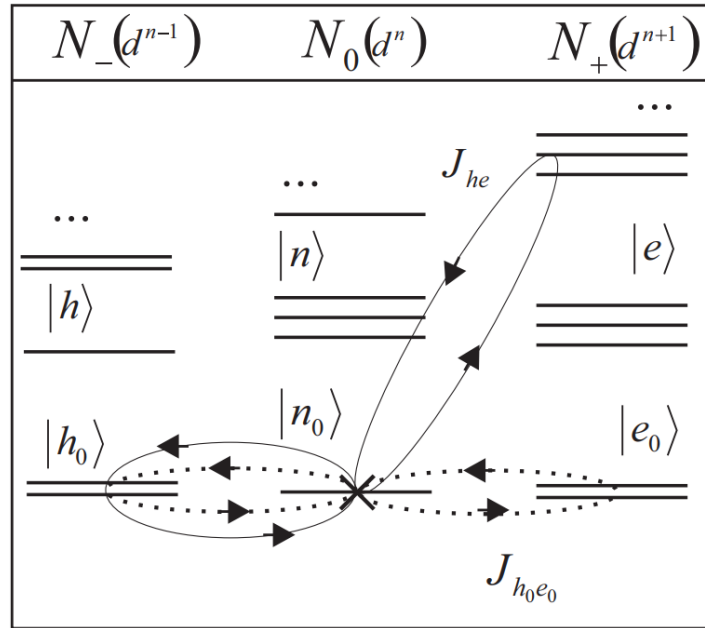


Рисунок 3.1 – Схема сверхобменного взаимодействия, иллюстрирующая свойство аддитивности по виртуальным электронным возбуждениям, включающим все основные состояния $J_{h_0e_0}$ (пунктирная линия, мы называем её главной обменной петлёй) и возбуждённый электронный d^{n+1} вклад J_{he} (сплошная линия, мы называем её возбуждённой обменной петлёй) [A8].

который описывает рождение и уничтожение пары виртуальных электрона (обозначается оператором $\alpha_{i\sigma}^\dagger$) и дырки (оператор $\beta_{i\sigma}^\dagger$). Именно виртуальные возбуждения через диэлектрическую щель Δ_{nhe} в зону проводимости и обратно в (3.2) дают вклад в сверхобменное взаимодействие. Полный многоэлектронный гамильтониан в представлении операторов Хаббарда имеет вид $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$, где \hat{H}_0 содержит все многоэлектронные состояния участвующих конфигураций d^n и d^{n+1} , а \hat{H}_1 описывает все межатомные одноэлектронные перескоки (кинетическая энергия):

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left\{ \sum_h (\varepsilon_h - N_- \mu) X_i^{hh} + \sum_n (\varepsilon_n - N_0 \mu) X_i^{nn} + \sum_e (\varepsilon_e - N_+ \mu) X_i^{ee} \right\}, \quad (3.3)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{ij} \sum_{rr'} t_{ij}^{rr'} X_i^{r\dagger} X_j^r \quad (3.4)$$

для материала с магнитными катионами в произвольной электронной конфигурации d^n . Любой оператор Хаббарда $X_i^r = |p\rangle\langle q|$, построенный в полном и ортогональном наборе собственных состояний $|p\rangle$, нумеруется парой индексов, обозначающих начальное состояние $|q\rangle$ и конечное

состояние $|p\rangle$ возбуждения [235,236]. Каждое возбуждение удобнее нумеровать одним векторным индексом $r=(p,q)$ (так называемым корневым вектором [215], играющим роль индекса зоны квазичастиц). Здесь операторы рождения электронов для векторных индексов $r=(n,h)$ или $r=(e,n)$ возбуждений в уравнении (3.2) обозначаются через $\beta_{i\sigma}^\dagger(N_- \rightarrow N_0)$ и $\alpha_{i\sigma}^\dagger(N_0 \rightarrow N_+)$ соответственно. Элемент матрицы перескока в (3.4) равен

$$t_{ij}^{rr'} = \sum_{\lambda\lambda'} t_{ij}^{\lambda\lambda'} \sum_{\sigma} [\gamma_{\lambda\sigma}^*(r) \gamma_{\lambda'\sigma}(r') + \gamma_{\lambda'\sigma}^*(r) \gamma_{\lambda\sigma}(r')] \quad (3.5)$$

и

$$\gamma_{\lambda\sigma}(r) = \langle e | c_{i\lambda\sigma}^\dagger | n \rangle \times \delta_{S_{ie}, S_{in} \pm |\sigma|} \times \delta_{M_e, M_n + \sigma}, \quad (3.6)$$

где корневые вектора r и r' пробегают по всем возможным квазичастичным возбуждениям (e,n) и (n,h) между многоэлектронными состояниями $|n\rangle$ и $|e(h)\rangle$ с энергиями ε_n и $\varepsilon_{e(h)}$ в секторах N_0 и N_{\pm} конфигурационного пространства (рис.3.1). Эти квазичастичные возбуждения описываются недиагональными элементами $t_{ij}^{rr'} = t_{ij}^{nh,ne}$. В традиционной модели Хаббарда имеется только один такой элемент, соответствующий возбуждениям между нижней и верхней хаббардовскими зонами.

Вывод выражений (3.1) и (3.6), как и в предыдущей главе, начинается с p-d модели $\hat{H} = \hat{H}_d + \hat{H}_p + \hat{H}_{pd} + \hat{H}_{pp}$, где

$$\begin{aligned} \hat{H}_d &= \sum_{f\lambda\sigma} \left[(\varepsilon_{\lambda} - \mu) d_{\lambda f\sigma}^+ d_{\lambda f\sigma} + \frac{1}{2} U_{\lambda} n_{\lambda f}^{\sigma} n_{\lambda f}^{-\sigma} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\lambda'\sigma'} \left(-J_d d_{\lambda f\sigma}^+ d_{\lambda f\sigma'} d_{\lambda' f\sigma'}^+ d_{\lambda' f\sigma} + \sum_{f'} V_{\lambda\lambda'} n_{\lambda f}^{\sigma} n_{\lambda' f'}^{\sigma'} \right) \right], \\ \hat{H}_p &= \sum_{m\alpha\sigma} \left[(\varepsilon_{\alpha} - \mu) p_{\alpha m\sigma}^+ p_{\alpha m\sigma} + \frac{1}{2} U_{\alpha} n_{\alpha m}^{\sigma} n_{\alpha m}^{-\sigma} + \sum_{\alpha'm'\sigma'} V_{\alpha\alpha'} n_{\alpha m}^{\sigma} n_{\alpha' m'}^{-\sigma'} \right], \\ \hat{H}_{pd} &= \sum_{mf} \sum_{\alpha\lambda\sigma\sigma'} (t_{\lambda\alpha} p_{\alpha m\sigma}^+ d_{f\lambda\sigma} + H.c. + V_{\alpha\lambda} n_{\alpha m}^{\sigma} n_{\lambda f}^{\sigma'}), \\ \hat{H}_{pp} &= \sum_{mm'} \sum_{\alpha\beta\sigma} (t_{\alpha\beta} p_{\alpha m\sigma}^+ p_{\beta m'\sigma} + H.c.). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Здесь $n_{\lambda i}^{\sigma} = d_{\lambda i\sigma}^{\dagger} d_{\lambda i\sigma}$, $n_{\alpha m}^{\sigma} = p_{\alpha m\sigma}^{\dagger} p_{\alpha m\sigma}$, где индексы $i(j)$ и $m(n)$ пробегают по всем позициям $d_{\lambda} = d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-z^2}$, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} и $p_{\alpha} = p_x, p_y, p_z$ локализованных одноэлектронных состояний с энергиями ε_{λ} и ε_{α} ; t_{im}^{α} и $t_{mn}^{\alpha\beta}$ – матричные элементы перескока; U_d, U_p и J_H – одноузельные кулоновские

взаимодействия и хундовское обменное взаимодействие; V_{in}^{pd} – энергия отталкивания электронов катиона и аниона. Корректный переход от гамильтониана (3.1) к эффективному обменному гамильтониану в многоэлектронном представлении операторов Хаббарда возможен при построении хорошо локализованных ячеечных состояний Ванье для кислорода $|p_{\lambda i \sigma}^{\dagger}\rangle$. Хотя не существует общего вывода канонического преобразования $|p_{\lambda i \sigma}^{\dagger}\rangle \leftrightarrow |p_{\alpha m \sigma}^{\dagger}\rangle$ для произвольной симметрии решётки, мы предполагаем, что каноническое представление существует и что ячеечные функции Ванье для кислорода существенно локализованы [96,207,209]. В многоэлектронном представлении одноэлектронные операторы $p_{\lambda i \sigma}^{\dagger}$ и $d_{\lambda i \sigma}^{\dagger}$ можно записать в виде сверхпозиции операторов Хаббарда, которые описывают одноэлектронные возбуждения из состояний низкоспиновых и высокоспиновых партнёров $|h(e)\rangle$ со спином $S_{e(h)} = S_n \pm 1/2$ в нейтральное состояние $|n\rangle$:

$$d_{\lambda i \sigma}^{\dagger} = \sum_n \left[\sum_e \gamma_{\lambda}(ne) \alpha_{i \sigma}^{\dagger}(ne) + \sum_h \gamma_{\lambda}(nh) \beta_{i \sigma}^{\dagger}(nh) \right], \quad (3.8)$$

где новые операторы $\alpha_{i \sigma}^{\dagger}(en)$ и $\beta_{i \sigma}^{\dagger}(nh)$ обозначают добавление к основному состоянию электрона $N_0 \rightarrow N_+$ и дырки $N_- \rightarrow N_0$ соответственно. Вычисление матричных элементов в уравнении (3.5) в соответствии с правилами сложения углового момента приводят к следующим соотношениям:

$$\alpha_{i \sigma}^{\dagger}(en) = \begin{cases} \eta(\sigma) \sum_{-M_e}^{M_e} \sqrt{\frac{S_n - \eta(\sigma)M_e + \frac{1}{2}}{2S_n + 1}} X_i^{M_e, M_n = M_e - \sigma}, \\ \sum_{-M_e}^{M_e} \sqrt{\frac{S_n + \eta(\sigma)M_e + \frac{1}{2}}{2S_n + 1}} X_i^{M_e, M_n = M_e - \sigma} \end{cases} \quad (3.9)$$

и

$$\beta_{i \sigma}^{\dagger}(nh) = \begin{cases} \eta(\sigma) \sum_{-M_e}^{M_e} \sqrt{\frac{S_h - \eta(\sigma)M_n + \frac{1}{2}}{2S_n + 1}} X_i^{M_n, M_h = M_n - \sigma}, \\ \sum_{-M_e}^{M_e} \sqrt{\frac{S_h + \eta(\sigma)M_n + \frac{1}{2}}{2S_h + 1}} X_i^{M_n, M_h = M_n - \sigma} \end{cases} \quad (3.10)$$

