

ПЕРЕХОД ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ВЫСОКОСПИНОВОГО В НИЗКОСПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРЕХОД ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ГЕМАТИТЕ Fe_2O_3

А. В. Кожевников^а, А. В. Лукоянов^б, В. И. Анисимов^а, М. А. Коротин^{а*}

^а Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620041, Екатеринбург, Россия

^б Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 16 апреля 2007 г.

Для исследования электронной структуры гематита под давлением были использованы метод обобщенного переходного состояния и приближение локальной электронной плотности, объединенное с теорией динамического среднего поля. Рассмотрены переход ионов железа из высокоспинового в низкоспиновое состояние и переход диэлектрик–металл, наблюдаемые в Fe_2O_3 при высоких давлениях. Показано, что в низкосимметричной кристаллической структуре Fe_2O_3 , экспериментально обнаруженной при высоких давлениях, также реализуется низкоспиновое металлическое состояние. Полученные теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

PACS: 71.27.+a, 71.30.+h, 91.60.Pn

1. ВВЕДЕНИЕ

При нормальных условиях гематит (красный железняк) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, являющийся составной частью земной мантии, кристаллизуется в ромбоэдрической структуре корунда (пространственная группа $R\bar{3}c$) и обладает свойствами антиферромагнитного диэлектрика [1]. Первый фазовый переход в орторомбическую структуру происходит при давлении 22 ГПа [2]. При давлениях около 50 ГПа (что соответствует объему элементарной ячейки, составляющему 82 % от равновесного объема) происходит фазовый переход первого рода, при котором объем ячейки уменьшается почти на 10 % и симметрия кристаллической решетки понижается, поскольку образуется структура типа $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-II}$. Переход сопровождается возникновением металлической проводимости, стабилизацией низкоспинового состояния ионов Fe^{3+} и исчезновением дальнего магнитного порядка [3]. Природа этого перехода пока не определена.

Экспериментальные данные [3, 4] по мессбауров-

ской спектроскопии, рентгеновской дифракции и измерения удельного сопротивления в зависимости от давления и температуры интерпретировались следующим образом. Причиной перехода первого рода в Fe_2O_3 при давлении порядка 50 ГПа являются существенное уменьшение $d-d$ -корреляций на узлах Fe и возникновение металлического немагнитного состояния. Этот моттовский переход сопровождается резким уменьшением объема. Структурный переход при этом не является определяющим, поскольку в обеих кристаллических модификациях, при нормальном и высоком давлениях, ион Fe^{3+} находится в октаэдрическом окружении.

Предложенный сценарий был подвергнут проверке в работе [5] на основе анализа данных, полученных методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и рентгеновской дифракции. Анализ полученных результатов свидетельствует о противоположном сценарии: сначала происходит структурный переход с уменьшением объема и изменением симметрии решетки, который в свою очередь вызывает изменение электронных свойств Fe_2O_3 .

Исследования электронной структуры гематита предпринимались в рамках различных теоре-

*E-mail: mkorotin@optics.imp.uran.ru,
michael.a.korotin@gmail.com

тических подходов. Так, расчеты в приближениях локальной спиновой плотности (LSDA) или обобщенной градиентной поправки (GGA) качественно неверно воспроизводят характеристики даже основного состояния при нормальных условиях, давая заниженные значения величин локального магнитного момента на атоме железа (на $1.5\mu_B$ меньше экспериментальных значений) и зонной щели (в шесть раз меньше данных эксперимента). В рамках GGA структурный переход вместе с переходом в металлическое ферромагнитное состояние с ионами железа в низкоспиновом состоянии предсказывается при давлении 14 ГПа [6], что примерно в четыре раза меньше экспериментального значения. Поскольку в электронной структуре гематита присутствуют узкие $3d$ -зоны железа, необходимо использовать расчетные методы, включающие явный учет корреляционных эффектов.

Результаты исследований в рамках LSDA с явным учетом корреляционных эффектов (LSDA + U) или подобных приближений, представлены в работах [6–9]. Согласно работе [7], LSDA + U -потенциал описывает многие основные электронные свойства гематита лучше, чем LSDA-потенциал; при величине параметра $U = 2$ эВ, описывающего одноузельное кулоновское взаимодействие d -электронов железа, достигается лучшее согласие со всеми экспериментальными данными; орбитальный момент d -оболочки железа мал ($0.01\mu_B$). Вместе с тем, авторы работы [7] ограничились изучением электронной структуры Fe_2O_3 с ионом Fe^{3+} только в высокоспиновом состоянии и только при нормальных условиях.

