

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ В КРИСТАЛЛАХ СО СПИНОВЫМИ КРОССОВЕРАМИ $3d$ -ИОНОВ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ ОКРУЖЕНИИ

К. А. Лобач^{a*}, С. Г. Овчинников^{a,b**}, Т. М. Овчинникова^c

^a Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия

^b Институт физики им. Л. В. Куриенского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^c Институт леса им. В. Н. Сукачева Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 12 июля 2013 г.,
после переработки 8 июля 2014 г.

Для моттовских диэлектриков с тетраэдрическим окружением получена зависимость эффективного параметра Хаббарда U_{eff} от давления. Эта зависимость не универсальна. Для кристаллов с d^5 -конфигурацией спиновый кроссовер подавляет электронные корреляции, для d^4 -конфигураций параметр U_{eff} увеличивается после спинового кроссовера. Для d^2 - и d^7 -конфигураций U_{eff} растет с повышением давления в высокоспиновом состоянии и насыщается после спинового кроссовера. Рассмотрены особенности перехода диэлектрик–металл с ростом давления, показана возможность каскадов из нескольких переходов для разных конфигураций.

DOI: 10.7868/S0044451015010137

1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное открытие спиновых кроссоверов в целом ряде кристаллов с различной структурой породило огромный интерес к исследованию различных свойств таких материалов. С ростом давления в них наблюдались изменения магнитных, структурных и электронных свойств. В ряде случаев спиновый кроссовер при воздействии высоких давлений индуцирует переход диэлектрик–металл. Детальный обзор большого числа экспериментальных и теоретических работ на эту тему был проведен Любутиным и Гаврилюком [1].

Теоретические исследования влияния спиновых кроссоверов на переход диэлектрик–металл при высоких давлениях в системах с октаэдрической симметрией d^n -ионов были проведены в работах Ов-

чинникова [2, 3]. Большое число примеров моттовских диэлектриков со спиновыми кроссоверами и переходами диэлектрик–металл, рассмотренных в обзоре [1], относится к системам с TO_6 -октаэдрами (здесь T — $3d$ -ион). Между тем имеется немало кристаллов с тетраэдрической симметрией катионов, содержащих TO_4 -тетраэдры. В кристаллах со структурой шпинели и граната имеются одновременно и тетра- и октаэдрические позиции. Существуют кристаллы только с тетраэдрическими позициями $3d$ -ионов, например, лангасит $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ [4, 5]. Также к этой группе кристаллов относятся слоистые пниктиды железа $LaFeAsO$ с высокотемпературной сверхпроводимостью и моносилицид железа $FeSi$. Таким образом, рассмотрение особенностей электронных переходов в системах с тетраэдрической симметрией катионов представляет интерес.

Поскольку в стандартной модели Хаббарда [6] возможен переход под давлением из диэлектрического состояния в металлическое, а низкоэнергетическую область для соединений $3d$ -металлов можно

*E-mail: ks-ad@yandex.ru

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

описывать в рамках обобщенной модели Хаббарда, в духе данной идеологии в настоящей работе проведено исследование возможности таких переходов для кристаллов с тетраэдрической симметрией.

Обобщенная модель Хаббарда [7] строится на базисе локальных многоэлектронных термов d^{n-1} , d^n , d^{n+1} , аналогично тому, как обычная модель Хаббарда формируется на базисе локальных термов d^0 , d^1 , d^2 . Однако существенное отличие обобщенной модели от стандартной состоит в том, что спины термов d^{n-1} , d^n , d^{n+1} , могут принимать различные значения $0 \leq S \leq 5/2$. В обобщенной модели Хаббарда вводится параметр эффективного взаимодействия [8], равный

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

и определяющий щель между аналогом верхней хаббардовской зоны $\Omega_c = E_0(d^{n+1}) - E_0(d^n)$ и аналогом нижней хаббардовской зоны $\Omega_v = E_0(d^n) - E_0(d^{n-1})$, где $E_0(d^n)$ — энергия основного терма для d^n -конфигурации.

