

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

© С.Г. Овчинников^{1,2}, Ю.С. Орлов^{1,2,¶}, С.В. Николаев^{1,2}, А.И. Нестеров³, Т.М. Овчинникова⁴

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

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

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

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

¶ E-mail: jso.krasn@mail.ru

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

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

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45994.01M

1. Введение

Спиновые кроссоверы в магнитных диэлектриках наблюдаются в большом числе оксидов железа в экспериментах с алмазными наковальнями, типичное значение критического давления $P_c = 50\text{--}70$ ГПа [1]. Обычно магнитное состояние иона железа регистрируется по эффекту Мессбауэра. Изменение спинового состояния между высокоспиновым (HS) и низкоспиновым (LS) можно также увидеть в спектрах рентгеновского излучения, что особенно удобно для образцов в парамагнитной фазе. Кроме того, зависимость объема вещества от давления чувствительна к типу спинового состояния, поскольку ионный радиус LS-иона значительно (около 10%) меньше, чем HS-иона. Традиционно теоретическое описание спиновых кроссоверов основано на одноионной картине, в которой HS-состояние стабилизируется внутриатомным хундовским обменным интегралом, а LS-состояние стабилизируется кристаллическим полем, которое растет с ростом давления. Поэтому типичное для изолированного атома HS-состояние сменяется LS-состоянием, когда энергия кристаллического поля сравнивается с хундовским обменом. В рамках такой картины спиновый кроссовер при нулевой температуре является квантовым фазовым переходом по давлению с топологическим параметром порядка [2], но при конечной температуре фазового перехода нет и спиновый кроссовер заключается в плавном переходе от одного к другому состоянию. Вопрос, является ли спиновый кроссовер термодинамическим фазовым переходом или нет, остается открытым.

Экспериментальные исследования спиновых кроссоверов в большом классе магнитных оксидов показывают в ряде случаев скачок объема при кроссовере, но не всегда [1].

В настоящей работе мы анализируем влияние межатомного обменного взаимодействия на спиновый кроссовер. Нами исследована модель с LS-термом $S = 0$, что соответствует d^6 -соединениям, например, ферропериклазу $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. В приближении среднего поля показано, что на магнитной фазовой диаграмме на плоскости (T, P) при учете межатомного обмена появляется линия фазовых переходов первого рода по давлению из антиферромагнитного HS-состояния в немагнитное LS-состояние в окрестности критического давления, которое само зависит от температуры [3]. Такое поведение характерно для температур ниже трикритической точки $T^* < T_N$. Выше трикритической точки переход по давлению будет переходом второго рода. Выше точки Нееля спиновый кроссовер, как и в отсутствие межатомного обмена, заключается в плавном переходе от одного к другому состоянию. Температура Нееля при малых давлениях линейно растет в связи с ростом межатомного обменного взаимодействия.

2. Эффективный гамильтониан в приближении среднего поля

В соединениях со спиновым кроссовером состояние системы задается спиновыми и орбитальными кван-

товыми числами. Вблизи спинового кроссовера существуют только два состояния (HS и LS), которые мы можем различать псевдоспином $\tau_z = +1/2$ и $\tau_z = -1/2$. Микроскопический вывод эффективного гамильтониана, описывающего возможность спинового кроссовера и магнитного порядка за счет межатомного обмена (упорядочения по спину), был недавно сделан нами в рамках многоэлектронного LDA + GTB-метода [4].

