

# СУПЕРОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МАГНИТНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ СО СПИНОВЫМ КРОССОВЕРОМ

*В. А. Гавричков\**, *С. И. Полукеев*, *С. Г. Овчинников*

*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 25 января 2018 г.

Приведен вывод микроскопического суперобменного гамильтониана для недопированных магнитных диэлектриков с произвольным спином. Установлено, что знак суперобмена (ферромагнитный или антиферромагнитный) между магнитными ионами в  $d^n$ -конфигурации зависит от спиновой природы виртуальных многоэлектронных состояний  $d^{n\pm 1}$ : низкоспиновых или высокоспиновых партнеров с  $S \pm 1/2$  по отношению к основному состоянию  $d^n$ -конфигурации со спином  $S$ . Дано микроскопическое обоснование для правил Гуденафа–Канамори и простых среднеполевых оценок, связывающих температуру магнитного упорядочения с обменной константой. Как тест мы также воспроизводим обычный андерсоновский суперобмен для магнитных материалов со спином  $S = 1/2$  и магнитную фазовую  $P/T$ -диаграмму для ферробората  $\text{FeBO}_3$  со спиновым кроссовером  $S = (5/2 \leftrightarrow 1/2)$  на ионе  $\text{Fe}^{3+}$  под высоким давлением.

DOI: 10.1134/S0044451018100127

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что фазовые переходы с изменением величины спина на магнитном ионе могут быть индуцированы внешним давлением [1]. При исследовании эволюции магнитного порядка в условиях спинового кроссовера обычно используются представления, заимствованные из модели Хаббарда [2, 3], где эффективный обменный гамильтониан гейзенберговского типа с обменным параметром  $J = t^2/U$  ( $t$  — интеграл перескока и  $U$  — кулоновское взаимодействие на одном атоме) сохраняет свой вид для всех величин давлений, а величины спина катиона меняются в точке кроссовера. Такой упрощенный подход оправдан на первом этапе работы, когда закладываются начальные представления о связи электронной структуры и суперобменного взаимодействия под внешним воздействием. Отметим, что к аналогичным изменениям величины спина может приводить оптическое возбуждение [4, 5] на частоте  $d-d$ -перехода. Позднее был разработан микроскопический подход к учету как эффектов давления [6], так и оптической накачки [7] на электронную структуру и суперобменное взаимодействие в мотт-хаббардовских материалах. Вопросы, связанные со

структурными эффектами при спиновом кроссовере, были недавно исследованы также в работе [8], где физическая природа последних отнесена к различию ионных радиусов конкурирующих между собой состояний с различающимися спинами. Однако термодинамические соотношения в этой работе содержат суперобменное взаимодействие, введенное феноменологическим способом, и его поведение при кроссовере остается под вопросом. Последовательный подход к описанию обменного взаимодействия между ионами с возможным сосуществованием различных многоэлектронных термов требует отдельного аккуратного рассмотрения, поскольку в стандартной теории обменного взаимодействия участвуют лишь основные термы вовлеченных многоэлектронных состояний ионов. Именно эта задача и обсуждается в настоящей статье. Следует отметить, что аналогичная проблема ранее была рассмотрена в работах [9, 10]. По ходу статьи мы сравним, где это возможно, наши результаты с выводами работ [9, 10], касающимися суперобмена. Несмотря на то что последние работы отличаются от данной постановкой задачи, наш подход методически близок им. В частности, их объединяет многоэлектронное представление с использованием  $X$ -операторов Хаббарда.

Нас интересует также, что скрывается за простыми физическими оценками при рассмотрении спиновых кроссоверов и где можно допустить соот-

\* E-mail: gav@iph.krasn.ru

ветствующие неточности при выводе микроскопических параметров для конкретных материалов. В качестве примера мы используем борат железа  $\text{FeBO}_3$  с высоким спином  $S = 5/2$  в недеформированном состоянии [3]. Поскольку исходный LDA+GTV-метод многократно обсуждался (см., например, [11, 12]), в данной работе мы сделаем акцент на самой теории суперобмена в магнитных диэлектриках, которая будет строиться во втором порядке теории возмущения из GTV-гамильтониана.

## 2. СУПЕРОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАГНИТНЫХ ИОНОВ С ПРОИЗВОЛЬНЫМ СПИНОМ

Существует большое количество подходов к исследованию суперобменного взаимодействия в модели Хаббарда и ее многозонных обобщениях (см. работы [13–21] и ссылки в них). Более того, последовательный подход с использованием  $X$ -операторов был развит в работах [9, 10]. Зачастую учитываются только вклады основных термов многоэлектронных состояний: заполненного  $d^n$ -терма и незаполненных  $d^{(n-1)}$ -,  $d^{(n+1)}$ -термов, которые мы называем виртуальными состояниями. В случае спинового кроссовера необходимо одновременно учитывать состояния как высокоспиновых, так и низкоспиновых термов, причем в каждой из конфигураций,  $d^n$ ,  $d^{(n-1)}$ ,  $d^{(n+1)}$ , магнитного иона. Мы будем сразу работать в рамках «ячеечного» метода возмущения (cell perturbation method) при построении эффективного гамильтониана, который логично укладывается в LDA+GTV-подход к расчету как электронной структуры [12], так и суперобменного взаимодействия в мотт-хаббардовских материалах под внешним воздействием [6, 7]. Мы стартуем с многоэлектронного гамильтониана в представлении  $X$ -операторов  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ , где

$$\hat{H}_0 = \sum_f \left\{ \sum_\tau (\varepsilon_\tau - N_- \mu) X_f^{\tau\tau} + \sum_l (\varepsilon_l - N_0 \mu) X_f^{ll} + \sum_\nu (\varepsilon_\nu - N_+ \mu) X_f^{\nu\nu} \right\}, \quad (1)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{fg} \sum_{rr'} t_{fg}^{rr'} X_f^{r+} X_g^{r'}, \quad (2)$$

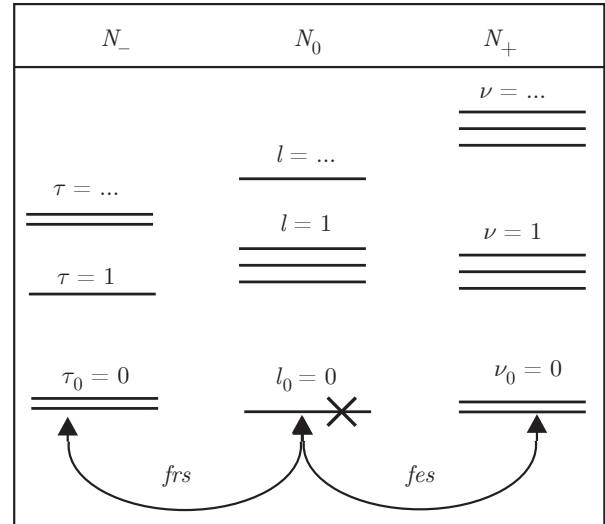


Рис. 1. Конфигурационное пространство элементарной ячейки мотт-хаббардовского материала. Крестик на основном терме для конфигурации с  $N_0$ -электронами указывает на занятое при нулевой температуре состояние, все остальные — не заняты. Стрелками показаны квазичастичные состояния с наименьшей энергией связи (first removal electron ( $frs$ ) — дырка на потолке валентной зоны — и first extra electron states ( $fes$ ) — электрон на дне зоны проводимости [24])