Для ионов с конфигурацией d^n в тетраэдрическом кристаллическом поле существует конкуренция между различными спиновыми состояниями, что связано с балансом между параметром хундовского обмена J и расщеплением от кристаллического поля $\Delta = 10Dq$. Это расщепление зависит от межатомного расстояния и, следовательно, от давления. Таким образом, рост давления может индуцировать спиновые кроссоверы, что, в свою очередь, может приводить к изменению эффективного взаимодействия U_{eff} . Оказалось, что для систем с тетраэдрической симметрией эффективное взаимодействие U_{eff} не зависит от давления для конфигураций d^1 , d^3 , d^6 , d^8 , d^9 , уменьшается для d^5 и увеличивается с ростом давления для конфигураций d^2 , d^4 , d^7 .

2. СПИНОВЫЕ КРОССОВЕРЫ ДЛЯ d^n -КОНФИГУРАЦИЙ

Для ионов $3d$ -металлов в кристаллах с преобладающим типом ионной связи характерна ситуа-

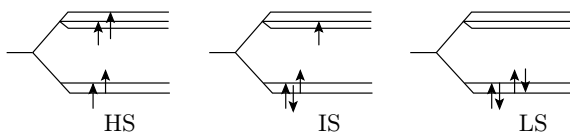


Рис. 1. Схема распределения электронов для d^4 -конфигурации в высокоспиновом, промежуточнospиновом и низкоспиновом состояниях

ция сильного или промежуточного кристаллического поля [9]. В этом случае расщепление одноэлектронного атомного $3d$ -уровня в кристаллическом поле учитывается в первую очередь, и потом заполняются расщепленные уровни и формируются многоэлектронные термы. На рис. 1 приведена поясняющая расчеты схема распределения электронов по орбиталям для d^4 -конфигурации. Будем считать, что e_g -электрон имеет энергию $-6Dq$, t_{2g} -электрон имеет энергию $+4Dq$. Не выписывая явно стандартный многозонный гамильтониан для одной элементарной ячейки (под которой в данном случае понимается кластер MeO_4), отметим следующие внутриатомные кулоновские матричные элементы: внутриатомный кулон на одной орбитали U , на разных орбиталях V и хундовский обмен J , для сферически-симметричных атомов имеет место соотношение $U = V + 2J$. Пара электронов на одной орбитали с противоположными спинами имеет энергию U , пара электронов на разных орбиталях с параллельными спинами имеет энергию $V - J/2$, пара электронов с противоположными спинами на разных орбиталях имеет энергию V . Ограничение только такими матричными элементами, конечно, есть приближение по сравнению с полной теорией мультиплетов [9–11], известное как приближение Канамоори [12]. В этом приближении правильно описываются основной и несколько возбужденных термов, но высоковозбужденные термы отличаются от результатов полной теории. При исследовании спиновых кроссоверов мы интересуемся основным и ближайшими возбужденными термами, так что такое упрощение адекватно задаче. Оно также сохраняет свойства симметрии термов d^n и d^{10-n} .

При таком анализе выясняется, что для конфигураций d^2 , d^7 и d^8 всегда реализуется высокоспиновое (HS) состояние, независимо от давления и значения параметров J и Δ :

$$E_1^{(2)} = V - J/2 - 12Dq, \quad (2)$$

$$E_{3/2}^{(7)} = 21V - 3J/2 - 12Dq, \quad (3)$$

$$E_1^{(8)} = 28V - J/2 - 8Dq. \quad (4)$$

Здесь и далее $E_s^{(n)}$ — энергия d^n -конфигурации со спином S . Для конфигурации d^3 возможны два спиновых состояния:

$$E_{3/2}^{(3)} = 3V - 3J/2 - 8Dq, \quad (5)$$

$$E_{1/2}^{(3)} = 3V + 3J/2 - 18Dq. \quad (6)$$

При этом, если кристаллическое поле при нулевом давлении Δ_0 ($\Delta = \Delta_0 + \alpha_d P$) меньше $3J$, то основ-

ным состоянием в интервале давлений при $\Delta < 3J$ будет высокоспиновое состояние ($S = 3/2$), а при $\Delta > 3J$ — низкоспиновое (LS) ($S = 1/2$). Если же $\Delta_0 > 2J$, то основным состоянием всегда будет низкоспиновое состояние, и спиновый кроссовер не будет наблюдаться.

Для d^4 -ионов имеет место конкуренция трех состояний (рис. 1):

$$E_2^{(4)} = 6V - 3J - 4Dq, \quad (7)$$

$$E_1^{(4)} = 6V + 3J/2 - 14Dq, \quad (8)$$

$$E_0^{(4)} = 6V + 3J - 24Dq. \quad (9)$$

Однако состояние с промежуточным спином (IS) не будет реализовываться. Спиновый кроссовер (из $S = 2$ в $S = 0$) наблюдается при $\Delta = 3J$.

