

# Металлизация и спиновый кроссовер при высоком давлении в магнезиовюстите ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ )

С. Г. Овчинников<sup>1)</sup>

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 27 мая 2011 г.

В рамках многоэлектронного подхода LDA+GTV построена фазовая диаграмма магнезиовюстита в плоскости давление–температура с квантовой критической точкой  $P_c = 55$  ГПа и симметричным распределением высокоспиновых (HS) и низкоспиновых (LS) состояний. Предсказано существование металлического состояния в узком диапазоне давлений выше критической точки.

**1. Введение.** Магнезиовюстит ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ) – минерал с гранецентрированной кубической структурой NaCl. В нижней мантии Земли его количество составляет около 30%. Поэтому свойства твердых растворов (Mg,Fe)O при высоких давлениях представляют интерес как для физики конденсированного состояния, так и для геофизики. Спиновый кроссовер ионов  $\text{Fe}^{2+}$  из HS-состояния со спином  $S = 2$  в низкоспиновое LS-состояние со спином  $S = 0$  наблюдался экспериментально в камерах высокого давления с алмазными наковальнями [1, 2]. Характер спинового кроссовера является предметом дискуссии. Так, в работе [3] утверждалось, что переход растянут в интервале 50–100 ГПа, а в работе [2] этот интервал уже (62–6 ГПа).

Более поздние тщательные измерения традиционных мессбауэровских и синхротронных спектров  $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$  в работе [4] показали, что при комнатной температуре кроссовер происходит в интервале давлений 55–70 ГПа. Аналогичные низкотемпературные исследования при температурах  $8\text{ K} < T < 300\text{ K}$  установили, что интервал перехода становится все более узким при понижении  $T$ . Это позволило авторам [5] сделать вывод о существовании квантовой критической точки  $P_c$  при нулевой температуре, где переход HS–LS происходит скачком. В настоящей работе электронные и магнитные свойства магнезиовюстита рассмотрены теоретически в рамках многоэлектронной теории с точным учетом внутриатомных кулоновских взаимодействий [6].

Мы ограничимся случаем  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  с концентрацией железа, большим порогом протекания (для  $x = 0.25$  это заведомо выполняется). В этом случае наличие дальнего магнитного порядка или металлической проводимости в FeO приводит к анало-

гичным свойствам магнезиовюстита. Свойства FeO и  $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$  во многом похожи, но есть и различия. Одинакова структура их ГЦК-решетки. Имеется дальний антиферромагнитный порядок с  $T_N = 25\text{ K}$  в  $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$  [7] и  $T_N = 198\text{ K}$  в FeO. Спинового кроссовера в FeO не обнаружено. Вплоть до давлений 143 ГПа в нем сохраняется HS-состояние (по данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии) [8]. Металлизация FeO обнаружена при давлениях  $P > 140$  ГПа [9], в то время как в  $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$  измерения проводимости как в HS-, так и в LS-состояниях до 101 ГПа показывают полупроводниковое поведение с небольшим возрастанием проводимости при  $P \approx 50$  ГПа [10]. Несмотря на общность подхода к описанию электронной структуры FeO и  $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$  и одинаковость внутриатомных кулоновских матричных элементов, такой параметр, как кристаллическое поле  $10Dq$ , безусловно, различается в этих двух веществах. Вюстит, FeO, является классическим примером диэлектриков Мота–Хаббарда. Его свойства сформированы сильными электронными корреляциями (СЭК) [11]. С ростом давления диэлектрическая щель  $E_g$  уменьшается за счет роста ширины зоны  $2W$ , и при  $P = P_{\text{MIT}}$  ожидается переход в металлическую фазу. Кроме того, в магнитных диэлектриках с ростом давления возможен спиновый кроссовер в точке  $P_c$ , при котором магнитный ион переходит из HS- в LS-состояние [12]. Для соединений с  $d^5$ -ионами спиновый кроссовер способствует металлизации за счет уменьшения эффективного параметра Хаббарда  $U_{\text{eff}} = E_0(d^{n+1}) + E_0(d^{n-1}) - 2E_0(d^n)$ , где  $E_0(d^n)$  – энергия основного терма  $d^n$ -иона [13]. Однако для  $d^6$ -ионов, как показано в [13],  $U_{\text{eff}}$  растет в результате спинового кроссовера. В настоящей работе мы покажем, что это обстоятельство приводит к очень необычной фазовой диаграмме магнезиовюстита, на которой металлическое состояние может су-

<sup>1)</sup> e-mail: sgo@iph.krasn.ru

существовать в узком диапазоне давлений выше  $P_c$  и только при конечных температурах.