Результаты расчетов в приближении GGA + U достигают наилучшего согласия с экспериментальными фотоэмиссионными и обратными фотоэмиссионными спектрами гематита при $U = 4$ эВ [6]. В работе [6] был воспроизведен переход иона железа из высокоспинового в низкоспиновое состояние под давлением и получен $\text{O}2p\text{--Fe}3d$ -режим формирования полупроводниковой щели (щель зарядового переноса). Несмотря на подробный анализ структурных и магнитных изменений, происходящих при повышении давления, авторы оставили открытым вопрос об изменении орбитального состава валентной зоны. Более того, при $U > 4$ эВ переходы не воспроизводятся вообще. В работах [8, 9] использовалось значение $U = 5$ эВ. Следует заметить, что кулоновский параметр U , определенный из подгонки теоретических кривых к экспериментальным фотоэмиссионным спектрам, равен 8 эВ по данным работы [10] или 7 эВ по данным работы [11].

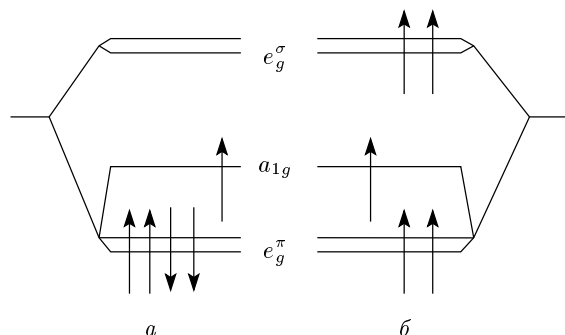


Рис. 1. Схематическая иллюстрация низкоспинового (а) и высокоспинового (б) состояний d -оболочки ионов железа в Fe_2O_3

Таким образом, теоретическое исследование фазового перехода в Fe_2O_3 , по нашему мнению, еще далеко от завершения. Нерешенные проблемы таковы: насколько сильны электронные корреляции после структурного перехода при высоких давлениях; какова величина одноузельного кулоновского взаимодействия U на d -оболочке Fe и как она зависит от давления; возможно ли описание низкоспинового состояния ионов Fe в парамагнитной фазе.

В структуре корунда ионы железа Fe^{3+} располагаются в центрах искаженных октаэдров, в вершинах которых находятся ионы кислорода. В результате группа симметрии C_{3i} (точечная подгруппа пространственной группы $R\bar{3}c$ структуры корунда) определяет расщепление пятикратно вырожденного d -уровня на два двукратно вырожденных уровня, преобразующихся по представлениям e_g^σ и e_g^π , и один невырожденный уровень, преобразующийся по представлению a_{1g} . Схематичное расположение d -уровней представлено на рис. 1. Поскольку величина тригонального искажения октаэдров мала, часто используются обозначения кубических представлений $t_{2g}(= a_{1g} + e_g^\pi)$ и $e_g(= e_g^\sigma)$. Электронная конфигурация d^5 ионов железа может быть реализована в низкоспиновом или высокоспиновом состоянии, представленных схематично на рис. 1. Какое из двух спиновых состояний реализуется в ионах железа, зависит от соотношения величин параметров расщепления подуровней t_{2g} и e_g октаэдрическим кристаллическим полем Δ_{oct} и от обменного хундовского взаимодействия J . Пренебрегая тригональным расщеплением Δ_{trig} (данная величина составляет примерно 0.2 эВ, тогда как $\Delta_{oct} = 2\text{--}4$ эВ), из ионной модели можно получить следующую оценку: при переходе из высокоспинового в низкоспиновое состояние энергия электронной системы изме-

няется на величину $6J - 2\Delta_{oct}$, обусловленную переходом двух электронов с подуровней e_g^σ на подуровни e_g^π (см. рис. 1). Таким образом, для реализации низкоспинового состояния требуется выполнение условия $\Delta_{oct} > 3J$. Обменный хундовский параметр J является характеристикой иона и остается неизменным даже под давлением, тогда как расщепление кристаллическим полем может существенно меняться из-за уменьшения расстояния между атомами и, как следствие, усиления гибридизации $O2p-Fe3d$ -орбиталей при приложении давления. Спиновое состояние ионов железа в Fe_2O_3 в зависимости от приложенного давления может быть следующим. При нормальных условиях обменное взаимодействие ($6J$) «побеждает» кристаллическое поле ($2\Delta_{oct}$) и реализуется высокоспиновое состояние, что подтверждается высокими значениями магнитного момента M ионов железа, $M = (4.6-4.8)\mu_B$ [12]. При высоких давлениях обменное взаимодействие ($6J$) «проигрывает» кристаллическому полю ($2\Delta_{oct}$) и в ионах железа реализуется низкоспиновое состояние, что также предсказывается многочисленными экспериментальными данными [3].

