Письма в ЖЭТФ, том 117, вып. 9, с. 704 – 711

Экситонное упорядочение в сильно коррелированных системах со спиновым кроссовером

Ю. С. Орлов[+*1)], *С. В. Николаев*[+*], *С. Г. Овчинников*[+*]

[+]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

[*]*Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр" Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 22 марта 2023 г.
После переработки 31 марта 2023 г.
Принята к публикации 4 апреля 2023 г.

В рамках эффективного гамильтониана, полученного из двухзонной модели Хаббарда–Канамори, рассматриваются особенности формирования магнитной структуры и фазы экситонного бозе-конденсата локальных магнитных экситонов в сильно коррелированных системах вблизи спинового кроссовера. Обнаружено сосуществование антиферромагнетизма и экситонного конденсата и возникновение дальнего антиферромагнитного порядка вследствие экситонного упорядочения даже в отсутствие межатомного обменного взаимодействия. Рассматривается роль электрон-фононного взаимодействия.

DOI: 10.31857/S1234567823090112, EDN: bpqdvy

1. Введение. Экситонная конденсация и состояние экситонного диэлектрика исследуются довольно давно, начиная с теоретических работ [1–3]. В работе Келдыша и Копаева [3] было показано, что модифицированный формализм Бардина–Купера–Шрифера (БКШ) теории сверхпроводимости может быть эффективно использован для описания фазовых переходов металл-диэлектрик в полуметаллах. Фазовый переход в модели возникает при сколь угодно слабом межэлектронном взаимодействии и, по аналогии со сверхпроводящим переходом, может быть интерпретирован как бозе-конденсация слабосвязанных электрон-дырочных пар (экситонов большого радиуса). Модель экситонного диэлектрика Келдыша–Копаева стала, по сути, стандартной схемой описания межэлектронных корреляций в пределе слабого взаимодействия. В рамках этой модели были определены условия для формирования фазы экситонного ферромагнетизма [4] в полуметаллах. Позже в литературе активно обсуждалась конденсация экситонов в сильно коррелированных системах (см., например, [5–13]). В последнее время получило развитие новое направление в области экситонного магнетизма, связанное с относительно близким расположением по энергии основного синглетного и возбужденного триплетного ионных состояний в диэлектриках Мотта–Хаббарда [14] (некоторые недавно полученные интересные результаты в области экситонного магнетизма можно найти, например, в [15–17]). В настоящей работе рассматриваются особенности формирования экситонного конденсата, представляющего собой конденсацию локальных (на узле кристаллической решетки) магнитных экситонов (экситонов малого радиуса), в сильно коррелированных системах вблизи спинового кроссовера. Результаты, представленные в статье, получены с помощью техники X-операторов Хаббарда для двухзонной модели Хаббарда–Канамори. Обнаружено возникновение дальнего антиферромагнитного порядка вследствие экситонного упорядочения даже в отсутствие межатомного обменного взаимодействия. Исследована роль электрон-фононного взаимодействия. Показано, что в отличие от диагонального, недиагональное электрон-фононное взаимодействие приводит к изменению симметрии экситонного параметра порядка и его конкуренции с антиферромагнетизмом.

2. Эффективный гамильтониан. Минимальной моделью сильнокоррелированных систем со спиновым кроссовером является двухзонная модель Хаббарда–Канамори. Гамильтониан модели может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{\Delta} + \hat{H}_t + \hat{H}_{\text{Coulomb}}. \qquad (1)$$

Здесь первое слагаемое

$$\hat{H}_{\Delta} = \varepsilon_1 \sum_{i,\gamma} c^{\dagger}_{1i\gamma} c_{1i\gamma} + \varepsilon_2 \sum_{i,\gamma} c^{\dagger}_{2i\gamma} c_{2i\gamma} \qquad (2)$$

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

содержит одноионную энергию электронов в одночастичных состояниях с уровнями энергии ε_1 и $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta$, где Δ – энергия электронов в кристаллическом поле (из соображений удобства можно положить $\varepsilon_1 = 0$), i – номер узла решетки, $\gamma = \pm 1/2$– проекция спина электрона. Второе слагаемое

$$\hat{H}_t = t_{11} \sum_{\langle i,j \rangle, \gamma} c^{\dagger}_{1i\gamma} c_{1j\gamma} + t_{22} \sum_{\langle i,j \rangle, \gamma} c^{\dagger}_{2i\gamma} c_{2j\gamma} + \\ + t_{12} \sum_{\langle i,j \rangle, \gamma} \left(c^{\dagger}_{2i\gamma} c_{1j\gamma} + c^{\dagger}_{1i\gamma} c_{2j\gamma} \right), \tag{3}$$

где $t_{\lambda\lambda'}$ – параметры перескока ($\lambda, \lambda' = 1, 2$ – орбитальный индекс) описывают перескок электронов между ближайшими соседними узлами кристаллической решетки с уровнями энергии ε_1 и ε_2. Третье слагаемое

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Coulomb}} = U \sum_{\lambda, i} c^{\dagger}_{\lambda i\uparrow} c^{\dagger}_{\lambda i\downarrow} c_{\lambda i\uparrow} c_{\lambda i\downarrow} \\ + V \sum_{\lambda \neq \lambda', i} c^{\dagger}_{\lambda i\uparrow} c^{\dagger}_{\lambda' i\downarrow} c_{\lambda i\uparrow} c_{\lambda' i\downarrow} \\ + V \sum_{\lambda > \lambda', i, \gamma} c^{\dagger}_{\lambda i\gamma} c^{\dagger}_{\lambda' i\gamma} c_{\lambda i\gamma} c_{\lambda' i\gamma} \\ + J_H \sum_{\lambda > \lambda', i, \gamma} c^{\dagger}_{\lambda i\gamma} c^{\dagger}_{\lambda' i\gamma} c_{\lambda' i\gamma} c_{\lambda i\gamma} \\ + J_H \sum_{\lambda \neq \lambda', i} c^{\dagger}_{\lambda i\uparrow} c^{\dagger}_{\lambda' i\downarrow} c_{\lambda' i\uparrow} c_{\lambda i\downarrow} \\ + J'_H \sum_{\lambda \neq \lambda', i} c^{\dagger}_{\lambda i\uparrow} c^{\dagger}_{\lambda i\downarrow} c_{\lambda' i\uparrow} c_{\lambda' i\downarrow} \end{aligned} \tag{4}$$

содержит одноузельную энергию кулоновского взаимодействия электронов (электрон-электронное взаимодействие рассматривается в приближении Канамори с диагональным по орбитальным индексам матричным элементом U и недиагональным V, а также хундовскими параметрами обменного взаимодействия J_H, J'_H [18]).

