

Влияние межатомного обменного взаимодействия на магнитные фазовые переходы в условиях спинового кроссовера при высоких давлениях

С.Г. Овчинников^{1,2}, Ю.С. Орлов^{1,2,*}, С.В. Николаев², А.И. Нестеров³,
Т.М. Овчинникова⁴

¹Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

²Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск,
Россия

³Departamento de Fisica, Universidad de Guadalajara, Guadalajara,
Mexico

⁴Институт леса им. Л.В. Сухачева, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

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

Рассчитана фазовая диаграмма антиферромагнетика со спиновым кроссовером из высокоспинового состояния в низкоспиновое $S = 0$ с ростом внешнего давления с учетом зависимости обменного интеграла от давления. Результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными по ферропериклазу $Fe_xMg_{1-x}O$.

1. Введение

Спиновые кроссоверы в магнитных диэлектриках наблюдаются в большом числе оксидов железа в экспериментах с алмазными наковальнями, типичное значение критического давления $P_c = 50 - 70$ ГПа [1]. Обычно магнитное состояние иона железа регистрируется по эффекту Мессбауэра. Изменение спинового состояния между высокоспиновым (HS) и низкоспиновым (LS) можно также увидеть в спектрах рентгеновского излучения, что особенно удобно для образцов в парамагнитной фазе. Кроме того, зависимость объема вещества от давления чувствительна к типу

спинового состояния, поскольку ионный радиус LS- иона значительно (около 10%) меньше, чем HS- иона. Традиционно теоретическое описание спиновых кроссоверов основано на одноионной картине, в которой HS- состояние стабилизируется внутриатомным Хундовским обменным интегралом, а LS- состояние стабилизируется кристаллическим полем, которое растет с ростом давления. Поэтому типичное для изолированного атома HS- состояние сменяется LS- состоянием, когда энергия кристаллического поля сравнивается с Хундовским обменом. В рамках такой картины спиновый кроссовер при нулевой температуре является квантовым фазовым переходом по давлению с топологическим параметром порядка [2], но при конечной температуре фазового перехода нет и спиновый кроссовер заключается в плавном переходе от одного к другому состоянию. Вопрос, является ли спиновый кроссовер термодинамическим фазовым переходом или нет, остается открытым. Экспериментальные исследования спиновых кроссоверов в большом классе магнитных оксидов показывают в ряде случаев скачок объема при кроссовере, но не всегда [1].

В настоящей работе мы анализируем влияние межатомного обменного взаимодействия на спиновый кроссовер. Нами исследована модель с LS- термом $S = 0$, что соответствует d^6 - соединениям, например, ферропериклазу $Fe_xMg_{1-x}O$. В приближении среднего поля показано, что на магнитной фазовой диаграмме на плоскости (T, P) при учете межатомного обмена появляется линия фазовых переходов 1-го рода по давлению из антиферромагнитного HS- состояния в немагнитное LS- состояние в окрестности критического давления, которое само зависит от температуры [3]. Такое поведение характерно для температур ниже трикритической точки $T^* < T_N$. Выше трикритической точки

переход по давлению будет переходом 2-го рода. Выше точки Нееля спиновый кроссовер, как и в отсутствие межатомного обмена, заключается в плавном переходе от одного к другому состоянию. Температура Нееля при малых давлениях линейно растет в связи с ростом межатомного обменного взаимодействия.

2. Эффективный гамильтониан в приближении среднего поля

В соединениях со спиновым кроссовером состояние системы задается спиновыми и орбитальными квантовыми числами. Вблизи спинового кроссовера 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 спинового кроссовера и магнитного порядка за счет межатомного обмена (упорядочения по спину), был недавно сделан нами в рамках многоэлектронного LDA+GTB метода [4].

В случае d^6 -ионов, для которых $S_{HS} = 2$ и $S_{LS} = 0$. Эффективный гамильтониан [4] в приближении среднего поля для спиновых и псевдоспиновых переменных в антиферромагнитной фазе имеет вид:

$$H = H_0 - \sum_i \vec{B} \cdot \vec{S}_i - \Delta_{eff} \sum_i \tau_i^z. \quad (1)$$

Здесь $\vec{B} = zJSn^2 \langle \vec{m} \rangle$ – двухподрешеточное среднее поле. \vec{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- и LS- состояниям соответственно. Собственные значения λ_α равны: $\lambda_1 = 1$ и

