Письма в ЖЭТФ, том 105, вып. 12, с. 732 – 736 © 2017 г. 25 июня

Магнитные и структурные фазовые переходы в системах со спиновым кроссовером под давлением

Ю. С. Орлов[+*1)], С. В. Николаев[*], А. И. Нестеров[×], С. Г. Овчинников[+*]

[+]Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

[*]Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

[×]Departamento de Fisica, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, Codigo Postal 44420, Mexico

Поступила в редакцию 10 мая 2017 г.

В рамках эффективного гамильтониана исследуется влияние обменного взаимодействия между возбужденными высокоспиновыми термами ионов переходных металлов в магнитных диэлектриках Мотта – Хаббарда на термодинамику системы с синглетными термами ионов в основном состоянии вблизи кроссовера синглетного и высокоспинового термов с ростом давления. Показано, что кроссовер при температуре ниже критической $T^* < T_N$ является фазовым переходом первого рода и сопровождается скачком объема. Кроссовер при температуре выше T^* сопровождается плавным изменением объема кристалла.

DOI: 10.7868/S0370274X17120050

1. Спиновые кроссоверы (СК) при высоких давлениях в оксидах переходных металлов активно исследуются в последнее время [1]. По своей природе СК есть многоэлектронный эффект, заключающийся в пересечении магнитоэлектронных термов d^n-конфигураций магнитных ионов с различными значениями спина. Согласно [2], СК обусловлен конкуренцией внутриатомного хундовского обменного взаимодействия J_{H} и энергии кристаллического поля $10Dq$. Ярким проявлением СК является изменение мессбауэровского спектра [3] и края оптического поглощения [4] в $FeBO_3$. Многоэлектронная модель электронной структуры $FeBO_3$, описывающая спиновый кроссовер, а также изменение оптических спектров, была предложена в работах [5, 6]. В рамках зонной теории с учетом локальных кулоновских корреляций был рассмотрен СК в магнезиовюстите $Mg_{1-x}Fe_xO$ методом LDA+U [7] и в FeO методом LDA+DMFT [8]. Вопрос о влиянии межатомного обменного взаимодействия на СК практически не рассмотрен в литературе. Поскольку оно формирует магнитное основное состояние в магнитных диэлектриках и обеспечивает кооперативные свойства магнитных ионов, то представляет интерес выяснить влияние межатомного обмена на СК.

Два конкурирующих спиновых терма d^n-иона (назовем их высокоспиновый HS и низкоспиновый LS) отличаются разным распределением n электронов по орбиталям. Поэтому СК всегда связан с орбитальным упорядочением. В отличие от орбитального упорядочения в модели Кугеля–Хомского [9] в нашем случае упорядочиваются многоэлектронные состояния, которые имеют не только разный суммарный спин, но и орбитальный момент. Тем не менее, вблизи СК существенны только два состояния (HS и LS), которые мы можем различать псевдоспином $\tau^z = +1/2$ и $\tau^z = -1/2$. Микроскопический вывод эффективного гамильтониана, описывающего возможность СК (упорядочения по псевдоспину) и магнитного порядка за счет межатомного обмена (упорядочения по спину), был недавно сделан нами в рамках многоэлектронного LDA+GTB метода [10]. В настоящей работе мы покажем, что межатомный обмен приводит к тому, что СК под давлением при низких температурах (в области магнитного упорядочения) является изоструктурным фазовым переходом 1-го рода. Взаимосвязь структурных свойств и СК обусловлена разными ионными радиусами HS- и LS-термов.

2. Ограничимся случаем d^6-ионов (FeO и $Mg_{1-x}Fe_xO$), для которых $S_{\mathrm{HS}} = 2$ и $S_{\mathrm{LS}} = 0$. Эффективный гамильтониан [10] в приближении среднего поля для спиновых и псевдоспиновых переменных в антиферромагнитной фазе имеет вид

$$H = H_0 - \sum_i \mathbf{B}\cdot\mathbf{S}_i - \Delta_{\mathrm{eff}}\sum_i \tau_i^z, \qquad (1)$$

где $\mathbf{B} = zJSn^2\langle\mathbf{m}\rangle$ – двухподрешеточное среднее поля. $\mathbf{S}_i$ и τ_i^z – операторы спина и псевдоспина на узле кристаллической решетки i, $\tau_i^z|\alpha\rangle = \lambda_\alpha|\alpha\rangle$. Индекс α принимает значения 1 и 2, соответствующие HS-