а также

$$t_{fg}^{rr'} = \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\sigma} t_{fg}^{\lambda\lambda'} [\gamma_{\lambda\sigma}^*(r) \gamma_{\lambda'\sigma}(r') + \gamma_{\lambda'\sigma}^*(r) \gamma_{\lambda\sigma}(r')] \quad (3)$$

и

$$\gamma_{\lambda\sigma}(r) = \langle (N_+, M_S)_\nu | d(p)_{\lambda f \sigma}^+ | (N_0, M_S)_l \rangle \times \delta(S_\nu, S_l \pm |\sigma|) \delta(M_\nu, M_l + \sigma), \quad (4)$$

здесь корневые векторы  $r$  и  $r'$  пробегает по всем возможным одночастичным переходам  $\{l, \nu\}$  (рождение электрона) и  $\{l, \tau\}$  (рождение дырки) между многоэлектронными состояниями

$$|l\rangle = |(N_0, M_S)_l\rangle \quad \text{и} \quad |\nu(\tau)\rangle = |(N_\pm, M_S)_{\nu(\tau)}\rangle$$

с энергиями  $\varepsilon_l$  и  $\varepsilon_{\nu(\tau)}$  в секторах конфигурационного пространства на рис. 1 с  $N_0$  и  $N_\pm = N_0 \pm 1$  электронами на ячейку.

В работах [11, 22] уже обсуждался вывод этого гамильтониана из гамильтониана  $pd$ -модели  $\hat{H} = \hat{H}_d + \hat{H}_p + \hat{H}_{pd} + \hat{H}_{pp}$ , где

$$\hat{H}_d = \sum_{\lambda f \sigma} \left[ (\varepsilon_{\lambda} - \mu) d_{\lambda f \sigma}^+ d_{\lambda f \sigma} + \frac{1}{2} U_{\lambda} n_{\lambda f}^{\sigma} n_{\lambda f}^{\bar{\sigma}} + \right. \\ \left. + \sum_{\lambda' \sigma'} \left( -J_{\lambda \lambda'} d_{\lambda f \sigma}^+ d_{\lambda' f \bar{\sigma}} d_{\lambda' f \sigma} + \sum_{f'} V_{\lambda \lambda'} n_{\lambda f}^{\sigma} n_{\lambda' f'}^{\sigma'} \right) \right], \quad (5)$$

$$\hat{H}_p = \sum_{\lambda f \sigma} \left[ (\varepsilon_{p \lambda} - \mu) p_{\lambda f \sigma}^+ p_{\lambda f \sigma} + \frac{1}{2} U_{\lambda}^p n_{\lambda f}^{p \sigma} n_{\lambda f}^{p \bar{\sigma}} + \right. \\ \left. + \sum_{\lambda' g \sigma'} V_{\lambda \lambda'}^p n_{\lambda f}^{p \sigma} n_{\lambda' g}^{p \sigma'} \right],$$

$$\hat{H}_{pd} = \sum_{fg} \sum_{\lambda \lambda' \sigma \sigma'} \left( t_{fg}^{\lambda \lambda'} p_{\lambda f \sigma}^+ d_{\lambda' g \sigma} + \text{H.c.} + V_{\lambda \lambda'} n_{\lambda f}^{p \sigma} n_{\lambda' g}^{\sigma'} \right),$$

$$\hat{H}_{pp} = \sum_{fg} \sum_{\lambda \lambda' \sigma} \left( t_{fg}^{\lambda \lambda'} p_{\lambda f \sigma}^+ p_{\lambda' g \sigma} + \text{H.c.} \right).$$

Здесь  $n_{\lambda f}^{\sigma} = d_{\lambda f \sigma}^+ d_{\lambda f \sigma}$ ,  $n_{\lambda f}^{p \sigma} = p_{\lambda f \sigma}^+ p_{\lambda f \sigma}$ , индексы  $f$  и  $g$  пробегают по всем ячейкам с локализованными атомными  $d_{\lambda f}$  и ячеечными  $p_{\lambda f}$  орбиталями с энергиями  $\varepsilon_{\lambda}$  и  $\varepsilon_{p \lambda}$ ;  $t_{fg}^{\lambda \lambda'}$  и  $t_{p fg}^{\lambda \lambda'}$  — матричные элементы  $pd$ - и  $pp$ -перескоков;  $U_{\lambda}$ ,  $U_{\lambda}^p$ ,  $J_{\lambda \lambda'}$  — это кулоновские взаимодействия на одной орбитали и хундовское обменное взаимодействие;  $V_{\lambda \lambda'}$  — энергия отталкивания электронов на катионе переходного элемента и атоме кислорода, а индекс  $\lambda$  пробегает по всем неприводимым представлениям группы симметрии ячейки. В согласии с общей процедурой перехода к многоэлектронному представлению одноэлектронные операторы  $p_{\lambda f \sigma}^+$  и  $d_{\lambda f \sigma}^+$  могут быть записаны в виде суперпозиции переходов с участием низко- и высокоспиновых партнеров  $|\nu(\tau)\rangle$  с  $S_{\nu(\tau)} = S_l \pm 1/2$  по отношению к основному состоянию  $|l\rangle$ :

$$d_{\lambda f \sigma}^+ = \sum_{l\nu} \left[ \gamma_{\lambda}^{(t)}(l\nu) \alpha_{f \sigma}^{(t)+}(\nu l) + \gamma_{\lambda}^{(s)}(l\nu) \alpha_{f \sigma}^{(s)+}(\nu l) \right] + \\ + \sum_{\tau l} \left[ \gamma_{\lambda}^{(t)}(\tau l) \beta_{f \sigma}^{(t)+}(l \tau) + \gamma_{\lambda}^{(s)}(\tau l) \beta_{f \sigma}^{(s)+}(l \tau) \right], \quad (6)$$