где верхние и нижние выражения соответствуют $S_e = S_n - |\sigma|$ и $S_e = S_n + |\sigma|$ соответственно. Сверхобменное взаимодействие появляется во втором порядке теории возмущений в соответствии с процессами перескока \hat{H}_1 в (3.3), которые отвечают виртуальным возбуждениям через диэлектрическую щель в зону проводимости и обратно в валентную зону. Эти возбуждения квазичастиц отвечают электрон-дырочным возбуждениям и описываются недиагональными элементами с корневыми векторами $r = (h, n)$ и (n, e) . Чтобы выделить эти вклады, мы используем набор проекционных операторов P_h и P_e , которые обобщают анализ модели Хаббарда [108] на мотт-хаббардовский подход с произвольным спектром квазичастиц, где $P_h = \left(X_i^{hh} + \sum_n X_i^{mn} \right) \left(X_j^{hh} + \sum_{n'} X_j^{n'n'} \right)$ и $P_e = X_i^{ee} + X_j^{e'e'} - X_i^{ee} \sum_{e'} X_j^{e'e'}$ с $1 \leq h \leq N_h$, $1 \leq n \leq N_n$ и $1 \leq e(e') \leq N_e$. Эти операторы удовлетворяют соотношениям $\left(\sum_{h=1}^{N_h} P_h + \sum_{e=1}^{N_e} P_e \right) = 1$ и $P_h P_e = 0$, $P_h P_{h'} = \delta_{hh'} P_h$, $P_e P_{e'} = \delta_{ee'} P_e$. Мы вводим гамильтониан обменно-связанной (i, j) пары: $\hat{h}_{ij} = \left(\hat{h}_0 + \hat{h}_1^{in} \right) + \hat{h}_1^{out}$, где $\left(\hat{h}_0 + \hat{h}_1^{in} \right) = \sum_{hh'} P_h \hat{h}_{ij} P_{h'} + \sum_{ee'} P_e \hat{h}_{ij} P_{e'}$; $\hat{h}_1^{out} = \left(\sum_h P_h \right) \hat{h}_{ij} \left(\sum_e P_e \right) + \left(\sum_e P_e \right) \hat{h}_{ij} \left(\sum_h P_h \right)$ дают внутризонные и межзонные вклады в гамильтониан $\hat{H}_1 = \sum_{ij} \hat{h}_{ij}$ соответственно. В унитарном преобразовании гамильтониан для пары (i, j) равен $\tilde{h}_{ij} = e^{\hat{G}} \hat{h}_{ij} e^{-\hat{G}}$, где \hat{G} удовлетворяет уравнению

$$\left(\sum_h P_h \right) \hat{h}_{ij} \left(\sum_e P_e \right) + \left(\sum_e P_e \right) \hat{h}_{ij} \left(\sum_h P_h \right) + \left[\hat{G}, \left(\sum_{hh'} P_h \hat{h}_{ij} P_{h'} + \sum_{ee'} P_e \hat{h}_{ij} P_{e'} \right) \right] = 0, \quad (3.11)$$

и преобразованный гамильтониан \tilde{h}_{ij} во втором порядке теории возмущений по межзонным перескокам \hat{h}_1^{out} можно записать в виде

$$\tilde{h}_{ij} \approx \left(\sum_{hh'} P_h \hat{h}_{ij} P_{h'} + \sum_{ee'} P_e \hat{h}_{ij} P_{e'} \right) + \frac{1}{2} \left[\hat{G}, \left\{ \left(\sum_h P_h \right) \hat{h}_{ij} \left(\sum_e P_e \right) + \left(\sum_e P_e \right) \hat{h}_{ij} \left(\sum_h P_h \right) \right\} \right], \quad (3.12)$$

где

$$\begin{aligned} \left(\sum_h P_h \right) \hat{h}_{ij} \left(\sum_e P_e \right) &= \sum_{n\sigma} \sum_{he} t_{ij}^{en, hn} \alpha_{i\sigma}^\dagger(en) \beta_{j\sigma}(hn), \\ \left(\sum_e P_e \right) \hat{h}_{ij} \left(\sum_h P_h \right) &= \sum_{n\sigma} \sum_{he} t_{ij}^{ne, nh} \beta_{i\sigma}^\dagger(nh) \alpha_{j\sigma}(ne), \end{aligned} \quad (3.13)$$

и

$$\hat{G} = \sum_{nhe} \left[\frac{t_{ij}^{en,hn}}{\Delta_{nhe}} \sum_{\sigma} \alpha_{i\sigma}^{\dagger}(en) \beta_{j\sigma}(hn) - \frac{t_{ij}^{nh,ne}}{\Delta_{n_0he}} \sum_{\sigma} \beta_{i\sigma}^{\dagger}(nh) \alpha_{j\sigma}(ne) \right] \quad (3.14)$$

с энергетическим знаменателем $\Delta_{nhe} = (\varepsilon_e + \varepsilon_h) - 2\varepsilon_n$. Эффекты симметрии окружения лигандами магнитных ионов учитываются функциями Ванье для подрешётки ионов кислорода, как и процедура точной диагонализации при построении конфигурационного пространства состояний ячейки $|n\rangle$ и $|h(e)\rangle$ с энергиями ε_n и $\varepsilon_{e(h)}$ соответственно. Согласно соотношениям

$$\hat{n}_{in\sigma}^{(e)} = (2S_h + 1) \beta_{i\sigma}^{\dagger}(nh) \beta_{i\sigma}(hn), \quad \hat{n}_{in\sigma}^{(h)} = (2S_n + 1) \alpha_{i\sigma}(ne) \alpha_{i\sigma}^{\dagger}(en), \quad (3.15)$$

$$\hat{S}_{in}^{+} = \begin{cases} (2S_h + 1) \beta_{i\uparrow}^{\dagger}(nh) \beta_{i\downarrow}(hn) = (2S_n + 1) \alpha_{\downarrow}(ne) \alpha_{\downarrow}^{\dagger}(en), & S_n = S_h + |\sigma|; S_e = S_n + |\sigma| \\ -(2S_h + 1) \beta_{i\uparrow}^{\dagger}(nh) \beta_{i\downarrow}(hn) = -(2S_n + 1) \alpha_{\downarrow}(ne) \alpha_{\downarrow}^{\dagger}(en), & S_n = S_h - |\sigma|; S_e = S_n - |\sigma| \end{cases} \quad (3.16)$$

$$\hat{S}_{in}^z = \begin{cases} (2S_h + 1) \sum_{\sigma} \eta(\sigma) \beta_{i\sigma}^{\dagger} \beta_{i\sigma} = (2S_n + 1) \sum_{\sigma} \eta(\sigma) \alpha_{i\sigma} \alpha_{i\sigma}^{\dagger}, & S_n = S_h + |\sigma|; S_e = S_n + |\sigma| \\ -(2S_h + 1) \sum_{\sigma} \eta(\sigma) \beta_{i\sigma}^{\dagger} \beta_{i\sigma} = -(2S_n + 1) \sum_{\sigma} \eta(\sigma) \alpha_{i\sigma} \alpha_{i\sigma}^{\dagger}, & S_n = S_h - |\sigma|; S_e = S_n - |\sigma| \end{cases}$$

и предполагая, что основное состояние $|n\rangle = |n_0\rangle$ заполнено при $T = 0$ К, сверхобменный гамильтониан принимает форму

$$\hat{H}_S = \sum_{i \neq j} \tilde{h}_{ij} = \sum_{i \neq j} \left\{ J_{ij}^{-} \hat{S}_{in_0} \hat{S}_{jn_0} - \frac{1}{4} J_{ij}^{+} \hat{n}_{in_0}^{(e)} \hat{n}_{jn_0}^{(h)} \right\}, \quad (3.17)$$

где

$$J_{ij}^{-} = \sum_{he} ' \frac{J_{ij}(h, n_0, e)}{(2S_h + 1)(2S_{n_0} + 1)} - \sum_{he} '' \frac{J_{ij}(h, n_0, e)}{(2S_h + 1)(2S_{n_0} + 1)} \quad (3.18)$$

и

$$J_{ij}^{+} = \sum_{he} ' \frac{J_{ij}(h, n_0, e)}{(2S_h + 1)(2S_{n_0} + 1)} + \sum_{he} '' \frac{J_{ij}(h, n_0, e)}{(2S_h + 1)(2S_{n_0} + 1)}, \quad (3.19)$$

и $\hat{n}_{in_0}^{(e)} = \sum_{\sigma} \hat{n}_{in_0\sigma}^{(e)}$, $\hat{n}_{in_0}^{(h)} = \sum_{\sigma} \hat{n}_{in_0\sigma}^{(h)}$. Поскольку в первом вкладе $(\sum_{he} ' \dots)$ суммируются обменные петли с $S_h = S_e$, а во втором $(\sum_{he} '' \dots)$ – обменные петли с $S_h = S_e \pm 1$, то сверхобмен \hat{H}_S содержит все возможные ненулевые вклады, и обменная константа J_{ij}^{-} в (3.17) представляет собой сумму двух АФМ и ФМ вкладов. Отметим, что для получения (3.18) для равных спинов $S_{in_0} = S_{jn_0}$ на разных ячейках i и j решётки мы можем использовать равенство

$$J_{ij} = \sum_{he} J_{ij}(h, n_0, e) = J_{ij}^{AFM} + J_{ij}^{FM} = 2 \sum_{he} \frac{(t_{ij}^{n_0 h, n_0 e})^2 (\delta_{S_h, S_e} + \delta_{S_h, S_e \pm 1})}{\Delta_{n_0 he}} \delta_{S_{n_0}, S_h + \sigma}. \quad (3.20)$$

Это простой, но не очевидный вывод, поскольку знак обменного параметра J_{ij}^{AFM} (J_{ij}^{FM}) становится ясен только после того, как спиновые корреляторы выведены из операторной структуры гамильтониана (3.2). Уравнения (3.18) и (3.19) обобщают результаты работы [A1] на оксидные материалы с произвольными переходными элементами.

Используя (3.18), обменный параметр для пары взаимодействующих спинов $S_{i n_0} = S_{j n_0}$ можно представить в форме

$$J_{ij} = J_{ij}^{AFM} + J_{ij}^{FM}. \quad (3.21)$$

Это равенство и его связь со спином $S_{h(e)}$ в состояниях $|h(e)\rangle$ было получено в работах [A1, A9-A14] для бората железа, а также впервые кратко упомянуто в работах [77]. Виртуальные межзонные перескоки электронов (n_0, e) и (n_0, h) соответствуют только одному из вкладов в сумме $J_{ij} = \sum_{he} J_{ij}(h, n_0, e)$, а любой вклад $J_{he} = \sum_{ij} J_{ij}(h, n_0, e)$ может быть представлен двойной петлёй, (т.н. обменной петлёй), отмеченной одной и той же линией (сплошной или пунктирной). На рис.3.1 вклады J_{he} показаны двойными обменными петлями со стрелками, соединяющими основное состояние $|n_0\rangle$ магнитных ионов со всеми основными $|h_0(e_0)\rangle$ и возбуждёнными $|h(e)\rangle$ состояниями.

3.2. Правила для знака различных вкладов в сверхобмен

Результатом данной главы является классификация различных вкладов по соотношению спинов S_h и S_e . 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, т.е. в любом другом случае вклад в сверхобмен от этой пары состояний $|h\rangle$ и $|e\rangle$ просто невозможен. Знак полного обменного взаимодействия (ФМ или АФМ) зависит от соотношения относительных величин вкладов. Основная сложность состоит в большом количестве возбуждённых состояний в секторах N_{\pm} конфигурационного пространства. Благодаря наименьшему знаменателю $\Delta_{n_0 h_0 e_0}$ в сверхобмене (3.1) основная обменная петля с участием основных состояний $|h_0(e_0)\rangle$ может формировать доминирующий вклад $J_{h_0 e_0}$. Однако вклады J_{he} от возбуждённых состояний $|h(e)\rangle$ в секторах N_{\pm} могут конкурировать с основной обменной петлей из-за доминирующего числителя, если возбуждённая обменная петля возникает путём перекрытия состояний с e_g симметрией, а основная обменная петля образуется за счёт π -связи, несмотря на наименьший знаменатель $\Delta_{n_0 he}$ в уравнении (3.1). Проблема в том, что без сложного численного расчёта с учётом всех интегралов перескока (3.4) трудно получить окончательный ответ о величине и знаке сверхобменного взаимодействия. Например, такие численные расчёты были проведены для La_2CuO_4 с конфигурацией d^9 , где число вкладов превышает десять [100,222]. Приведём качественный критерий, учитывающий оба фактора в случае перекрытия как σ , так и π в гамильтониане (3.2) (где перескок $t_{ij}^{el, hn}$ получается путём отображения многозонной p-d модели, которая включает интеграл перекрытия σ или π), и энергетическую щель Δ_{nhe} в произвольной обменной петле J_{he} . Минимальная щель $\Delta_{n_0 h_0 e_0}$ как раз совпадает с диэлектрической щелью E_g в оксидных материалах. 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 $\Delta_{n_0h_0e_0} \sim E_g$. Эти возбуждения, входящие в основную обменную петлю, изображены на рис. 3.1 пунктирной линией.