Расчеты электронной структуры FeO методом LDA+DMFT [14] с учетом СЭК привели к предсказанию перехода в металлическое состояние при  $P_{MIT} = 60$  ГПа. Критическое давление  $P_c$  лежит в том же диапазоне давлений,  $P_c \approx 55-70$  ГПа, для очень большого числа окислов с ионами железа [12]. Близость (а фактически совпадение с точностью до погрешности измерения давлений) двух критических давлений,  $P_{MIT}$  и  $P_c$ , и определяет специфику фазовой диаграммы  $Mg_{0.75}Fe_{0.25}O$ .

**2. Зарядовые и спиновые возбуждения в многоэлектронной теории.** Гибридный метод LDA+GTV изначально был создан для описания зонной структуры высокотемпературных сверхпроводников [15]. Он объединяет LDA-расчеты параметров многозонной модели Хаббарда с многоэлектронным подходом метода GTV (generalized tight binding). По сути, GTV-метод есть вариант кластерной теории возмущений, в которой на первом этапе делается точная диагонализация гамильтониана внутри одной элементарной ячейки, а на втором этапе перескоки между ячейками описываются по теории возмущений [16]. В данном случае элементарной ячейкой служит кластер  $FeO_6$ . Согласно условию электронейтральности FeO ион железа  $Fe^{2+}$  имеет конфигурацию  $d^6$ . Задача нахождения собственных состояний для  $d^6$ -иона в кубическом кристаллическом поле с полным учетом всех матричных элементов давно решена [17]. Ее обобщение с учетом ковалентных эффектов и спин-орбитального взаимодействия приведено в работе [18].

Приведем энергии необходимых в дальнейшем термов. Высокоспиновые состояния:

$$\begin{aligned} E_{HS} &\equiv E(d^6, {}^5T_2) = 6\varepsilon_d + 15A - 35B + 7C - 4Dq, \\ E(d^7, {}^4T_1) &= 7\varepsilon_d + 21A - 40B + 14C - 8Dq, \\ E(d^5, {}^6A_1) &= 5\varepsilon_d + 10A - 35B. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_d$  – энергия  $d$ -уровня в атоме, а  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – параметры Рака. Низкоспиновые состояния:

$$\begin{aligned} E_{LS} &\equiv E(d^6, {}^1A_1) = 6\varepsilon_d + 15A - 30B + 15C - 24Dq, \\ E(d^7, {}^2E) &= 7\varepsilon_d + 21A - 36B + 18C - 18Dq, \\ E(d^5, {}^2T_2) &= 5\varepsilon_d + 10A - 20B + 10C - 20Dq. \end{aligned} \quad (2)$$

Основное состояние всего кристалла в стехиометричном случае характеризуется HS-состоянием иона  $Fe^{2+}$  на каждом узле решетки. Помимо обычных

флуктуаций спина по направлению, для настоящей работы важны энергии флуктуаций с изменением величины спина из HS- в LS-состояние. Назовем эту энергию спиновой щелью:

$$\varepsilon_s = E_{HS} - E_{LS} = 20Dq - 5B - 8C. \quad (3)$$

Мы полагаем, что с давлением параметры Рака не меняются, а величина кристаллического поля растет с давлением линейно,  $10Dq(P) = 10Dq(0) + \alpha_\Delta P$ . Тогда зависимость спиновой щели от давления имеет вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_s(P) &= \varepsilon_s(0) + 2\alpha_\Delta P, \\ \varepsilon_s(0) &= 20Dq(0) - 5B - 8C. \end{aligned} \quad (4)$$

Поскольку в отсутствие внешнего давления реализуется HS-состояние,  $\varepsilon_s(0) < 0$ . Однако с ростом давления возможен спиновый кроссовер из HS- в LS-состояние, когда давление достигает критического значения

$$P_c = [2.5B + 4C - 10Dq(0)] / \alpha_\Delta. \quad (5)$$

Зарядовые возбуждения в HS-состоянии могут быть двух типов: с рождением электрона (возбуждение  $d^6({}^5T_2) \rightarrow d^7({}^4T_1)$ ) и рождением дырки (возбуждение  $d^6({}^5T_2) \rightarrow d^5({}^6A_1)$ ). Первые определяют верхнюю хаббардовскую зону  $\Omega_+(HS)$ , а вторые – нижнюю хаббардовскую зону  $\Omega_-(HS)$ . Соответствующие энергии равны

$$\begin{aligned} \Omega_+(HS) &= \varepsilon_d + 6A - 5B + 7C - 4Dq, \\ \Omega_-(HS) &= \varepsilon_d + 5A + 7C - 4Dq. \end{aligned} \quad (6)$$

