

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

Ю. С. Орлов^{а,b}, С. В. Николаев, А. И. Нестеров, С. Г. Овчинников^а

^а Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

^б Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, Россия

^а Departamento de Física, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Av. Revolucion 1500, Guadalajara, Código Postal 44420, Jalisco, Mexico

Поступила в редакцию май 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 температурах ниже критической температуры $T^* < T_N$ является фазовым переходом первого рода и сопровождается скачком объема. Кроссовер при температурах выше T^* сопровождается плавным изменением объема кристалла.

1. Спиновые кроссоверы (СК) при высоких давлениях в оксидах переходных металлов активно исследуются в последнее время [1]. СК по своей природе есть многоэлектронный эффект, заключающийся в пересечении магнитоэлектронных термов d - конфигураций магнитных ионов с различными значениями спина. Согласно [2], СК обусловлен конкуренцией внутриатомного хундовского обменного взаимодействия JH и энергии кристаллического поля $10Dq$. Ярким проявлением СК является изменение мессбауэровского спектра [3] и края оптического поглощения [4] в $FeVO$. Многоэлектронная модель электронной структуры $FeVO$, 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_xFeO 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^6 - 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 $m^z = +1/2$ и $m^z = -1/2$. 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+GTV 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. Мы ограничимся случаем d^6 - ионов (FeO и $Mg_{1-x}Fe_xO$), для которых $S_{HS} = 2$ и $S_{LS} = 0$. Эффективный гамильтониан [10] в приближении среднего поля для спиновых и псевдоспиновых переменных в антиферромагнитной фазе имеет вид:

$$H = H_0 - \sum_i \mathcal{L} B \cdot S_i - A_{eff} \sum_i T^z_i \quad (1)$$

Здесь $B = zJSn^z(in)$ - двухподрешеточное среднее поле. S_i и T^z_i - операторы спина и псевдоспина на узле кристаллической решетки i , $T^z_i \setminus O = X_a \setminus a$. Индекс a принимает значения 1 и 2, соответствующие HS- и LS- состояниям соответственно. Собственные значения X_a равны: $A_1 = 1$ и $A_2 = -1$.

^а e-mail: iso.krasn@mail.ru

$\langle m \rangle = (0, 0, m)$ - среднее значение вектора намагниченности ($\langle m \rangle = S \langle m \rangle$),

$$H_0 = \frac{N_{vm}^2}{2} - n(3n - 1) - \frac{N_v}{2} n(1 - n), \quad (2)$$

$$A_{eff} = 2(1 + m^2)n + e_0 - f(P), \quad (3)$$

где $v = zJS^z$, z - число ближайших соседей, $g = 9HS/gLS$ - отношение кратностей вырождения HS- и LS- состояний ($g = 15$ для ионов Fe^{2+}), v - обратная температура, n - заселенность HS- состояния, N - число узлов решетки. $e_0 = AS/2$, где $AS = EHS - ELS$ - 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 $e_0 = f(P_c)$. Уравнения самосогласования для намагниченности подрешетки m и чисел заполнения n , определяющих среднее значение псевдоспина, имеют следующий вид:

$$m = BS \langle f(mn) \rangle \quad (4)$$

$$n = \frac{1 + \tanh(f_{eff}(P) + \ln yfg)}{2} \quad (5)$$

где $B_s(x)$ - функция Бриллюэна.

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

$$P(V) = \frac{2}{3} \frac{V_0}{V} \left[\frac{L(V_0)}{L(V)} \right]^{1/3} \quad (6)$$

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

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

где $V_{HS}(P, T)$ и $V_{LS}(P, T)$ - объем элементарной ячейки в фазе HS- и LS- состояния соответствен-

но. $n(P, T)$ - заселенность HS- состояния, определяемая системой уравнений (4) и (5). В свою очередь $V_{HS}(P, T)$ определяется из уравнения

$$P(V) = \frac{HS}{2} \frac{\langle V_{HS} \rangle}{V_{HS}} - \frac{\langle V_{LS} \rangle}{V_{LS}} \quad (8)$$

где $V_{HS} = V_{HS}(T) = V_{HS}(0)(1 + f_{HS}T)$, а $V_{LS}(P, T)$ определяется из уравнения

$$P(V) = \frac{LS}{2} \frac{\langle V_{LS} \rangle}{V_{LS}} - \frac{\langle V_{HS} \rangle}{V_{HS}} \quad (9)$$

где $V_{LS} = V_{LS}(T) = V_{LS}(0)(1 + f_{LS}T)$. Здесь $B_{s,0}^{HS/LS}$ - модуль всестороннего сжатия и коэффициент объемного теплового расширения, соответственно, в фазе HS/LS- состояния.