Важной особенностью такой двухорбитальной модели является возможность формирования в случае половинного заполнения ($N_e = 2$ – среднее число электронов на узел кристаллической решетки) и в нулевом приближении по межузельным перескокам $t_{\lambda\lambda'} = 0$ различных локализованных многоэлектронных (двухчастичных) состояний (термов), которые характеризуются значениями спина $S = 0, 1$ и кроссовера между ними с ростом Δ. В области $\Delta < \Delta_C = \sqrt{(U - V + J_H)^2 + {J'_H}^2}$ основным является триплетное ($S = 1$) HS-состояние $|\sigma\rangle$ с энергией E_{HS}, трехкратно вырожденное по проекции спина $\sigma = 0, \pm 1$:

$$|\sigma\rangle = \begin{cases} a^{\dagger}_{1\uparrow} a^{\dagger}_{2\uparrow} |0\rangle, \sigma = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(a^{\dagger}_{1\uparrow} a^{\dagger}_{2\downarrow} |0\rangle + a^{\dagger}_{1\downarrow} a^{\dagger}_{2\uparrow} |0\rangle \right), \sigma = 0, \\ a^{\dagger}_{1\downarrow} a^{\dagger}_{2\downarrow} |0\rangle, \sigma = -1 \end{cases}$$

а при $\Delta > \Delta_C$ основным является синглетное ($S = 0$) LS-состояние $|s\rangle = C_1(\Delta) a^{\dagger}_{1\uparrow} a^{\dagger}_{1\downarrow} |0\rangle - C_2(\Delta) a^{\dagger}_{2\uparrow} a^{\dagger}_{2\downarrow} |0\rangle$ с энергией E_{LS}, где $C_1(\Delta) = \sqrt{1 - C_2^2(\Delta)}$, $C_2(\Delta) = x/2\left(1 + x + \sqrt{1 + x}\right)$ – нормировочные коэффициенты ($x = {J'_H}^2 \big/ \Delta^2$).

Для вывода эффективного гамильтониана удобно использовать X-операторы Хаббарда $X^{p,q} = |p\rangle\langle q|$ [19], построенные на собственных состояниях гамильтониана $\hat{H}_{\Delta} + \hat{H}_{\text{Coulomb}}$

$$\left(\hat{H}_{\Delta} + \hat{H}_{\text{Coulomb}} \right) |p\rangle = E_p |p\rangle \tag{5}$$

с различным числом электронов $N_e = 0, 1, 2, 3, 4$. Поскольку операторы Хаббарда образуют линейно независимый базис, то любой локальный оператор может быть выражен через линейную комбинацию X-операторов, в том числе одноэлектронный оператор уничтожения (рождения):

$$c_{\lambda i\gamma} = \sum_{pq} |p\rangle \langle p | c_{\lambda i\gamma} | q\rangle \langle q| = \sum_{pq} \chi_{\lambda\gamma}(p, q) X_i^{p,q}. \tag{6}$$

Или, поскольку число введенных Зайцевым [20] различных корневых векторов (p, q) конечно, можно их пронумеровать и каждому вектору поставить в соответствие его номер m, имеющему смысл зонного индекса локальных фермиевских квазичастиц. Тогда $c_{i\lambda\gamma} = \sum\limits_m \chi_{\lambda\gamma}(m) X_i^m$, $c^{\dagger}_{i\lambda\gamma} = \sum\limits_m \chi^*_{\lambda\gamma}(m) X_i^{m\dagger}$. С помощью (6) аномальные средние $\left\langle a^{\dagger}_{2f\gamma} a_{1f\gamma} \right\rangle$ (без переворота спина) и $\left\langle a^{\dagger}_{2f\bar{\gamma}} a_{1f\gamma} \right\rangle$ (с переворотом спина, $\bar{\gamma} = -\gamma$) могут быть представлены в виде

$$\left\langle c^{\dagger}_{2f\gamma} c_{1f\gamma} \right\rangle \approx -\gamma\sqrt{2} \left(C_2 \left\langle X_f^{s,0} \right\rangle + C_1 \left\langle X_f^{0,s} \right\rangle \right), \tag{7}$$

$$\left\langle c^{\dagger}_{2f\bar{\gamma}} c_{1f\gamma} \right\rangle \approx 2\gamma \left(\gamma - \frac{1}{2} \right) \left(C_2 \left\langle X_f^{s,-1} \right\rangle + C_1 \left\langle X_f^{-1,s} \right\rangle \right) \\ -2\gamma \left(\gamma + \frac{1}{2} \right) \left(C_2 \left\langle X_f^{s,+1} \right\rangle + C_1 \left\langle X_f^{+1,s} \right\rangle \right). \tag{8}$$

В выражениях (7) и (8) отброшены средние от X-операторов, построенных на состояниях с числом электронов 1 и 3 (одно и трехчастичные состояния). Мы рассматриваем случай половинного заполнения (двухчастичные состояния) с фиксированным числом электронов на узел кристаллической решетки (гомополярная модель твердого тела), поэтому вклад таких средних пренебрежимо мал.

Как видно из формул (7) и (8), экситонное спаривание описывается ненулевыми средними синглет-триплетных возбуждений. Здесь и ниже угловые скобки $\langle ... \rangle$ обозначают термодинамическое среднее. В представлении X-операторов Хаббарда гамильтониан (1) имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{i,p} E_p X_i^{p,p} + \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{mn} t^{mn} X_i^{m\dagger} X_j^{n}. \tag{9}$$

Здесь E_p – энергия многоэлектронных термов, $t^{mn} = \sum\limits_{\lambda,\lambda',\gamma} t_{\lambda\lambda'} \chi^*_{\lambda\gamma}(m) \chi_{\lambda'\gamma}(n)$ – перенормированные параметры перескока.