где новые операторы  $\alpha_{f \sigma}^{(s,t)+}(\nu l)$  и  $\beta_{f \sigma}^{(s,t)+}(l \tau)$  в согласии с правилами сложения моментов равны

$$\alpha_{f \sigma}^{(s)+}(\nu l) = \eta(\sigma) \sum_{-M_{\nu}}^{M_{\nu}} \sqrt{\frac{S_l - \eta(\sigma) M_{\nu} + 1/2}{2S_l + 1}} \times \\ \times X_f^{M_{\nu}, M_l = M_{\nu} - \sigma}, \\ \beta_{f \sigma}^{(t)+}(l \tau) = \sum_{-M_l}^{M_l} \sqrt{\frac{S_{\tau} + \eta(\sigma) M_l + 1/2}{2S_{\tau} + 1}} \times \\ \times X_f^{M_l, M_{\tau} = M_l - \sigma}, \\ \alpha_{f \sigma}^{(t)+}(\nu l) = \sum_{-M_{\nu}}^{M_{\nu}} \sqrt{\frac{S_l + \eta(\sigma) M_{\nu} + 1/2}{2S_l + 1}} \times \\ \times X_f^{M_{\nu}, M_l = M_{\nu} - \sigma}, \\ \beta_{f \sigma}^{(s)+}(\tau l) = \eta(\sigma) \sum_{-M_l}^{M_l} \sqrt{\frac{S_{\tau} - \eta(\sigma) M_l + 1/2}{2S_{\tau} + 1}} \times \\ \times X_f^{M_l, M_{\tau} = M_l - \sigma}. \quad (7)$$

Оператор  $\alpha_{i \sigma}^{(s,t)+}$  соответствует квазичастичному возбуждению электронов в валентной зоне  $N_{-}(S_{\tau}) \rightarrow N_0(S_l = S_{\tau} - 1/2)$  с понижением спина на  $1/2$  и  $N_{-}(S_{\tau}) \rightarrow N_0(S_l = S_{\tau} + 1/2)$  с повышением спина на  $1/2$  соответственно для индексов  $s$  и  $t$ . Аналогично для  $\beta_{i \sigma}^{(s,t)+}$  с заменой  $\tau \leftrightarrow l$  и  $l \leftrightarrow \nu$  в зоне проводимости. По сути, при переходе от гамильтониана (5) к (1) и (2) основным критерием является возможность построения хорошо локализованных функций Ванье для  $X$ -операторов, а недостатком — отсутствие общего вывода представления «канонических фермионов» [23] или аналогичного представления более общего вида [11, 22, 25, 26] для произвольной симметрии ячейки. Далее мы будем предполагать, что представление все же существует и функции Ванье для ячейки достаточно локализованы, для того чтобы пренебречь вкладами кулоновского взаимодействия между электронами в различных ячейках. В этом подходе квазичастицами являются одноэлектронные возбуждения на базисе многоэлектронных состояний ячейки, соответствующие переходам между различными секторами конфигурационного пространства  $N_0$  и  $N_{\pm}$ . Каждое из этих возбуждений образует квазичастичную зону с корневым вектором  $r$  в конфигурационном пространстве всех возможных  $|l\rangle$ ,  $|\nu\rangle$  и  $|\tau\rangle$  многоэлектронных состояний ячейки (см. рис. 1). Суперобменное взаимодействие появляется во втором порядке теории возмущения по отношению к процессам перескока  $\hat{H}_1$ , что соответствует виртуальным возмущениям через диэлектрическую щель в зону проводимости и обратно. Эти возбуждения описываются недиагональными элементами  $t_{fg}^{rr'}$  с корневыми векторами  $r = \{\tau, l\}$  и  $\{l, \nu\}$ . В

модели Хаббарда имеется всего один такой элемент, соответствующий возбуждениям между нижней и верхней хаббардовскими зонами. В общем случае, как видно на рис. 1, число таких вкладов может быть немалым. Для того чтобы выделить эти вклады, мы используем метод проекционных операторов [13] для мотт-хаббардовского материала с произвольным спектром [7]  $P_\tau$  и  $P_\nu$ , где

$$P_\tau = \left( X_i^{\tau\tau} + \sum_l X_i^{l,l} \right) \left( X_j^{\tau\tau} + \sum_{\nu'} X_j^{\nu',\nu'} \right),$$

$$P_\nu = X_i^{\nu,\nu} + X_j^{\nu,\nu} - X_i^{\nu,\nu} \sum_{\nu'} X_j^{\nu',\nu'}, \quad 1 \leq \tau \leq N_\tau,$$

$$1 \leq l \leq N_l, \quad 1 \leq \nu \leq N_\nu.$$

Каждый из этих операторов удовлетворяет соотношениям

$$\left( \sum_{\tau=1}^{N_\tau} P_\tau + \sum_{\nu=1}^{N_\nu} P_\nu \right) = 1,$$

$$P_\tau P_\nu = 0, \quad P_\tau P_{\tau'} = \delta_{\tau\tau'} P_\tau, \quad P_\nu P_{\nu'} = \delta_{\nu\nu'} P_\nu.$$

Введем гамильтониан обменно-связанной  $(i, j)$ -пары:

$$\hat{h}_{ij} = \left( \hat{h}_0 + \hat{h}_1^{in} \right) + \hat{h}_1^{out},$$

где

$$\left( \hat{h}_0 + \hat{h}_1^{in} \right) = \sum_{\tau\tau'} P_\tau \hat{h} P_{\tau'} + \sum_{\nu\nu'} P_\nu \hat{h} P_{\nu'},$$

$$\hat{h}_1^{out} = \left( \sum_\tau P_\tau \right) \hat{h} \left( \sum_\nu P_\nu \right) + \left( \sum_\nu P_\nu \right) \hat{h} \left( \sum_\tau P_\tau \right)$$

— это внутри- и межзонные вклады для

$$\hat{H} = \sum_{ij} \hat{h}_{ij}.$$

В унитарном преобразовании гамильтониана  $(i, j)$ -пары  $\tilde{h} = e^{\hat{G}} \hat{h}_{ij} e^{-\hat{G}}$ , где  $\hat{G}$  удовлетворяет уравнению

$$\left( \sum_\tau P_\tau \right) \hat{h}_{ij} \left( \sum_\nu P_\nu \right) + \left( \sum_\nu P_\nu \right) \hat{h}_{ij} \left( \sum_\tau P_\tau \right) + \left[ \hat{G}, \left( \sum_{\tau\tau'} P_\tau \hat{h}_{ij} P_{\tau'} + \sum_{\nu\nu'} P_\nu \hat{h}_{ij} P_{\nu'} \right) \right]_- = 0, \quad (8)$$