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 петлей, а виртуальными электронными возбуждениями (обменными петлями) с участием возбуждённых состояний e_g с перекрытием σ . Эти виртуальные возбуждения изображены на рис.3.1 сплошной линией. Если такие обменные петли отсутствуют, то знак сверхобмена по-прежнему контролируется основной петлей с π -перекрытием.

Здесь приоритет имеет перекрытие σ . Действительно, сверхобменное взаимодействие пропорционально четвёртой степени интеграла перекрытия $I_{\sigma(\pi)} = \rho(|\Delta R|) \chi_{\sigma(\pi)}$ между электронными состояниями аниона и магнитного катиона, где радиальная часть $\rho(|\Delta R|)$ зависит только от анион-катионного расстояния ΔR , а угловая часть $\chi_{\sigma(\pi)}$ зависит от углового распределения анионов. Квадрат отношения интегралов перекрытия $(I_\pi/I_\sigma)^2$ для состояний e_g и t_{2g} , участвующих в сверхобмене посредством σ и π связи в одних и тех же октаэдрических комплексах, представляет собой следующее соотношение: $(I_\pi/I_\sigma)^2 = (\chi_\pi/\chi_\sigma)^2 = 1/3$. Таким образом, четвёртая степень даёт соотношение матричных элементов ~ 0.1 , т.е. конкуренция вкладов с участием виртуальных t_{2g} и e_g перескоков электронов возможна, когда энергетический знаменатель Δ_{nhe} для возбуждённой петли J_{he} превышает энергию основной петли $\Delta_{n_0h_0e_0}$ не более, чем в девять раз. В противном случае вклад типа σ от обменной петли является доминирующим. В случае нескольких конкурирующих вкладов можно использовать простые расчёты многоэлектронных энергий ниже и выше спинового кроссовера при высоком давлении [191] для сравнения энергетических знаменателей АФМ и ФМ вкладов, определяемых уравнением (7).

3.3. Сверхобмен в оксидах с катионами в конфигурациях d^7 и d^5

Покажем на примере оксидов CoO и Ni₂O₃ с катионами Ni³⁺, Co²⁺ в электронной конфигурации d^7 под высоким давлением, как работают данные правила. Энергия нейтральных состояний $|n\rangle$ (d^7), электронных $|e\rangle$ (d^8) и дырочных $|h\rangle$ (d^6) состояний при обычном давлении показана на рис.3.2(а).

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. Ниже мы проверим это прямым расчётом для основной обменной петли. Чтобы получить ФМ вклад $J_{5T,3A}$ с использованием правил сложения угловых моментов, введём операторы рождения $\beta_{i\sigma}^\dagger(n_0, h_0)$ для дырочных квазичастиц $N_- \leftrightarrow N_0$ и $\alpha_{i\sigma}^\dagger(e_0, n_0)$ для электронных квазичастиц $N_0 \leftrightarrow N_+$ [A1]:

$$\begin{aligned}
 -\beta_{i\uparrow}^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{5}}X_i^{\frac{3}{2},1} + \sqrt{\frac{2}{5}}X_i^{\frac{1}{2},0} + \sqrt{\frac{3}{5}}X_i^{-\frac{1}{2},-1} + \sqrt{\frac{4}{5}}X_i^{-\frac{3}{2},-2}, \\
 \beta_{i\downarrow}^\dagger &= \sqrt{\frac{4}{5}}X_i^{\frac{3}{2},2} + \sqrt{\frac{3}{5}}X_i^{\frac{1}{2},1} + \sqrt{\frac{2}{5}}X_i^{-\frac{1}{2},0} + \sqrt{\frac{1}{5}}X_i^{-\frac{3}{2},-1}, \\
 -\alpha_{i\uparrow}^\dagger(^3A_2, ^4T) &= \sqrt{\frac{1}{4}}X_i^{1,\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{1}{2}}X_i^{0,-\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{3}{4}}X_i^{-1,-\frac{3}{2}}, \\
 \alpha_{i\downarrow}^\dagger(^3A_2, ^4T) &= \sqrt{\frac{3}{4}}X_i^{1,\frac{3}{2}} + \sqrt{\frac{1}{2}}X_i^{0,\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{1}{4}}X_i^{-1,-\frac{1}{2}}.
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Работая далее в рамках ячеечной теории возмущений, мы получим во втором порядке ФМ вклад $J_{5T,3A}$ для главной обменной петли на рис.3.2 с π перекрытием:

$$J_{5T,3A} = -\sum_{i \neq j} \frac{J_{ij}(^5T, ^3A)}{(5)(3/2)} \left(\hat{S}_{in_0} \hat{S}_{jn_0} + \frac{1}{4} \hat{n}_{in_0}^{(e)} \hat{n}_{jn_0}^{(h)} \right), \tag{3.23}$$

$S_{in_0} = \frac{3}{2}$, $\hat{S}_{in_0}^\dagger = -5\beta_{i\uparrow}^\dagger\beta_{i\downarrow} = -4\alpha_{i\downarrow}\alpha_{i\uparrow}^\dagger$, $\hat{S}_{in_0}^z = -5\sum_{\sigma} \eta(\sigma)\beta_{i\sigma}^\dagger\beta_{i\sigma} = -4\sum_{\sigma} \eta(\sigma)\alpha_{i\sigma}\alpha_{i\sigma}^\dagger$, $\hat{n}_{in_0}^{(e)} = 5\sum_{\sigma} \beta_{i\sigma}^\dagger\beta_{i\sigma}$ и $\hat{n}_{jn_0}^{(h)} = 4\sum_{\sigma} \alpha_{j\sigma}\alpha_{j\sigma}^\dagger$ – числа электронных и дырочных квазичастиц, участвующих в сверхобменном взаимодействии.

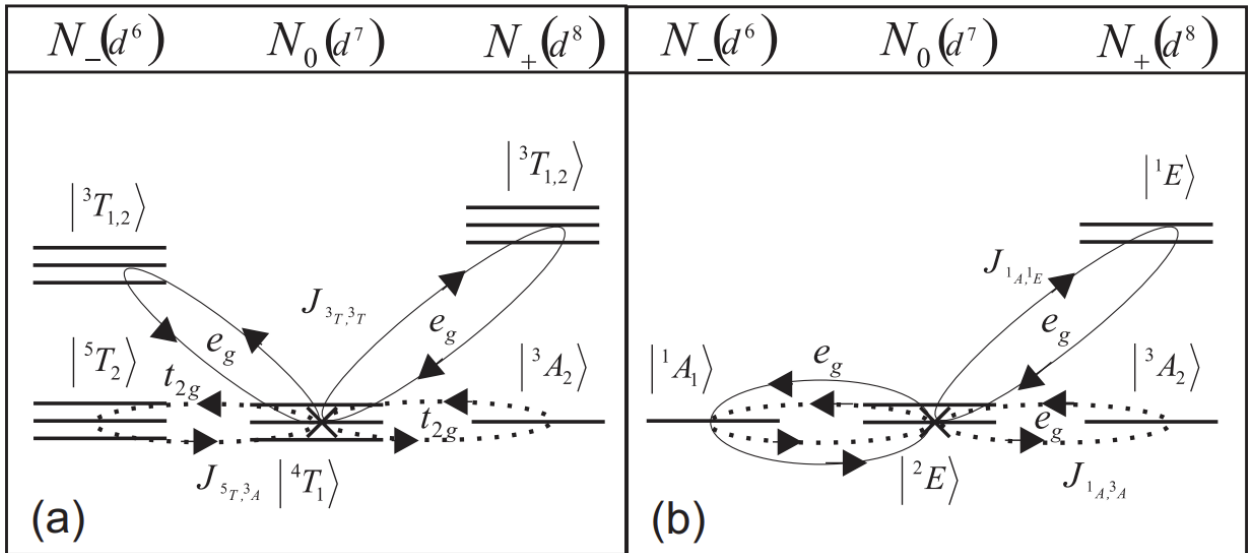


Рисунок 3.2 – Схема 180° сверхобменного взаимодействия в CoO: (a) – При обычном давлении, когда АФМ взаимодействие управляется вкладом от обменной петли $J_{3T,3T}$ с возбуждёнными состояниями $|^3T_{1,2}\rangle$ и σ -перекрытием. Вклад от главной обменной петли $J_{5T,3A}$ с π перекрытием показан прерывистой 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].

Согласно второму пункту критерия, ФМ вклад конкурирует с АФМ вкладом $J_{3T,3T}$:

$$J_{3T,3T} = \sum_{i \neq j} \frac{J_{ij}(^3T, ^3T)}{(3)(3/2)} \left(\hat{S}_{in_0} \hat{S}_{jn_0} - \frac{1}{4} \hat{n}_{in_0}^{(e)} \hat{n}_{jn_0}^{(h)} \right) \quad (3.24)$$

от виртуальных перескоков e_g электронов с участием состояний $|^3T_{1,2}\rangle$ и σ перекрытия (рис.3.2(a)). Аналогично выражениям (3.22), новые квазичастицы $\alpha_{i\sigma}^\dagger$ и $\beta_{i\sigma}^\dagger$, участвующие в этом сверхобмене, даются следующими выражениями

$$\begin{aligned}
\beta_{i\uparrow}'^\dagger &= X_i^{\frac{3}{2},1} + \sqrt{\frac{2}{3}} X_i^{\frac{1}{2},0} + \sqrt{\frac{1}{3}} X_i^{\frac{1}{2},-1}, \\
\beta_{i\downarrow}'^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{3}} X_i^{\frac{1}{2},1} + \sqrt{\frac{2}{3}} X_i^{\frac{1}{2},0} + X_i^{\frac{3}{2},-1}, \\
-\alpha_{i\uparrow}'^\dagger({}^3T, {}^4T) &= \sqrt{\frac{1}{4}} X_i^{1,\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{1}{2}} X_i^{0,-\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{3}{4}} X_i^{-1,-\frac{3}{2}}, \\
\alpha_{i\downarrow}'^\dagger({}^3T, {}^4T) &= \sqrt{\frac{3}{4}} X_i^{1,\frac{3}{2}} + \sqrt{\frac{1}{2}} X_i^{0,\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{1}{4}} X_i^{-1,-\frac{1}{2}}.
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Здесь $\hat{S}_{in_0}^\dagger = 3\beta_{i\uparrow}'^\dagger\beta_{i\downarrow}' = -4\alpha_{i\downarrow}'\alpha_{i\uparrow}'^\dagger$, $\hat{S}_{in_0}^z = 3\sum_\sigma \eta(\sigma)\beta_{i\sigma}'^\dagger\beta_{i\sigma}' = -4\sum_\sigma \eta(\sigma)\alpha_{i\sigma}'\alpha_{i\sigma}'^\dagger$, $\hat{n}_{in_0}^{(e)} = 3\sum_\sigma \beta_{i\sigma}'^\dagger\beta_{i\sigma}'$ и $\hat{n}_{jn_0}^{(h)} = 4\sum_\sigma \alpha_{j\sigma}'\alpha_{j\sigma}'^\dagger$. Вычисление энергий различных состояний до и после спинового кроссовера приводит к получению энергетических знаменателей для различных вкладов в сверхобменное взаимодействие. Для основной обменной петли $J_{5T,3A}$ на рис.3.2(a) 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 характер для АФМ вклада 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 Co^{3+} 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.3.2(a)). После спинового кроссовера при $10Dq > 2J_H$ катион Co^{3+} находится в LS-состоянии $|n_0\rangle = |{}^2E\rangle$ и $|h_0\rangle = |{}^1A\rangle$ (см. рис.3.2(b)) [191]. 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:

$$J_{1A,3A} = -\sum_{i \neq j} \frac{J_{ij}({}^1A, {}^3A)}{2} \left(\hat{S}_{in_0} \hat{S}_{jn_0} + \frac{1}{4} \hat{n}_{in_0}^{(e)} \hat{n}_{jn_0}^{(h)} \right). \tag{3.26}$$