Используя гамильтониан (9) как исходный, мы можем получить эффективный гамильтониан, исключив из него межзонные перескоки. Для этого используем метод проекционных операторов, развитый в работе [21] для модели Хаббарда и в [22] для p–d-модели (см. также [5, 6]). Эффективный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_S + \hat{H}_{n_{LS} n_{LS}} + \hat{H}_{ex}. \tag{10}$$

Здесь первое слагаемое – гамильтониан гейзенберговского типа содержит межатомное обменное взаимодействие

$$\hat{H}_S = \frac{1}{2} J \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_j - \frac{1}{4} \hat{n}_i \hat{n}_j \right), \tag{11}$$

где $\hat{\boldsymbol{S}}_i$ – оператор спина $S = 1$: $\hat{S}_i^+ = \sqrt{2}\left(X_i^{+1,0} + X_i^{0,-1}\right)$, $\hat{S}_i^- = \sqrt{2}\left(X_i^{0,+1} + X_i^{-1,0}\right)$ и $\hat{S}_i^z = X_i^{+1,+1} - X_i^{-1,-1}$ [23]; $J = \left(t_{11}^2 + 2t_{12}^2 + t_{22}^2\right)/\Omega_g$– величина межатомного обменного взаимодействия, Ω_g – энергия переноса заряда между центрами верхних и нижних хаббардовских подзон [21, 22]; $\hat{n}_i = 2\left(X_i^{s,s} + \sum\limits_{\sigma} X_i^{\sigma,\sigma}\right) = 2\left(\hat{n}_i^{LS} + \hat{n}_i^{HS}\right)$ – оператор числа частиц на узле i ($\hat{n}_i^{LS(HS)}$– оператор числа заполнения LS(HS)-состояния). Используя условие полноты $X^{s,s} + \sum\limits_{\sigma} X^{\sigma,\sigma} = 1$, можно показать, что $\langle \hat{n}_i \rangle = 2\left(\langle \hat{n}_i^{LS} \rangle + \langle \hat{n}_i^{HS} \rangle\right) = 2\left(n_{LS} + n_{HS}\right) = 2$, где $n_{LS(HS)}$ – среднее число частиц в LS(HS)-состоянии ($n_{LS} + n_{HS} = 1$).

Второе слагаемое

$$\hat{H}_{n_{LS} n_{LS}} = \frac{1}{2} \tilde{J} \sum_{\langle i,j \rangle} X_i^{s,s} \cdot X_j^{s,s} \tag{12}$$

описывает взаимодействие типа плотность–плотность низкоспиновых состояний, $\tilde{J} = \left[1 - (2C_1C_2)^2\right]\left(t_{11}^2 - 2t_{12}^2 + t_{22}^2\right)/\Omega_g$.

Третий член в (10) содержит межатомный перескок экситонов с амплитудой J'_{ex} и рождение/уничтожение на соседних узлах биэкситонов с амплитудой J''_{ex} с учетом энергии электронных конфигураций LS- и HS-состояний

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ex} = &-\frac{\varepsilon_S}{2} \sum_i \left(X_i^{s,s} - \sum_{\sigma=-S}^{+S} X_i^{\sigma,\sigma} \right) + \\ &+ \sum_{\sigma} \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\frac{1}{2} J'_{ex} \left(X_i^{\sigma,s} X_j^{s,\sigma} + X_i^{s,\sigma} X_j^{\sigma,s} \right) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} J''_{ex} (-1)^{|\sigma|} \left(X_i^{\sigma,s} X_j^{\bar{\sigma},s} + X_i^{s,\sigma} X_j^{s,\bar{\sigma}} \right) \right], \end{aligned} \tag{13}$$

где $\varepsilon_S = E_{HS} - E_{LS}$– спиновая щель, в отсутствие всех кооперативных взаимодействий отрицательному значению спиновой щели соответствует основное HS-состояние, а в случае положительной спиновой щели в качестве основного состояния реализуется LS-состояние; $J'_{ex} = 2C_1C_2\left(t_{11}t_{22} - t_{12}^2\right)/\Omega_g$, $J''_{ex} = \left(t_{11}t_{22} - t_{12}^2\right)/\Omega_g$, $\bar{\sigma} = -\sigma$. В (13) операторы Хаббарда $X_i^{\sigma,s}$ и $X_i^{s,\sigma}$ описывают возбуждения бозе-типа (экситоны) на узле i из низкоспинового синглетного состояния $|s\rangle$ в высокоспиновое триплетное $|\sigma\rangle$ с проекцией спина $\sigma = 0, \pm 1$, и наоборот. Первое слагаемое в квадратных скобках (13) описывает дисперсию экситонов за счет межатомных перескоков, такая дисперсия была рассмотрена еще в работе Вонсовского и Свирского [24]. Второе слагаемое в (13) содержит рождение и уничтожение биэкситонов на соседних узлах решетки (i, j), что сразу усложняет дисперсию экситонов по сравнению с обычной в методе сильной связи [24]. Вблизи спинового кроссовера $C_1 \approx 1$, а $C_2 \approx 0$, поэтому $J'_{ex} \approx 0$. В этих условиях биэкситонные возбуждения играют главную роль в формировании дисперсии экситонов. Гамильтониан (13) описывает кинетическое экситон-экситонное взаимодействие [25] в представлении X-операторов Хаббарда.

Если ввести обозначения $\hat{d}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\hat{d}_+ + \hat{d}_-\right)$, $\hat{d}_y = \frac{1}{\sqrt{2}i}\left(\hat{d}_+ + \hat{d}_-\right)$, $\hat{d}_z = \hat{d}_0$ [11], где $\hat{d}_+ = X^{s,+}$, $\hat{d}_- = X^{s,-}$, $\hat{d}_0 = X^{s,0}$, то последнее слагаемое в (13) можно представить в виде

$$\frac{1}{2} J'_{ex} \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\hat{\boldsymbol{d}}_i^\dagger \cdot \hat{\boldsymbol{d}}_j + \hat{\boldsymbol{d}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{d}}_j^\dagger \right) - \frac{1}{2} J''_{ex} \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\hat{\boldsymbol{d}}_i^\dagger \cdot \hat{\boldsymbol{d}}_j^\dagger + \hat{\boldsymbol{d}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{d}}_j \right). \tag{14}$$

Вектор $\hat{\boldsymbol{d}} = \left(\hat{d}_x, \hat{d}_y, \hat{d}_z\right)$ соответствует так называемому $\boldsymbol{d}$-вектору в теории триплетной сверхпроводимости.