[1)]e-mail: jso.krasn@mail.ru

и LS-состояниям соответственно. Собственные значения λ_α равны: $\lambda_1 = 1$ и $\lambda_2 = -1$. $\langle \mathbf{m} \rangle = (0, 0, m)$ – среднее значение вектора намагниченности $\langle \mathbf{S}_i \rangle = S \langle \mathbf{m}_i \rangle$,

$$H_0 = \frac{N\nu m^2}{2} n\,(3n-1) - \frac{N\nu}{2} n(1-n), \tag{2}$$

$$\Delta_{\mathrm{eff}} = \frac{\nu}{2}\left(1+m^2\right) n + \varepsilon_0 - f\,(P)\,, \tag{3}$$

где $\nu = zJS^2$, z – число ближайших соседей, $g = g_{\mathrm{HS}}/g_{\mathrm{LS}}$ – отношение кратностей вырождения HS- и LS-состояний ($g = 15$ для ионов Fe^{2+}), β – обратная температура, n – заселенность HS-состояния, N – число узлов решетки. $\varepsilon_0 = \Delta_{\mathrm{S}}/2$, где $\Delta_{\mathrm{S}} = E_{\mathrm{HS}} - E_{\mathrm{LS}}$ – размер спиновой щели (энергетический интервал между LS- и HS-состояниями) при нулевом давлении. В дальнейшем мы будем предполагать линейную зависимость изменения кристаллического поля от давления: $f(P) = aP$, точка кроссовера $P = P_C$ определяется условием $\varepsilon_0 = f(P_C)$. Уравнения самосогласования для намагниченности подрешетки m и чисел заполнения n, определяющих среднее значение псевдоспина, имеют следующий вид:

$$m = B_S\left(\beta\nu m n^2\right), \tag{4}$$

$$n = \frac{1 + \tanh\left(\beta\Delta_{\mathrm{eff}}\,(P) + \ln\sqrt{g}\right)}{2}, \tag{5}$$

где $B_S\,(x)$ – функция Бриллюэна.

Для описания изменения объема системы при изменении температуры и внешнего давления воспользуемся уравнением Берча–Мурнагана:

$$P\,(V) = \frac{3}{2}B_0\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-5/3}\right] \times \\ \times \left\{1 + \frac{3}{4}\,(B_0' - 4)\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} - 1\right]\right\}, \tag{6}$$

где B_0 – модуль всестороннего сжатия, B_0' – производная по давлению модуля B_0. Обычно $B_0' = 4$. V_0 – объем элементарной ячейки при нормальном давлении ($P = 0$). Объем элементарной ячейки как функцию давления и температуры можно представить как

$$V(P,T) = V_{\mathrm{HS}}(P,T)n(P,T) + V_{\mathrm{LS}}(P,T)[1 - n(P,T)], \tag{7}$$

где $V_{\mathrm{HS}}(P,T)$, $V_{\mathrm{LS}}(P,T)$ – объем элементарной ячейки соответственно в фазе HS- и LS-состояния. $n(P,T)$ – заселенность HS-состояния, определяемая системой уравнений (4), (5). В свою очередь $V_{\mathrm{HS}}(P,T)$ определяется из уравнения

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0^{\mathrm{HS}}\left[\left(\frac{V_{\mathrm{HS}}}{V_0^{\mathrm{HS}}}\right)^{-7/3} - \left(\frac{V_{\mathrm{HS}}}{V_0^{\mathrm{HS}}}\right)^{-5/3}\right], \tag{8}$$

где $V_0^{\mathrm{HS}} = V_0^{\mathrm{HS}}(T) = V_0^{\mathrm{HS}}(0)(1 + \beta_{\mathrm{HS}}T)$, а $V_{\mathrm{LS}}(P,T)$ находится из выражения

$$P(V) = \frac{3}{2}B_0^{\mathrm{LS}}\left[\left(\frac{V_{\mathrm{LS}}}{V_0^{\mathrm{LS}}}\right)^{-7/3} - \left(\frac{V_{\mathrm{LS}}}{V_0^{\mathrm{LS}}}\right)^{-5/3}\right], \tag{9}$$

где $V_0^{\mathrm{LS}} = V_0^{\mathrm{LS}}(T) = V_0^{\mathrm{LS}}(0)(1 + \beta_{\mathrm{LS}}T)$, $B_0^{\mathrm{HS/LS}}$ и $\beta_{\mathrm{HS/LS}}$ – модуль всестороннего сжатия и коэффициент объемного теплового расширения соответственно в фазе HS/LS-состояния.