Для d^5 -ионов имеем аналогичную ситуацию, система переходит из высокоспинового состояния в низкоспиновое при $\Delta = 3.5J$:

$$E_{5/2}^{(5)} = 10\nu - 5J, \quad (10)$$

$$E_{1/2}^{(5)} = 10V + 2J - 20Dq. \quad (11)$$

Терм d^5 с промежуточным спином $3/2$ имеет энергию $E_{3/2} = 10V - J - 10Dq$ и наблюдается ниже низкоспинового в свободном ионе, но не становится основным ни при каких давлениях. Отметим также, что кроссовер из высокоспинового в низкоспиновое состояние для d^5 -ионов в октаэдрическом окружении имеет место при том же критическом значении $\Delta = 3.5J$.

Ситуация меняется для d^6 -конфигурации. Здесь низкоспиновое состояние с энергией $E_0 = 15V + 3J - 16Dq$ всегда выше состояния с промежуточным спином на величину $5J/2$, поэтому конкурирует по энергии с наибольшим ($S = 2$) и промежуточным ($S = 1$) спинами:

$$E_2^{(6)} = 15V - 3J - 6Dq, \quad (12)$$

$$E_1^{(6)} = 15V + J/2 - 16Dq. \quad (13)$$

Спиновый кроссовер осуществляется при $\Delta = 3.5J$.

3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ d^4 -ИОНОВ

Определим зависимость эффективного взаимодействия U_{eff} от давления P для этого случая. Его физический смысл — энергия, необходимая электрону для перескока с одного атома на другой:

$$U_{eff}(d^4) = E_0(d^5) + E_0(d^3) - 2E_0(d^4). \quad (14)$$

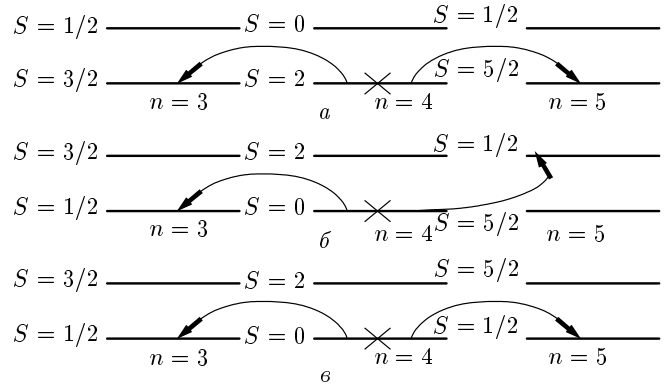


Рис. 2. Диаграммы энергетических уровней, определяющих эффективное взаимодействие, для d^3 -, d^4 -, d^5 -конфигураций при $\Delta(P) < 3J$ (а), $3J < \Delta(P) < 3.5J$ (б), $\Delta(P) > 3.5J$ (в). Значения спинов подписаны слева от уровней. Состояние, заполненное при нулевой температуре, обозначено крестиком, стрелки показывают возможные процессы рождения и уничтожения электрона

Именно этот параметр определяет щель Мотта–Хаббарда:

$$E_g = U_{eff} - W, \quad (15)$$

где W — полуширина затравочной зоны.

Эффективное взаимодействие зависит от величины кристаллического поля Δ , которое, в свою очередь, зависит от давления. Поскольку с ростом давления изменения параметра решетки относительно малы, будем предполагать линейную зависимость кристаллического поля от давления:

$$\Delta = \Delta_0 + \alpha_d P. \quad (16)$$

С ростом давления также растет и полуширина зоны $W = W_0 + \alpha_w P$. В конечном итоге, щель между зонами исчезает при значении $W_c = aU_{eff}$, где $a \sim 1$. Поэтому условие интересующих нас переходов можно записать так:

$$W(P_1) = U_{eff}(P_t), \quad (17)$$

где P_t — точка фазового перехода.

Итак, с ростом давления для каждого терма (d^3 , d^4 , d^5) характерен спиновый кроссовер из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Для конфигураций d^3 и d^4 он происходит при $\Delta = 3J$, а для d^5 — при $\Delta = 3.5J$. Поэтому можно выделить три области, в которых эти конфигурации имеют различные диаграммы энергетических уровней (рис. 2).