3. Фазовые диаграммы в приближении среднего поля. В приближении среднего поля (MF) для двух подрешеток A и B слагаемые (11)–(13) принимают вид (15)–(17) соответственно:

$$\hat{H}_S^{MF} = zJm_B \sum_{i_A} \hat{S}_{i_A}^z + zJm_A \sum_{i_B} \hat{S}_{i_B}^z - \\ - zJ\frac{1}{4}n_B \sum_{i_A} \hat{n}_{i_A} - zJ\frac{1}{4}n_A \sum_{i_B} \hat{n}_{i_B} - \\ - \frac{1}{2}zJNm_Am_B + \frac{1}{2}zJN, \quad (15)$$

здесь z – число ближайших соседей, $m_{A(B)} = \left\langle \hat{S}_{i_{A(B)}}^z \right\rangle$ – намагниченность подрешетки $A(B)$;

$$\hat{H}_{n_{LS}n_{LS}}^{MF} = z\tilde{J}n_{LS,B} \sum_{i_A} \hat{n}_{i_A}^{LS} + z\tilde{J}n_{LS,A} \sum_{i_B} \hat{n}_{i_B}^{LS} - \\ - z\tilde{J}\frac{N}{2}n_{LS,A}n_{LS,B}. \quad (16)$$

Взаимодействие $\tilde{J}$ приводит к дополнительному механизму кооперативности и стабилизирует HS-состояние.

$$\hat{H}_{ex}^{MF} = \sum_F \sum_{\sigma=\pm1,0} \left\{ zJ'_{ex}\Delta_{ex,\bar{F}}^{\sigma} \sum_{i_F} \left(X_{i_F}^{s,\sigma} + X_{i_F}^{\sigma,s} \right) - \right. \\ - (-1)^{|\sigma|} zJ''_{ex}\Delta_{ex,\bar{F}}^{\sigma} \sum_{i_F} \left(X_{i_F}^{s,\bar{\sigma}} + X_{i_F}^{\bar{\sigma},s} \right) - \\ \left. - \frac{1}{2}zN \left(J'_{ex}\Delta_{ex,F}^{\sigma}\Delta_{ex,\bar{F}}^{\sigma} - (-1)^{|\sigma|} J''_{ex}\Delta_{ex,F}^{\sigma}\Delta_{ex,\bar{F}}^{\bar{\sigma}} \right) \right\} \\ - \varepsilon_S \sum_{i_A} X_{i_A}^{s,s} - \varepsilon_S \sum_{i_B} X_{i_B}^{s,s} + N\frac{\varepsilon_S}{2}, \quad (17)$$

где $F = A, B$ ($\bar{F} = A$, если $F = B$, и наоборот). $\Delta_{ex,A(B)}^{\sigma} = \left\langle X_{i_A(i_B)}^{s,\sigma} \right\rangle$ – компоненты экситонного параметра порядка, для которых в термодинамически равновесном состоянии справедливо равенство: $(\Delta_{ex}^{\sigma})^{\dagger} = \langle X^{\sigma,s} \rangle = \Delta_{ex}^{\sigma}$. Отметим, что отличие от нуля средних $\Delta_{ex}^{\sigma} \neq 0$ означает квантовомеханическое смешивание LS- и HS-состояний, но в отсутствии спин-орбитального взаимодействия.

Решая задачу на собственные значения

$$\hat{H}_{eff}^{MF} |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle, \quad (18)$$

где $|\psi_k\rangle = C_{LS,k} |s\rangle + \sum_{\sigma} C_{\text{HS},k,\sigma} |\sigma\rangle$– собственные состояния гамильтониана $\hat{H}_{\text{eff}}^{MF} = \hat{H}_S^{MF} + \hat{H}_{nn}^{MF} + \hat{H}_{ex}^{MF}$, и используя решения, отвечающие минимуму свободной энергии $F = -k_BT \ln Z$, где $Z = \sum_k e^{-E_k/k_BT}$– статистическая сумма системы, можно вычислить различные термодинамические средние, входящие в $\hat{H}_{\text{eff}}^{MF}$:

$$\Delta_{ex,A(B)}^{\sigma} = \frac{1}{Z} \sum_k \left\langle \psi_k \left| X_{i_{A(B)}}^{s,\sigma} \right| \psi_k \right\rangle e^{-E_k/k_BT},$$

$$m_{A(B)} = \frac{1}{Z} \sum_k \left\langle \psi_k \left| S_{i_{A(B)}}^z \right| \psi_k \right\rangle e^{-E_k/k_BT},$$

$$n_{HS,A(B)} = \frac{1}{Z} \sum_k \left\langle \psi_k \left| \sum_{\sigma} X_{i_{A(B)}}^{\sigma,\sigma} \right| \psi_k \right\rangle e^{-E_k/k_BT}.$$

Тем самым при решении (18) мы имеем дело с самосогласованной задачей нахождения собственных состояний и собственных значений эффективного гамильтониана в приближении среднего поля.

На рисунке 1 (справа приведены результаты в увеличенном масштабе вблизи кроссовера) представлены рассчитанные фазовые диаграммы заселенности HS-состояния n_{HS} (верхний ряд), намагниченности m (средний ряд), компонентов экситонного параметра порядка $\Delta^{+/-}$ (нижний ряд) для двух подрешеток A и B в координатах температура T–спиновая щель ε_S. Расчеты были выполнены при $J = J_0 = 28$ K [26]. Здесь температура приведена в единицах температуры Нееля $T_N = zJ_0\frac{S(S+1)}{3}$ ($S = 1$), а спиновая щель – в единицах обменного интеграла J_0. В системе реализуется дальний антиферромагнитный порядок (рис. 1c, d), $m_A = -m_B$. Видно, что из-за наличия кооперативного обменного взаимодействия J в системе сохраняется основное магнитоупорядоченное антиферромагнитное HS-состояние, AFM(HS), вплоть до $\varepsilon_S = \varepsilon_S^{c_2} \approx 4J_0$ (рис. 1c, d), несмотря на то, что в одноионной картине при $\varepsilon_S > \varepsilon_S^c = 0$ основным является LS-состояние. Увеличение критического ε_S^c за счет кооперативных эффектов вполне понятен, так как обменное взаимодействие J и взаимодействие $\tilde{J}$ стабилизируют HS-состояние, понижая его энергию. При $\varepsilon_S > \varepsilon_S^{c_2}$ основное антиферромагнитное HS-состояние сменяется диамагнитным LS-состоянием, DM(LS) (рис. 1c, d).