а преобразованный гамильтониан после исключения межзонных перескоков во втором порядке теории возмущений по межзонным перескокам  $\hat{h}_1^{out}$  — это

$$\tilde{h}_{ij} \approx \left( \sum_{\tau\tau'} P_\tau \hat{h}_{ij} P_{\tau'} + \sum_{\nu\nu'} P_\nu \hat{h}_{ij} P_{\nu'} \right) + \frac{1}{2} \left[ \hat{G}, \left\{ \left( \sum_\tau P_\tau \right) \hat{h}_{ij} \left( \sum_\nu P_\nu \right) + \left( \sum_\nu P_\nu \right) \hat{h}_{ij} \left( \sum_\tau P_\tau \right) \right\} \right]_- \quad (9)$$

Далее воспользуемся тем, что  $t_{fg}^{rr'}$  в выражении (2) зависят от переходов между компонентами спиновых мультиплетов только через произведения коэффициентов Клебша–Гордона в определении (7) для операторов  $\alpha_{f\sigma}^{(s,t)}$  и  $\beta_{f\sigma}^{(s,t)}$ , и перепишем  $\hat{h}_1^{out}$  в эквивалентной форме

$$\hat{h}_1^{out} = \sum_{l\sigma k} \sum_{\tau\nu k'} t_{ij}^{\nu l, \tau l} \alpha_{i\sigma}^{(k)+} (\nu l) \beta_{j\sigma}^{(k')} (\tau l) + \text{H.c.}, \quad (10)$$

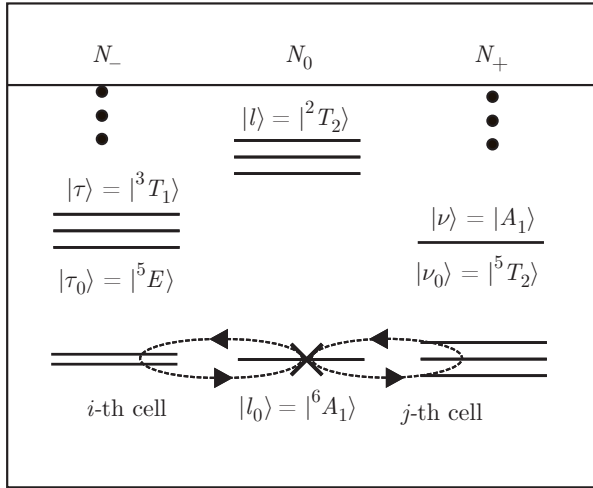
где предполагается суммирование только по орбитальным термам  $|l\rangle$  и  $|\nu\rangle, |\tau\rangle$ , разбитым по подмножествам низкоспиновых и высокоспиновых партнеров, а индексы  $k$  и  $k'$  пробегает по всем  $t$ - и  $s$ -типам квазичастиц. Тогда интеграл перескока  $t_{fg}^{rr'}$  в формуле (10) уже не зависит от спиновых переменных, и коммутатор в (9) будет содержать следующие величины:

$$\begin{aligned} \left( \sum_\tau P_\tau \right) \hat{h} \left( \sum_\nu P_\nu \right) &= \\ &= \sum_{l\sigma k} \sum_{\tau\nu k'} t_{ij}^{\nu l, \tau l} \alpha_{i\sigma}^{(k)+} (\nu l) \beta_{j\sigma}^{(k')} (\tau l), \\ \left( \sum_\nu P_\nu \right) \hat{h} \left( \sum_\tau P_\tau \right) &= \\ &= \sum_{l\sigma k} \sum_{\tau\nu k'} t_{ij}^{l\tau, l\nu} \beta_{i\sigma}^{(k)+} (l\tau) \alpha_{j\sigma}^{(k')} (l\nu). \end{aligned} \quad (11)$$

При этом

$$\hat{G} = \sum_{l\tau\nu} \left[ \frac{t_{ij}^{\nu l, \tau l}}{\Delta_{l\tau\nu}} \sum_{\sigma k k'} \alpha_{i\sigma}^{(k)+} (\nu l) \beta_{j\sigma}^{(k')} (\tau l) - \frac{t_{ij}^{l\tau, l\nu}}{\Delta_{l\tau\nu}} \sum_{\sigma k k'} \beta_{i\sigma}^{(k)+} (l\tau) \alpha_{j\sigma}^{(k')} (l\nu) \right], \quad (12)$$

где  $\Delta_{l\tau\nu} = (\varepsilon_\nu + \varepsilon_\tau) - 2\varepsilon_l$  — энергия рождения электронно-дырочной пары из начального состояния  $|l\rangle$  в конечные состояния  $|\tau\rangle$  и  $|\nu\rangle$ , эта энергия —



**Рис. 2.** Конфигурационное пространство ячейки для FeBO<sub>3</sub>. Эллипсами показаны одноэлектронные переходы с участием виртуальных состояний  $|\tau\rangle$  и  $|\nu\rangle$  в суперобменном AFM-взаимодействии между ячейками  $i, j$

аналог хаббардовского отталкивания в простой модели Хаббарда. Далее мы будем работать со спином  $S_l = 5/2$  и конфигурационным пространством бората железа FeBO<sub>3</sub> на рис. 2 [27]. В секторе  $N_-$  индекс  $\tau$  пробегает по состояниям

$$|(N_-, M_2)_{\tau_0}\rangle = |^5E\rangle \equiv |t_{2g\uparrow}^3, e_{g\uparrow}^1, L = 1/2\rangle,$$

$$|(N_-, M_1)_{\tau_1}\rangle = |^3T_1\rangle \equiv |t_{2g\uparrow}^3, t_{2g\downarrow}^1, L = 1\rangle \quad \text{и т. д.,}$$

в секторе  $N_0$  индекс  $l$  пробегает по состояниям

$$|(N_0, M_{5/2})_{l_0}\rangle = |^6A_1\rangle \equiv |t_{2g\uparrow}^3, e_{g\uparrow}^2, L = 0\rangle,$$

$$|(N_0, M_{1/2})_{l_1}\rangle = |^2T_2\rangle \equiv |t_{2g\uparrow}^3, t_{2g\downarrow}^2, L = 1\rangle \quad \text{и т. д.,}$$

в секторе  $N_+$  индекс  $\nu$  пробегает по состояниям

$$|(N_+, M_2)_{\nu_0}\rangle = |^5T_2\rangle \equiv |t_{2g\uparrow}^3, e_{g\uparrow}^2, t_{2g\downarrow}^1, L = 1\rangle,$$

$$|(N_+, M_0)_{\nu_1}\rangle = |A_1\rangle \equiv |t_{2g\uparrow}^3, t_{2g\downarrow}^3, L = 0\rangle \quad \text{и т. д.}$$

Это сделано для того, чтобы отразить физическую специфику конкретного материала и сделать выводы. Суперобменное взаимодействие появляется уже во втором порядке теории возмущения, причем эффекты лигандного окружения магнитных ионов учитываются благодаря ячеечным функциям Ванье и процедуре точной диагонализации в построении конфигурационного пространства ячейки.

