

# АНАЛИЗ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ В СИСТЕМАХ СО СПИНОВЫМИ КРОССОВЕРАМИ

С. Г. Овчинников\*

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

Сибирский федеральный университет  
660041, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 4 июля 2012 г.

Рассмотрены возможные варианты переходов Мотта–Хаббарда в системах со спиновыми кроссоверами. Вследствие неуниверсальной зависимости эффективного параметра Хаббарда  $U_{eff}(d^n)$  от среднего числа  $d$ -электронов, обусловленной спиновыми кроссоверами, для систем с  $d^3$ -,  $d^6$ - и  $d^8$ -конфигурациями возможны каскады переходов диэлектрик–металл–диэлектрик. Более того, для систем с  $d^6$ -конфигурацией возможен переход из металла в отсутствие внешнего давления в диэлектрик при высоком давлении.

DOI: 10.7868/S0044451013010141

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, сильные электронные корреляции расщепляют одноэлектронную зону в модели Хаббарда на нижнюю (ЛНВ) и верхнюю (УНВ) хаббардовские подзоны. В обычной модели Хаббарда с орбитально невырожденной зоной полушириной  $W$  и кулоновским параметром  $U$  в режиме сильных корреляций,  $U \gg W$ , диэлектрическая щель  $E_g = U - W$  может уменьшаться с ростом давления  $P$  из-за увеличения ширины зоны  $2W(P)$ , что может привести к переходу Мотта–Хаббарда из диэлектрического в металлическое состояние при достижении критического значения  $W_C = aU$  ( $a \sim 1$ ) [1, 2]. Физической причиной роста  $W(P)$  может быть уменьшение межатомного расстояния под воздействием внешнего давления либо «химического давления» при изовалентном замещении в ряду твердых растворов. Параметр  $U$ , имеющий внутриатомное происхождение, считается не зависящим от давления.

Ситуация может измениться в многоорбитальных моделях Хаббарда, которые можно применить для описания моттовских диэлектриков на примере соединений  $3d$ -металлов с преимущественно ионным типом химической связи (оксиды, галогениды

и т. п.). Для таких веществ идеи, заложенные в модели Хаббарда, должны быть дополнены учетом возможных многоэлектронных конфигураций  $d^n$  и анионных  $sp$ -состояний. В низкоэнергетической области эффективный гамильтониан может быть записан в виде обобщенной модели Хаббарда, в которой вместо атомных состояний Хаббарда  $d^0$ ,  $d^1$  и  $d^2$  фигурируют многоэлектронные конфигурации  $d^{n-1}$ ,  $d^n$  и  $d^{n+1}$  [3]. Аналогии нижней и верхней хаббардовских зон в атомном пределе  $W = 0$  имеют энергии  $\Omega_v = E_0(d^n) - E_0(d^{n-1})$  и  $\Omega_c = E_0(d^{n+1}) - E_0(d^n)$ , где  $E_0(d^n)$  — энергия нижнего терма для конфигурации  $d^n$ . Предполагается, что рассматривается ситуация со средним числом электронов  $\langle n_d \rangle = n$ . Щель между УНВ и ЛНВ определяет эффективный параметр Хаббарда [4]

$$U_{eff}(d^n) = E_0(d^{n+1}) + E_0(d^{n-1}) - 2E_0(d^n). \quad (1)$$

В дальнейшем ограничимся рассмотрением именно диэлектриков Мотта–Хаббарда, в отличие от диэлектриков с переносом заряда [5].

Для  $d^n$ -ионов в кристаллическом поле кубической симметрии возможны различные варианты основного состояния в зависимости от соотношения между хундовским обменом  $J$  и величиной расщепления в кубическом поле  $10Dq \equiv \Delta$  [6]. Параметр  $\Delta$  также зависит от межатомного расстояния и растет при увеличении давления. Поэтому давление мо-

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

жет индуцировать спиновые кроссоверы, как правило, из высокоспинового (HS) в низкоспиновое (LS) состояние (см. обзор [7]). Смена основного состояния  $d^n$ -иона может привести к изменению  $U_{eff}$  [8], причем эти изменения оказались неуниверсальными. Для конфигураций  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^4$ ,  $d^9$  величина  $U_{eff}$  не зависит от давления, для  $d^5$  она уменьшается, а для  $d^3$ ,  $d^6$ ,  $d^8$  растет с ростом  $P$ . Влияние ослабления корреляций для  $d^5$  ионов  $Fe^{3+}$  на переход металл–диэлектрик было рассмотрено в работах [8, 9]. В настоящей работе мы рассмотрим, как влияет рост  $U_{eff}(P)$  на переходы Мотта–Хаббарда для конфигураций  $d^3$ ,  $d^6$ ,  $d^8$ .