На диаграммах видно существование двух особых точек: трикритической точки (T^* и ε_S^* на рис. 1b), в которой линия фазового перехода 2-го рода непрерывно переходит в линию фазового перехода 1-го рода и бикритической (T^{**} и ε_S^{**} на рис. 1b), в которой линия фазового перехода 1-го рода разделяется на две линии фазовых переходов 2-го рода в соответствии с правилом фаз Гиббса.

При $\varepsilon_S^{c_1} < \varepsilon_S < \varepsilon_S^{c_2}$ (рис. 1f) появляется область экситонного конденсата, которая сосуществует с дальним антиферромагнитным порядком (рис. 1d). Более того, формирование экситонного конденсата

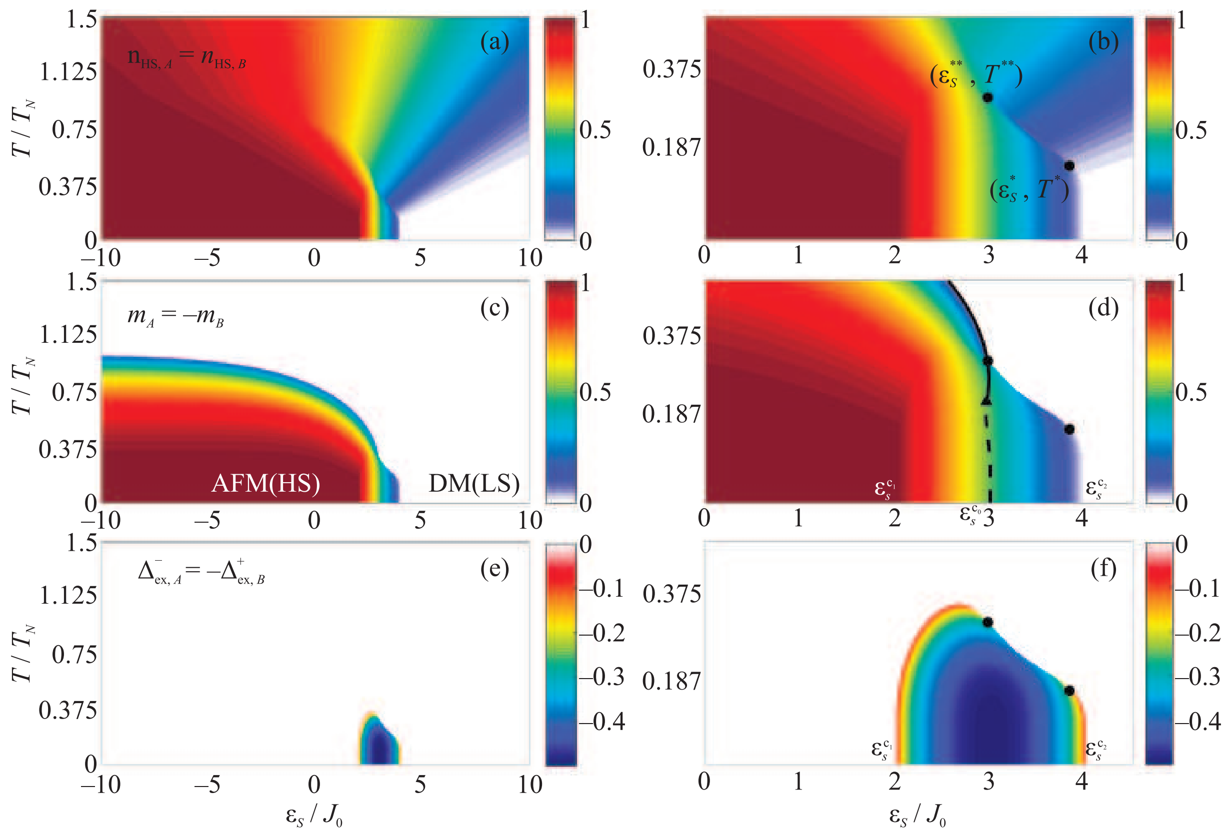

Рис. 1. (Цветной онлайн) Рассчитанные фазовые диаграммы заселенности HS-состояния n_{HS} (a), (b), намагниченности m (c), (d) и компонент экситонного параметра порядка Δ_{ex}^{σ} (e), (f) для двух подрешеток A и B. Справа приведены результаты в увеличенном масштабе вблизи кроссовера. Расчеты выполнены для следующих значений параметров: $z = 4$, $J = J_0$, $\tilde{J} = 0.5J_0$, $J''_{ex} = 0.5J_0$

способствует антиферромагнитному упорядочению и появлению намагниченности в области $\varepsilon_S^{c_0} < \varepsilon_S < \varepsilon_S^{c_2}$, где при $J''_{ex} = 0$ дальнего магнитного порядка не было. На рисунке 1d черной сплошной и пунктирной линиями показаны линии фазовых переходов 2-го и 1-го рода соответственно при $J''_{ex} = 0$. В этом случае основное AFM(HS)-состояние сохраняется вплоть до $\varepsilon_S = \varepsilon_S^{c_0} \approx 3J_0 < \varepsilon_S^{c_2}$, и на фазовой диаграмме есть только одна трикритическая точка, отмеченная треугольником (рис. 1d).

Из-за образования экситонного конденсата (рис. 1e, f) появляется отличная от нуля заселенность HS-состояния (рис. 1a, b) и намагниченность (рис. 1c, d) при $\varepsilon_S^{c_0} < \varepsilon_S < \varepsilon_S^{c_2}$. Физически это довольно понятно из структуры экситонного параметра порядка. При $J > 0$ и $J''_{ex} > 0$ его структура такова, что если $\Delta_A^- \neq 0$, то $\Delta_A^+ = 0$, при этом $\Delta_A^- = -\Delta_B^+$ и $\Delta_B^- = 0$. И наоборот, если $\Delta_A^+ \neq 0$, то $\Delta_A^- = 0$, при этом $\Delta_B^- = -\Delta_A^+$ и $\Delta_B^+ = 0$. Δ_A^0 и Δ_B^0 равны нулю. Отличие от нуля соответствующих средних $\Delta^{+/-}$ на разных подрешетках делает возможным сосуществование экситонного конденсата с антиферромагнетизмом и способствует формированию последнего.