АФМ вклад от обменной петли с возбуждёнными состояниями имеет больший знаменатель, чем ФМ (рис.3.2(b)):

$$J_{1A,1E} = -\sum_{i \neq j} \frac{J_{ij}(1A,1E)}{2} \left(\hat{S}_{in_0} \hat{S}_{jn_0} - \frac{1}{4} \hat{n}_{in_0}^{(e)} \hat{n}_{jn_0}^{(h)} \right). \quad (3.27)$$

Эти выводы могут быть получены аналогично предыдущим выражениям (3.23) и (3.24), начиная с построения операторов квазичастиц $\beta_{i\sigma}^\dagger$, $\alpha_{i\sigma}^\dagger$ и $\beta_{i\sigma}'^\dagger$, $\alpha_{i\sigma}'^\dagger$ и заканчивая выводом выражений (3.26) и (3.27). Нам необходимо сравнить энергетические знаменатели. Для ФМ вклада $J_{1A,3A}$ энергия $\Delta_{1A,3A} = \varepsilon(1A, d^6) + \varepsilon(3A, d^8) - 2\varepsilon(2E, d^7) = U - J_H$ и $\Delta_{1A,1E} = U$. Учитывая, что все вклады имеют одинаковое σ перекрытие, мы приходим к заключению, что результирующее взаимодействие в LS-состоянии для материалов с катионами в конфигурации d^7 будет ферромагнитным.

Сравним наши выводы с результатами для бората железа FeVO_3 при высоком давлении. Представим энергию термов в секторе N_0 для спинов $S_l = 5/2$, $S_l = 3/2$ и $S_l = 1/2$ в виде [191]

$$\begin{aligned} E_{hs} &= E_c(d^5) - 10J_H, \\ E_{is} &= E_c(d^5) - 10Dq - 6J_H, \\ E_{ls} &= E_c(d^5) - 20Dq - 4J_H, \end{aligned} \quad (3.28)$$

где $E_c(d^n)$ – часть энергии терма, которая не зависит от кристаллического поля и обменного взаимодействия. Из этого видно, что при некотором давлении P_{C_2} , соответствующем условию $10Dq = 3J_H$, в основном состоянии возможен спиновый кроссовер $S_l = 5/2 \leftrightarrow 1/2$.

В секторе N_+ для конфигурации d^6 для спинов $S_{v_0} = 2$, $S_{v_0} = 1$ и $S_{v_0} = 0$ аналогично запишем

$$\begin{aligned} E_{hs} &= E_c(d^6) - 4Dq - 10J_H, \\ E_{is} &= E_c(d^6) - 14Dq - 7J_H, \\ E_{ls} &= E_c(d^6) - 24Dq - 6J_H. \end{aligned} \quad (3.29)$$

При некотором давлении $P_{C_1} < P_{C_2}$, соответствующем условию $10Dq = 2J_H$, возможен спиновый кроссовер $S_{v_0} = 2 \leftrightarrow 0$ в основном состоянии. Для спинов $S_{\tau_0} = 2$, $S_{\tau_0} = 1$ и $S_{\tau_0} = 0$ в секторе N_- (конфигурация d^4) аналогично

$$\begin{aligned}
E_{hs} &= E_c(d^4) - 6Dq - 6J_H, \\
E_{is} &= E_c(d^4) - 16Dq - 3J_H, \\
E_{ls} &= E_c(d^4) - 16Dq - 2J_H.
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Мы видим, что при $10Dq = 3J_H$, как и для конфигурации d^5 , возможен спиновый кроссовер $S_{\tau_0} = 2 \leftrightarrow 1$ в основном состоянии.

Экспериментальная фазовая диаграмма, построенная на основе мессбауэровских измерений [151], показывает изменение магнитного порядка при $P_{C_2} \sim 60$ ГПа. Таким образом, при этом давлении в борате железа с катионами Fe^{3+} в конфигурации d^5 спиновый кроссовер $|^6A_1\rangle \rightarrow |^2T_2\rangle$ происходит при $10Dq = 3J_H$. Учитывая приведённый выше критерий, можно сказать, что знак обменного взаимодействия в борате железа меняется с АФМ на ФМ с ростом давления, что согласуется с прямыми расчётами [A9-A14]. Этот вывод справедлив и для других оксидных материалов с катионами в конфигурации d^5 и октаэдрическим окружением.

При обычном давлении ФМ-вклады от обменных петель отсутствуют (рис.3.3(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. 3.3(b)) из-за меньшей величины энергетической щели Δ_{n_0he} . Мы можем оценить конкурирующие ФМ и АФМ, рассчитав их энергетические знаменатели. Для основной ФМ обменной петли (пунктирная линия на рис.3.3(b)) энергия $\Delta_{3T,1A} \approx U - J_H$, а для возбуждённой АФМ петли (сплошная линия на рис.3.3(b)) энергия $\Delta_{1T,1A} \approx U$. Поэтому ФМ вклад доминирует. Тем не менее, АФМ вклад сильно снижает величину общего ФМ сверхобменного взаимодействия, которое можно оценить как

$$J_{FM} = J_{5T,1A} + J_{1T,1A} \approx \frac{t_\pi^2}{U - J_H} - \frac{t_\pi^2}{U} = \frac{t_\pi^2}{U - J_H} \frac{J_H}{U}. \tag{3.31}$$

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.

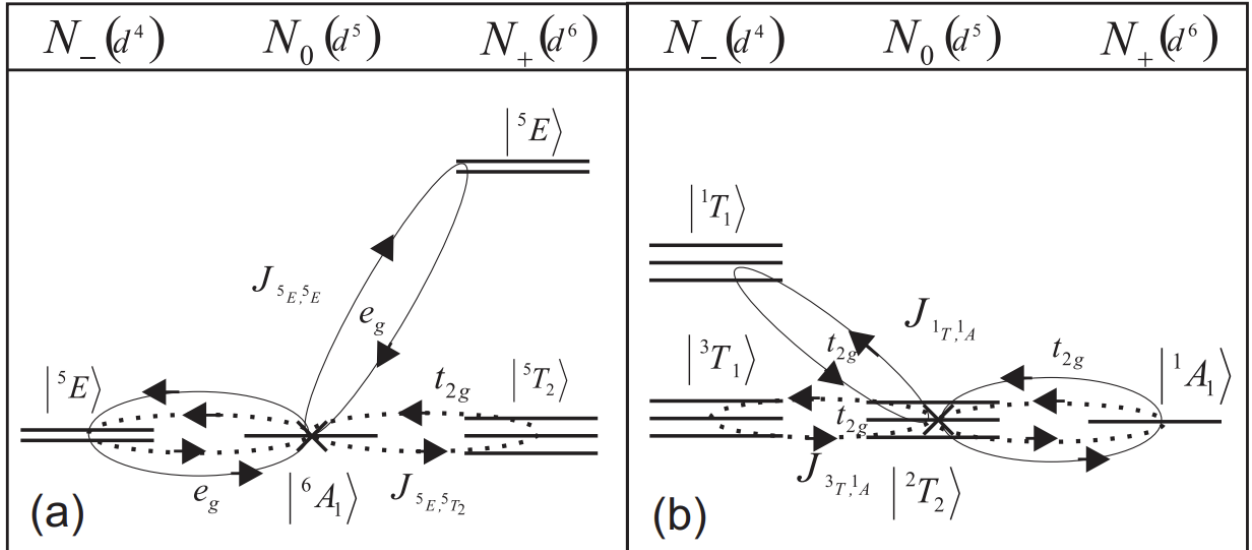


Рисунок 3.3 – Схема 180° сверхобменного взаимодействия в FeVO_3 : (a) – При обычном давлении главная обменная петля $J_{5E,5T_2}$ имеет нулевой вклад из-за нулевого перекрытия, и обменная петля $J_{5E,5E}$ с σ перекрытием приводит только к АФМ вкладу. (b) – Под высоким давлением оба вклада $J_{3T_1,1A}$ (ФМ) и $J_{1T_1,1A}$ (АФМ) пропорциональны π перекрытию. Доминирующим является ФМ вклад $J_{3T_1,1A}$ [A8].

3.4. Сверхобмен в оксидах с катионами переходных элементов в других электронных конфигурациях

Теперь мы можем получить характер (ФМ или АФМ) сверхобменного взаимодействия для оксидных материалов с d^2-d^8 катионами под давлением до и после спинового кроссовера (см. табл. 3.1), а также сравнить его с экспериментальными данными, где это возможно. В оксидных материалах с d^n ионами, где $n=2,3$ спиновый кроссовер невозможен и основные состояния $|^3T_1\rangle$ и $|^4A_2\rangle$ стабильны при высоком давлении.

d^2 . Диоксид хрома CrO_2 , где катион хрома Cr^{4+} имеет конфигурацию d^2 со спином $S_{n_0}=1$, является примером ФМ вклада $J_{2T,4A}$ от основной обменной петли с участием основных состояний t_{2g} катиона с π -перекрытием при произвольном давлении. ФМ упорядочение в диоксиде хрома известно экспериментально и сохраняется в орторомбической фазе диоксида хрома до $P=56$ ГПа [237]. Следует отметить, однако, что CrO_2 является полуметаллом, в котором важную роль может играть двойной обмен. Более удачные примеры соединений с магнитным катионом в конфигурации d^2 отсутствуют.

d^3 . Для оксида хрома LaCrO_3 с катионами Cr^{3+} основное состояние $|^4A_2\rangle$ устойчиво под давлением, а основной вклад в АФМ дает обменная петля с основным состоянием $|h_0\rangle=|^3T\rangle$ в дырочной конфигурации d^2 и возбуждённым состоянием $|n\rangle=|^3T\rangle$ в электронной конфигурации d^4 . При высоком давлении, когда $10Dq(P) > 3J_H$, кроссовер стабилизирует триплет $|n_0\rangle=|^3T\rangle$. АФМ знак обменного взаимодействия не меняется, но то же взаимодействие $J_{3T,3T}$ описывается основной обменной петлёй и его величина становится больше.

d^4 . В манганите LaMnO_3 при атмосферном давлении с катионами Mn^{3+} в основном HS-состоянии $|n_0\rangle=|^5E\rangle$ σ -перекрытие основной петли $J_{4A,6A}$ приводит к ФМ взаимодействию. При высоком давлении $10Dq(P) > 3J_H$, когда катионы Mn^{3+} находятся в промежуточном спиновом состоянии $|n_0\rangle=|^3T\rangle$, а все сверхобменные взаимодействия возникают в результате π -связи. Основная обменная петля обеспечивает ФМ взаимодействие $J_{4A,2T}$ с энергетическим знаменателем $\Delta_{4A,2T}=U-J_H$, а обмен через возбуждённые

состояния дает АФМ вклад $J_{2T,2T}$ с $\Delta_{2T,2T} = U + J_H$, и полное сверхобменное взаимодействие имеет ФМ знак. Следует подчеркнуть, что в данной работе мы рассматриваем кристаллы с катионами в октаэдрическом кислородном окружении. Сравнивая наши выводы о ФМ взаимодействии с магнитным состоянием манганита, мы обнаруживаем несоответствие с его АФМ упорядочением при обычном давлении. Тем не менее, это АФМ упорядочение состоит из ФМ ab плоскостей, которые связаны антиферромагнитно. Это расхождение, вероятно, связано с зависимостью магнитного упорядочения от типа орбитального упорядочения в оксидном материале с ян-теллеровскими катионами Mn^{3+} [238,239]. С ростом давления спиновый кроссовер сопровождается переходом катиона Mn^{3+} из HS ян-теллеровского состояния $|^5E\rangle$ в состояние $|^3T\rangle$, где орбитальный порядок с ростом давления может смениться ФМ упорядочением (см. табл. 3.1).

d^6 . При атмосферном давлении в вюстите $Mg_xFe_{1-x}O$ с катионами Fe^{2+} в конфигурации d^6 наблюдается конкуренция двух разных вкладов $J_{4T,4T}^{AFM}$ с σ -перекрытием и $J_{6A,4T}^{FM}$ с π -перекрытием, и АФМ вклад доминирует. При высоких давлениях ($P = 55$ ГПа) магнитный момент в вюстите отсутствует, как и во всех других соединениях с катионами в конфигурации d^6 . Большой класс таких материалов с $S_{n_0} = 0$ в основном состоянии представляет редкоземельный кобальтит $LaCoO_3$ на основе перовскита, где La^{3+} является $4f$ -ионом.

d^8 . Для монооксида никеля NiO с катионами Ni^{2+} в конфигурации d^8 ситуация аналогична конфигурации d^3 . В нейтральной конфигурации d^8 спиновый кроссовер отсутствует, а при внешнем давлении АФМ-взаимодействие $J_{2E,2E}^{AFM}$ включает возбуждённое состояние $|h\rangle = |^2E\rangle$ в дырочной конфигурации d^7 . После спинового кроссовера в дырочной конфигурации это состояние становится основным $|h_0\rangle = |^2E\rangle$, и то же самое АФМ-взаимодействие $J_{2E,2E}^{AFM}$ теперь определяется основной обменной петлёй. Таким образом, его значение увеличивается за счёт спинового кроссовера в дырочной конфигурации d^7 .