Для того чтобы выделить в явном виде спиновые переменные  $\hat{S}_l$ , а также  $\hat{S}_\nu$  и  $\hat{S}_\tau$  в выражении (9),

необходимо использовать их связь с одночастичными операторами  $\alpha_{i\sigma}^{(k)}$  и  $\beta_{i\sigma}^{(k)}$  в определении (6), причем в рамках единого  $X$ -представления для этих переменных и основного заполненного высокоспинового  $d^5$ -терма соотношения имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{n}_{l\sigma} &= (2S_\tau + 1) \beta_\sigma^{(t)+}(l\tau) \beta_\sigma^{(t)}(\tau l) = \\ &= (2S_l + 1) \alpha_\sigma^{(s)}(l\nu) \alpha_\sigma^{(s)+}(\nu l), \\ S_l^+ &= (2S_\tau + 1) \beta_\uparrow^{(t)+}(l\tau) \beta_\downarrow^{(t)}(\tau l) = \\ &= -(2S_l + 1) \alpha_\downarrow^{(s)}(l\nu) \alpha_\uparrow^{(s)+}(\nu l) \end{aligned} \quad (13)$$

и

$$\hat{n}_{\tau\sigma} + \hat{n}_\tau / (2S_\tau) = (2S_\tau + 1) \beta_\sigma^{(t)}(\tau l) \beta_\sigma^{(t)+}(\tau l), \quad (14)$$

$$\hat{S}_\tau^+ = (2S_\tau + 1) \beta_\downarrow^{(t)}(\tau l) \beta_\uparrow^{(t)+}(\nu l),$$

$$\hat{n}_{\nu\sigma} = (2S_l + 1) \alpha_\sigma^{(s)+}(\nu l) \alpha_\sigma^{(s)}(l\nu),$$

$$\hat{S}_\nu^+ = -(2S_l + 1) \alpha_\uparrow^{(s)+}(\nu l) \alpha_\downarrow^{(s)}(l\nu),$$

где

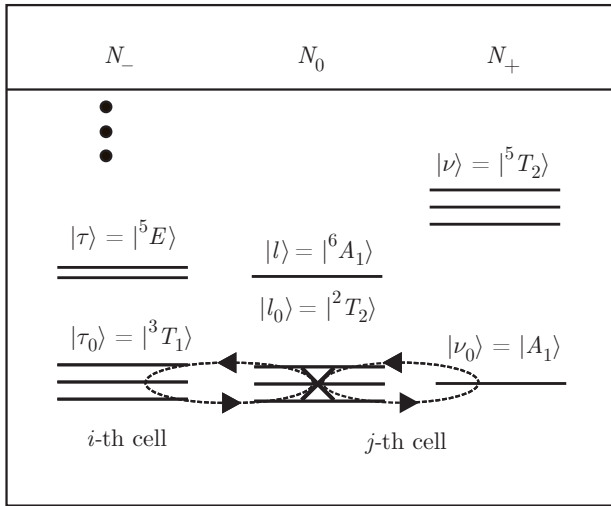
$$\hat{n}_\tau = \sum_\sigma \hat{n}_{\tau\sigma}.$$

Используя эти соотношения при вычислении коммутатора в (9), соберем спиновые переменные в отдельные слагаемые и просуммируем по всем  $(i, j)$ -парам. В зависимости от сочетания индексов  $k$  и  $k'$  в (9) возможны два различных вклада в спиновый гамильтониан  $\hat{H}_s = H_s^{AFM} + H_s^{FM}$ . Если состояния  $|\nu\rangle$  и  $|\tau\rangle$  принадлежат к одинаковым спиновым партнерам (например,  $|^5T_2\rangle$  и  $|^5E\rangle$  на рис. 2), что соответствует сочетанию  $s$  и  $t$  в соотношениях (11) и знаку суммирования по  $l, \nu, \tau$  со штрихом, то

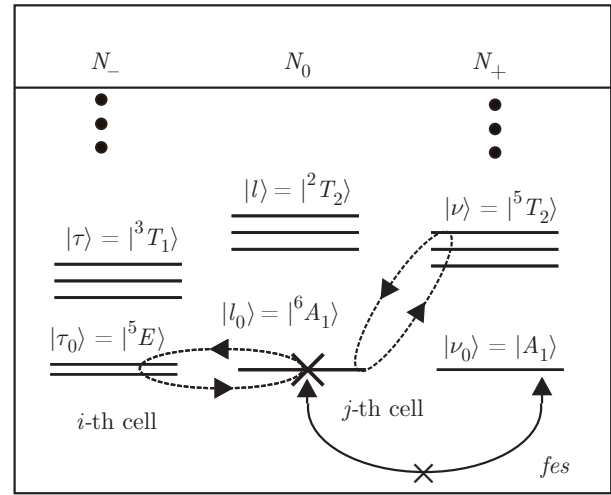
$$\begin{aligned} \hat{H}_s^{AFM} &= \\ &= \sum_{i \neq j} \sum_{l\tau\nu} \left\{ \frac{J_{ij}(l\tau, l\nu)}{(2S_\tau + 1)(2S_l + 1)} \left( \hat{S}_{il} \hat{S}_{jl} - \frac{1}{4} \hat{n}_{il} \hat{n}_{jl} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{J_{ij}(l\tau, l\nu)}{(2S_\tau + 1)(2S_l + 1)} \left( \hat{S}_{i\tau} \hat{S}_{j\nu} - \frac{1}{2} \hat{n}_{i\tau} \hat{n}_{j\nu} \right) \right\}, \quad (15) \end{aligned}$$

где обменная константа  $J_{ij}(l\tau, l\nu)/(2S_\tau + 1)(2S_l + 1)$ , а  $J_{ij}(l\tau, l\nu) = 2(t_{ij}^{l\tau, l\nu})/\Delta_{l\tau\nu}$ . Первое слагаемое в (15) соответствует обычному AFM-суперобмену с поправкой на множитель  $(2S_\tau + 1)^{-1}(2S_l + 1)^{-1}$ , связанной с его одноэлектронным характером, и является аддитивным по виртуальным состояниям  $|\nu(\tau)\rangle$  в секторах  $N_\pm$ .