В связи с вышеизложенным представляет интерес случай $J = 0$, но $J''_{ex} \neq 0$. На рисунке 2 представлены рассчитанные фазовые диаграммы компонентов экситонного параметра порядка Δ_{ex}^{σ}, заселенности HS-состояния n_{HS} и намагниченности m, для двух подрешеток A и B в координатах температура T – спиновая щель ε_S (кристаллическое поле). Расчеты были выполнены без учета межатомного обменного взаимодействия при $J = 0$, но для удобства сравнения со случаем, рассмотренным выше, когда $J \neq 0$, здесь и ниже температура и спиновая щель также приведены в единицах T_N и обменного интеграла J_0. Видно, что $n_{HS,A} = n_{HS,B}$ (рис. 2d); $m_A = -m_B$ – в системе реализуется дальний антиферромагнитный порядок (рис. 2e) даже при $J = 0$, поскольку $\Delta^+_{ex,A(B)} \neq \Delta^-_{ex,A(B)}$ (рис. 2a, b), при этом $\Delta^0_{ex,A} = \Delta^0_{ex,B}$ (рис. 2c), а $\Delta^{+/-}_{ex,A}$ и $\Delta^{+/-}_{ex,B}$ отличаются знаком и равны по модулю (рис. 2a, b).

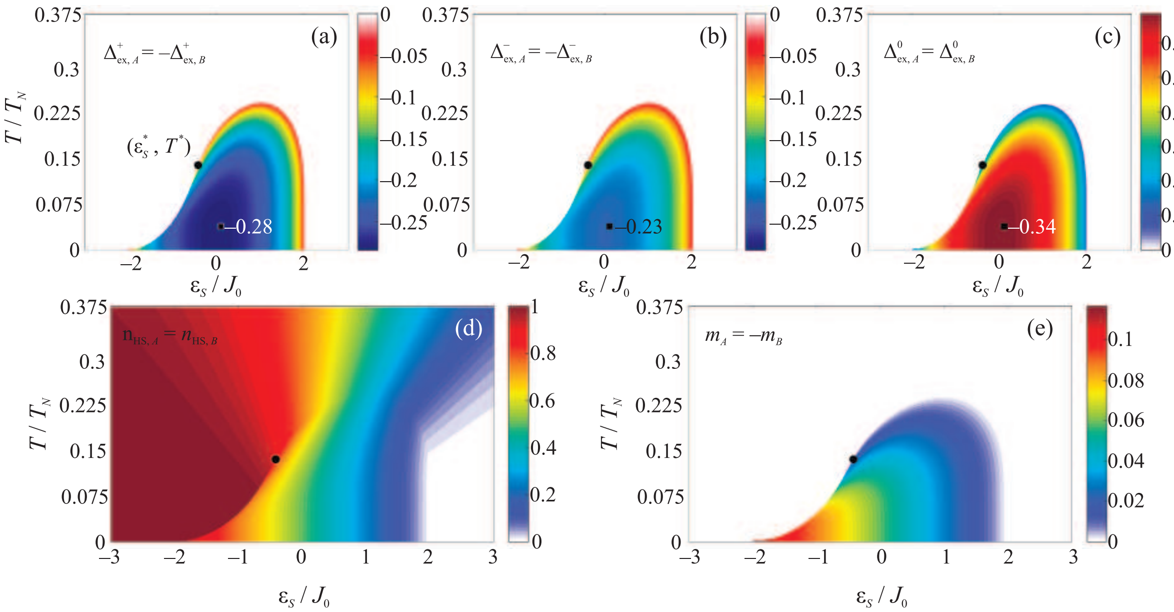

Рис. 2. (Цветной онлайн) Фазовые диаграммы компонент экситонного параметра порядка Δ^{σ}_{ex} (a)–(c), заселенности HS-состояния n_{HS} (d) и намагниченности m (e) для двух подрешеток A и B. В точке ($\varepsilon_S/J_0 = 0.1$, $T/T_N = 0.04$), отмеченной черным квадратом, в качестве примера указаны значения $\Delta^{\sigma}_{ex,A}$. Расчеты выполнены для следующего набора параметров: $z = 4$, $J = \tilde{J} = 0$, $J''_{ex} = 0.5J_0$

На фазовых диаграммах (рис. 2) хорошо видно существование особой трикритической точки (T^* и ε_S^*), в которой линия фазовых переходов 2-го рода непрерывно переходит в линию фазовых переходов 1-го рода. В области $\varepsilon_S > \varepsilon_S^*$ (рис. 2e) с ростом температуры система испытывает фазовый переход 2-го рода из AFM(HS) в парамагнитное состояние и 1-го рода, если $\varepsilon_S < \varepsilon_S^*$. Асимметрия всех фазовых диаграмм (рис. 2) относительно смены знака спиновой щели связана с разной кратностью вырождения HS- и LS-состояний.

В заключение данного раздела нам бы хотелось обсудить полученные результаты в сравнении с результатами работы Волкова и Копаева [4] о "экситонном" ферромагнетизме. В работе [4], кроме электрон-электронного, рассматривается электрон-фононное взаимодействие и вкратце ситуацию можно описать следующим образом. Магнитная структура типа волны спиновой плотности (ВСП) реализуется, как известно, в металлах, топология многосвязной поверхности Ферми которых характеризуется наличием электронного и дырочного участков, совмещающихся при параллельном переносе на некоторый вектор $\boldsymbol{q}$. ВСП возникает из-за триплетного спаривания одночастичных возбуждений совмещающихся электронного и дырочного участков поверхности Ферми. Если ВСП накладывается на уже имеющуюся в системе волну зарядовой плотности (ВЗП), обусловленную синглетным спариванием электронных и дырочных состояний, картина усложняется. Сосуществующие однофазные соизмеримые ВСП и ВЗП индуцируют дополнительное магнитное расщепление спектра одночастичных возбуждений, в результате чего появляется магнитный момент единицы объема кристалла при легировании – так называемый "экситонный ферромагнетизм". В настоящей работе по аналогии с [4] мы можем говорить о "экситонном антиферромагнетизме", в котором образование экситонной фазы способствует появлению дальнего антиферромагнитного порядка.