Их разность (возбуждение из LHB в UHB) дает эффективный параметр Хаббарда, который не зависит от давления:

$$U_{\text{eff}}(HS) \equiv E(d^7, {}^4T_1) + E(d^5, {}^6A_1) - 2E(d^6, {}^5T_2) = A - 5B. \quad (7)$$

Аналогично, для низкоспиновых состояний

$$\begin{aligned} \Omega_+(LS) &= \varepsilon_d + 6A - 6B + 3C + 6Dq, \\ \Omega_-(LS) &= \varepsilon_d + 5A - 10B + 5C - 4Dq. \end{aligned} \quad (8)$$

В низкоспиновом состоянии параметр

$$U_{\text{eff}}(LS) = A + 4B - 2C + 10Dq \quad (9)$$

растет с ростом давления. Этот же вывод был получен ранее другим способом в работе [13].

Межатомные перескоки с амплитудой  $t_{ij}$  между ячейками  $\mathbf{R}_i$  и  $\mathbf{R}_j$  приводят, как обычно в методе сильной связи, к дисперсии энергий хаббардовских

фермионов (6) и (8) и к появлению зонной структуры. Математически такой расчет требует введения  $X$ -операторов Хаббарда и нахождения электронной функции Грина по теории возмущений [19–21]. В простейшем приближении типа Хаббард 1 для межатомных перескоков закон дисперсии зоны с номером  $m$  можно записать в виде

$$\Omega_m(k) = \Omega_m + F_m t(k), \quad (10)$$

где индекс  $m$  принимает одно из четырех возможных значений (HS/LS, +/-),  $t(k)$  есть фурье-образ амплитуды перескока  $t_{ij}$ , а фактор заполнения  $F_m$  равен сумме чисел заполнения начального и конечного состояний, участвующих в возбуждении  $m$ . В стехиометричном случае, когда состояния  $d^5$  и  $d^7$  не заполнены, а  $d^6$  заполнено с вероятностью  $n_{\text{HS}}$  и  $n_{\text{LS}} = 1 - n_{\text{HS}}$  для HS- и LS-состояний соответственно, можно записать

$$F_{\text{HS}} = n_{\text{HS}}, F_{\text{LS}} = n_{\text{LS}}. \quad (11)$$

Зависимость энергии зоны от чисел заполнения есть один из эффектов СЭК. Другой эффект заключается в том, что спектральный вес каждой квазичастицы (вычет соответствующей функции Грина) дается тем же фактором заполнения  $F_m$ .

Основываясь на работе [14], в которой показано, что FeO является диэлектриком Мота–Хаббарда, мы можем не учитывать заполненную валентную  $p$ -зону кислорода. Тогда диэлектрическая щель в HS-состоянии

$$E_g = U_{\text{eff}}(\text{HS}) - 2F_{\text{HS}}W. \quad (12)$$

Полуширина зоны  $W = zt$  (где  $z$  – число ближайших соседей; для ГЦК-решетки  $z = 12$ ) зависит от давления через параметр перескока. В результате диэлектрическая щель убывает с ростом  $P$ :

$$E_g(P) = E_g(0) - \alpha_W P, \quad \alpha_W = \partial W / \partial P. \quad (13)$$

Критическое давление перехода диэлектрик–металл равно  $P_{\text{MIT}} = E_g(0) / \alpha_W$ . В более строгой теории, например в приближении динамического среднего поля, критерий перехода количественно отличается от критерия перехода в приближении Хаббард 1. Тем не менее и в этом случае  $U_{\text{eff}}/W(P_{\text{MIT}}) \sim 1$ , то есть качественного отличия нет. Для данной работы важна принципиальная возможность металлизации. В качестве значения  $P_{\text{MIT}}$  мы берем величину из LDA+DMFT-расчетов для FeO [14].

Таким образом, по росту давления есть два критических параметра: зарядовая щель (13) обращается

в нуль в точке  $P_{\text{MIT}}$ , а спиновая щель (4) зануляется в точке  $P_c$ . При  $P_{\text{MIT}} \ll P_c$  металлизация произойдет на фоне стабильного HS-состояния, что и получено в работе [14]. При  $P_{\text{MIT}} \gg P_c$  спиновый кроссовер в LS-состояние произойдет в диэлектрической фазе. Как отмечалось во введении, для  $\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$  характерна ситуация, когда  $P_{\text{MIT}} \approx P_c$ .