Вклад от второго слагаемого в (15) соответствует суперобменному взаимодействию между дыркой в валентной зоне и электроном в зоне проводимости. При низких температурах вклад в магнитную



**Рис. 3.** Спиновые кроссоверы  $S_{l_0} = 5/2 \leftrightarrow 1/2$ ,  $S_{\tau_0} = 2 \leftrightarrow 1$  и  $S_{\nu_0} = 2 \leftrightarrow 0$  в секторах соответственно  $N_0$  и  $N_-$ , а также суперобменное FM-взаимодействие для FeBO<sub>3</sub> под высоким давлением  $P > P_{C_2}$



**Рис. 4.** Спиновый кроссовер  $S_{\nu_0} = 2 \leftrightarrow 0$  в секторе  $N_+$  и суперобменное AFM-взаимодействие для FeBO<sub>3</sub> под давлением  $P_{C_2} > P > P_{C_1}$ . Полуэллипс указывает на запрещенные *fes*-состояния, которые отсутствуют в суперобмене

энергию материала от этого взаимодействия практически равен нулю, так как в зоне проводимости и валентной зоне носители отсутствуют. Суперобмен в модели Хаббарда не содержит этого вклада, так как эти состояния могут быть только спиновыми синглетами. Он может быть ненулевым в допированных материалах, либо в материалах под оптической накачкой [7]. Однако характер этого вклада здесь не определен, так как, в отличие от первого слагаемого в (15), он аддитивен по возбужденным состояниям магнитного иона  $|l\rangle$ . При этом по  $l$  суммируются вклады с разными знаками, ведь  $\Delta_{l\tau\nu}$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения для возбужденных состояний  $|l\rangle$ .

С другой стороны, в случае принадлежности  $|\nu\rangle$  и  $|\tau\rangle$  к различным спиновым партнерам (например, состояниям  $|^3T_1\rangle$  и  $|A_1\rangle$  на рис. 3), что соответствует сочетанию  $s$  и  $s$ , либо  $t$  и  $t$  в (11) и знаку суммирования с двумя штрихами, суперобменное взаимодействие меняет знак:

$$\hat{H}_s^{FM} = - \sum_{i \neq j} \sum_{l\tau\nu} \frac{J_{ij}(l\tau, l\nu)}{(2S_\tau + 1)(2S_l + 1)} \times \left( \hat{S}_{il}\hat{S}_{jl} + \frac{3}{4}\hat{n}_{il}\hat{n}_{jl} \right), \quad (16)$$

где из-за максимального спина  $S_{l_0} = 5/2$  на ионе Fe<sup>3+</sup> в недеформированном FeBO<sub>3</sub> сумма в (16) вообще не содержит слагаемых и  $\hat{H}_s^{FM} = 0$ , т.е. имеет место AFM-упорядочение. Вклад от обменного взаимодействия между дыркой и электроном в выраже-

нии (16) отсутствует, так как в деформированном FeBO<sub>3</sub> с набором спинов  $S_{l_0} = 1/2$ ,  $S_{\nu_0} = 0$  и  $S_{\tau_0} = 1$   $\hat{H}_s^{FM} \neq 0$  на рис. 3, но спин *fes*-квазичастицы в зоне проводимости равен  $S_{\nu_0}$ , т.е. нулю.

В выражениях (15) и (16) не приведены негейзенберговские вклады с учетом орбитальных степеней свободы [10, 28], которые на самом деле имеются в исходном гамильтониане (9). Подобные вклады вычислены для магнитного полупроводника под оптической накачкой с частотой  $d-d$ -переходов (экситонные возбуждения) в работе [7], где многоэлектронные состояния образуют полный набор

$$\sum_l |l\rangle \langle l| = 1$$

собственных векторов одноячеечной задачи, причем операторы

$$\hat{\tau}^{(\pm)} = X_i^{ll'}, \quad \hat{\tau}^z = \frac{1}{2} (X_i^{ll} - X_i^{l'l'}),$$

образуя псевдоспиновые коммутационные соотношения, определяют вероятность перехода из состояния  $|l\rangle$  в состояние  $|l'\rangle$  под оптической накачкой. Исследование таких экситонных возбуждений в суперобмене выходит за рамки данной работы — нас интересуют здесь определенные выводы для обменного взаимодействия между ионами в состояниях с произвольной (в том числе и с различной) спиновой мультиплетностью.

Как следствие различных сочетаний индексов  $t$  и  $s$  в (11) при выводе выражения для обменной константы в (15) и (16), ее знак не зависит от спина на магнитном ионе  $S_l$ , а полностью определяется спиновой природой виртуальных состояний, причем это могут быть только высокоспиновые, либо низкоспиновые партнеры  $|\tau\rangle$  и  $|\nu\rangle$  по отношению к основному состоянию магнитного иона с  $\delta (S_{\nu_0(\tau_0)}, S_l \pm |\sigma|) \neq 0$ . Обменная константа в первом слагаемом (15) и (16) аддитивна по квазичастицам с участием состояний  $|\tau\rangle$  и  $|\nu\rangle$ . Основной вклад приходится на  $frs$ - и  $fes$ -квазичастицы на рис. 1, так как знаменатель  $\Delta_{l\tau\nu}$  в обменной константе для них наименьший. Однако из-за равенства нулю матричных элементов (4) эти квазичастицы в материале могут отсутствовать [24]. Ориентируясь только на основной вклад, мы приходим к заключению, что если в нем задействованы два одинаковых высокоспиновых, либо низкоспиновых партнера с  $S_{\nu_0} = S_{\tau_0}$ , то суперобмен будет антиферромагнитным. Если же виртуальные партнеры  $|\tau_0\rangle$  и  $|\nu_0\rangle$  принадлежат различным категориям, то это FM-упорядочение.

### 3. СУПЕРОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В БОРАТЕ ЖЕЛЕЗА ПОД ДАВЛЕНИЕМ. ВЫВОДЫ

1. Характер суперобменного взаимодействия (AFM или FM) определяется сочетанием высокоспиновых и низкоспиновых виртуальных  $|\tau_0\rangle$ - и  $|\nu_0\rangle$ -партнеров в  $N_{\pm}$ -секторах конфигурационного пространства (см. рис. 1) к основному состоянию  $|l_0\rangle$  магнитного иона с правилом отбора  $\delta (S_{\nu_0(\tau_0)}, S_{l_0} \pm |\sigma|) \neq 0$ . Если в основном вкладе задействованы два одинаковых — высокоспиновых, либо низкоспиновых партнера с условием  $S_{\nu_0} = S_{\tau_0}$ , то суперобмен будет иметь AFM-характер. Если же партнеры  $|\tau_0\rangle$  и  $|\nu_0\rangle$  принадлежат различным спиновым категориям с  $S_{\nu_0} = (S_{\tau_0} \pm 1)$ , то это FM-упорядочение. Так, в модели Хаббарда с  $S_{l_0} = 1/2$  и одним состоянием  $|l\rangle$  на ячейку  $S_{\nu_0} = S_{\tau_0} = 0$  имеет место AFM-упорядочение. Аналогично для купратов La214 с низкоспиновыми термами реализуется ситуация модели Хаббарда, и для бората железа, где основное состояние также имеет AFM-упорядочение ( $S_{\nu_0} = S_{\tau_0} = 2$ , см. рис. 2). Подобные выводы содержатся также в работах [9, 10], где они получены для суперобмена между локализованными спинами в модели Хаббарда с вырождением.