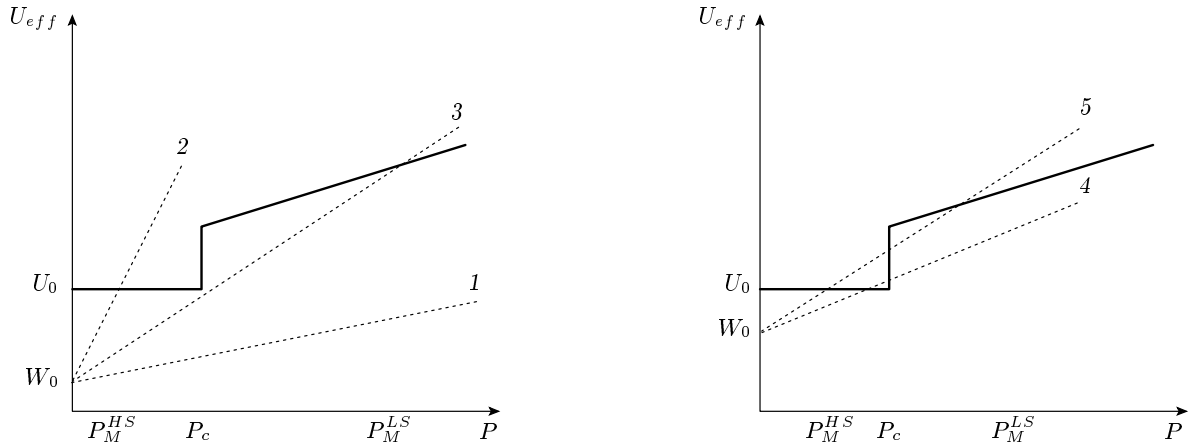


Рис. 3. Зависимости эффективного параметра U_{eff} (сплошная линия) и полуширины зоны W (пунктирные линии) от давления для d^4 -конфигурации системы, основное состояние которой — диэлектрик. Цифрами обозначены возможные сценарии поведения такой системы с ростом давления в зависимости от параметров системы: 1 — диэлектрик при любом давлении, 2 — переход диэлектрик–металл в высокоспиновом состоянии, 3 — переход металл–диэлектрик в низкоспиновом состоянии, 4 — последовательный переход диэлектрик–металл–диэлектрик, 5 — последовательный переход диэлектрик–металл–диэлектрик–металл

1) $\Delta(P) < 3J$. Все термы находятся в высокоспиновом состоянии, а эффективное взаимодействие не зависит от кристаллического поля:

$$U_{eff}(P) = V - J/2. \quad (18)$$

2) $3J < \Delta(P) < 3.5J$. Для конфигураций d^3 и d^4 происходит переход в низкоспиновое состояние, основным состоянием терма d^5 по-прежнему остается HS-состояние, а для параметра U_{eff} появляется зависимость от давления:

$$U_{eff}(P) = U - 5J/2 + 10Dq. \quad (19)$$

3) $\Delta(P) > 3.5J$. Все термы находятся в LS-состоянии, выражение для параметра $U_{eff}(P)$ совпадает с равенством (19), поскольку ненулевые матричные элементы $\langle d^5, LS | d_6^+ | d^4, LS \rangle$ связывают одни и те же состояния на рис. 2б и 2в.

Таким образом, эффективное взаимодействие меняет свое поведение в точке $P_c = (3J - \Delta_0)/\alpha_d$ благодаря спиновому кроссоверу, и параметр U_{eff} выше этой точки растет с ростом давления.

На рис. 3 представлены зависимость эффективного взаимодействия от давления и различные варианты поведения системы, основное состояние которой — диэлектрик ($W_0 < U_0 = V - J/2$). Для такой системы есть пять возможных сценариев.

1) Стабильный диэлектрик. Система всегда находится в диэлектрическом состоянии. Такой сценарий реализуется при следующих условиях:

$$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V - J/2 - W_0}{3J - \Delta_0}, \quad \alpha_w < \alpha_d. \quad (20)$$

2) Переход диэлектрик–металл. Система переходит из первоначального диэлектрического высокоспинового состояния в металлическое высокоспиновое состояние в точке

$$P_M^{HS} = \frac{V - J/2 - W_0}{\alpha_w}.$$

Механизм такого перехода полностью определяется ростом полуширины зоны W , как в обычной модели Хаббарда. Условия реализации данного сценария таковы:

$$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} > \frac{V + J/2 - W_0}{3J - \Delta_0}, \quad \alpha_w > \alpha_d. \quad (21)$$