3. 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 [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 возможно появление нескольких решений для параметров n и m , из которых мы выбираем решения, 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 PC и обменного взаимодействия J соответственно. Здесь и ниже расчеты были выполнены для следующих значений набора параметров: $J = 28$ К, $S = 2$, $z = 6$, $g = 15$, $\alpha = 80$ К·ГПа⁻¹, $PC = 55$ ГПа. Для параметров, определяющих объем ячейки, мы воспользовались значениями, полученными ранее для кристаллов $GdCoO_3$, где ионы Co^{2+} в такой же конфигурации d^7 , и спиновый кроссовер происходит с изменением температуры [11]: $B_s^{HS} = 200$ ГПа, $B_s^{LS} = 250$ ГПа, $P_{HS} = 5 \cdot 10^{-2}$ К⁻¹, $P_{LS} = 1 \cdot 10^{-2}$ К⁻¹, $v^{HS} = 225.87$ А³, $v_0^{LS} = 209.35$ А³.

На рис. 1 слева приведены все возможные решения системы уравнений (4) и (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. ниже). В частности, при всех параметрах есть немагнитное решение

$m = 0$. Решения, отвечающие минимуму термодинамического потенциала Гиббса, соединены сплошными линиями (красная линия для намагниченного состояния m , синяя — для заселенности HS-состояния UHS). 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 величины объема, отвечающие минимуму термодинамического потенциала Гиббса, соединены сплошной линией.

При $T = 0$ (рис. 1 а') хорошо видно, что система испытывает резкий переход из магнитоупорядоченного состояния в немагнитное, а величина объема испытывает скачок (рис. 1 а'') в точке перехода. При этом имеется область метастабильных состояний системы, которые могут приводить к появлению гистерезиса. В отсутствие обменного взаимодействия $J = 0$ скачкообразное изменение магнитного момента и объема при $T = 0$ сохранится, но существование метастабильных состояний станет невозможным.

С ростом температуры (рис. 1 б') при $0 < T < T^*$ обнаружен фазовый переход первого рода, а область метастабильных состояний уменьшается. Величина объема испытывает скачок в точке перехода (рис. 1 б''). Величина критической температуры равна $T^*/T_N \sim 0.8$. При $J = 0$ и сколь угодно малой температуре станет невозможным существование намагниченности m , а величина объема будет испытывать плавный переход (кроссовер).

При $T^* < T < T_N$ (рис. 1 с) мы имеем непрерывный переход 2-го рода по давлению снова в соответствии с $P - T$ фазовой диаграммой. В этом случае наблюдается плавное изменение объема (рис. 1 с''). Стоит отметить, что в этом температурном диапазоне магнитный переход происходит немного раньше структурного (рис. 1 с'). В парамагнитной фазе концентрация UHS меняется плавно с давлением (рис. 1 d'), и зависимость объема от давления (рис. 1 d'') такая же плавная, как и на рис. 1 с''.

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.

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 пе-

реход 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 300 К показывают гистерезис зависимости $V(P)$, а для Mg_xFeO с $T_N \sim 50$ К зависимость $V(P)$ плавная, похожая на рис. 1 d''.

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, 16-42-240746, 16-43-240505, Совета по грантам Президента РФ (СП-1844.2016.1, НШ-7559.2016.2), Фонда развития теоретической физики "Базис", Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 17-02-00826, 16-02-00507, 16-02-00098, 16-02-00273).

Список литературы

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, S.G. Ovchinnikov, arxiv (2016)
11. A.I. Nesterov, 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).