Таблица

$\delta$	Электронная конфигурация	Магнитное упорядочение
$\delta_+$	$d^6, S_{\nu_0} = 0, N_+$ $d^4, S_{\tau_0} = 1, N_-$ $d^5(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}), S_{l_0} = \frac{1}{2}, N_0$	FM, $T_C$
$\delta_-$	$d^5(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}), S_{l_0} = \frac{5}{2}, N_0$ $d^4, S_{\tau_0} = 2, N_-$ $d^6, S_{\nu_0} = 2, N_+$	AFM, $T_N$

Интересно, что простым следствием этого утверждения является отсутствие зависимости характера магнитного упорядочения от спинового кроссовера на основном состоянии  $|l_0\rangle$  магнитного иона. Однако кроссовер способен исключить основные вклады от  $frs$ - и (или)  $fes$ -квазичастиц в суперобменное взаимодействие за счет изменения матричных элементов электронных возбуждений, и тогда его характер будет определяться спиновой природой первых возбужденных состояний  $|\tau\rangle$  и  $|\nu\rangle$ . Суперобменное взаимодействие может измениться также при оптической накачке лишь одного из ионов в магнитосвязанной паре [7], либо при сопутствующем спиновом кроссовере на основных состояниях в  $N_{\pm}$ -секторах. По сути, это и есть полный спиновый кроссовер, сопровождающий изменения в кристаллическом поле  $\delta$ . С помощью такой полезной микроскопической расшифровки правил Гуденафа – Канамоори для  $180^\circ$ -суперобмена [29, 30] мы свели наши выводы относительно характера магнитного упорядочения в таблицу. Поскольку причиной кроссовера является конкуренция кристаллического поля  $\delta = 10 \text{ Dq}$  и хундовского обмена  $J_H$ , мы привели качественные выводы для электронных конфигураций вблизи половинного заполнения  $d$ -оболочки как для слабого  $\delta_- \ll J_H$ , так и для сильного  $\delta_+ \gg J_H$  по отношению к хундовскому обмену октаэдрического поля.

Эволюция магнитного порядка определяется последовательностью спиновых кроссоверов в секторах  $N_{\pm}$  и  $N_0$  с ростом давления. Если  $\delta (M_{\tau(\nu)_0}, M_{l_0} + \sigma) = 0$  и симметрия запрещает  $frs$ - и (или)  $fes$ -квазичастицы (см. рис. 4), то в результате спинового кроссовера только в секторе  $N_0$  мы наблюдаем зависимость суперобмена от  $S_{l_0}$ . В случае полного кроссовера  $\delta_- \rightleftharpoons \delta_+$  правило для связи характера упорядочения со спинами  $S_{\nu_0}$  и  $S_{\tau_0}$  хорошо работает.

2. Посмотрим подробнее на выводы, которые имеют непосредственное отношение к фазовой  $P/T$ -диаграмме  $\text{FeVO}_3$  [2]. Для этого используем систему простых оценок [31, 32], где энергия термов в секторе  $N_0$  может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} E_{hs} &= E_c(d^5) - 10J_H, \\ E_{is} &= E_c(d^5) - 10Dq - 6J_H, \\ E_{ls} &= E_c(d^5) - 20Dq - 4J_H, \end{aligned} \quad (17)$$

соответственно для спинов  $S_l = 5/2$ ,  $S_l = 3/2$ ,  $S_l = 1/2$ . Отсюда видно, что спиновый кроссовер  $S_l = 5/2 \leftrightarrow 1/2$  в основном состоянии возможен при  $\delta = 3J_H$  в соответствии с некоторым давлением  $P_{C_2}$ . Здесь и далее  $E_c(d^n)$  — это не зависящая от обмена  $J_H$  и кристаллического поля  $\delta(P)$  часть энергии термина [32].

Аналогично в секторе  $N_+$  для  $d^6$ -конфигурации

$$\begin{aligned} E_{hs} &= E_c(d^6) - 4Dq - 10J_H, \\ E_{is} &= E_c(d^6) - 14Dq - 7J_H, \\ E_{ls} &= E_c(d^6) - 24Dq - 6J_H \end{aligned} \quad (18)$$

соответственно для спинов  $S_{\nu_0} = 2$ ,  $S_{\nu_0} = 1$ ,  $S_{\nu_0} = 0$ . Отсюда видно, что спиновый кроссовер  $S_{\nu_0} = 2 \leftrightarrow 0$  в основном состоянии возможен при  $\delta = 2J_H$  в соответствии с некоторым давлением  $P_{C_1} < P_{C_2}$ . Аналогично в секторе  $N_-$  для  $d^4$ -конфигурации

$$\begin{aligned} E_{hs} &= E_c(d^4) - 6Dq - 6J_H, \\ E_{is} &= E_c(d^4) - 16Dq - 3J_H, \\ E_{ls} &= E_c(d^4) - 16Dq - 2J_H \end{aligned} \quad (19)$$

соответственно для спинов  $S_{\tau_0} = 2$ ,  $S_{\tau_0} = 1$ ,  $S_{\tau_0} = 0$ . Отсюда видно, что спиновый кроссовер  $S_{\tau_0} = 2 \leftrightarrow 1$  в основном состоянии возможен при тех же значениях кристаллического поля  $\delta = 3J_H$ , что и для  $d^5$ . Применяя результаты таблицы к этим расчетам, мы установим последовательность в изменении суперобменного взаимодействия с ростом давления (см. рис. 5).

(i)  $P < P_{C_1}$ ,  $\delta < 2J_H$  и все основные состояния на схеме уровней рис. 2 являются высокоспиновыми. Как следствие,  $frs$ - и  $fes$ -квазичастицы дают вклад только в  $\hat{H}_s^{AFM}$  и справедливо неравенство  $\hat{H}_s^{AFM} \gg \hat{H}_s^{FM}$  — это AFM-порядок.

(ii) Произошел спиновый кроссовер виртуальных состояний  $d^6$  и  $2J_H < \delta < 3J_H$ . Спин на магнитном ионе не изменился и существует прежнее AFM-упорядочение из-за запрета на  $fes$ -квазичастицы в области давлений  $P_{C_1} < P < P_{C_2}$  со схемой уровней на рис. 4.