Подводя итог нашему анализу, мы собираем все наши выводы в таблице 3.1, а также сравниваем их с экспериментальными данными, где это возможно.

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 $P = 56$ 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 $P = 6,5$ ГПа
LaMnO_3	$J_{4A,6A}^{FM}(\text{gr})$	AFM с FM плоскостями, $T_N = 140\text{K}$	Ожидается кроссовер в LS состоянии $J_{4A,2T}^{FM}(\text{gr}), S_{n_0} = 1$	$AFM, T_N = 152$ К при $P = 2$ ГПа, после кроссовера предсказано FM
FeVO_3 ,	$J_{5E,5E}^{AFM}(\text{ex})$	$AFM, T_N = 348\text{K}$	Спиновый кроссовер, $J_{3T,1A}^{FM}(\text{gr}), S_{n_0} = \frac{1}{2}$	$T_{N(C)} = 50$ К при $P = 49$ ГПа,
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MnO}$	$J_{4T,4T}^{AFM}(\text{ex})$	$AFM, T_N = 37\text{K}$	Спиновый кроссовер в немагнитное состояние с $S_{n_0} = 0$	После кроссовера предсказано FM
LaCoO_3				Немагнитны после $P = 55$ ГПа
$\text{CoO}, \text{La}_2\text{CoO}_4$,	$J_{3T,3T}^{AFM}(\text{ex})$	$AFM, T_N = 290\text{K}$	Ожидается спиновый кроссовер, $J_{1A,3A}^{FM}(\text{gr}), S_{n_0} = \frac{1}{2}$	Спиновый кроссовер при $P=80-90$ ГПа
LaNiO_3				
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 $P=220$ ГПа

Табл. 1. Примеры оксидов переходных металлов с вычислением знака суперобменных взаимодействий (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.

Заключение

В данной диссертации исследованы эффекты влияния оптического возбуждения и внешнего давления на сверхобменное взаимодействие в оксидах переходных элементов. Для вывода выражения для сверхобменного взаимодействия применялся основанный на представлении операторов Хаббарда обобщённый метод сильной связи (LDA+GTB), включающий основное и полный спектр возбуждённых состояний, и метод проекционных операторов, обобщённый на случай произвольного спектра квазичастиц. Межзонные перескоки электронов, отвечающие за сверхобменное взаимодействие, исследованы в рамках теории возмущений второго порядка. Важно отметить, что все вычисления были проделаны для пары взаимодействующих ионов и случая 180-градусного обмена. Полученные результаты можно представить следующим образом.

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 негеизенберговского 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 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 ВНКСФ-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. Kirilyuk A., Kimel A. V., Rasing T. Ultrafast optical manipulation of magnetic order //Reviews of Modern Physics. – 2010. – Т. 82. – №. 3. – С. 2731.
2. Mikhaylovskiy R. V. et al. Ultrafast optical modification of exchange interactions in iron oxides //Nature communications. – 2015. – Т. 6. – №. 1. – С. 8190.
3. Mikhaylovskiy R. V. et al. Terahertz emission spectroscopy of laser-induced spin dynamics in TmFeO₃ and ErFeO₃ orthoferrites //Physical Review B. – 2014. – Т. 90. – №. 18. – С. 184405.
4. Stöhr J., Siegmann H. C. Magnetism //Solid-State Sciences. Springer, Berlin, Heidelberg. – 2006. – Т. 5. – С. 236.
5. Dzyaloshinsky I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics //Journal of physics and chemistry of solids. – 1958. – Т. 4. – №. 4. – С. 241-255.
6. Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism //Physical review. – 1960. – Т. 120. – №. 1. – С. 91.
7. Duan L. M., Demler E., Lukin M. D. Controlling spin exchange interactions of ultracold atoms in optical lattices //Physical review letters. – 2003. – Т. 91. – №. 9. – С. 090402.
8. Trotzky S. et al. Time-resolved observation and control of superexchange interactions with ultracold atoms in optical lattices //Science. – 2008. – Т. 319. – №. 5861. – С. 295-299.
9. Chen Y. A. et al. Controlling correlated tunneling and superexchange interactions with ac-driven optical lattices //Physical review letters. – 2011. – Т. 107. – №. 21. – С. 210405.
10. Wall S. et al. Ultrafast coupling between light, coherent lattice vibrations, and the magnetic structure of semicovalent LaMnO₃ //Physical review letters. – 2009. – Т. 103. – №. 9. – С. 097402.
11. Först M. et al. Driving magnetic order in a manganite by ultrafast lattice excitation //Physical Review B. – 2011. – Т. 84. – №. 24. – С. 241104.

12. Li T. et al. Femtosecond switching of magnetism via strongly correlated spin-charge quantum excitations //Nature. – 2013. – T. 496. – №. 7443. – C. 69-73.
13. Ju G. et al. Ultrafast generation of ferromagnetic order via a laser-induced phase transformation in FeRh thin films //Physical review letters. – 2004. – T. 93. – №. 19. – C. 197403.
14. Thiele J. U., Buess M., Back C. H. Spin dynamics of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in FeRh on a sub-picosecond time scale //Applied Physics Letters. – 2004. – T. 85. – №. 14. – C. 2857-2859.
15. Mentink J. H., Eckstein M. Ultrafast quenching of the exchange interaction in a Mott insulator //Physical review letters. – 2014. – T. 113. – №. 5. – C. 057201.
16. Rhie H. S., Dürr H. A., Eberhardt W. Femtosecond Electron and Spin Dynamics in Ni/W (110) Films //Physical review letters. – 2003. – T. 90. – №. 24. – C. 247201.
17. Carley R. et al. Femtosecond laser excitation drives ferromagnetic gadolinium out of magnetic equilibrium //Physical review letters. – 2012. – T. 109. – №. 5. – C. 057401.
18. Markovin P. A. et al. Observation of isotropic magnetic contribution to the refractive index of ABF₃-type cubic crystals //Solid State Communications. – 1976. – T. 19. – №. 3. – C. 185-188.
19. Demokritov S. O., Kreines N. M., Kudinov V. I. Observation of a new light-scattering mechanism in an antiferromagnet //JETP Lett. – 1985. – T. 41. – №. 1.
20. Subkhangulov R. R. et al. All-optical manipulation and probing of the d-f exchange interaction in EuTe //Scientific reports. – 2014. – T. 4. – №. 1. – C. 4368.
21. Kimel A. V. et al. Ultrafast non-thermal control of magnetization by instantaneous photomagnetic pulses //Nature. – 2005. – T. 435. – №. 7042. – C. 655-657.
22. Satoh T. et al. Directional control of spin-wave emission by spatially shaped light //Nature Photonics. – 2012. – T. 6. – №. 10. – C. 662-666.

23. Tesařová N. et al. Experimental observation of the optical spin-orbit torque //Nature Photonics. – 2013. – T. 7. – №. 6. – C. 492-498.
24. Kampfrath T. et al. Coherent terahertz control of antiferromagnetic spin waves //Nature Photonics. – 2011. – T. 5. – №. 1. – C. 31-34.
25. Vicario C. et al. Off-resonant magnetization dynamics phase-locked to an intense phase-stable terahertz transient //Nature Photonics. – 2013. – T. 7. – №. 9. – C. 720-723.
26. White R. L. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites //Journal of Applied Physics. – 1969. – T. 40. – №. 3. – C. 1061-1069.
27. Srinivasan G., Slavin A. N. High frequency processes in magnetic materials. – World Scientific, 1995.
28. Beaurepaire E. et al. Coherent terahertz emission from ferromagnetic films excited by femtosecond laser pulses //Applied Physics Letters. – 2004. – T. 84. – №. 18. – C. 3465-3467.
29. Hilton D. J. et al. Terahertz emission via ultrashort-pulse excitation of magnetic metal films //Optics letters. – 2004. – T. 29. – №. 15. – C. 1805-1807.
30. Kampfrath T. et al. Terahertz spin current pulses controlled by magnetic heterostructures //Nature nanotechnology. – 2013. – T. 8. – №. 4. – C. 256-260.
31. Nishitani J. et al. Terahertz radiation from coherent antiferromagnetic magnons excited by femtosecond laser pulses //Applied Physics Letters. – 2010. – T. 96. – №. 22.
32. Higuchi T. et al. Selection rules for light-induced magnetization of a crystal with threefold symmetry: the case of antiferromagnetic NiO //Physical review letters. – 2011. – T. 106. – №. 4. – C. 047401.
33. Kanda N. et al. The vectorial control of magnetization by light //Nature Communications. – 2011. – T. 2. – №. 1. – C. 362.
34. Nishitani J., Nagashima T., Hangyo M. Coherent control of terahertz radiation from antiferromagnetic magnons in NiO excited by optical laser pulses //Physical Review B. – 2012. – T. 85. – №. 17. – C. 174439.

35. Nishitani J., Nagashima T., Hangyo M. Terahertz radiation from antiferromagnetic MnO excited by optical laser pulses //Applied Physics Letters. – 2013. – T. 103. – №. 8.
36. Polupanov V. N. et al. Investigation of iron borate on the submillimeter waves //International journal of infrared and millimeter waves. – 1995. – T. 16. – C. 1167–1172.
37. Kalashnikova A. M. et al. Impulsive generation of coherent magnons by linearly polarized light in the easy-plane antiferromagnet FeBO₃ //Physical review letters. – 2007. – T. 99. – №. 16. – C. 167205.
38. Hansteen F. et al. Femtosecond photomagnetic switching of spins in ferrimagnetic garnet films //Physical review letters. – 2005. – T. 95. – №. 4. – C. 047402.
39. Kimel A. V. et al. Laser-induced ultrafast spin reorientation in the antiferromagnet TmFeO₃ //Nature. – 2004. – T. 429. – №. 6994. – C. 850-853.
40. Kimel A. V. et al. Optical excitation of antiferromagnetic resonance in TmFeO₃ //Physical Review B. – 2006. – T. 74. – №. 6. – C. 060403.
41. Iida R. et al. Spectral dependence of photoinduced spin precession in DyFeO₃ //Physical Review B. – 2011. – T. 84. – №. 6. – C. 064402.
42. Kimel A. V. et al. Inertia-driven spin switching in antiferromagnets //Nature Physics. – 2009. – T. 5. – №. 10. – C. 727-731.
43. De Jong J. A. et al. Laser-induced ultrafast spin dynamics in ErFeO₃ //Physical Review B. – 2011. – T. 84. – №. 10. – C. 104421.
44. De Jong J. A. et al. Coherent control of the route of an ultrafast magnetic phase transition via low-amplitude spin precession //Physical Review Letters. – 2012. – T. 108. – №. 15. – C. 157601.
45. Le Guyader L. et al. Dynamics of laser-induced spin reorientation in Co/SmFeO₃ heterostructure //Physical Review B. – 2013. – T. 87. – №. 5. – C. 054437.
46. Wood D. L., Remeika J. P., Kolb E. D. Optical spectra of rare-earth orthoferrites //Journal of Applied Physics. – 1970. – T. 41. – №. 13. – C. 5315-5322.