3) Переход диэлектрик–металл в области низкоспиновых состояний. В этом случае спиновый кроссовер заметно увеличивает щель, а также давление, при котором происходит переход диэлектрик–металл,

$$P_M^{LS} = \frac{V - J/2 + \Delta_0 - W_0}{\alpha_w - \alpha_d}.$$

Такая ситуация имеет место, когда

$$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V - J/2 - W_0}{3J - \Delta_0}, \quad \alpha_w > \alpha_d.$$

4) Двойной переход диэлектрик–металл–диэлектрик. Первый переход происходит в высокоспиновом состоянии в точке P_M^{HS} , а затем система

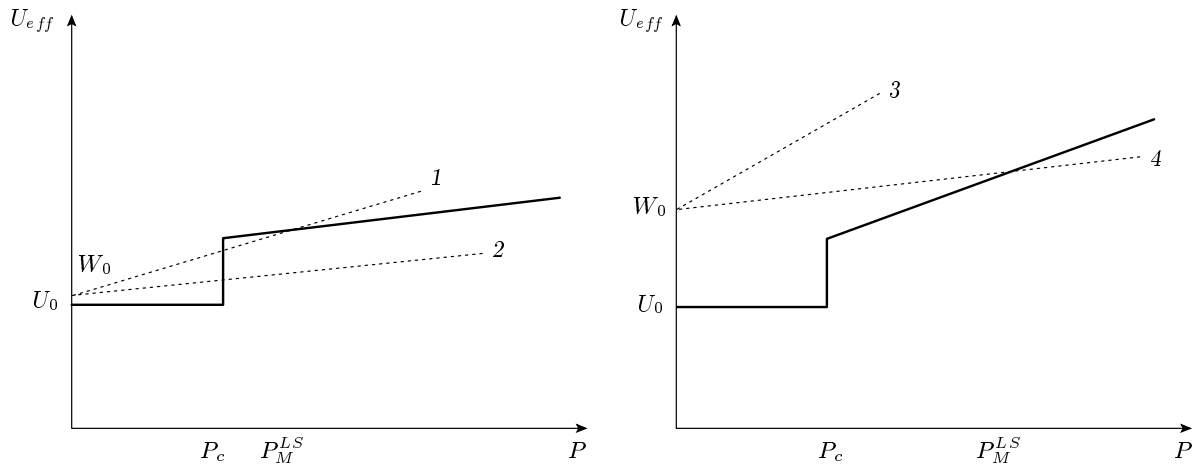


Рис. 4. Зависимости эффективного параметра U_{eff} (сплошная линия) и полуширины зоны W (пунктирные линии) от давления для d^4 -конфигурации системы, основное состояние которой — металл. Цифрами обозначены возможные сценарии поведения такой системы с ростом давления в зависимости от параметров системы: 1 — последовательный переход металл–диэлектрик–металл, 2 — переход металл–диэлектрик в точке спинового кроссовера, 3 — металл при любом давлении, 4 — переход металл–диэлектрик в низкоспиновом состоянии

снова переходит в диэлектрическое состояние в точке спинового кроссовера P_c . Такой сценарий развивается при $\alpha_w < \alpha_d$ и

$$\frac{V - J/2 - W_0}{3J - \Delta_0} < \frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V + J/2 - W_0}{3J - \Delta_0}. \quad (22)$$

5) Тройной переход диэлектрик–металл–диэлектрик–металл. Благодаря спиновому кроссоверу система претерпевает целый каскад переходов. Снова происходят последовательные переходы в точках P_M^{HS} и P_c , затем система переходит в металлическое состояние в области давлений, где все термы уже находятся в LS-состоянии. Точка перехода

$$P_M^{LS} = \frac{V - 5J/2 + \Delta_0 - W_0}{\alpha_w - \alpha_d}.$$

Необходимыми условиями осуществления такого сценария являются неравенство $\alpha_w > \alpha_d$ и условие (22).