В данной работе описанный сценарий спинового перехода из высокоспинового в низкоспиновое состояние ионов железа в Fe_2O_3 и переход диэлектрик–металл исследуются в рамках двух взаимодополняющих теоретических методов расчета электронной структуры. Проведенные расчеты позволили определить величину одноузельного кулоновского взаимодействия в Fe_2O_3 , магнитные моменты, кривые полной энергии и спектральные функции в структуре корунда при различных значениях приложенного давления, а также спектральные функции реальной структуры типа Rh_2O_3-II .

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Метод обобщенного переходного состояния (GTS), примененный для расчета электронной структуры и полной энергии гематита, подробно изложен в работе [13]. В данном методе одноэлектронные энергии, являющиеся неопределенными множителями Лагранжа в задаче минимизации функционала электронной плотности [14], модифицируются таким образом, чтобы их разности соответствовали наблюдаемым энергиям возбуждений системы, вычисленным с использованием подхода Слэтера [15]. Слэтер продемонстрировал, что энергию ионизации системы Δ_i (энергию удаления электрона на бесконечность) можно вычислить

через одноэлектронную энергию орбитали в так называемом переходном состоянии с полуцелой заселенностью:

$$\Delta_i = E[q_i = 1] - E[q_i = 0] \approx \varepsilon_i(q_i = 0.5). \quad (1)$$

Здесь $E[q_i]$ — полная энергия системы с заселенностью q_i орбитали i , а ε_i — одноэлектронная энергия соответствующей орбитали. Энергию возбуждения системы Δ_{ij} (энергию перехода электрона с орбитали i на орбиталь j) можно вычислить через разность полных энергий системы в возбужденном и основном состояниях:

$$\Delta_{ij} = E[q_i = 0, q_j = 1] - E[q_i = 1, q_j = 0]. \quad (2)$$

Добавляя и вычитая из выражения (2) полную энергию системы без электрона, $E[q_i = 0, q_j = 0]$, и используя равенство (1), можно записать энергию возбуждения системы через разность одноэлектронных энергий в переходном состоянии:

$$\Delta_{ij} = \varepsilon_j(0.5) - \varepsilon_i(0.5). \quad (3)$$

Для расчета энергии орбитали в переходном состоянии оставим два первых члена в разложении одноэлектронной энергии в ряд Тейлора в окрестности точки $q = 0.5$:

$$\varepsilon_i(0.5) = \varepsilon_i(q_i) + (0.5 - q_i) \left. \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial q_i} \right|_{q_i=0.5}. \quad (4)$$

Поправка переходного состояния, $(0.5 - q)\partial\varepsilon/\partial q$, к одноэлектронным энергиям отрицательна для заполненных состояний и положительна для пустых состояний. Таким образом, поправка переходного состояния увеличивает расщепление между пустыми и заполненными состояниями. Производная одноэлектронной энергии орбитали по соответствующей заселенности вычисляется во вспомогательном расчете с условием изменения заселенности выбранной орбитали на 0.5 и неизменной заселенностью остальных орбиталей.

В методе обобщенного переходного состояния [13] подход Слэтера обобщается на случай бесконечных периодических систем. При этом предполагается, что возбуждения в кристалле происходят на локализованных состояниях, которые выбираются в виде функций Ванье $|W_n\rangle$ [16], близких к максимально локализованным [17, 18]. Способ построения функций Ванье, их энергий и заселенностей, использованный в данной работе, подробно изложен в работах [13, 19]. Для коррекции

одноэлектронных энергий функций Ванье вводится функционал обобщенного переходного состояния:

$$E_{GTS}[\rho, \tilde{q}_1, \dots, \tilde{q}_N] = E_{LDA}[\rho] - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N (0.5 - \tilde{q}_n)^2 \left. \frac{\partial \tilde{\epsilon}_n}{\partial \tilde{q}_n} \right|_{\tilde{q}_n=0.5}. \quad (5)$$