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

$$H = H_0 - \sum_i \mathbf{B}S_i - \Delta_{\text{eff}} \sum_i \tau_i^z. \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{B} = zJSn^2\langle \mathbf{m} \rangle$ — двухподрешеточное среднее поле. S_i и τ_i^z — операторы спина и псевдоспина на узле кристаллической решетки i , $\tau_i^z|\alpha\rangle = \lambda_\alpha|\alpha\rangle$. Индекс α принимает значения 1 и 2, соответствующие HS- и LS-состояниям соответственно. Собственные значения λ_α равны: $\lambda_1 = 1$ и $\lambda_2 = -1$. $\langle \mathbf{m} \rangle = (0, 0, m)$ — среднее значение вектора намагниченности $\langle S_i \rangle = S\langle \mathbf{m}_i \rangle$

$$H_0 = \frac{Nvm^2}{2}n(3n-1) - \frac{Nv}{2}n(1-n), \quad (2)$$

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

где $v = zJS^2$, z — число ближайших соседей, $g = g_{HS}/g_{LS}$ — отношение кратностей вырождения HS- и LS-состояний ($g = 15$ для ионов Fe^{2+}), β — обратная температура, n — заселенность HS-состояния, N — число узлов решетки. $\varepsilon_0 = \Delta_S/2$, где $\Delta_S = E_{LS} - E_{HS}$ — величина спиновой щели (энергетический интервал между LS- и HS-состояниями) при нулевом давлении. В дальнейшем мы будем предполагать линейную зависимость изменения кристаллического поля от давления: $f(P) = aP$, точка кроссовера $P = P_C$ определяется условием $\varepsilon_0 = f(P_C)$, и линейную зависимость обменного интеграла J от давления: $J(P) = J_0 + bP$ [5]. Уравнения самосогласования для намагниченности подрешетки m и чисел заполнения n , определяющих среднее значение псевдоспина, имеют следующий вид:

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

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

где $B_S(x)$ — функция Бриллюэна.

3. P – T -фазовая диаграмма

Рассмотрим сначала решения системы уравнений (4) и (5) в отсутствие обменного взаимодействия, при $J = 0$. В этом случае будем иметь $m = 0$ для намагниченности

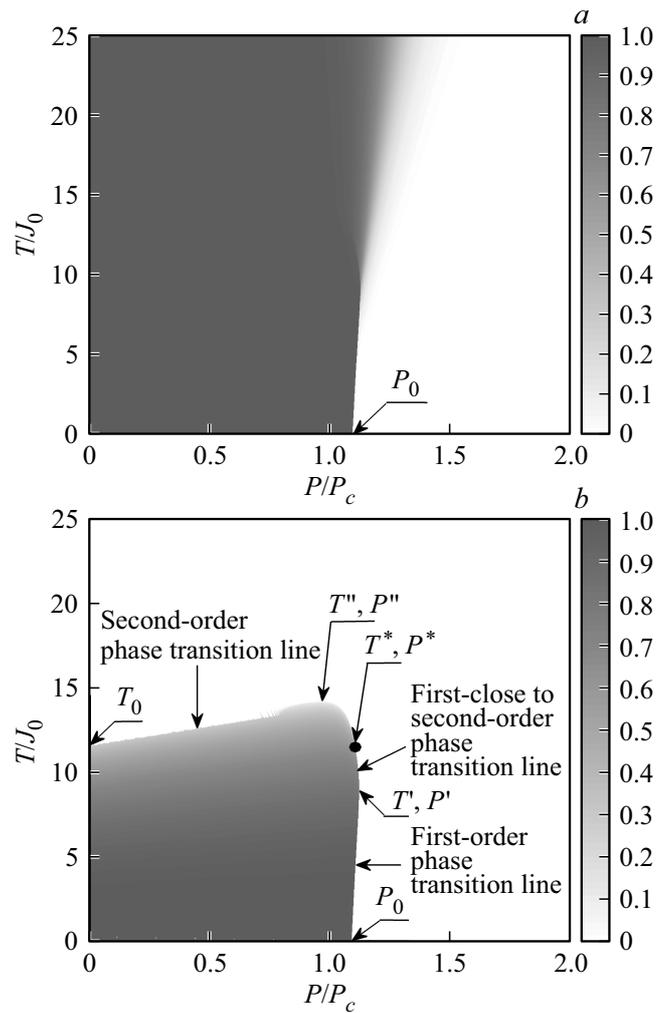


Диаграмма заселенности HS-состояния n (a) и намагниченности m (b), соответствующая минимуму свободной энергии F .