На рис. 4 представлены различные варианты поведения системы, основным состоянием которой является металлическое состояние ($W_0 > U_0 = V - J/2$). Здесь также возможны четыре варианта влияния давления на систему. Если выполняются условия (21), то металлическое состояние является стабильным. При выполнении условий (20) происходит переход в диэлектрическое состояние в точке спинового кроссовера, а если $\alpha_w < \alpha_d$ и выполняются условия (22), то данный переход происходит в точке P_M^{LS} . Последний сценарий реализуется при $\alpha_w > \alpha_d$

и выполнении условий (22), происходят последовательные переходы сначала в диэлектрическое состояние в точке P_c , а затем снова в металлическое в точке P_M^{LS} .

4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ d^2 -, d^7 -ИОНОВ

В случае d^2 -, d^7 -ионов параметр эффективного взаимодействия также растет с ростом давления. Анализ термов d^1 -, d^2 -, d^3 -конфигураций и спиновых кроссоверов в них выявляет для U_{eff} две зоны давлений:

$$U_{eff} = \begin{cases} V - J/2 + 10Dq, & P < P_c, \\ V + 5J/2, & P > P_c. \end{cases} \quad (23)$$

Здесь $P_c = (3J - \Delta_0)/\alpha_d$. А для случая d^7 -ионов имеем следующее выражение для эффективного взаимодействия:

$$U_{eff} = \begin{cases} V - J/2 + 10Dq, & P < P_c, \\ V + 3J, & P > P_c, \end{cases} \quad (24)$$

$$P_c = \frac{3.5J - \Delta_0}{\alpha_d}.$$

Качественно поведение параметра U_{eff} и варианты поведения диэлектрических (рис. 5) и металлических (рис. 6) систем с ростом давления одинаковы в этих случаях, а условия фазовых переходов различны и сведены в таблицу. Интересен случай, когда

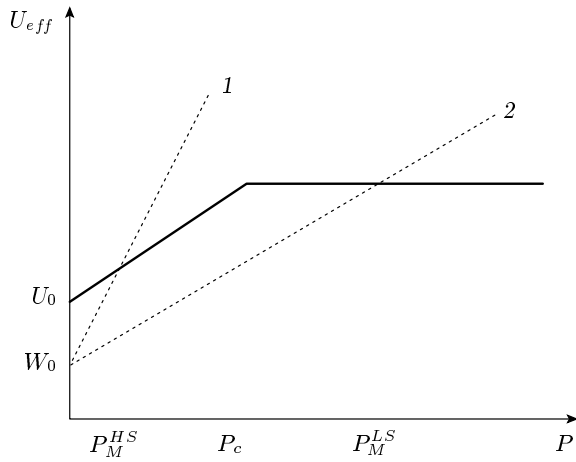


Рис. 5. Зависимость эффективного параметра U_{eff} (сплошная линия) и полуширины зоны W (пунктирные линии) от давления для d^2 - и d^7 -конфигураций системы, основное состояние которой — диэлектрик. Цифрами обозначены возможные сценарии поведения такой системы с ростом давления в зависимости от параметров системы: 1 — переход диэлектрик–металл в высокоспиновом состоянии, 2 — переход металл–диэлектрик в низкоспиновом состоянии

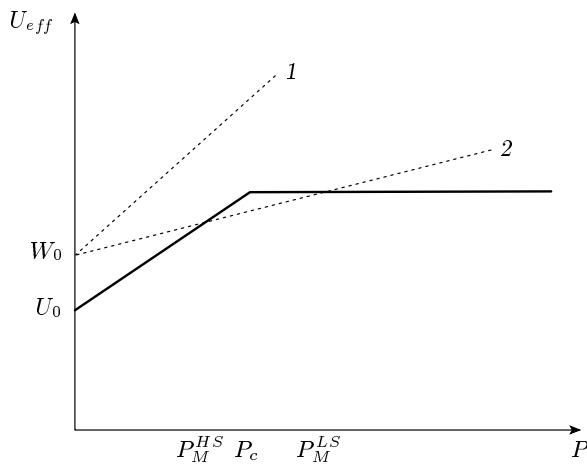


Рис. 6. Зависимость эффективного параметра U_{eff} (сплошная линия) и полуширины зоны W (пунктирные линии) от давления для d^2 - и d^7 -конфигураций системы, основное состояние которой — металл. Цифрами обозначены возможные сценарии поведения такой системы с ростом давления в зависимости от параметров системы: 1 — система находится в металлическом состоянии при любых давлениях, 2 — последовательный переход металл–диэлектрик–металл

система изначально является металлом. Спиновый кроссовер тогда индуцирует последовательный переход металл–диэлектрик–металл, что является принципиально невозможным для кристаллов без кроссоверов.