3. Рассмотрим сначала решения системы уравнений (4), (5) в отсутствии обменного взаимодействия при $J = 0$. В этом случае будем иметь $m = 0$ для намагниченности и резкий скачок заселенности HS-состояния в точке кроссовера при $T = 0$, соответствующий квантовому фазовому переходу [11]. При $J = 0$ квантовый фазовый переход с ростом температуры размывается в плавный кроссовер. При учете обменного взаимодействия уравнения (4), (5) решались численно. Для заданных значений температуры и давления для параметров n и m возможно появление нескольких решений, из которых мы выбираем соответствующие минимуму термодинамического потенциала Гиббса $G = F + PV$, где $F = E - TS$ – свободная энергия Гельмгольца, S и V – энтропия и объем системы соответственно. Внешнее давление и температура приведены в единицах P_C и обменного взаимодействия J соответственно. Здесь и далее расчеты были выполнены для следующих значений набора параметров: $J = 28\,\mathrm{K}$, $S = 2$, $z = 6$, $g = 15$, $a = 80\,\mathrm{K}\cdot\text{ГПа}^{-1}$, $P_C = 55\,\text{ГПа}$. Для параметров, определяющих объем ячейки, мы воспользовались значениями, полученными ранее для кристаллов $\mathrm{GdCoO_3}$, где ионы Co^{3+} в такой же конфигурации d^6, и спиновый кроссовер происходит с изменением температуры [12]: $B_0^{\mathrm{HS}} = 200\,\text{ГПа}$, $B_0^{\mathrm{LS}} = 250\,\text{ГПа}$, $\beta_{\mathrm{HS}} = 5 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{K}^{-1}$, $\beta_{\mathrm{LS}} = 1 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{K}^{-1}$, $V_0^{\mathrm{HS}} = 225.87\,\text{Å}^3$, $V_0^{\mathrm{LS}} = 209.35\,\text{Å}^3$.

На рис. 1 слева приведены все возможные решения системы уравнений (4), (5), отмеченные красными кружками для намагниченности m и синими крестиками для заселенности HS-состояния n в зависимости от давления для некоторых определенных значений температуры T (см. далее). В частности, при всех параметрах есть немагнитное решение $m = 0$.