## 2. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Поскольку относительные изменения параметра решетки обычно невелики, можно предположить линейную зависимость ширины зоны и кристаллического поля от давления:

$$W(P) = W_0 + a_W P, \quad \Delta(P) = \Delta_0 + a_d P. \quad (2)$$

Для конкретных соединений барические производные  $a_W$  и  $a_d$  могут быть найдены из расчетов *ab initio* (для  $FeVO_3$ , например, в работе [10]) либо рассматриваться как эмпирические параметры.

Мы не ставим своей целью развитие теории перехода Мотта в модели Хаббарда, эта задача решилась ранее многими методами: расщеплением высших функций Грина [11], в приближении когерентного потенциала [12], диаграммной техникой для операторов Хаббарда [13], динамической теории среднего поля (DMFT) [14]. В последнее время наиболее точные результаты получаются с помощью кластерных теорий возмущений [15], в частности, кластерным DMFT-методом [16, 17]. Конкретное значение критического значения, которое зависит от приближений, нас в данном случае не интересует, поскольку  $a \sim 1$  и мы ограничиваемся лишь качественным анализом. Поэтому для простоты мы положим  $a = 1$ , тогда с учетом зависимости ширины зоны и эффективного параметра Хаббарда от давления критерий перехода металл–диэлектрик в точке перехода  $P = P_M$  запишем в виде

$$U_{eff}(P_M) = W(P_M). \quad (3)$$

Другая характерная точка на шкале давлений дается спиновым кроссовером при  $P = P_S$ . Критическое значение  $P_S$  определяется из равенства энергий высокоспинового (HS) и низкоспинового (LS) термов. Согласно работе [6], для  $d^3$ - и  $d^8$ -конфигураций

HS-терм будет основным при всех значениях кристаллического поля. Однако спиновый кроссовер для  $d^4$ -конфигурации, происходящий при  $\Delta(P_S) = 3J$ , изменяет согласно (1) величину  $U_{eff}(d^3)$ . Аналогично, для  $d^8$ -ионов HS-состояние стабильно при всех  $\Delta$ , но спиновый кроссовер для  $d^7$ -конфигурации при  $\Delta(P_S) = 2J$  меняет  $U_{eff}(d^8)$ . Для  $d^6$ -ионов зависимость  $U_{eff}(d^6)$  от давления более сложная, так как спиновые кроссоверы возможны для  $d^5$ -,  $d^6$ -,  $d^7$ -конфигураций.

Ниже мы рассмотрим возможные варианты переходов отдельно для  $d^3$ -,  $d^6$ -,  $d^8$ -конфигураций  $d$ -иона.

## 3. ВОЗМОЖНЫЕ ПЕРЕХОДЫ МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК ДЛЯ СИСТЕМ С $d^3$ -ИОНАМИ

В этом случае зависимость  $U_{eff}(P)$  дается соотношением [8]

$$U_{eff}(d^3) = \begin{cases} U - J + \Delta, & P < P_S, \\ U + 2J, & P > P_S. \end{cases} \quad (4)$$

Величина  $P_S = (3J - \Delta_0)/a_d$ . Обозначим  $U_0 = U - J + \Delta_0$ . Анализ начнем со случая диэлектрического состояния при  $P = 0$ , когда  $U_0 > W_0$ . В этом случае с ростом ширины зоны  $W(P)$  всегда будет происходить переход диэлектрик–металл, как и ожидается в классической теории мотт-хаббардовских переходов. Однако в зависимости от соотношения параметров этот переход может произойти как в HS-состоянии (линия 1 на рис. 1а), так и в LS-состоянии (линия 2). Первый случай реализуется при  $a_W > a_d$  и