Здесь $\tilde{\epsilon}_n$ и \tilde{q}_n — энергия и заселенность соответствующей функции Ванье, N — число функций Ванье, для которых вводится поправка переходного состояния, $E_{LDA}[\rho]$ — функционал электронной плотности в приближении локальной электронной плотности [14]. Одноэлектронные энергии функций Ванье, являющиеся производными полной энергии системы по соответствующим заселенностям, равны

$$\tilde{\epsilon}_n = \frac{\partial E_{GTS}}{\partial \tilde{q}_n} = \tilde{\epsilon}_n^{LDA} + \delta V_n, \quad (6)$$

где δV_n — разность энергий функций Ванье в переходном и основном состояниях,

$$\delta \tilde{V}_n = (0.5 - \tilde{q}_n) \left. \frac{\partial \tilde{\epsilon}_n}{\partial \tilde{q}_n} \right|_{\tilde{q}_n=0.5}.$$

Вариация функционала обобщенного переходного состояния приводит к следующему гамильтониану:

$$\hat{H}_{GTS} = \hat{H}_{LDA} + \sum_{n=1}^N |W_n\rangle \delta V_n \langle W_n|. \quad (7)$$

Решение задачи с этим гамильтонианом находится итеративно до достижения самосогласования по полной зарядовой плотности ρ , заселенностям \tilde{q}_n функций Ванье и производным энергий функций Ванье по соответствующим заселенностям, $\partial \tilde{\epsilon}_n / \partial \tilde{q}_n$.

Для рассмотрения парамагнитного металлического состояния при высоких давлениях применялся метод LDA+DMFT [20], объединяющий приближение локальной электронной плотности (LDA) с теорией динамического среднего поля (DMFT) [21]. Схема метода LDA+DMFT, применявшегося в данной работе, подробно изложена ранее [19]. Из результатов самосогласованных LDA-расчетов вычисляются энергии функций Ванье и конструируется гамильтониан задачи, которая далее решается методом DMFT. Для решения примесной задачи Андерсона, возникающей в методе DMFT, используется квантовый метод Монте-Карло (QMC). Вычислительные трудности данного метода главным образом определяются величиной рассматриваемой температуры и количеством орбиталей. Полное число орбиталей в рассматриваемом случае может быть существенно уменьшено при использовании базиса функций Ванье [13, 19].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Метод GTS был применен для расчета одноэлектронного спектра и полной энергии Fe_2O_3 с высоко- и низкоспиновыми конфигурациями ионов железа Fe^{3+} для различных значений объемов элементарной ячейки (что соответствует приложению внешнего давления в модели всестороннего сжатия). При нормальных условиях Fe_2O_3 имеет ромбоэдрическую структуру корунда с двумя формульными единицами на элементарную ячейку. Такая ячейка является достаточно большой для расчетов методом GTS. Под термином «достаточно большая» здесь имеется в виду следующее: при трансляциях в соседние ячейки функции Ванье не перекрываются, и таким образом исключается эффект самодействия функций Ванье в расчете производной одноэлектронной энергии по соответствующей заселенности. Ромбоэдрическая ячейка была использована во всех расчетах с различными объемами.

Метод GTS реализован в рамках метода линейаризованных маффин-тин-орбиталей (LMTO) в приближении атомных сфер [22]. Для всех расчетов были выбраны следующие параметры метода LMTO. Радиусы атомов железа были зафиксированы на величине $R_{\text{Fe}} = 2.185$ а.е. и оставались неизменными для всех значений объема. В качестве базисных функций были взяты $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -орбитали железа. Радиусы атомов кислорода и пустых сфер масштабировались одинаково, чтобы удовлетворить условию равенства суммы объемов атомных сфер объему элементарной ячейки. В качестве базисных функций были выбраны $2s$ - и $2p$ -орбитали кислорода. Для расчета Fe_2O_3 был определен следующий набор функций Ванье: по пять функций с симметрией d -орбиталей от четырех атомов железа и по три функции с симметрией p -орбиталей от шести атомов кислорода, дающих в сумме 38 функций Ванье. Выбранный набор функций описывает зонную структуру Fe_2O_3 в широком интервале энергий около уровня Ферми от -10 до 6 эВ.