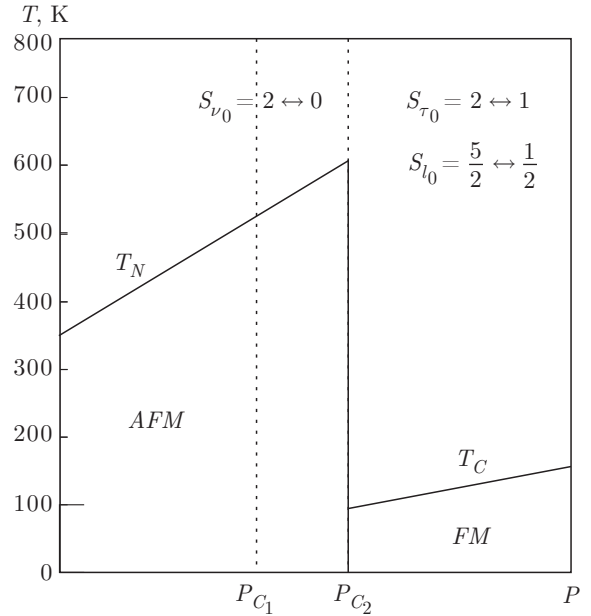


Рис. 5. Спиновые кроссоверы и магнитная фазовая  $P/T$ -диаграмма для  $\text{FeVO}_3$

(iii)  $P > P_{C_2}$  и  $\delta > 3J_H$ , спиновый кроссовер произошел как для занятого, так и для виртуальных состояний со схемой уровней на рис. 3. Согласно правилу для основного вклада, имеет место FM-упорядочение. При этом  $frs$ - и  $fes$ -квазичастицы дают вклад только в  $\hat{H}_s^{FM}$ , т. е.  $\hat{H}_s^{FM} \gg \hat{H}_s^{AFM}$ .

Мы можем также оценить соотношение критических температур при значении приложенного давления близкого к критическому  $P_{C_2}$  на рис. 5. Действительно, из среднеполевой оценки вида  $T_N \sim JzS(S+1)/3$  [33, 34], где обменная константа берется из выражения (15), следует, что это соотношение равно

$$\begin{aligned} \frac{T_C(P \geq P_{C_2})}{T_N(P \leq P_{C_2})} &= \\ &= \left[ \frac{(5/2) \cdot (7/2)}{30} \right] / \left[ \frac{(1/2) \cdot (3/2)}{6} \right] \approx 0.2. \end{aligned} \quad (20)$$

Таким образом, для ионов в  $d^5$ -конфигурации в октаэдрическом поле с ростом давления характер магнитного упорядочения изменяется с AFM на FM.

Необходимо также отметить отличие фазовой диаграммы на рис. 5 от диаграммы, построенной в феноменологическом подходе [2], где константа суперобмена не зависит от спина на магнитном ионе. В отличие от этой диаграммы, у нас имеется FM-упорядочение при высоких давлениях с критической температурой  $T_C \approx 0.2T_N$ .



На экспериментальной фазовой диаграмме, построенной из мессбауэровских измерений, присутствие магнитного порядка при  $P > P_{C_2}$  ( $P_{C_2} \approx 50$  ГПа) подтверждается [2], причем соотношение критических температур находится в согласии с оценкой (20). Однако сам характер магнитного упорядочения при высоких давлениях пока не определен.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-12-00022).

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, УФН **179**, 1047 (2009).
2. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, and V. A. Sarkissian, ЖЭТФ **127**, 780 (2005).
3. S. G. Ovchinnikov, V. I. Anisimov, I. A. Nekrasov, and Z. V. Pchelkina, Phys. Met. Metallogr. **99**, Suppl. 1, S93 (2005).
4. В. В. Ерёменко, А. И. Беляева, УФН **98**, 27 (1969).
5. В. В. Ерёменко, В. В. Шапиро, *Спектроскопия кристаллов*, Наука, Ленинград (1989), с. 137.
6. V. A. Gavrichkov, Z. V. Pchelkina, I. A. Nekrasov, and S. G. Ovchinnikov, Intern. J. Mod. Phys. B **30**, 1650180 (2016).
7. V. A. Gavrichkov, S. I. Polukeev, and S. G. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **95**, 144424 (2017).
8. Ю. С. Орлов, С. В. Николаев, А. И. Нестеров, С. Г. Овчинников, Письма в ЖЭТФ **105**, 732 (2017).
9. V. Yu. Irkhin and Yu. P. Irkhin, Phys. Stat. Sol. (b) **183**, 9 (1994).
10. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, ЖЭТФ **105**, 1733 (1994).
11. В. А. Гавричков, А. Борисов, С. Г. Овчинников, Е. Г. Горячев, ЖЭТФ **91**, 369 (2000).
12. S. G. Ovchinnikov, V. A. Gavrichkov, M. M. Korshunov and E. I. Shneyder, *Theoretical Methods for Strongly Correlated Systems*, Series: Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 171, ed. by A. Avella, F. Mancini, 1st Edition. (2012), p. 147.
13. K. A. Chao, J. Spalek, and A. M. Oles, J. Phys. C: Sol. St. Phys. **10**, L271 (1977).
14. H. Eskes and J. H. Jefferson, Phys. Rev. B **48**, 9788 (1993).
15. Y. Ohta, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **66**, 1228 (1991).
16. H. Eskes, G. A. Sawatzky, and L. F. Feiner, Physica C **160**, 424 (1989).
17. E. B. Stechel and D. R. Jennison, Phys. Rev. B **38**, 4632 (1988).
18. J. F. Annett, R. M. Martin, A. K. McMahan, and S. Satpathy, Phys. Rev. B **40**, 2620 (1989).
19. M. I. Katsnelson and A. I. Lichtenstein, Phys. Rev. B **61**, 8906 (2000).
20. V. V. Mazurenko and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **71**, 184434 (2005).
21. D. W. Boukhvalov, A. I. Lichtenstein, V. V. Dobrovitski, M. I. Katsnelson, B. N. Harmon, V. V. Mazurenko, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **65**, 184435 (2002).
22. L. F. Feiner, J. H. Jefferson, and R. Raimondi, Phys. Rev. B **53**, 8751 (1996).
23. B. S. Shastry, Phys. Rev. Lett. **63**, 1288 (1989).
24. V. A. Gavrichkov, Sol. St. Comm. **208**, 11 (2015).
25. V. A. Gavrichkov, A. A. Borisov, and S. G. Ovchinnikov, Phys. Rev. B **64**, 235124 (2001).
26. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, Л. Е. Якимов, ЖЭТФ **129**, 1103 (2006).
27. С. Г. Овчинников, В. Н. Заблуда, ЖЭТФ **125**, 150 (2004).
28. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, ЖЭТФ **37**, 725 (1973).
29. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).
30. J. Kanamori, *Magnetism*, Vol. 1, Academic Press Inc., New York (1963).
31. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **134**, 172 (2008).
32. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **143**, 141 (2013).
33. Дж. Смутт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, Мир, Москва (1968).
34. Г. Стенли, *Фазовые переходы и критические явления*, Мир, Москва (1973).