$$\frac{a_W}{a_d} > \frac{U + 2J - W_0}{3J - \Delta_0}, \quad (5)$$

при этом переход диэлектрик–металл происходит в точке

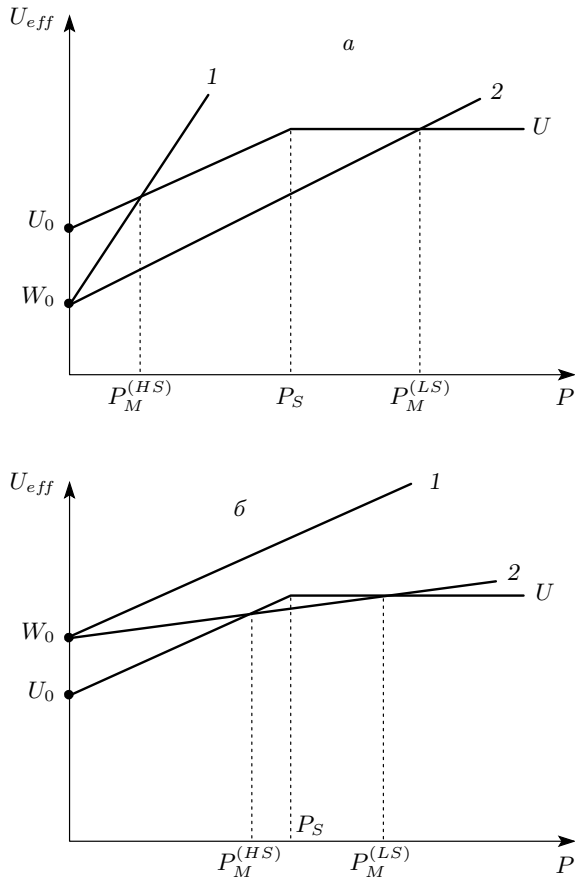
$$P_M^{(HS)} = \frac{U - J + \Delta_0 - W_0}{a_W - a_d}. \quad (6)$$

При нарушении неравенства (5) переход в LS-диэлектрик будет при давлении

$$P_M^{(LS)} = \frac{U + 2J - W_0}{a_W}. \quad (7)$$

Если левая и правая части в (5) равны, то точки перехода диэлектрик–металл и спинового кроссовера совпадают,  $P_M = P_S$ .

Более интересная ситуация имеет место, когда исходное состояние при  $P = 0$  металлическое (рис. 1б). Кроме тривиальной стабильности металла

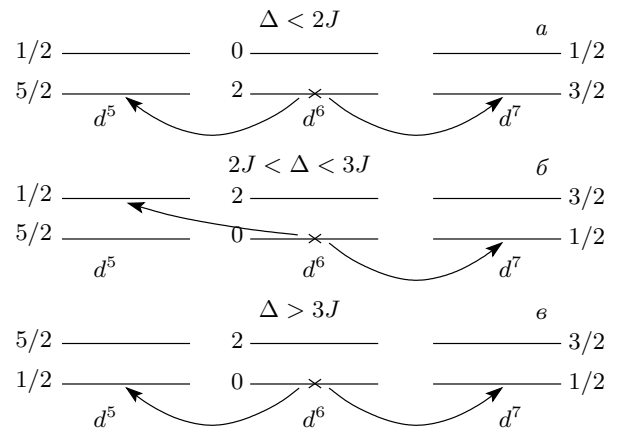


**Рис. 1.** Зависимости от давления ширины зоны  $W$  (линии 1 и 2) и эффективного параметра Хаббарда для  $d^3$ -конфигурации в случае диэлектрика (а) и металла (б) в отсутствие внешнего давления. Линиям 1 и 2 в случае а соответствуют переходы диэлектрик–металл соответственно в HS- и LS-состояниях. В случае б линия 1 показывает металл при всех  $P$ , а линия 2 соответствует последовательности металл–диэлектрик–металл

при всех  $P$  (линия 1), что реализуется при выполнении условия (5), возможна ситуация с двумя последовательными переходами металл–диэлектрик–металл в точках  $P_M^{(HS)}$  и  $P_M^{(LS)}$  при нарушении условия (5).

#### 4. ПЕРЕХОДЫ МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК ДЛЯ СИСТЕМ С $d^6$ -ИОНАМИ

Для каждой из конфигураций  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$ , энергии основного состояния которых определяются  $U_{eff}(d^6)$ , возможны спиновые кроссоверы: HS  $\rightarrow$  LS для  $d^5$  при  $\Delta(P) = 3J$ , и при  $\Delta(P) = 2J$  для  $d^6$  и  $d^7$ . В результате схема уровней всех конфигураций