$\lambda_2 = -1$. $\langle \vec{m} \rangle = (0, 0, m)$ – среднее значение вектора намагниченности

$$\langle \vec{S}_i \rangle = S \langle \vec{m}_i \rangle.$$

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

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

где $\nu = zJS^2$, z – число ближайших соседей, $g = g_{HS}/g_{LS}$ – отношение кратностей вырождения HS- и LS- состояний ($g = 15$ для ионов Fe^{2+}), β – обратная температура, n – заселенность HS- состояния, N – число узлов решетки. $\varepsilon_0 = \Delta_S/2$, где $\Delta_S = E_{LS} - E_{HS}$ – величина 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 $\varepsilon_0 = f(P_C)$ и линейную зависимость обменного интеграла J от давления: $J(P) = J_0 + bP$ [5]. Уравнения самосогласования для намагниченности подрешетки m и чисел заполнения n , определяющих среднее значение псевдоспина, имеют следующий вид:

$$m = B_S(\beta \nu m n^2), \quad (4)$$

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

где $B_S(x)$ – функция Бриллюэна.

3. $P-T$ - фазовая диаграмма

Рассмотрим сначала решения системы уравнений (4) и (5) в отсутствие 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 [2]. 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 возможно появление нескольких решений для параметров n и m , из которых мы выбираем решения, соответствующие минимуму свободной энергии

Гельмгольца $F = H_0/N - k_B T \ln Z_s - k_B T \ln Z_\tau$, где $Z_s = \frac{\sinh\left(\left(1 + \frac{1}{2S}\right)\beta v m n^2\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2S}\beta v m n^2\right)}$ и

$Z_\tau = 2\sqrt{g} \cosh\left(\beta\Delta_{eff} + \ln\sqrt{g}\right)$. Внешнее давление и температура приведены в

единицах P_C и обменного взаимодействия J_0 соответственно. Здесь и ниже

расчеты были выполнены для следующих значений набора параметров: $J_0 = 28$

К, $S = 2$, $z = 6$, $g = 15$, $a = 80 \text{ К}\cdot\text{GPa}^{-1}$, $b = 0.5 \text{ К}\cdot\text{GPa}^{-1}$, $P_C = 55 \text{ GPa}$.

На рис. 1 в координатах давления и температуры представлены диаграммы заселенности HS- состояния n (а) и намагниченности m (б), являющихся самосогласованным решением системы уравнений (4) и (5). Видно, что из-за наличия кооперативного обменного взаимодействия J в системе сохраняется основное магнитоупорядоченное состояние вплоть до $P_0 > P_C$, несмотря на то, что в одноионной картине при $P > P_C$ основным является немагнитное LS- состояние. При $P > P_0$ основное магнитное состояние сменяется немагнитным путем перехода 1-го рода.

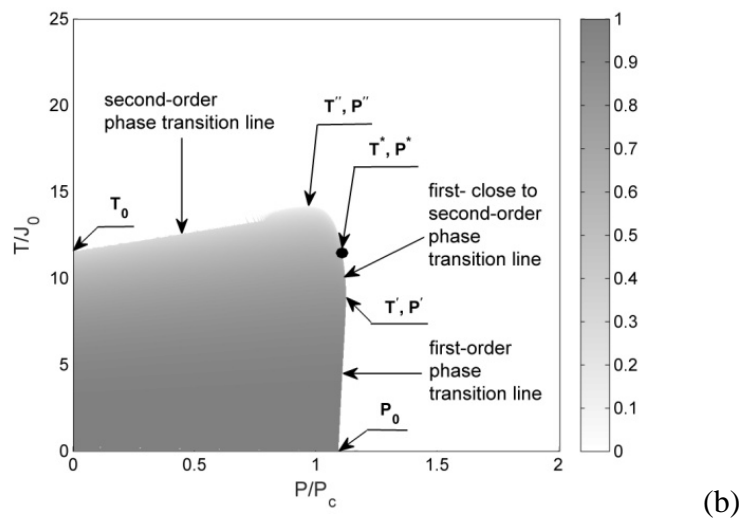
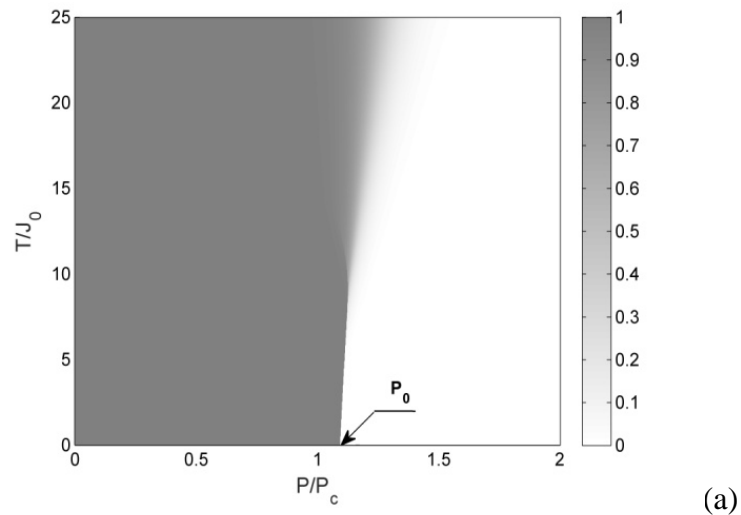