и резкий скачок заселенности HS-состояния в точке кроссовера при $T = 0$, соответствующий квантовому фазовому переходу [2]. При $J = 0$ квантовый фазовый переход с ростом температуры размывается в плавный кроссовер. При учете обменного взаимодействия уравнения (4), (5) решались численно. Для заданных значений температуры и давления возможно появление нескольких решений для параметров m и n , из которых мы выбираем решения, соответствующие минимуму свободной энергии Гельмгольца

$$F = H_0/N - k_B T \ln Z_S - k_B T \ln Z_\tau,$$

где

$$Z_S = \frac{\sinh((1 + \frac{1}{2S})\beta v m n^2)}{\sinh(\frac{1}{2S}\beta v m n^2)}$$

и

$$Z_\tau = 2\sqrt{g} \cosh(\beta \Delta_{\text{eff}} + \ln \sqrt{g}).$$

Внешнее давление и температура приведены в единицах P_C и обменного взаимодействия J_0 соответственно.

Здесь и ниже расчеты были выполнены для следующих значений набора параметров: $J_0 = 28$ К, $S = 2$, $z = 6$, $g = 15$, $a = 80$ К · ГПа⁻¹, $b = 0.5$ К · ГПа⁻¹, $P_C = 55$ ГПа.

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

В области давлений $P \leq P_0$ (рисунок, б) с ростом температуры система испытывает фазовый переход второго рода в парамагнитное состояние. На P - T -диаграммах хорошо видно существование особой точки, т.н. трикритической точки (T^* и P^* на рисунке, б), в которой линия фазовых переходов второго рода непрерывно переходит в линию фазовых переходов первого рода. При $P_0 < P \leq P'$ основное состояние системы является не магнитным, но с ростом температуры заселяется магнитное HS-состояние, и в системе путем фазового перехода первого рода восстанавливается дальний магнитный порядок (рисунок, б), как энергетически более выгодный. Таким образом, благодаря кооперативному взаимодействию J в системах со спиновым кроссовером под давлением возможно существование возвратной намагниченности. При дальнейшем увеличении температуры система переходит в парамагнитное состояние путем фазового перехода второго рода, если $P_0 < P \leq P^*$, и первого рода, близкого ко второму, если $P^* < P \leq P'$. С ростом давления при $P > P_C$ увеличивается энергетический интервал между основным немагнитным LS- и ближайшим возбужденным магнитным HS-состоянием и при $P > P'$ (рисунок, б) тепловая энергия, необходимая для заселения HS-состояния в нужной степени, становится сопоставимой с величиной обменного взаимодействия J — магнитный порядок не возникает.

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

4. Заключение

Обменное взаимодействие вблизи спинового кроссовера под давлением приводит к необычному перестроению системы. Магнитное упорядочение может быть подавлено внешним давлением, а квантовый фазовый переход с ростом температуры перестраивается сначала в переход первого, а потом второго рода. Благодаря кооперативному межатомному обменному взаимодействию в системах со спиновым кроссовером под давлением возможно существование возвратной намагниченности по температуре и по давлению.

Список литературы

- [1] И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк. УФН **179**, 1048 (2009).
- [2] A.I. Nesterov, S.G. Ovchinnikov. Pis'ma v ZhETF **90**, 580 (2009).
- [3] Ю.С. Орлов, С.В. Николаев, А.И. Нестеров, С.Г. Овчинников. Письма в ЖЭТФ **105**, 732 (2017).
- [4] A.I. Nesterov, Yu.S. Orlov, S.V. Nikolaev, S.G. Ovchinnikov. Phys. Rev. В печати.
- [5] I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov. JMMM **324**, 3538 (2012).