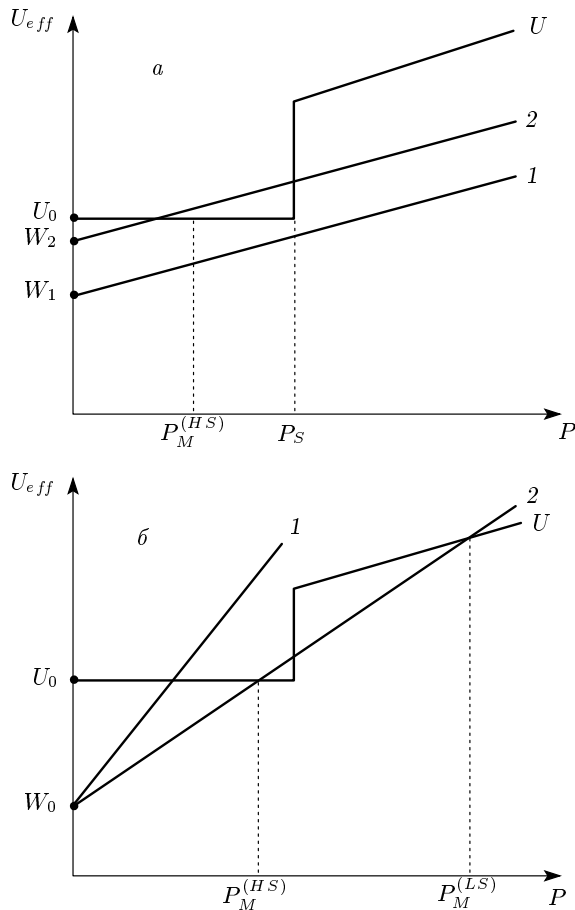


**Рис. 2.** Схема энергетических уровней  $d^5$ -,  $d^6$ -,  $d^7$ -конфигураций в трех областях давлений, показывающая формирование  $U_{eff}(d^6)$ : а —  $\Delta(P) < 2J$ , б —  $2J < \Delta(P) < 3J$ , в —  $\Delta(P) > 3J$ . Числа указывают величину спина, крестиком отмечено состояние с минимальной энергией  $d^6$ -конфигурации, которое заполнено при  $T = 0$ , остальные уровни не заполнены. Стрелки показывают процессы рождения электрона ( $d^6 \rightarrow d^7$ ) и дырки ( $d^6 \rightarrow d^5$ )

различна в трех интервалах давлений:  $\Delta(P) < 2J$ ,  $2J < \Delta(P) < 3J$ ,  $\Delta(P) > 3J$  (рис. 2). При  $T = 0$  все показанные уровни не заполнены, кроме основного состояния  $d^6$ , отмеченного крестиком. Стрелками показаны процессы рождения электронов ( $d^6 \rightarrow d^7$ ) и дырок ( $d^6 \rightarrow d^5$ ), формирующие величину  $U_{eff}$  как разность энергий конечного состояния двух соседних ионов  $d^5 + d^7$  и начального состояния  $2d^6$ . Следует обратить внимание на то, что закон сохранения спина запрещает (приводит к нулевым матричным элементам) возбуждения между термами  $d^{n\pm 1}$  и  $d^n$  с разностью величины спина более  $1/2$ . Так, при  $2J < \Delta < 3J$  невозможно родить дырку из начального состояния  $d^6$ ,  $S = 0$  в конечное  $d^5$ ,  $S = 5/2$ . Вместо этого ненулевой матричный элемент имеется у возбуждения  $d^6$ ,  $S = 0 \rightarrow d^5$ ,  $S = 1/2$ . Таким образом, несмотря на разный порядок уровней в средней и нижней частях рис. 2, процессы формирования  $U_{eff}(d^6)$  оказываются одинаковыми. В результате получаем рост  $U_{eff}$  вследствие спинового кроссовера:

$$U_{eff}(d^6) = \begin{cases} U - J, & P < P_S, \\ U - J + \Delta(P), & P > P_S, \end{cases} \quad (8)$$

где  $P_S = (2J - \Delta_0)/a_d$ . Заметим, что в нашей работе [8] эффекты матричных элементов не были учтены и приведенное там выражение для  $U_{eff}(d^6)$  с дву-



**Рис. 3.** Зависимости от давления ширины зоны (линии 1 и 2) и эффективного параметра Хаббарда для  $d^6$ -конфигурации и диэлектрического начального состояния в случае  $a_W < a_d$  (а) и  $a_W > a_d$  (б). В случае а линии 1 соответствует диэлектрик при всех давлениях, линии 2 — последовательность переходов диэлектрик–металл–диэлектрик. В случае б линии 1 соответствует переход диэлектрик–металл, а линии 2 — каскад из трех переходов диэлектрик–металл–диэлектрик–металл

мя изломами некорректно, хотя общий вывод работы [8] об усилении корреляций вследствие спинового кроссовера остается справедливым.