4. Роль электрон-фононного взаимодействия. Как видно, структура и симметрия экситонного параметра порядка определяют возможность сосуществования экситонного конденсата и антиферромагнетизма и возникновение последнего (рис. 1, 2). В отсутствие межатомного обменного взаимодействия намагниченность является несобственным параметром порядка, поскольку является следствием экситонного упорядочения (рис. 2). Электрон-фононное взаимодействие является одним из факторов, способных изменить структуру (симметрию) экситонного параметра порядка. С учетом электрон-фононного взаимодействия вместо (18) будем иметь

$$\hat{H}|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle, \tag{19}$$

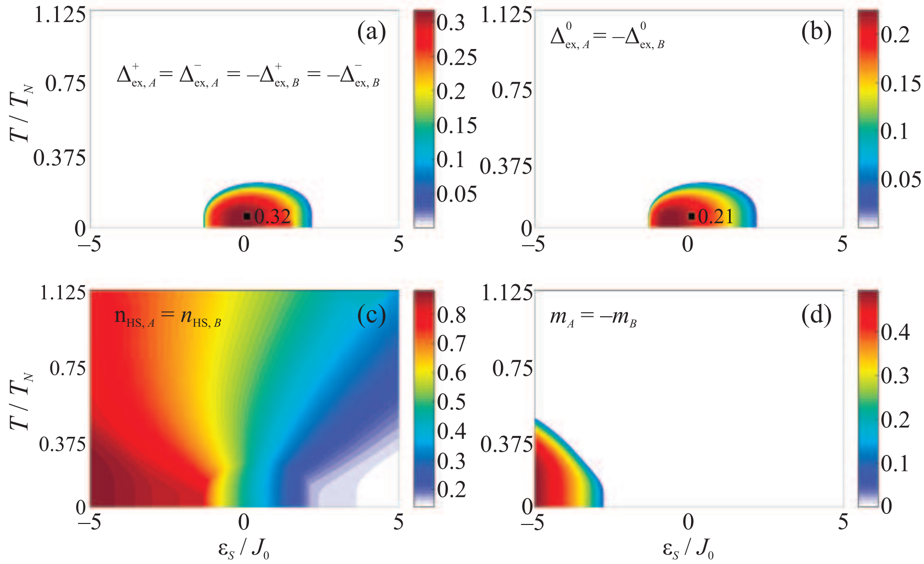

Рис. 3. (Цветной онлайн) Фазовые диаграммы компонент экситонного параметра порядка Δ^{σ}_{ex} (a), (b), заселенности HS-состояния n_{HS} (c) и намагниченности m (d) для двух подрешеток A и B при учете недиагонального электрон-фононного взаимодействия. В точке ($\varepsilon_S/J_0 = 0.08$, $T/T_N = 0.06$), отмеченной черным квадратом, в качестве примера указаны значения $\Delta^{+}_{ex,A} = 0.32$ (a) и $\Delta^{0}_{ex,A} = 0.21$ (b). Расчеты выполнены для следующего набора параметров: $z = 4$, $J = J_0$, $\tilde{J} = 0.0$, $J''_{ex} = 0.6J_0$, $g_1 = 0.0$, $g_2 = 5.8J_0$

где $|\psi_k\rangle$ – собственные состояния гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}^{MF}_{eff} + \hat{H}_{1ph} + \hat{H}_{2ph}$.

$$\hat{H}_{1ph} = \omega_{0(1)} \sum_i \left(a_i^{\dagger} a_i + \frac{1}{2}\right) + g_1 \sum_i \left(a_i + a_i^{\dagger}\right) \left(X_i^{s,s} - \sum_{\sigma=-1}^{+1} X_i^{\sigma,\sigma}\right) \qquad (20)$$

содержит диагональное электрон-фононное взаимодействие, а

$$\hat{H}_{2ph} = \omega_{0(2)} \sum_i \sum_{\sigma=-1}^{+1} \left(b_{i,\sigma}^{\dagger} b_{i,\sigma} + \frac{1}{2}\right) + g_2 \sum_i \sum_{\sigma=-1}^{+1} \left(b_{i,\sigma} + b_{i,\sigma}^{\dagger}\right) \left(X_i^{s,\sigma} + X_i^{\sigma,s}\right) \qquad (21)$$

описывает недиагональные электрон-фононные процессы перехода из синглета $|s\rangle$ в триплет $|\sigma\rangle$ и обратно. Здесь $g_{1(2)}$ – константы электрон-фононного взаимодействия, $\omega_{0(1,2)}$ – частоты фононов "a" и "b" типа.

Наличие диагонального электрон-фононного взаимодействия (20) не приводит к качественным изменениям. Симметрия экситонного параметра порядка остается прежней и не меняется, но область экситонного конденсата уменьшается с ростом g_1– диагональное электрон-фононное взаимодействие подавляет фазу экситонного конденсата. Наоборот, при наличии недиагонального электрон-фононного взаимодействия (21), экситонный параметр порядка меняет свою симметрию. В этом случае $\Delta^{\sigma}_{A} = -\Delta^{\sigma}_{B}$, $\Delta^{+}_{A(B)} = \Delta^{-}_{A(B)}$ и $\left|\Delta^{+/-}_{A(B)}\right| \neq \left|\Delta^{0}_{A(B)}\right|$, что делает невозможным сосуществование антиферромагнетизма и экситонного конденсата. На рисунке 3 представлены результаты расчета фазовых диаграмм при наличии только недиагонального электрон-фононного взаимодействия (21). Видно, что область антиферромагнетизма уменьшилась (рис. 3d) и разнится с экситонной фазой (рис. 3a, b). С ростом g_2 область экситонного конденсата увеличивается, а антиферромагнетизм подавляется.