5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ d^5 -ИОНОВ

Для данной конфигурации ситуация заметно отличается, корреляционная энергия уменьшается с ростом давления (рис. 7). Эффективное взаимодействие с ростом давления уменьшается по закону

$$U_{eff} = \begin{cases} V + 4J - 10Dq, & P < P_c, \\ V - J/2, & P > P_c, \end{cases} \quad (25)$$

$$P_c = \frac{3.5J - \Delta_0}{\alpha_d}.$$

Интерес представляет случай, когда система в основном состоянии является диэлектриком. Тогда всегда будет иметь место переход диэлектрик–металл. Во-первых, он может осуществиться в области давлений, где все термы находятся в HS-состоянии. В этом случае главную роль играет сильная зави-

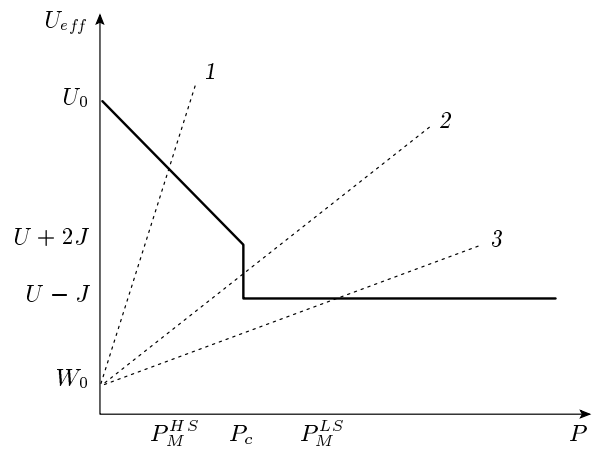


Рис. 7. Зависимость эффективного параметра U_{eff} (сплошная линия) и полуширины зоны W (пунктирные линии) от давления для d^5 -конфигураций системы, основное состояние которой — диэлектрик. Цифрами обозначены возможные сценарии поведения такой системы с ростом давления в зависимости от параметров системы: 1 — переход в металлическое состояние в высокоспиновом состоянии, 2 — переход в металлическое состояние в точке спинового кроссовера, 3 — переход в металлическое состояние в низкоспиновом состоянии

Таблица. Возможные фазовые переходы и условия их осуществления

Тип поведения системы	Условия для d^2 -ионов	Условия для d^7 -ионов
Диэлектрик–металл (HS) $W_0 < V - J/2 + \Delta_0$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} > \frac{V + 5J/2 - W_0}{3J - \Delta_0}, \alpha_w > \alpha_d$ Точка перехода $P_M^{HS} = \frac{V - J/2 + \Delta_0 - W_0}{\alpha_w - \alpha_d}$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} > \frac{V + 3J - W_0}{3.5J - \Delta_0}, \alpha_w > \alpha_d$ Точка перехода $P_M^{HS} = \frac{V - J/2 + \Delta_0 - W_0}{\alpha_w - \alpha_d}$
Диэлектрик–металл (LS) $W_0 < V - J/2 + \Delta_0$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V + 5J/2 - W_0}{3J - \Delta_0}, \alpha_w \leq \alpha_d$ Точка перехода $P_M^{LS} = \frac{V + 5J/2 - W_0}{\alpha_w}$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V + 3J - W_0}{3.5J - \Delta_0}, \alpha_w \leq \alpha_d$ Точка перехода $P_M^{LS} = \frac{V + 3J - W_0}{\alpha_w}$
Всегда металл $W_0 > V - J/2 + \Delta_0$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} > \frac{V + 5J/2 - W_0}{3J - \Delta_0}, \alpha_w > \alpha_d$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} > \frac{V + 3J - W_0}{3.5J - \Delta_0}, \alpha_w > \alpha_d$
Металл–диэлектрик–металл $W_0 > V - J/2 + \Delta_0$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V + 5J/2 - W_0}{3J - \Delta_0}, \alpha_w < \alpha_d$ Точки переходов $P_M^{HS} = \frac{V - J/2 + \Delta_0 - W_0}{\alpha_w - \alpha_d},$ $P_M^{LS} = \frac{V + 5J/2 - W_0}{\alpha_w}$	$\frac{\alpha_w}{\alpha_d} < \frac{V + 3J - W_0}{3.5J - \Delta_0}, \alpha_w < \alpha_d$ Точки переходов $P_M^{HS} = \frac{V - J/2 + \Delta_0 - W_0}{\alpha_w - \alpha_d},$ $P_M^{LS} = \frac{V + 3J - W_0}{\alpha_w}$