47. Likhtenshtein A. I., Moskvina A. S., Gubanov V. A. Fe^{3+} -center electron-structure and exchange interaction in rare-earth ortho-ferrites //Физика твердого тела. – 1982. – Т. 24. – №. 12. – С. 3596-3605.
48. Pisarev R. V. et al. Charge transfer transitions in multiferroic BiFeO_3 and related ferrite insulators //Physical Review B. – 2009. – Т. 79. – №. 23. – С. 235128.
49. Secchi A. et al. Non-equilibrium magnetic interactions in strongly correlated systems //Annals of Physics. – 2013. – Т. 333. – С. 221-271.
50. Mattis D. C. Theory Of magnetism made simple, the: an introduction to physical concepts and to some useful mathematical methods. – World Scientific Publishing Company, 2006.
51. Mentink J. H., Balzer K., Eckstein M. Ultrafast and reversible control of the exchange interaction in Mott insulators //Nature communications. – 2015. – Т. 6. – №. 1. – С. 6708.
52. Tsuji N. et al. Dynamical band flipping in fermionic lattice systems: An ac-field-driven change of the interaction from repulsive to attractive //Physical Review Letters. – 2011. – Т. 106. – №. 23. – С. 236401.
53. Zhao Z. Y. et al. Ground state and magnetic phase transitions of orthoferrite DyFeO_3 //Physical Review B. – 2014. – Т. 89. – №. 22. – С. 224405.
54. Marusak L. A., Messier R., White W. B. Optical absorption spectrum of hematite, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ near IR to UV //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1980. – Т. 41. – №. 9. – С. 981-984.
55. Jantz W., Wettleing W., Sandercock J. R. Determination of magnetic and elastic properties of FeBO_3 by light scattering //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1976. – Т. 9. – №. 11. – С. 2229.
56. Eremenko V. V et al. Photoinduced single-ion magnetic anisotropy in antiferromagnetic MnF //Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1983. Т. 84. С. 2251–2260.
57. Kovalenko V. F., Nagaev É. L. Photoinduced magnetism //Soviet Physics Uspekhi. – 1986. – Т. 29. – №. 4. – С. 297.
58. Nagaev E. L. Ground state and anomalous magnetic moment of conduction electrons in an antiferromagnetic semiconductor //Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 1967. – Т. 6. – С. 18.

59. Genkin G. M., Tokman I. D. Electronic photoferromagnetism in ferromagnets //Fizika Nizkikh Temperatur. – 1981. – Т. 7. – №. 8. – С. 1068-1069.
60. Токман И. Д. Магнетизм фотоэлектронов в магнитных полупроводниках //Физика и техника полупроводников. – 1983. – Т. 17. – №. 6. – С. 1160-1162.
61. Лахно В. Д., Нагаев Э. Л. Недиссипативный фотоферромагнетизм в магнитных полупроводниках //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1978. – Т. 74. – №. 6. – С. 2123-2130.
62. Myagkov A. V., Makhotkin V. I., Kuznetsov V. N. Domain-wall pinning in silicon-doped iron-yttrium-garnet //Tr. Fiz. Inst. im. PN Lebedeva, Akad. Nauk SSSR;(USSR). – 1982. – Т. 139.
63. Nagaev È. L. Физика магнитных полупроводников. – Наука, 1979.
64. Петров Э. Г. Теория магнитных экситонов. – Наукова думка, 1976.
65. Afanas'ev M. M., Kompan M. E., Merkulov I. A. Optical orientation in ferromagnetic europium sulfide.[Unified model, Curie temperature] //Zh. Eksp. Teor. Fiz.:(USSR). – 1976. – Т. 71. – №. 6.
66. Genkin G. M., Tokman I. D. Photomagnetization of the Landau-Lifshitz domain structure by circularly polarized light, and the velocity of domain-wall motion under the influence of light //Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 1982. – Т. 82. – С. 1532-1538.
67. Genkin G. M., Tokman I. D., Zil'berberg V. V. Photomagnetization of polydomain magnetic insulators by circularly polarized light //Solid State Communications. – 1982. – Т. 44. – №. 5. – С. 631-633.
68. Генкин Г. М., Токман И. Д. Обратный эффект Фарадея в ферромагнитных полупроводниках //Физика твердого тела. – 1983. – Т. 25. – №. 1. – С. 276-278.
69. Genkin G. M., Tokman I. D. Photomagnetization of multidomain ferromagnetic materials by circularly polarized light //ZhETF Pisma Redaktsiiu. – 1981. – Т. 33. – С. 119.
70. Diggle P. C., Gehring K. A. Pulsed thermo-magnetic effects in rare earth compounds //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1975. – Т. 8. – №. 9. – С. 1423.

71. Reik H. G., Schirmer R. Microscopic theory of reversible photomagnetic effects in YIG (Si) //Solid State Communications. – 1972. – Т. 10. – №. 12. – С. 1209-1212.
72. Néel L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation //J. phys. radium. – 1954. – Т. 15. – №. 4. – С. 225-239.
73. Hunt R. P. Magnetic Annealing Effects in Silicon-Doped Garnets //Journal of Applied Physics. – 1967. – Т. 38. – №. 7. – С. 2826-2836.
74. Fedorov Y. M., Leksikov A. A. Photoinduced linear birefringence in iron borate //Pis' ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.:(USSR). – 1978. – Т. 27. – №. 7.
75. Fedorov Y. M., Leksikov A. A., Aksenov A. E. Light-induced dynamic instability of the domain structure in FeBO₃: Ni //Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 1983. – Т. 37. – С. 161.
76. Ирхин В. Ю., Ирхин Ю. П. Обменные взаимодействия в кристаллах с орбитально вырожденными атомными конфигурациями //ЖЭТФ. – 1993. – Т. 104. – С. 3868.
77. Irkhin V. Y., Irkhin Y. P. Many-electron operator approach in the solid state theory //physica status solidi (b). – 1994. – Т. 183. – №. 1. – С. 9-58.
78. Thio T. et al. Antisymmetric exchange and its influence on the magnetic structure and conductivity of La₂CuO₄ //Physical Review B. – 1988. – Т. 38. – №. 1. – С. 905.
79. Дзялошинский И. Е. Термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма антиферромагнетиков //ЖЭТФ. – 1957. – Т. 32. – №. 6. – С. 1547.
80. Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism //Physical review. – 1960. – Т. 120. – №. 1. – С. 91.
81. Москвин А. С. Взаимодействие Дзялошинского и обменно-релятивистские эффекты в ортоферритах //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 159. – №. 4. – С. 607-643.
82. Moskvin A. S. Many-electron theory of superexchange //Soviet Physics Solid State, USSR. – 1971. – Т. 12. – №. 11. – С. 2593.

83. Moskvin A. S., Bostrem I. G. Some Peculiarities of Exchange Interactions in Orthoferrite-Orthochromites //Физика твердого тела. – 1977. – Т. 19. – №. 9. – С. 1616-1626.
84. Moskvin A. S., Sinitsyn E. V. Antisymmetrical exchange and four-sublattice model in orthoferrites //Fiz. Tverd. Tela;(USSR). – 1975. – Т. 17. – №. 8.
85. Москвин А. С. ЯМР ^{19}F в слабом ферромагнетике FeF_3 и определение знака вектора Дзялошинского //Физика твердого тела. – 1990. – Т. 32. – №. 6. – С. 1644-1652.
86. Ebert H., Koedderitzsch D., Minar J. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications //Reports on Progress in Physics. – 2011. – Т. 74. – №. 9. – С. 096501.
87. Katsnelson M. I., Lichtenstein A. I. First-principles calculations of magnetic interactions in correlated systems //Physical Review B. – 2000. – Т. 61. – №. 13. – С. 8906.
88. Boukhvalov D. W. et al. Effect of local Coulomb interactions on the electronic structure and exchange interactions in Mn_{12} magnetic molecules //Physical Review B. – 2002. – Т. 65. – №. 18. – С. 184435.
89. Mazurenko V. V., Anisimov V. I. Weak ferromagnetism in antiferromagnets: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and La_2CuO_4 //Physical Review B. – 2005. – Т. 71. – №. 18. – С. 184434.
90. 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. – Т. 72. – №. 16. – С. 165104.
91. Ovchinnikov S. G., Zabluda V. N. The energy band structure and optical spectra of FeBO_3 calculated with allowance for strong electron correlations //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2004. – Т. 98. – С. 135-143.
92. Gavrichkov V. A. A simple metal–insulator criterion for the doped Mott–Hubbard materials //Solid State Communications. – 2015. – Т. 208. – С. 11-14.

93. Khaliullin G., Horsch P., Oleś A. M. Theory of optical spectral weights in Mott insulators with orbital degrees of freedom //Physical Review B. – 2004. – T. 70. – №. 19. – C. 195103.
94. Eskes H., Jefferson J. H. Superexchange in the cuprates //Physical Review B. – 1993. – T. 48. – №. 13. – C. 9788.
95. Jefferson J. H., Eskes H., Feiner L. F. Derivation of a single-band model for CuO₂ planes by a cell-perturbation method //Physical Review B. – 1992. – T. 45. – №. 14. – C. 7959.
96. 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. – T. 53. – №. 13. – C. 8751.
97. Raimondi R., Jefferson J. H., Feiner L. F. Effective single-band models for the high-T_c cuprates. II. Role of apical oxygen //Physical Review B. – 1996. – T. 53. – №. 13. – C. 8774.
98. Gavrichkov V. A., Ovchinnikov S. G. Influence of two-particle excited states on the interatomic exchange interaction in La₂CuO₄ //Physics of the Solid State. – 2008. – T. 50. – C. 1081-1086.
99. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands-IV. The atomic representation //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1965. – T. 285. – №. 1403. – C. 542-560.
100. Gavrichkov V. A. et al. Pressure effect on the energy structure and superexchange interaction in undoped orthorhombic La₂CuO₄ //International Journal of Modern Physics B. – 2016. – T. 30. – №. 25. – C. 1650180.
101. Anderson P. W. Exchange in insulators: Superexchange, direct exchange, and double exchange //Magnetism. – 1963. – C. 25-83.
102. Moskvina A. S., Lukyanov A. S. EXCHANGE INTERACTION OF Mn²⁺ (⁴A₁) EXCITED IONS IN KMnF₃ //Физика твердого тела. – 1979. – Т. 21. – №. 6. – С. 1826-1832.
103. Коршунов М. М., Овчинников С. Г. Эффективный гамильтониан синглет-триплетной модели для оксидов меди //Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – №. 3. – С. 399-402.