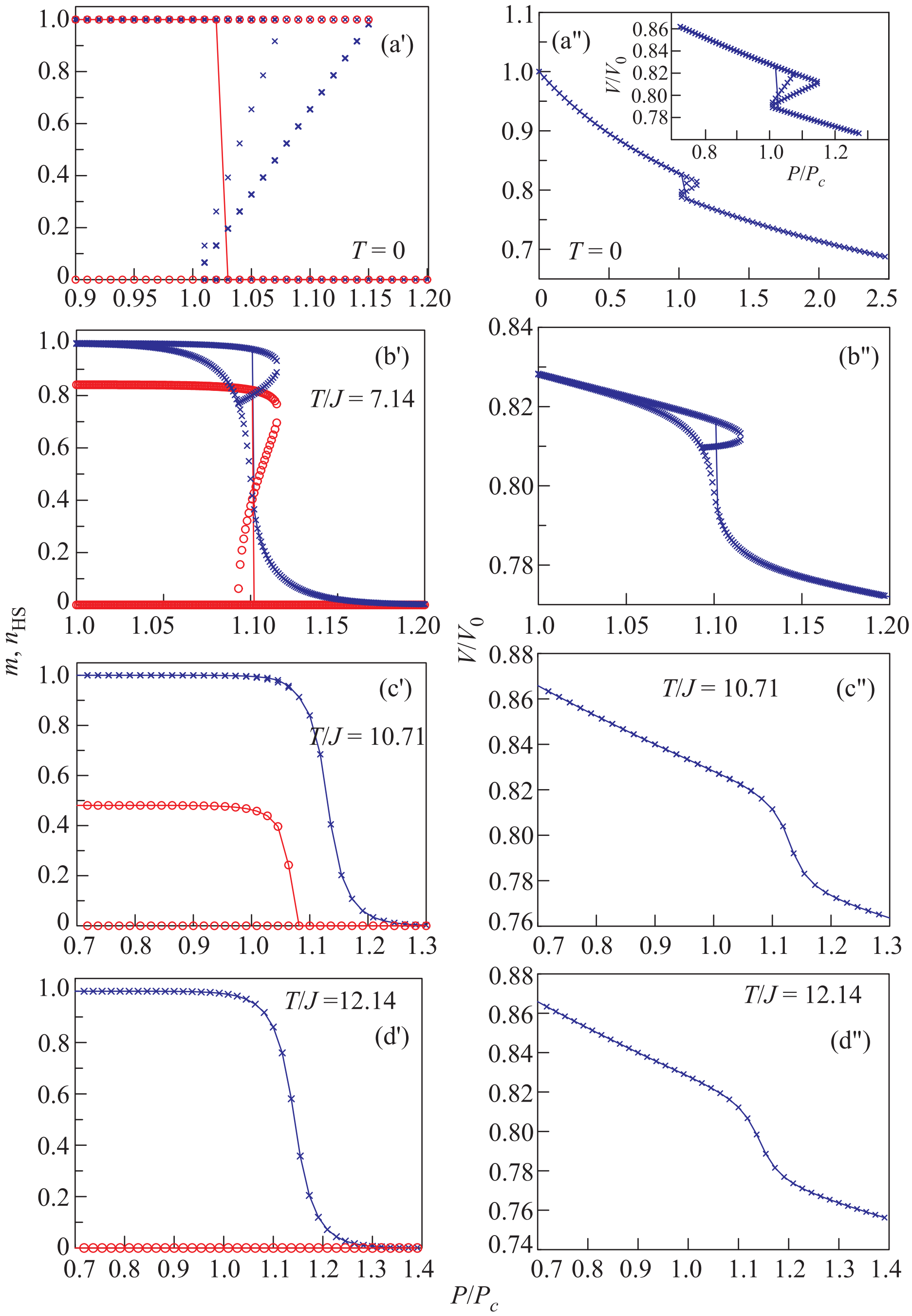

Рис. 1. (Цветной онлайн) Решения самосогласованной системы уравнений (4) и (5) для различных значений температуры T (слева) и зависимость объема элементарной ячейки (7) от внешнего давления P (справа). Пары решений намагниченности m (кружки) и заселенности HS-состояния n_{HS} (крестики), для которых термодинамический потенциал G имеет наименьшее значение, соединены сплошной линией

Отвечающие минимуму термодинамического потенциала Гиббса решения соединены сплошными линиями (красная линия для намагниченности m, синяя – для заселенности HS-состояния n_{HS}). Остальные решения имеют метастабильный характер. На рис. 1 справа приведена зависимость объема элементарной ячейки от внешнего давления P, рассчитанная по формуле (7). Так же как и слева значения объема, отвечающие минимуму термодинамического потенциала Гиббса, соединены сплошной линией.

При $T = 0$ (см. рис. 1a′) хорошо видно, что система испытывает резкий переход из магнитоупорядоченного состояния в немагнитное, а объем испытывает скачок (см. рис. 1a″) в точке перехода. При этом имеется область метастабильных состояний системы, которые могут приводить к появлению гистерезиса. В отсутствии обменного взаимодействия $J = 0$ скачкообразное изменение магнитного момента и объема при $T = 0$ сохранится, но существование метастабильных состояний станет невозможным.

С ростом температуры (см. рис. 1b′) при $0 < T \le T^*$ обнаружен фазовый переход первого рода, а область метастабильных состояний уменьшается. Объем испытывает скачок в точке перехода (рис. 1b″). Значение критической температуры равно $T^*/T_N = 0.8$. При $J = 0$ и сколь угодно малой температуре станет невозможным существование намагниченности m, а объем будет испытывать плавный переход (кроссовер).

При $T^* < T \le T_N$ (см. рис. 1c′) мы имеем непрерывный переход 2-го рода по давлению снова в соответствии с P–T-фазовой диаграммой. В этом случае наблюдается плавное изменение объема (см. рис. 1c″). Стоит отметить, что в этом температурном диапазоне магнитный переход происходит немного раньше структурного (см. рис. 1c′). В парамагнитной фазе концентрация n_{HS} меняется плавно с давлением (см. рис. 1d′), и зависимость объема от давления (см. рис. 1d″) такая же плавная, как и на рис. 1c″.