### 3. Фазовая диаграмма магнезиовюстита.

При произвольных  $P$  и  $T$  вероятность найти ион  $\text{Fe}^{2+}$  в HS-состоянии равна

$$\begin{aligned} n_{\text{HS}} &= g_{\text{HS}} e^{-\beta E_{\text{HS}}} / (g_{\text{HS}} e^{-\beta E_{\text{HS}}} + g_{\text{LS}} e^{-\beta E_{\text{LS}}}) = \\ &= 1 / \left( 1 + \frac{g_{\text{LS}}}{g_{\text{HS}}} e^{+\beta \varepsilon_s} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь  $\beta = 1/kT$ . Кратности вырождения термов  $g_{\text{LS}} = 1$ ,  $g_{\text{HS}} = (2S + 1)(2L + 1) = 15$ . Параметры Рака  $A = 2$  эВ,  $B = 0.084$  эВ,  $C = 0.39$  эВ получены для иона  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{FeBO}_3$  из сопоставления с оптическими данными [22]. Полагаем, что и для  $\text{Fe}^{2+}$  эти значения справедливы. Кристаллическое поле для магнезиовюстита равно  $10Dq(0) = 1.34$  эВ [23]. Из условия (5) для  $P_c = 56$  ГПа находим параметр  $\alpha_\Delta = 0.007$  эВ/ГПа.

Распределение доли HS-состояний  $n_{\text{HS}}(P, T)$  (фазовая диаграмма) для данных параметров показано на рис. 1. При всех конечных температурах HS–LS-переход является плавным кроссовером, и только при  $T = 0$  имеет место скачок при  $P = P_c$ . В критической точке  $(P_c, 0)$  согласно [24] имеет место квантовый фазовый переход. Флуктуации вблизи критической точки есть флуктуации величины спина. В этой же точке обращается в нуль температура Нееля  $T_N$ , отличная от нуля в HS-состоянии [4].

Фазовая диаграмма может быть представлена, как следует из [14], зависимостью  $P(T)$  для каждого заданного значения  $n_{\text{HS}}$  и  $n_{\text{HS}}$ :

$$P = P_c + \frac{kT}{2\alpha_\Delta} \ln \frac{g_{\text{HS}} n_{\text{LS}}}{g_{\text{LS}} n_{\text{HS}}}. \quad (15)$$

Отметим, что при равенстве кратности вырождения  $g_{\text{HS}} = g_{\text{LS}}$  (например, для иона  $\text{Fe}^{3+}$ ) фазовая диаграмма (15) симметрична относительно вертикали  $P = P_c$ , на которой  $n_{\text{HS}} = n_{\text{LS}}$ . В случае  $\text{Fe}^{2+}$  с  $g_{\text{HS}}/g_{\text{LS}} = 15$  диаграмма сильно несимметрична и линия  $n_{\text{HS}} = n_{\text{LS}}$  в  $(P, T)$ -плоскости сильно наклонена вправо (рис. 2).

Рассмотрим теперь изменение электрических свойств в случае  $P_{\text{MIT}} = P_c$ . В HS-состоянии диэлектрическая щель убывает с ростом  $P$  согласно (13) и