На рис. 3 показаны различные варианты поведения системы при начальном диэлектрическом состоянии. При  $a_W < a_d$  (рис. 3а) возможны два режима: стабильность диэлектрического состояния при всех давлениях (линия 1) имеет место, если

$$\frac{a_W}{a_d} < \frac{U - J - W_0}{2J - \Delta_0}.$$

В случае нарушения этого неравенства (линия 2)

происходит два перехода: диэлектрик–металл в точке

$$P_M^{(HS)} = \frac{U - J - W_0}{a_W} \quad (9)$$

и металл–диэлектрик в точке спинового кроссовера  $P_S$ . Для реализации этого сценария необходимо условие

$$\frac{U - J - W_0}{2J - \Delta_0} < \frac{a_W}{a_d} < \frac{U + J - W_0}{2J - \Delta_0}. \quad (10)$$

При  $a_W > a_d$  (рис. 3б) также возможны два варианта. При дополнительном неравенстве

$$\frac{a_W}{a_d} > \frac{U + J - W_0}{2J - \Delta_0} \quad (11)$$

имеет место переход диэлектрик–металл в высокоспиновом состоянии (линия 1) в точке  $P_M^{(HS)}$ . Если же выполняется условие (10), то происходит три перехода: из диэлектрика в металл в точке  $P_M^{(HS)}$ , из металла в диэлектрик в точке  $P_S$  и из диэлектрика в металл в точке

$$P_M^{(LS)} = \frac{U - J + \Delta_0 - W_0}{a_W - a_d}. \quad (12)$$

Возможные сценарии переходов из начального металлического состояния показаны на рис. 4. При  $a_W < a_d$  (рис. 4а) и одновременном выполнении условия (11) металл переходит в диэлектрик в низкоспиновом состоянии в точке  $P_M^{(LS)}$  (линия 1). Если же выполняется условие (10) (линия 2), то переходы металл–диэлектрик и спиновый кроссовер совпадают. В случае  $a_W > a_d$  (рис. 4б) также возможны два варианта. При выполнении условия (11) металлическое состояние стабильно при всех давлениях (линия 1). При выполнении условия (10) имеют место переходы металл–диэлектрик в точке спинового кроссовера  $P_S$  и диэлектрик–металл в низкоспиновом состоянии в точке  $P_M^{(LS)}$ .

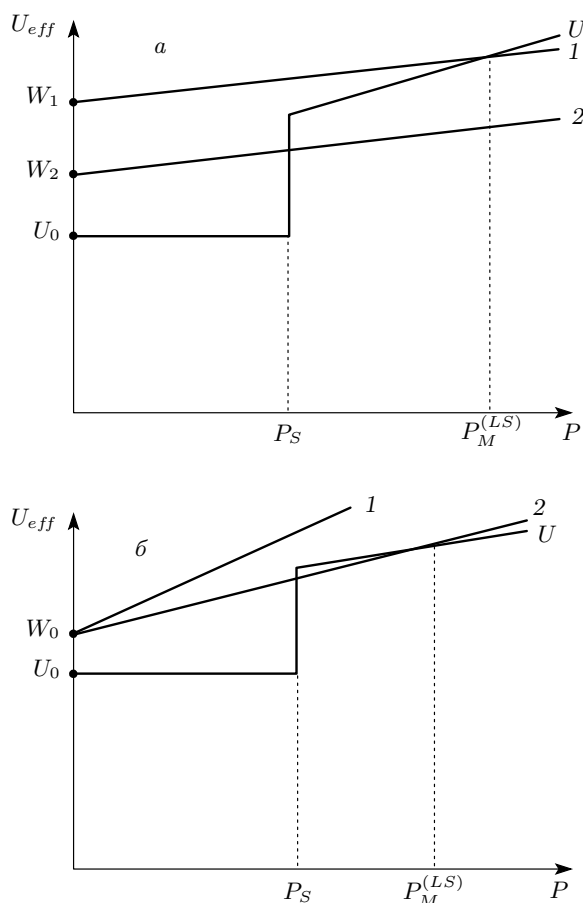
### 5. ПОВЕДЕНИЕ МОТТ-ХАББАРДОВСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ С $d^8$ -ИОНАМИ

В этом случае

$$U_{eff}(d^8) = \begin{cases} U - J + \Delta, & P < P_S, \\ U + J, & P > P_S, \end{cases} \quad (13)$$