Для расчетов методом GTS были построены функции Ванье [13, 19] $3d$ -состояний железа с симметрией e_g^σ , e_g^π и a_{1g} . Высокоспиновое и низкоспиновое состояния были заданы посредством стартовых значений для величины добавочного потенциала δV (7) для функций Ванье. В случае высокоспинового состояния потенциал для пяти функций одного спина был задан отрицательным, а для пяти функций другого спина — положительным. Низкоспиновое состояние было задано следующим образом: для трех функций с симметрией e_g^π и a_{1g} для одного спина

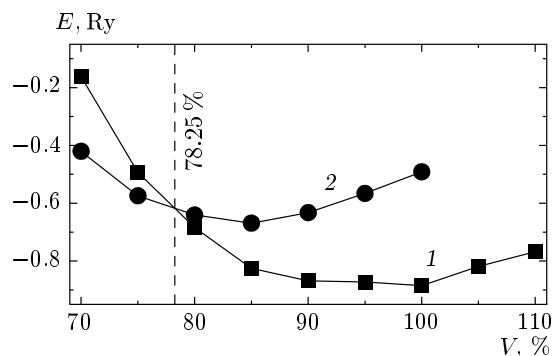


Рис. 2. Вычисленная методом GTS зависимость полной энергии E от объема V элементарной ячейки для Fe_2O_3 в структуре корунда для высокоспиновой (1) и низкоспиновой (2) конфигураций ионов железа Fe^{3+} . Объем, при котором происходит переход ионов железа из высокоспинового состояния в низкоспиновое, обозначен вертикальной штриховой линией. На оси абсцисс величина 100 % соответствует экспериментальному значению объема элементарной ячейки Fe_2O_3 при нормальных условиях. Нуль на оси ординат выбран произвольно

и для двух функций с симметрией e_g^π для второго спина стартовый потенциал δV был выбран отрицательным; для оставшихся пяти функций величина δV была задана положительной. В результате процедуры самосогласования были получены два стабильных решения для низкоспинового и высокоспинового состояний.

На рис. 2 представлены результаты расчета полной энергии E методом GTS для Fe_2O_3 в ромбоэдрической структуре корунда как функции объема элементарной ячейки V для высокоспиновой и низкоспиновой конфигураций. Высокоспиновое состояние имеет минимум энергии в окрестности точки 100 %, что свидетельствует о правильном описании полной энергии в рамках метода GTS. Величина запрещенной энергетической щели при нормальном давлении (объем ячейки 100 %) равна 3.42 эВ для высокоспиновой конфигурации и 1.48 эВ для низкоспиновой. Экспериментальное значение запрещенной щели равно 1.88 эВ [23] для непрямой щели и 2.75 эВ [23], 2–2.7 эВ [24] для прямой. Когда объем элементарной ячейки составляет 78 % от объема V_0 при нормальном давлении, пересечение кривых полной энергии для высокоспиновой и низкоспиновой конфигураций можно интерпретировать как фазовый переход. К недостатку GTS-расчета можно отнести диэлектрическое состояние низкоспиновой конфигурации Fe_2O_3 ниже точки перехода (для 75 %

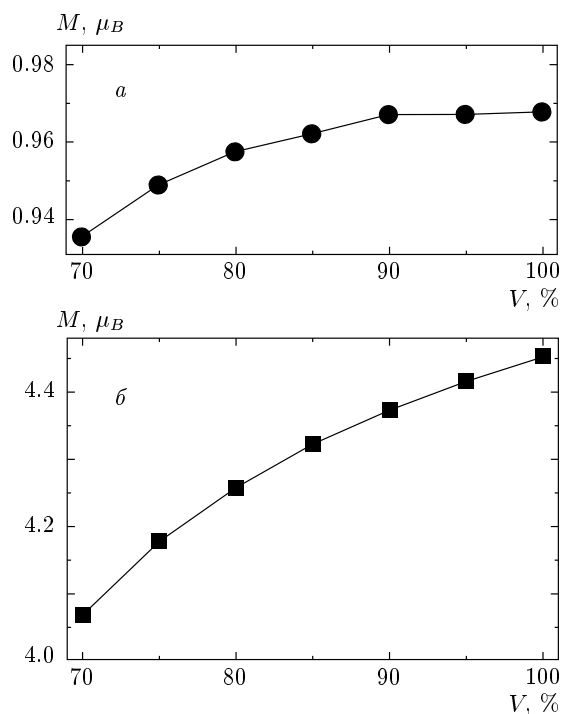


Рис. 3. Вычисленная методом GTS зависимость магнитного момента M иона железа Fe^{3+} от объема элементарной ячейки для низкоспиновой (а) и высокоспиновой (б) конфигураций в структуре корунда

объема величина запрещенной щели равна 1.22 эВ в случае низкоспиновой конфигурации). Причиной этого может служить ферромагнитный дальний магнитный порядок, принимаемый в расчете, в то время как по экспериментальным данным Fe_2O_3 ниже точки перехода является парамагнетиком.