Рис. 1. Диаграмма заселенности HS- состояния n (a) и намагниченности m (b), соответствующая минимуму свободной энергии F .

В области давлений $P \leq P_0$ (рис. 1b) с ростом температуры система испытывает фазовый переход 2-го рода в парамагнитное состояние. На $P-T$ -диаграммах хорошо видно существование особой точки, т.н. трикритической точки (T^* и P^* на рис. 1b), в которой линия фазовых переходов 2-го рода непрерывно переходит в линию фазовых переходов 1-го рода. При $P_0 < P \leq P'$ основное состояние системы является не магнитным, но с ростом температуры

заселяется магнитное HS- состояние, и в системе путем фазового перехода 1-го рода восстанавливается дальний магнитный порядок (рис. 1b), как энергетически более выгодный. Таким образом, благодаря кооперативному взаимодействию J в системах со спиновым кроссовером под давлением возможно существование возвратной намагниченности. При дальнейшем увеличении температуры система переходит в парамагнитное состояние путем фазового перехода 2-го рода, если $P_0 < P \leq P^*$ и 1-го рода близкого ко второму, если $P^* < P \leq P'$. С ростом давления при $P > P_c$ увеличивается энергетический интервал между основным немагнитным LS- и ближайшим возбужденным магнитным HS- состоянием и при $P > P'$ (рис. 1b) тепловая энергия, необходимая для заселения HS- состояния в нужной степени, становится сопоставимой с величиной обменного взаимодействия J – магнитный порядок не возникает.

Кроме существования возвратной намагниченности по температуре при $P_0 < P \leq P'$, с учетом увеличения обменного интеграла с ростом давления становится возможным существование возвратной намагниченности по давлению при $T_0 < T \leq T''$, где T_0 - температура Нееля при $P = 0$, а T'' - максимально возможное значение температуры Нееля с ростом давления. Так при $T_0 < T \leq T''$ (рис. 1b) система из парамагнитного состояния с ростом давления сначала переходит в магнитоупорядоченное состояние путем фазового перехода 2-го рода, а потом в немагнитное путем фазового перехода 2-го рода, если $T^* < T_0$ и либо 1-го рода, если $T^* > T_0$ и $T_0 < T < T^*$, либо 2-го рода, если $T^* > T_0$, но $T^* < T < T''$. В нашем случае для используемого набора параметров $T^* < T_0$.

4. Заключение

Обменное взаимодействие вблизи спинового кроссовера под давлением приводит к необычному перестроению системы. Магнитное упорядочение может быть подавлено внешним давлением, а 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 величины магнитного момента и заселенности ионных термов приводит к разрыву величины 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 $FeVO_3$ и других окислов с магнитным порядком при 300К показывают гистерезис зависимости $V(P)$, а для $Fe_xMg_{1-x}O$ с $T_N \sim 50$ К зависимость $V(P)$ плавная. Для этого соединения измерения при комнатной температуре происходят в парамагнитной фазе, и спиновый кроссовер в этой фазе, согласно рис.1б, происходит без фазового перехода, поэтому зависимость объема от давления не содержит особенностей. Благодаря кооперативному межатомному обменному взаимодействию в системах со спиновым кроссовером под давлением возможно существование возвратной намагниченности по температуре и по давлению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научных проектов №№ 16-42-243048, 16-42-240413, Совета по грантам Президента РФ (СП-1844.2016.1), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 16-02-00507, 16-02-00273, 18-02-00453).

[1] И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк. УФН **179**, 1048 (2009).

[2] A.I. Nesterov, S.G. Ovchinnikov. Pis'ma v ZhETF **90**, 580 (2009).

[3] Ю.С. Орлов, С.В. Николаев, А.И. Нестеров, С.Г. Овчинников. Письма в ЖЭТФ **105**, 732 (2017).

[4] A.I. Nesterov, Yu.S. Orlov, S.V. Nikolaev, S.G. Ovchinnikov. Phys. Rev. B, в печати.

[5] I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov. JMMM **324**, 3538 (2012).