где  $P_S = (2J - \Delta_0)/a_d$ . В целом, поведение очень похоже на случай систем с  $d^3$ -ионами. Схема возможных переходов описывается рис. 1, но с другими значениями характерных точек. Вместо неравенства (5) для  $d^8$ -систем должно быть неравенство

$$\frac{a_W}{a_d} > \frac{U + J - W_0}{2J - \Delta_0}. \quad (14)$$



**Рис. 4.** Зависимость от давления ширины зоны (линии 1 и 2) и параметра  $U_{eff}$  для  $d^6$ -конфигурации и металлического начального состояния при  $a_W < a_d$  (а) и  $a_W > a_d$  (б). В случае а линии 1 соответствует переход из металла в низкоспиновый диэлектрик, линии 2 — переход металл–диэлектрик, совпадающий со спиновым кроссовером. В случае б линии 1 соответствует металлическое состояние при всех давлениях, а линии 2 — переходы металл–диэлектрик–металл

Значение давления перехода в высокоспиновом состоянии  $P_M^{(HS)}$  по-прежнему описывается формулой (6). Для перехода в низкоспиновом состоянии выражение  $P_M^{(LS)}$  изменяется:

$$P_M^{(LS)} = (U + J - W_0)/a_W. \tag{15}$$

**6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

В классической схеме переход Мотта–Хаббарда происходит за счет уширения зоны при неизменном  $U$ . Такой схеме соответствует линия 1 на рис. 3б.

Рассмотренные нами системы с  $d^3$ -,  $d^6$ -,  $d^8$ -ионами характеризуются усилением корреляций с ростом давления, обусловленным спиновым кроссовером. Для  $d^3$ -,  $d^8$ -случаев рост ограничен и происходит в области высокоспинового состояния, для  $d^6$ -систем он неограничен и происходит в низкоспиновом состоянии. Вследствие этого возможны каскады двух или трех переходов диэлектрик–металл–диэлектрик. При этом возникают такие необычные варианты, как существование диэлектрического состояния внутри ограниченного интервала давлений  $P_M^{(HS)} < P < P_M^{(LS)}$  для  $d^3$ -,  $d^8$ -систем, вне которого имеется металлическое состояние (рис. 1б, линия 2). Для  $d^6$ -систем, наоборот, возможно металлическое состояние в области  $P_M^{(HS)} < P < P_M^{(LS)}$  (линия 2 на рис. 3а), вне которого реализуется диэлектрическое состояние. Такой случай имеет место для магнезиевюстита  $Mg_{1-x}Fe_xO$  и подробно рассмотрен в работе [18].

Наиболее экзотичным представляется вариант, когда исходное металлическое состояние превращается в диэлектрик при росте давления (рис. 4а). В определенном смысле это противоположный сценарий к классическому переходу Мотта–Хаббарда. Традиционно мы ожидаем роста кинетической энергии с давлением и усиления металлических свойств. Если же  $U_{eff}$  растет быстрее, чем ширина зоны, что и характерно для рис. 4а, то, наоборот, с ростом давления увеличивается тенденция к диэлектрическим свойствам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00251) и в рамках программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-1044.2012.2), программы Президиума РАН (2.16), а также СО РАН (проект № 96, 97).

**ЛИТЕРАТУРА**

1. N. F. Mott, *Metal–Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London (1974).
2. J. C. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London, A **276**, 238 (1963).
3. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильно коррелированных системах*, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2001).
4. J. Zaanen and G. A. Sawatzky, J. Sol. St. Chem. **88**, 8 (1990).
5. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).

6. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 753 (1954).
7. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, *УФН* **179**, 1047 (2009).
8. С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **134**, 172 (2008).
9. I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, A. G. Gavriuliuk, and V. V. Struzhkin, *Phys. Rev. B* **79**, 085125 (2009).
10. С. Г. Овчинников, В. И. Анисимов, И. А. Некрасов, З. В. Пчелкина, *ФММ* **99**, Прил. 1, 93 (2005).
11. J. C. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London A* **281**, 401 (1964).
12. B. Velicky, S. Kirkpatrick, and H. Ehrenreich, *Phys. Rev. B* **175**, 747 (1968).
13. Р. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **70**, 1100 (1976).
14. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
15. T. Maier, M. Jarrell, T. Pruschke, and M. N. Hettler, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1027 (2005).
16. H. Hafermann, S. Brener, A. N. Rubtsov, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, *JETP Lett.* **86**, 677 (2007).
17. H. Park, K. Haule, and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 186403 (2008).
18. С. Г. Овчинников, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 210 (2011).