104. Гавричков В. А., Овчинников С. Г. Влияние возбужденных двухчастичных состояний на межатомное обменное взаимодействие в La_2CuO_4 //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №. 6. – С. 1037-1041.
105. Гавричков В. А. и др. Эволюция зонной структуры квазичастиц с допированием в оксидах меди в рамках обобщенного метода сильной связи //ЖЭТФ – 2000. – С. 422-437.
106. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands // Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci. – 1963. – Т. 276. – № 1365. – С. 238–257.
107. Булаевский Л. Н., Нагаев Э. Л., Холмский Д. И. Новый тип автолокализованного состояния электрона проводимости в антиферромагнитном полупроводнике //ЖЭТФ. – 1968. – Т. 54. – №. 5. – С. 1562.
108. 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.
109. Belinicher V. I., Chernyshev A. L. Reduction of a three-band model for copper oxides to a single-band generalized t-J model //Physical Review B. – 1993. – Т. 47. – №. 1. – С. 390.
110. Гавричков В. А., Овчинников С. Г. Низкоэнергетический спектр электронов в оксидах меди в многозонной p– d-модели //Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – №. 2. – С. 184-190.
111. 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. – Т. 147. – №. 1. – С. 307-319.
112. Emery V. J. Theory of high- T_c superconductivity in oxides //Physical Review Letters. – 1987. – Т. 58. – №. 26. – С. 2794.
113. Zhang F. C., Rice T. M. Validity of the t-j model //Physical Review B. – 1990. – Т. 41. – №. 10. – С. 7243.
114. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1964. – Т. 281. – №. 1386. – С. 401-419.

115. Nagaoka Y. Ferromagnetism in a narrow, almost half-filled s-band //Physical Review. – 1966. – T. 147. – №. 1. – C. 392.
116. Roth L. M. Simple narrow-band model of ferromagnetism due to intra-atomic exchange //Physical Review. – 1966. – T. 149. – №. 1. – C. 306.
117. Penn D. R. Antiferromagnetism in narrow band materials //Physics Letters A. – 1968. – T. 26. – №. 10. – C. 509-510.
118. Langer W., Plischke M., Mattis D. Existence of two phase transitions in Hubbard model //Physical Review Letters. – 1969. – T. 23. – №. 25. – C. 1448.
119. Kaplan T. A., Bari R. A. Theory of Localized vs Band Magnetic Semiconductors //Journal of Applied Physics. – 1970. – T. 41. – №. 3. – C. 875-876.
120. Visscher P. B. Phase separation instability in the Hubbard model //Physical Review B. – 1974. – T. 10. – №. 3. – C. 943.
121. Ogawa T., Kanda K., Matsubara T. Gutzwiller approximation for antiferromagnetism in hubbard model //Progress of Theoretical Physics. – 1975. – T. 53. – №. 3. – C. 614-633.
122. Klein D. J., Seitz W. A. Perturbation expansion of the linear Hubbard model //Physical Review B. – 1973. – T. 8. – №. 5. – C. 2236.
123. Cleveland C. L., Medina A R. Obtaining a Heisenberg Hamiltonian from the Hubbard model //American Journal of Physics. – 1976. – T. 44. – №. 1. – C. 44-46.
124. Florêncio Jr J., Chao K. A. Antiferromagnetic ground state in the S-band Hubbard model //Physical Review Letters. – 1975. – T. 35. – №. 11. – C. 741.
125. Florencio Jr J., Chao K. A. Theory of itinerant antiferromagnetism: Zero-temperature properties //Physical Review B. – 1976. – T. 14. – №. 7. – C. 3121.
126. Kohn W. Theory of the insulating state //Physical review. – 1964. – T. 133. – №. 1A. – C. A171.
127. Harris A. B., Lange R. V. Single-particle excitations in narrow energy bands //Physical Review. – 1967. – T. 157. – №. 2. – C. 295.

128. Sokoloff J. B. Antiferromagnetism in narrow-band solids //Physical Review B. – 1970. – Т. 1. – №. 3. – С. 1144.
129. Anderson P. W. New approach to the theory of superexchange interactions //Physical Review. – 1959. – Т. 115. – №. 1. – С. 2.
130. Janowitz C. et al. Strong spin triplet contribution of the first removal state in the insulating regime of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2004. –Т. 80 – № 11. – С. 692–696.
131. Гавричков В. А., Овчинников С. Г., Ульм Г. В. Влияние давления на электронную структуру купратов в режиме сильных электронных корреляций //Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – №. 4. – С. 580-583.
132. Любутин И. С., Гаврилюк А. Г. Современные достижения в исследовании фазовых превращений в оксидах 3d-металлов при высоких и сверхвысоких давлениях //Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – №. 10. – С. 1047-1078.
133. Mott N. Metal-insulator transitions. – CRC Press, 2004.
134. Изюмов Ю.А., Кацнельсон М.И., Скрыбин Ю.Н. Магнетизм коллективизированных электронов //Физматлит. – Москва. – 1994.
135. Georges A. et al. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions //Reviews of Modern Physics. – 1996. – Т. 68. – №. 1. – С. 13.
136. Zaanen J., Sawatzky G. A., Allen J. W. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds //Physical review letters. – 1985. – Т. 55. – №. 4. – С. 418.
137. Mott N. F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals //Proceedings of the Physical Society. Section A. – 1949. – Т. 62. – №. 7. – С. 416.
138. Mott N. F. On the transition to metallic conduction in semiconductors //Canadian journal of physics. – 1956. – Т. 34. – №. 12A. – С. 1356-1368.
139. Anisimov V. I., Zaanen J., Andersen O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I //Physical Review B. – 1991. – Т. 44. – №. 3. – С. 943.

140. Hüfner S. et al. Photoemission and inverse photoemission spectroscopy of NiO //Solid state communications. – 1984. – T. 52. – №. 9. – C. 793-796.
141. Cohen R. E., Mazin I. I., Isaak D. G. Magnetic collapse in transition metal oxides at high pressure: Implications for the Earth //Science. – 1997. – T. 275. – №. 5300. – C. 654-657.
142. Eremets M. I. High pressure experimental methods. //Oxford university press – 1996.
143. Gavriiliuk A. G., Mironovich A. A., Struzhkin V. V. Miniature diamond anvil cell for broad range of high pressure measurements //Review of Scientific Instruments. – 2009. – T. 80. – №. 4.
144. Bernal I., Struck C. W., White J. G. New transition metal borates with the calcite structure //Acta Crystallographica. – 1963. – T. 16. – №. 8. – C. 849-850.
145. Petrov M. P. et al. Nuclear magnetic resonance and weak ferromagnetism in FeBO₃ //Fizika Tverdogo Tela. – 1972. – T. 14. – №. 1. – C. 109-113.
146. Wolfe R., Kurtzig A. J., LeCraw R. C. Room-Temperature Ferromagnetic Materials Transparent in the Visible //Journal of Applied Physics. – 1970. – T. 41. – №. 3. – C. 1218-1224.
147. Sarkisyan V. A. et al. Magnetic collapse and the change of electronic structure of FeBO₃ antiferromagnet under high pressure //Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2002. – T. 76. – C. 664-669.
148. Menil F. Systematic trends of the ⁵⁷Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X (→ Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1985. – T. 46. – № 7. – P. 763–789.
149. Lines M.E., Eibschutz M. The ligand coordinations and valencies of the primary iron sites in YBa₂Cu_{3-x}Fe_xO_y // Physica C Supercond. – 1990. T. 166. – № 3–4. – C. 235–247.
150. Smirnov G. V. General properties of nuclear resonant scattering //Hyperfine Interactions. – 1999. – T. 123. – №. 1-4. – C. 31-77.

151. Gavriiliuk A. G. et al. High-pressure magnetic properties and PT phase diagram of iron borate //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2005. – T. 100. – C. 688-696.
152. Parlinski K. Structural phase transition in FeBO_3 under pressure //The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems. – 2002. – T. 27. – C. 283-285.
153. Lyubutin I.S. et al. Magnetic Collapse in Yttrium Iron Garnet $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ at High Pressure. // JETP Lett. – 2005. – T. 82. – № 11 – C.702-707.
154. Pasternak M. P. et al. Breakdown of the Mott-Hubbard state in Fe_2O_3 : A first-order insulator-metal transition with collapse of magnetism at 50 GPa //Physical Review Letters. – 1999. – T. 82. – №. 23. – C. 4663.
155. Hearne G. R. et al. Electronic structure and magnetic properties of LaFeO_3 at high pressure //Physical Review B. – 1995. – T. 51. – №. 17. – C. 11495.
156. Xu W. M. et al. Pressure-induced breakdown of a correlated system: The progressive collapse of the Mott-Hubbard state in RFeO_3 //Physical Review B. – 2001. – T. 64. – №. 9. – C. 094411.
157. Mao H. K. et al. Isothermal compression of magnetite to 320 KB //Journal of Geophysical Research. – 1974. – T. 79. – №. 8. – C. 1165-1170.
158. Pasternak M. P. et al. High-pressure phase of magnetite //Physical Review B. – 1994. – T. 50. – №. 9. – C. 6446.
159. Rozenberg G. K. et al. Nature of the Verwey transition in magnetite (Fe_3O_4) to pressures of 16 GPa //Physical Review B. – 1996. – T. 53. – №. 10. – C. 6482.
160. Ding Y. et al. Novel pressure-induced magnetic transition in magnetite (Fe_3O_4) //Physical Review Letters. – 2008. – T. 100. – №. 4. – C. 045508.
161. Rozenberg G. K. et al. Structural characterization of temperature-and pressure-induced inverse \leftrightarrow normal spinel transformation in magnetite //Physical Review B. – 2007. – T. 75. – №. 2. – C. 020102.
162. Pasternak M. P. et al. Pressure-induced coordination crossover in magnetite; the breakdown of the Verwey–Mott localization hypothesis //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2003. – T. 265. – №. 2. – C. L107-L112.

163. Lyubutin I. S., Gavriiliuk A. G., Struzhkin V. V. High-spin-low-spin transition and the sequence of the phase transformations in the BiFeO_3 crystal at high pressures //JETP letters. – 2008. – T. 88. – C. 524-530.
164. Zvezdin A. K., Pyatakov A. P. Phase transitions and the giant magnetoelectric effect in multiferroics //Physics-Uspekhi. – 2004. – T. 47. – №. 4. – C. 416.
165. Gavriiliuk A. G. et al. Phase transition with suppression of magnetism in BiFeO_3 at high pressure //Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2005. – T. 82. – C. 224-227.
166. Lyubutin I. S. et al. Pressure-induced electron spin transition in the paramagnetic phase of the $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ Heisenberg magnet //JETP letters. – 2007. – T. 84. – C. 518-523.
167. Badro J. et al. Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity //Science. – 2003. – T. 300. – №. 5620. – C. 789-791.
168. Gavriiliuk A. G. et al. Optimization of the conditions of synchrotron Mössbauer experiment for studying electronic transitions at high pressures by the example of $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ magnesiowustite //JETP letters. – 2006. – T. 84. – C. 161-166.
169. Lin J. F. et al. Comment on “Spin crossover in $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$: a Mössbauer effect study with an alternative interpretation of X-ray emission spectroscopy data” //Physical Review B. – 2007. – T. 75. – №. 17. – C. 177102.
170. Lin J. F. Pressure-induced electronic spin transition of iron in magnesiowustite- $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ //Phys. Rev. B. – 2006. – T. 73. – №. 113107. – C. 1.
171. Lin J. F. et al. Spin transition of iron in magnesiowüstite in the Earth's lower mantle //Nature. – 2005. – T. 436. – №. 7049. – C. 377-380.
172. Speziale S. et al. Iron spin transition in Earth's mantle //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2005. – T. 102. – №. 50. – C. 17918-17922.
173. Kantor I. Y., Dubrovinsky L. S., McCammon C. A. Spin crossover in $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$: A Mössbauer effect study with an alternative interpretation of X-ray emission spectroscopy data //Physical Review B. – 2006. – T. 73. – №. 10. – C. 100101.