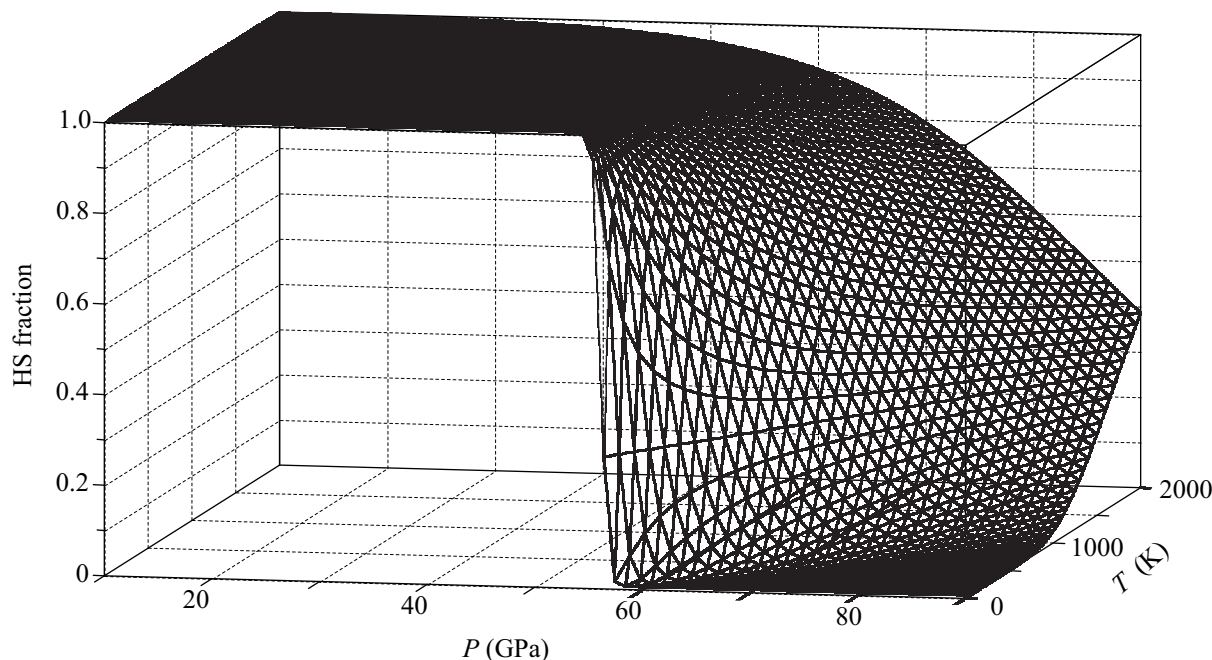


Рис. 1. Распределение HS-состояний в зависимости от температуры и давления

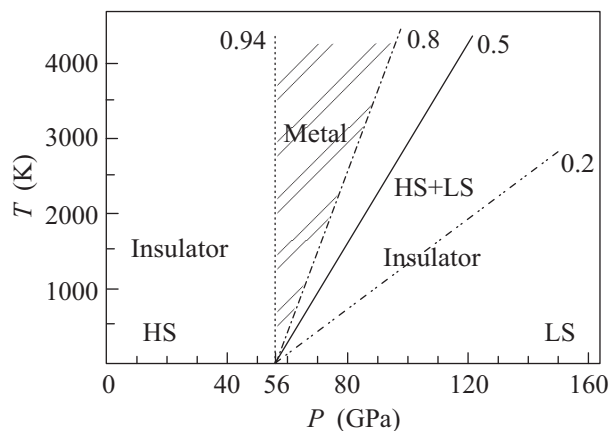


Рис. 2. Фазовая диаграмма магнезиовюстита

обращается в нуль при  $P = P_{MIT}$ . Если бы в этой точке не произошло спинового кроссовера, то при  $P > P_{MIT}$  возникло бы металлическое состояние. Вследствие кроссовера  $U_{eff}(LS) > U_{eff}(HS)$ , и щель могла бы восстановиться. Однако в LS-состоянии электронная структура зависит от  $P$  и  $T$  более сложным образом. Сразу после кроссовера  $P > P_c$ , для  $d^6$  нижним термом является LS, а для  $d^5$  – HS. Поэтому при  $T = 0$ , когда заполнен только  $d^6$ ,  $^1A_1$  – терм, рождение дырки происходит в конечном состоянии  $d^5$ , а  $^6A_1$  запрещено законом сохранения спина. Точно такая же схема многоэлектронных уровней  $d^5$ ,  $d^6$  и  $d^7$  с  $E_{LS} < E_{HS}$  реализуется в отсутствие внешнего

давления в  $LaCoO_3$ , электронная структура которого недавно подробно рассчитана методом LDA+GTB в работе [25]. Отличие  $LaCoO_3$  от LS-состояния  $Mg_{0.75}Fe_{0.25}O$  заключается только в величине спиновой щели. При  $T = 0$  в LS-состоянии действительно имеет место диэлектрическое состояние. Но при  $T \neq 0$  начинает заполняться  $d^6$  HS-состояние (см. рис. 1, 2). В результате можно уничтожить электрон в возбужденном  $d^6$  HS-состоянии с конечным  $d^5$  HS-состоянием. Это приводит к появлению новой зоны внутрищелевых состояний, ширина и спектральный вес которой растут пропорционально  $n_{HS}$ . В результате запрещенная зона уменьшается с ростом температуры. Как следует из расчетов [25], при достижении величины  $n_{HS} \approx 0.8$  диэлектрическая щель исчезает и происходит металлизация. Так как величина спиновой щели растет с давлением, граница диэлектрик–металл также увеличивается с давлением, как это показано на рис. 2. Очевидно, что металлизация при конечной температуре имеет вид размытого постепенного превращения полупроводника в металл. Все линии раздела металл–неметалл на рис. 2 надо понимать в этом смысле. При  $P > P_c$  правее линии  $n_{HS} = 0.8$  существует область полупроводника с термическими флуктуациями HS- и LS-состояний.