5. Обсуждение и выводы. Используя выражение (1), можно выделить два случая. В первом случае (слабо коррелированный), когда $\hat{H}_{\text{Coulomb}} \ll \hat{H}_{\Delta} + \hat{H}_t$, мы имеем двухзонный полупроводник или полуметалл (в зависимости от соотношения между Δ и t), в котором возможно формирование экситонного конденсата по сценарию БЭК (конденсация Бозе–Эйнштейна) или БКШ. Во втором случае (сильно коррелированный), когда энергия кулоновского взаимодействия электронов становится сопоставимой с энергией кристаллического поля $\hat{H}_{\text{Coulomb}} \sim \hat{H}_{\Delta}$ и больше их кинетической энергией $\hat{H}_{\text{Coulomb}} > \hat{H}_t$, появляется возможность для спинового кроссовера и формирования локализованных магнитных экситонов. В настоящей работе в рамках двухзонной модели Хаббарда мы показали, что имеет место конденсация таких экситонов вблизи спинового кроссовера, которая, в свою очередь, приводит к возникновению антиферромагнитного упорядочения даже в отсутствие межатомного обменного взаимодействия. Обнаружено появление антиферромагнетизма, обусловленного бозе-конденсатом экситонов. Следует отметить, что в модели экситонного диэлектрика при слабом межэлектронном взаимодействии формирование экситонного конденсата также может приводит к появлению магнитного порядка в отсутствие обменного взаимодействия [4].

Для систем со спиновым кроссовером, у которых основным является LS-состояние, а HS-состояние отделено от основного состояния спиновой щелью ε_S, особый интерес представляют исследования в сильных магнитных полях [27–31], поскольку наличие последнего приводит при $B = B_c$ к пересечению термов (магнитоиндуцированному спиновому кроссоверу). В качестве только одного примера приведем недавно обнаруженный в сильном магнитном поле новый магнитный переход в $LaCoO_3$ [28], который может быть связан с конденсацией магнитных экситонов [12, 13]. Рассматриваемая в настоящей работе модель и полученные результаты могут быть использованы для описания необычного поведения $LaCoO_3$ [28] и $(Pr_{1-y}Y_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ [32] в сильных магнитных полях.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда # 22-22-20007 Красноярского краевого фонда науки.

1. N. F. Mott, *The transition to the metallic state*, Philos. Mag. **6**(62), 287 (1961).
2. R. S. Knox, *The Theory of Excitons in Solid State Physics*, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, N.Y. (1963).
3. L. V. Keldysh and Y. V. Kopaev, Soviet Phys. Solid State **6**(9), p. 2219 (1965).
4. B. A. Volkov, Y. V. Kopaev, and A. I. Rusinov, Sov. Phys. JETP **41**, 952 (1975).
5. J. Kuneš, J. Phys. Condens. Matter **27**, 333201 (2015).
6. J. Nasu, T. Watanabe, M. Naka, and S. Ishihara, Phys. Rev. B **93**, 205136 (2016).
7. P. Werner and A. J. Millis, Phys. Rev. Lett. **99**, 126405 (2007).
8. R. Suzuki, T. Watanabe, and S. Ishihara, Phys. Rev. B **80**, 054410 (2009).
9. L. Balents, Phys. Rev. B **62**, 2346 (2000).
10. T. Kaneko and Y. Ohta, Phys. Rev. B **90**, 245144 (2014).
11. J. Kuneš and P. Augustinský, Phys. Rev. B **89**, 115134 (2014).
12. A. Sotnikov and J. Kuneš, Sci. Rep. **6**, 30510 (2016).
13. T. Tatsuno, E. Mizoguchi, J. Nasu, M. Naka, and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **85**(8), 083706 (2016).
14. G. Khaliullin, Phys. Rev. Lett. **111**, 197201 (2013).
15. C. A. Belvin, E. Baldini, I. O. Ozel, D. Mao, H. C. Po, C. J. Allington, S. Son, B. H. Kim, J. Kim, I. Hwang, J. H. Kim, J.-G. Park, T. Senthil, and N. Gedik, Nat. Commun. **12**(1), 4837 (2021).
16. K. Kitagawa and H. Matsueda, J. Phys. Soc. Jpn. **91**(10), 104705 (2022).
17. T. Feldmaier, P. Strobel, M. Schmid, P. Hansmann, and M. Daghofer, Phys. Rev. Res. **2**, 033201 (2020).
18. J. Kanamori, Prog. Theor. Phys. **30**(3), 275 (1963).
19. J. Hubbard, Proc. R. Soc. A **277**(1369), 237 (1964).
20. R. O. Zaitsev, Sov. Phys. JETP **43**, 574 (1976).
21. K. A. Chao, J. Spalek, and A. M. Oles, J. Phys. C **10**(10), L271 (1977).
22. V. A. Gavrichkov, S. I. Polukeev, and S. G. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **95**, 144424 (2017).
23. V. V. Val'kov and S. G. Ovchinnikov, Theor. Math. Phys. **50**(3), 466 (1982).
24. S. V. Vonsovskii and M. S. Svirskii, Sov. Phys. JETP **20**(5), 914 (1965).
25. V. M. Agranovich and B. S. Toshich, JETP **26**, 104 (1968).
26. M. J. R. Hoch, S. Nellutla, J. van Tol, E. S. Choi, J. Lu, H. Zheng, and J. F. Mitchell, Phys. Rev. B **79**, 214421 (2009).
27. K. Sato, A. Matsuo, K. Kindo, Y. Kobayashi, and K. Asai, J. Phys. Soc. Jpn. **78**(9), 093702 (2009).
28. A. Ikeda, T. Nomura, Y. H. Matsuda, A. Matsuo, K. Kindo, and K. Sato, Phys. Rev. B **93**, 220401(R) (2016).
29. V. Platonov, Y. B. Kudasov, M. Monakhov, and O. Tatsenko, Phys. Solid State **54**(2), 279 (2012).
30. M. M. Altarawneh, G.-W. Chern, N. Harrison, C. D. Batista, A. Uchida, M. Jaime, D. G. Rickel, S. A. Crooker, C. H. Mielke, J. B. Betts, J. F. Mitchell, and M. J. R. Hoch, Phys. Rev. Lett. **109**, 037201 (2012).
31. M. Rotter, Z.-S. Wang, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, A. Tanaka, and M. Doerr, Sci. Rep. **4**, 7003 (2014).
32. A. Ikeda, S. Lee, T. T. Terashima, Y. H. Matsuda, M. Tokunaga, and T. Naito, Phys. Rev. B **94**, 115129 (2016).