174. Пушаровский Д. Ю. Глубинные минералы Земли // Природа. – 1980. – Т. 11. – С. 119.
175. Пушаровский Д. Ю., Оганов А. Р. Структурные перестройки минералов в глубинных оболочках земли. Обзор // Кристаллография. – 2006. – Т. 51. – №. 5. – С. 819-829.
176. Ovchinnikov S.G., Sandalov I.S. The band structure of strong-correlated electrons in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // Physica C Supercond. – 1989. – Т. 161. – № 5–6. – С. 607–617.
177. Зайцев Р. О. Обобщенная диаграммная техника и спиновые волны в анизотропном ферромагнетике // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 1975. – Т. 68. – С. 207-215.
178. Ovchinnikov S. G. Many-electron model of band structure and metal-insulator transition under pressure in FeBO_3 // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2003. – Т. 77. – С. 676-679.
179. Ovchinnikov S. G. The mechanism of the electronic transition in ferrobates under high pressure // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – Т. 17. – №. 11. – С. S743.
180. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions, III the calculation of the crystalline field strength // Journal of the Physical Society of Japan. – 1956. – Т. 11. – №. 8. – С. 864-877.
181. Gunnarsson O., Koch E., Martin R. M. Mott transition in degenerate Hubbard models: Application to doped fullerenes // Physical Review B. – 1996. – Т. 54. – №. 16. – С. R11026.
182. Ohnishi S. A theory of the pressure-induced high-spin—Low-spin transition of transition-metal oxides // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 1978. – Т. 17. – №. 2. – С. 130-139.
183. Stoner E. C. Collective electron ferromagnetism II. Energy and specific heat // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1939. – Т. 169. – №. 938. – С. 339-371.
184. Krasko G. L. Metamagnetic behavior of fcc iron // Physical Review B. – 1987. – Т. 36. – №. 16. – С. 8565.

185. Gavriiliuk A. G. et al. Structural and electronic transitions in gadolinium iron borate $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ at high pressures //Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2004. – T. 80. – C. 426-432.
186. Gavriiliuk A. G. et al. The mechanism of suppression of strong electron correlations in FeBO_3 at high pressures //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2004. – T. 99. – C. 566-573.
187. Ovchinnikov S. G., Zabluda V. N. The energy band structure and optical spectra of FeBO_3 calculated with allowance for strong electron correlations //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2004. – T. 98. – C. 135-143.
188. Ivanova N.B. et al. Magnetic, optical, and electrical properties of solid solutions $\text{V}_x\text{Fe}_{1-x}\text{BO}_3$ // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2002. – T. 94. – № 2. – C. 299–306.
189. Postnikov A. V. et al. Electronic structure and valence-band spectra of FeBO_3 //Physical Review B. – 1994. – T. 50. – №. 20. – C. 14849.
190. Zaanen J., Sawatzky G. A. Systematics in band gaps and optical spectra of 3D transition metal compounds //Journal of solid state chemistry. – 1990. – T. 88. – №. 1. – C. 8-27.
191. 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.
192. Ovchinnikov S. G. Magnetic collapse and electronic phase transitions at high pressure in transition metal oxides //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2006. – T. 300. – №. 1. – C. 243-245.
193. Lyubutin I. S. et al. Spin-crossover-induced Mott transition and the other scenarios of metallization in $3d^n$ metal compounds //Physical Review B. – 2009. – T. 79. – №. 8. – C. 085125.
194. Gavriiliuk A. G. et al. Another mechanism for the insulator-metal transition observed in Mott insulators //Physical Review B. – 2008. – T. 77. – №. 15. – C. 155112.
195. Burns R. G. Thermodynamic data from crystal field spectra //Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 1985. – T. 14. – №. 1. – C. 277-316.

196. Kuneš J. et al. Collapse of magnetic moment drives the Mott transition in MnO //Nature materials. – 2008. – Т. 7. – №. 3. – С. 198-202.
197. González-Vázquez O. E., Iniguez J. Pressure-induced structural, electronic, and magnetic effects in BiFeO₃ //Physical Review B. – 2009. – Т. 79. – №. 6. – С. 064102.
198. Gavriiliuk A. G., Lyubutin I. S., Struzhkin V. V. Electronic transition and the metallization effect in the BiFeO₃ crystal at high pressures //JETP Letters. – 2007. – Т. 86. – С. 532-536.
199. Adams D. J., Amadon B. Study of the volume and spin collapse in orthoferrite LuFeO₃ using LDA+U //Physical Review B. – 2009. – Т. 79. – №. 11. – С. 115114.
200. Gavriiliuk A. G. et al. Electronic and structural transitions in NdFeO₃ orthoferrite under high pressures //Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2003. – Т. 77. – С. 619-624.
201. Gavriiliuk A. G. et al. High pressure studies of magnetic, electronic, and local structure properties in the rare-earth orthoferrites RFeO₃ (R= Nd, Lu) //Hyperfine Interactions. – 2000. – Т. 126. – С. 305-311.
202. Gavriilyuk A. G. et al. Effect of high pressures on exchange and hyperfine interactions in rare-earth orthoferrites //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2000. – Т. 90. – С. 330-340.
203. Kuneš J. et al. Pressure-driven metal-insulator transition in hematite from dynamical mean-field theory //Physical review letters. – 2009. – Т. 102. – №. 14. – С. 146402.
204. Кожевников А. В. и др. Переход ионов железа из высокоспинового в низкоспиновое состояние и переход диэлектрик-металл под давлением в гематите Fe₂O₃ //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2007. – Т. 132. – №. 5. – С. 1178-1186.
205. Rollmann G. et al. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite //Physical Review B. – 2004. – Т. 69. – №. 16. – С. 165107.
206. Badro J. et al. Nature of the High-Pressure Transition in Fe₂O₃ Hematite //Physical review letters. – 2002. – Т. 89. – №. 20. – С. 205504.

207. Shastry B. S. t-J model and nuclear magnetic relaxation in high- T_C materials //Physical review letters. – 1989. – T. 63. – №. 12. – C. 1288.
208. Gavrichkov V., Borisov A., Ovchinnikov S. G. Angle-resolved photoemission data and quasiparticle spectra in antiferromagnetic insulators $Sr_2CuO_2Cl_2$ and $Ca_2CuO_2Cl_2$ //Physical Review B. – 2001. – T. 64. – №. 23. – C. 235124.
209. Gavrichkov V. A., Ovchinnikov S. G., Yakimov L. E. The role of orbital ordering in the formation of electron structure in undoped $LaMnO_3$ manganites in the regime of strong electron correlations //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2006. – T. 102. – C. 972-985.
210. Gavrichkov V. A. et al. Quasiparticles in CMR oxides in para- and ferromagnetic phases //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2010. – T. 200. – №. 1. – C. 012046.
211. Gavrichkov V. A. et al. Electronic structure of p-type $La_{1-x}M_x^{2+}MnO_3$ manganites in the ferromagnetic and paramagnetic phases in the LDA+ GTFB approach //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2011. – T. 112. – C. 860-876.
212. Ovchinnikov S. G. et al. Electronic structure, magnetic properties, and mechanism of the insulator–metal transition in $LaCoO_3$ taking into account strong electron correlations //Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2011. – T. 112. – C. 140-151.
213. Orlov Y. S. et al. Structural properties and high-temperature spin and electronic transitions in $GdCoO_3$: Experiment and theory //Physical Review B. – 2013. – T. 88. – №. 23. – C. 235105.
214. Ovchinnikov S. G., Val'kov V. V. Hubbard operators in the theory of strongly correlated electrons. – World Scientific, 2004.
215. Zaitsev R. O. Generalized diagram technique and spin waves in an anisotropic ferromagnet //Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki. – 1975. – T. 68. – №. 1. – C. 207-15.
216. Varma C. M., Schmitt-Rink S., Abrahams E. Charge transfer excitations and superconductivity in “ionic” metals //Solid state communications. – 1987. – T. 62. – №. 10. – C. 681-685.

217. Zaanen J., Oleś A. M. Canonical perturbation theory and the two-band model for high- T_C superconductors //Physical Review B. – 1988. – T. 37. – №. 16. – C. 9423.
218. Eskes H., Sawatzky G. A., Feiner L. F. Effective transfer for singlets formed by hole doping in the high- T_C superconductors //Physica C: Superconductivity. – 1989. – T. 160. – №. 5-6. – C. 424-430.
219. Ohta Y., Tohyama T., Maekawa S. Charge-transfer gap and superexchange interaction in insulating cuprates //Physical review letters. – 1991. – T. 66. – №. 9. – C. 1228.
220. Stechel E. B., Jennison D. R. Electronic structure of CuO_2 sheets and spin-driven high- T_C superconductivity //Physical Review B. – 1988. – T. 38. – №. 7. – C. 4632.
221. Annett J. F. et al. Electronic Hamiltonian and antiferromagnetic interactions in La_2CuO_4 //Physical Review B. – 1989. – T. 40. – №. 4. – C. 2620.
222. 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.
223. Dmitrienko V. E. et al. Measuring the Dzyaloshinskii–Moriya interaction in a weak ferromagnet //Nature Physics. – 2014. – T. 10. – №. 3. – C. 202-206.
224. Kastner M. A. et al. Neutron-scattering study of the transition from antiferromagnetic to weak ferromagnetic order in La_2CuO_4 //Physical Review B. – 1988. – T. 38. – №. 10. – C. 6636.
225. Coffey D., Bedell K. S., Trugman S. A. Effective spin Hamiltonian for the CuO planes in La_2CuO_4 and metamagnetism //Physical Review B. – 1990. – T. 42. – №. 10. – C. 6509.
226. Malakhovskii A. V. et al. Nature of optical properties of $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$ crystals and other $3d^5$ antiferromagnets //The European Physical Journal B. – 2012. – T. 85. – C. 1-13.
227. Eremenko V. V., Belyaeva A. I. Absorption of light in antiferromagnetic dielectrics //Soviet Physics Uspekhi. – 1969. – T. 12. – №. 3. – C. 320.
228. Gallot G., Grischkowsky D. Electro-optic detection of terahertz radiation //JOSA B. – 1999. – T. 16. – №. 8. – C. 1204-1212.

229. Mikhaylovskiy R. V. et al. Terahertz magnetization dynamics induced by femtosecond resonant pumping of Dy^{3+} subsystem in the multisublattice antiferromagnet DyFeO_3 //Physical Review B. – 2015. – T. 92. – №. 9. – C. 094437.
230. Huisman T. J. et al. Simultaneous measurements of terahertz emission and magneto-optical Kerr effect for resolving ultrafast laser-induced demagnetization dynamics //Physical Review B. – 2015. – T. 92. – №. 10. – C. 104419.
231. Kalashnikova A. M. et al. Linear and nonlinear optical spectroscopy of gadolinium iron borate $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ //Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2004. – T. 80. – C. 293-297.
232. Mentink J. H. Manipulating magnetism by ultrafast control of the exchange interaction //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – T. 29. – №. 45. – C. 453001.
233. Eremenko V. V. et al. Magneto-Optic Effects in Non-Centroantisymmetrical Antiferromagnetic Crystals //Magneto-Optics and Spectroscopy of Antiferromagnets. – 1992. – C. 1-66.
234. Ovchinnikov S. G., Rudenko V. V. Anisotropic interactions in magnetic crystals with S-state ions. Nanostructures //Physics-Uspekhi. – 2014. – T. 57. – №. 12. – C. 1180.
235. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1964. – T. 277. – №. 1369. – C. 237-259.
236. Ovchinnikov S. G. Quasiparticles in strongly correlated electron systems in copper oxides //Physics-Uspekhi. – 1997. – T. 40. – №. 10. – C. 993.
237. Kuznetsov A. Y. et al. High-pressure synthesis and physical properties of an orthorhombic phase of chromium dioxide //Journal of applied physics. – 2006. – T. 99. – №. 5.
238. Streltsov S. V., Khomskii D. I. Orbital physics in transition metal compounds: new trends //Physics-Uspekhi. – 2017. – T. 60. – №. 11. – C. 1121.

239. Kugel K. I., Khomskii D. I. The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds //Soviet Physics Uspekhi. – 1982. – T. 25. – №. 4. – С. 231.