симось полуширины зоны W от давления. Точка перехода

$$P_M^{HS} = \frac{V + 4J - \Delta_0 - W_0}{\alpha_w - \alpha_d}.$$

Если же зависимость полуширины зоны W от давления слабая, то переход в точке

$$P_M^{LS} = \frac{V - J/2 - W_0}{\alpha_w}$$

реализуется именно благодаря спиновому кроссоверу. Также переход в металлическое состояние может произойти в самой точке спинового кроссовера

$$P_c = \frac{3.5J - \Delta_0}{\alpha_d}.$$

Однако в случае d^5 -ионов спиновый кроссовер не открывает новых принципиальных возможностей перехода диэлектрик–металл, в отличие от случаев конфигураций d^2, d^4, d^7 . Такой переход в любом случае произошел бы под приложенным к кристаллу давлением. Однако количественный эффект для

величины критического давления очень существенный. В случаях 2) и 3) переход в металлическое состояние достигается при гораздо меньших значениях давления по сравнению с величиной U_0/α_w , которая бы потребовалась для перехода в металлическое состояние в отсутствие кроссовера.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из приведенных результатов, спиновые кроссоверы под давлением существенно обогащают картину переходов диэлектрик–металл по сравнению с обычной моделью Хаббарда. Важно, что поведение не универсально и зависит как от ионной конфигурации d^n , так и от симметрии локального окружения. Полученные в настоящей работе результаты дополняют наше понимание ранее полученных результатов [3] для октаэдрического окружения. В обоих случаях для систем с d^5 -конфигурацией корреляционные эффекты ослабляются с ростом давления, что облегчает возмож-

ность экспериментального наблюдения перехода диэлектрик–металл. Пример подобного влияния спинового кроссовера на переход Мотта–Хаббарда для BiFeO_3 описан в работе [13]. Приведенный в данной работе анализ кроссоверов для тетраэдрического окружения вместе с предыдущим анализом для октаэдрического окружения показал одинаковые критические значения для d^5 -ионов, что позволяет понять наблюдавшийся в железиттриевом гранате один кроссовер при наличии ионов железа как в окта-, так и тетрапозициях [1]. Для демонстрации упомянутой в разд. 2 точной симметрии термов в разных позициях приведем, например, энергии низкоспиновых термов d^4 в тетрапозиции ($6V + 3J - 24Dq$) и d^6 в октапозиции ($15V + 3J + 24Dq$). Здесь знак Dq выбран положительным для тетрапозиции. Различие в первом слагаемом обусловлено кулоновским спин-независимым вкладом $Vn(n-1)/2$ [11].

Для кристаллов с d^2 -, d^4 -, d^7 -ионами в тетраэдрическом окружении, помимо влияния давления на обычный механизм перехода Мотта, мы предсказали различные экзотические случаи: каскады из нескольких переходов диэлектрик–металл–диэлектрик, диэлектрик–металл–диэлектрик–металл, а также металл–диэлектрик и металл–диэлектрик–металл.

Работа выполнена в рамках программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-2886.2014.2) и программы 2.16 Президиума РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, УФН **179**, 1047 (2009).
2. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **134**, 172 (2008).
3. С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **143**, 141 (2013).
4. Е. Л. Белоконева, Н. В. Белов, ДАН СССР **260**, 1363 (1981).
5. Б. В. Милль, Е. Л. Белоконева, А. В. Буташии, Г. Г. Ходжабагян, Н. В. Белов, ДАН СССР **264**, 1385 (1982).
6. J. C. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
7. В. В. Вальков, С. Г. Овчинников, *Квазичастицы в сильнокоррелированных системах*, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2001).
8. J. Zaanen and G. A. Sawatzky, J. Sol. St. Chem. **88**, 8 (1990).
9. Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, *Теория оптических спектров ионов переходных металлов*, Наука, Москва (1977).
10. G. Racah, Phys. Rev. **85**, 381 (1952).
11. Y. Tanabe and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 753 (1954).
12. J. Kanamori, Progr. Theor. Phys. **30**, 275 (1963).
13. I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, A. G. Gavrilluk, and V. V. Struzhkin, Phys. Rev. B **79**, 085125 (2009).