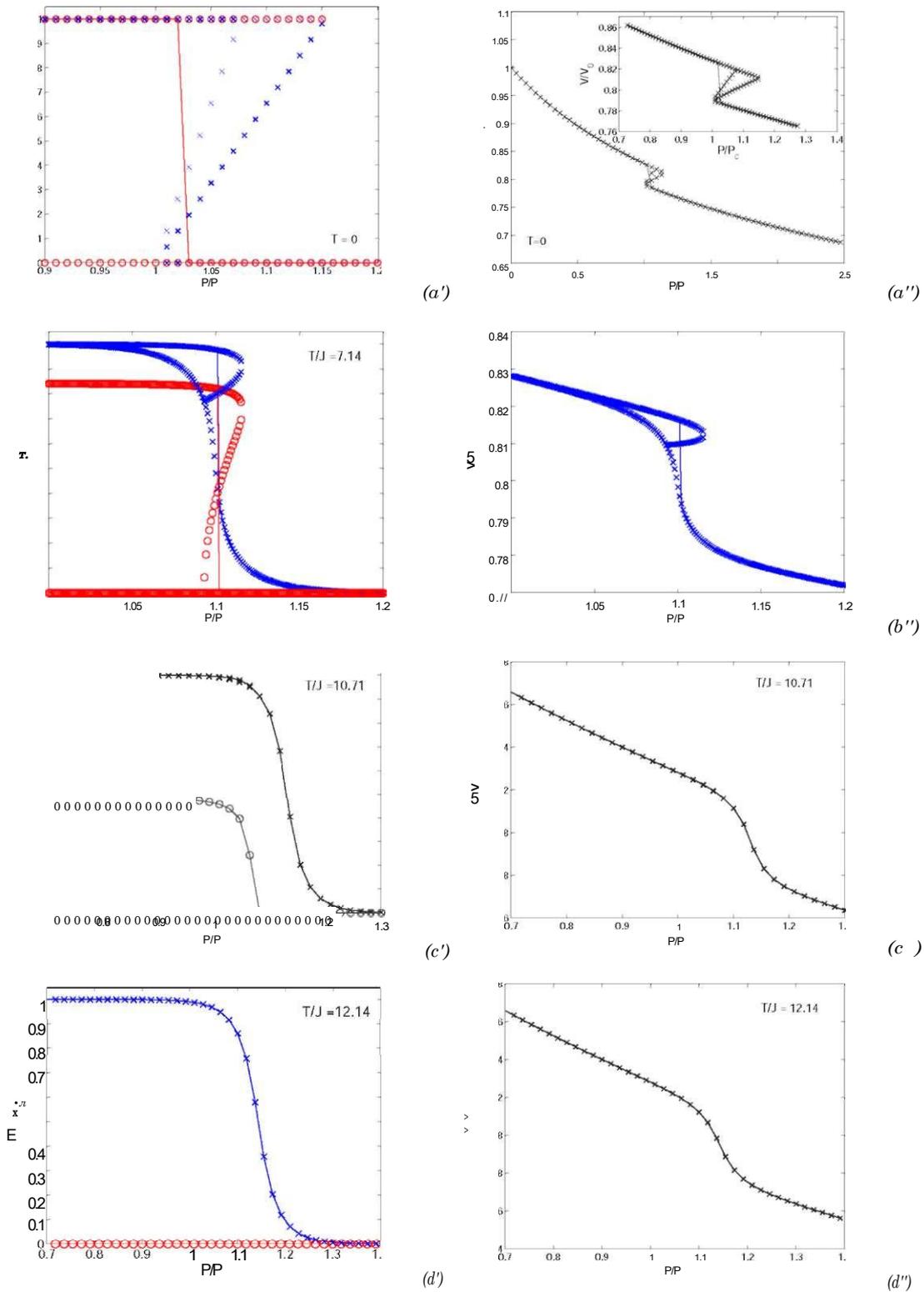


Рис. 1. Решения самоогласованной системы уравнений (4) и (5) для различных значений температуры T (слева) и зависимость объема элементарной ячейки (7) от внешнего давления P (справа). Пары решений намагниченности m (кружки) и заселенности n_S - состояния URS (крестики), для которых термодинамический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

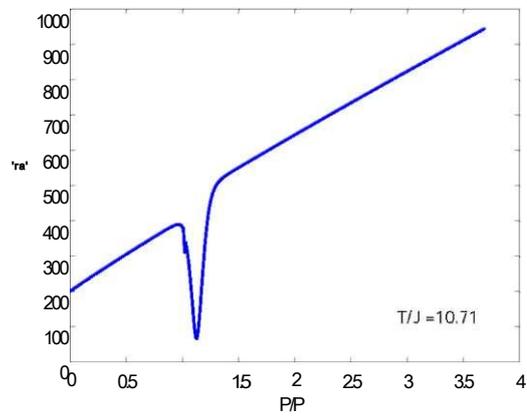


Рис. 2. Зависимость модуля упругости от внешнего давления при комнатной температуре.