Особенности в поведении объема с ростом давления приводят к аномалиям модуля упругости и скорости распространения звука. Так, на рис. 2 приведена зависимость модуля упругости от давления при комнатной температуре.

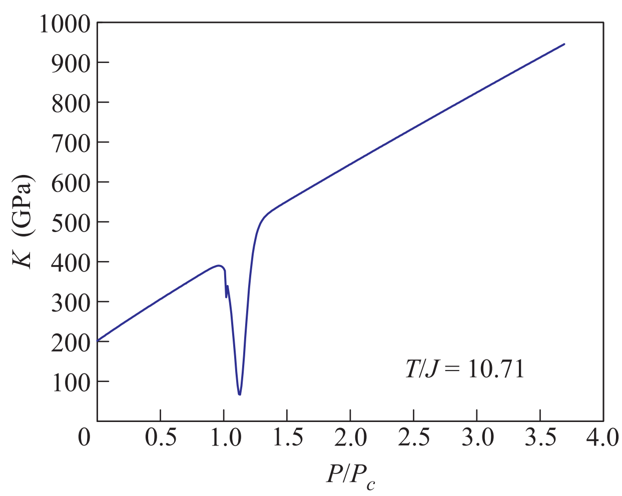

Рис. 2. Зависимость модуля упругости от внешнего давления при комнатной температуре

4. Обменное взаимодействие вблизи спинового кроссовера под давлением приводит к необычному поведению системы. Магнитное упорядочение может быть подавлено внешним давлением, а вблизи квантовой критической точки возникает область метастабильных состояний. Квантовый фазовый переход с ростом температуры перестраивается сначала в переход 1-го, а потом 2-го рода. Появление фазовых переходов 1-го рода с разрывами магнитного момента и заселенности ионных термов приводит к разрыву объема кристалла как функции температуры и давления. Особенности в поведении объема с ростом давления приводят к аномалиям модуля упругости и скорости распространения звука в системах со спиновым кроссовером. Сопоставление наших результатов с экспериментальными данными по изменению объема при спиновом кроссовере в оксидах железа из обзора [1] показывает качественное согласие. Обычно зависимость объема от давления в камерах с алмазными наковальнями измеряется при комнатной температуре. Приведенные в [1] данные для $FeBO_3$ и других окислов с магнитным порядком при 300 K показывают гистерезис зависимости $V(P)$, а для $Mg_{1-x}Fe_xO$ с $T_N \sim 50$ K зависимость $V(P)$ плавная, похожая на рис. 1d″.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научных проектов # 16-42-243048, 16-42-240746, 16-42-240413, Совета по грантам Президента РФ (СП-1844.2016.1, НШ-7559.2016.2), Фонда развития теоретической физики “Базис”, РФФИ (гранты # 17-02-00826, 16-02-00507, 16-02-00098, 16-02-00273).

1. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, УФН **179**, 1048 (2009).
2. Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 766 (1954).
3. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, А. Ф. Кашуба, Письма в ЖЭТФ **76**, 788 (2002).
4. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, С. Г. Овчинников, И. С. Любутин, В. А. Саркисян, ЖЭТФ **126**, 650 (2004).
5. С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **77**, 88 (2003).
6. С. Г. Овчинников, В. Н. Заблуда, ЖЭТФ **125**, 150 (2004).
7. Z. Wu, J. F. Justo, C. R. S. da Silva, S. de Gironcoli, and R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. B **80**, 014409 (2009).
8. A. O. Shorikov, Z. V. Pchelkina, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, and M. A. Korotin, Phys. Rev. B **82**, 195101 (2010).

9. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136**, 621 (1982).
10. A. I. Nesterov, Yu. S. Orlov, S. V. Nikolaev, and S. G. Ovchinnikov, arXiv.org > cond-mat > arXiv:1611.10009.
11. A. I. Nesterov and S. G. Ovchinnikov, Pis'ma v ZhETF **90**, 580 (2009).
12. Yu. S. Orlov, L. A. Solovyov, V. A. Dudnikov, A. S. Fedorov, A. A. Kuzubov, N. V. Kazak, V. N. Voronov, S. N. Vereshchagin, N. N. Shishkina, N. S. Perov, K. V. Lamonova, R. Yu. Babkin, Yu. G. Pashkevich, A. G. Anshits, and S. G. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **88**, 235105 (2013).