Как видно из рис. 2, при  $T = 300$  К интервал давлений, где возможно металлическое состояние, значение  $\Delta P \approx 4$  ГПа. Это составляет порядка погреш-

ности измерения давления, поэтому неудивительно, что авторы [10] говорят о диэлектрическом характере как HS-, так и LS-состояний. Тем не менее небольшой максимум проводимости в окрестности  $P_c$  они все же увидели, что косвенно подтверждает наши выводы.

В заключение отметим, что в случае  $d^6$ -ионов возникает необычная взаимосвязь спинового кроссовера и металлизации. С одной стороны, при  $T = 0$  спиновый кроссовер приводит к усилению корреляционной щели и не дает реализовываться обычному переходу диэлектрик–металл за счет уширения зоны. С другой стороны, в LS-состоянии появляется нетривиальный механизм температурной зависимости диэлектрической щели и металлизации с ростом температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН “Сильные электронные корреляции”, интеграционного проекта # 40 СО РАН, грантов РФФИ # 09-02-00171 и 10-02-00251, ФЦП “Кадры” (проект # КГ П891). Автор благодарен Ю.С. Орлову, Н.В. Лишневой и И.А. Макарову за содействие при выполнении работы.

1. J. Badro, G. Fiquet, F. Guyot et al., *Science* **300**, 789 (2003).
2. А. Г. Гаврилюк, Ж. Ф. Лин, И. С. Любутин, В. В. Стружкин, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 190 (2006).
3. I. Yu. Kantor, L. S. Dubrovinsky, and C. A. McCammon, Joint 20th AIPART – 43th EHPRG, June 27 – July 1, Karlsruhe/Germany, 2005.
4. И. Л. Любутин, А. Г. Гаврилюк, К. В. Фролов и др., *Письма в ЖЭТФ* **90**, 681 (2009).
5. I. S. Lyubutin, V. V. Strujkin, A. A. Mironovich et al., *Nat. Comm.*, в печати.
6. S. G. Ovchinnikov, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S743 (2005).
7. S. Speziale et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **102**, 17918 (2005).
8. J. Badro, V. V. Strujkin, J. Shu et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4101 (1999).
9. V. V. Strujkin, M. I. Eremets, I. M. Eremets et al., arXiv:1007.4650v1 (2010).
10. J. F. Lin, S. T. Weir, D. D. Jackson et al., *Geophysical Research Lett.* **34**, L16305 (2007).
11. Н. Ф. Мотт, *Переходы металл–изолятор*, М.: Наука, 1979.
12. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, *УФН* **179**, 1047 (2009).
13. С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **134**, 172 (2008).
14. А. О. Шориков, Z. V. Pchelkina, V. A. Fybsimov et al., *Phys. Rev. B* **82**, 195101 (2010).
15. М. М. Коршунов, В. А. Гаврилюк, С. Г. Овчинников и др., *ЖЭТФ* **126**, 642 (2004).
16. В. А. Гаврилюк, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. Г. Горячев, *ЖЭТФ* **118**, 422 (2000).
17. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 753 (1954).
18. Ю. С. Орлов, С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **136**, 377 (2009).
19. Р. О. Зайцев, *Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма*, М.: Едиториал УРСС, 2004.
20. А. Ф. Барабанов, Л. А. Максимов, А. В. Михеенков, *ФТТ* **30**, 2518 (1988).
21. S. G. Ovchinnikov and V. V. Val'kov, *Hubbard operators in the theory of strongly correlated electrons*, London: Imperial College Press, 2004.
22. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский, *ФТТ* **15**, 3084 (1973).
23. R. G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, UK: Cambridge University Press, 1993.
24. A. I. Nesterov and S. G. Ovchinnikov, *Pis'ma v ZhETF* **90**, 580 (2009).
25. С. Г. Овчинников, Ю. С. Орлов, И. А. Некрасов, З. В. Пчелкина, *ЖЭТФ* **139**, 162 (2011).