Как уже обсуждалось во Введении, из простейшей ионной модели следует критерий реализации низкоспинового состояния ионов железа: $\Delta_{oct} > 3J$. Обменный параметр J в данной работе был определен из расчетов с фиксированными заселенностями и составил 1 эВ, следовательно, критическим значением для расщепления октаэдрическим кристаллическим полем Δ_{oct} является величина 3 эВ. Данная величина была определена при расчете энергий функций Ванье как разность энергий функций t_{2g} - и e_g -симметрий и зависит от объема элементарной ячейки и кристаллической структуры гематита Fe_2O_3 . Для фазы корунда при нормальном давлении ($V = 100\%$) величина Δ_{oct} составляет примерно 2.5 эВ (при этом $\Delta_{oct} + \Delta_{trig} = 2.6$ эВ), при $V = 80\%$ — 2.55 эВ и $V = 75\%$ — 2.8 эВ, что предполагает высокоспиновое состояние иона железа более

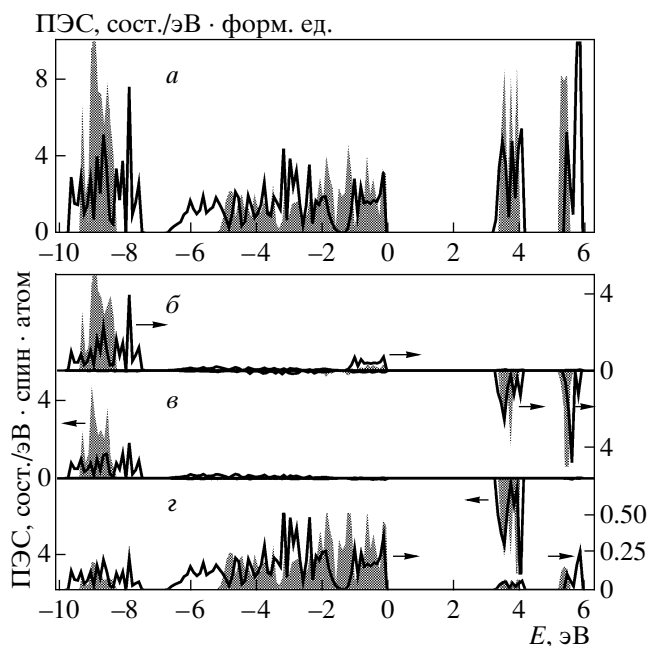


Рис. 4. Полная (а) и парциальные (t_{2g} - (б) и e_g - (в) состояния иона железа и p -состояние (г) иона кислорода) плотности электронных состояний (ПЭС) Fe_2O_3 в структуре корунда для высокоспиновой конфигурации ионов железа в расчетах методом GTS. Затемненные графики относятся к 100 % объема, линиями обозначены результаты для 80 % объема. Кривые для разных объемов совмещены по уровню Ферми, принятому за нуль абсцисс

выгодным. Однако для фазы корунда с элементарной ячейкой 70 % от объема при нормальном давлении значение Δ_{oct} превышает критическое 3 эВ и составляет примерно 3.1 эВ. Таким образом, ионная модель качественно согласуется с полученными в методе GTS результатами по полной энергии (см. рис. 2). Небольшое количественное отклонение критического объема элементарной ячейки (менее 8 % объема элементарной ячейки), при котором происходит спиновый переход, объясняется существенным упрощением модели, в частности пренебрежением тригональным расщеплением Δ_{trig} .

Зависимость величины магнитного момента иона железа, рассчитанного методом GTS, от объема представлена на рис. 3. Для высоко- и низкоспиновой конфигураций величина магнитного момента M монотонно уменьшается с уменьшением объема, что объясняется увеличением p - d -гибридизации вследствие сжатия ближайшего кислородного окружения ионов железа. Для равновесного объема фазы корунда рассчитанное значение магнитного момента

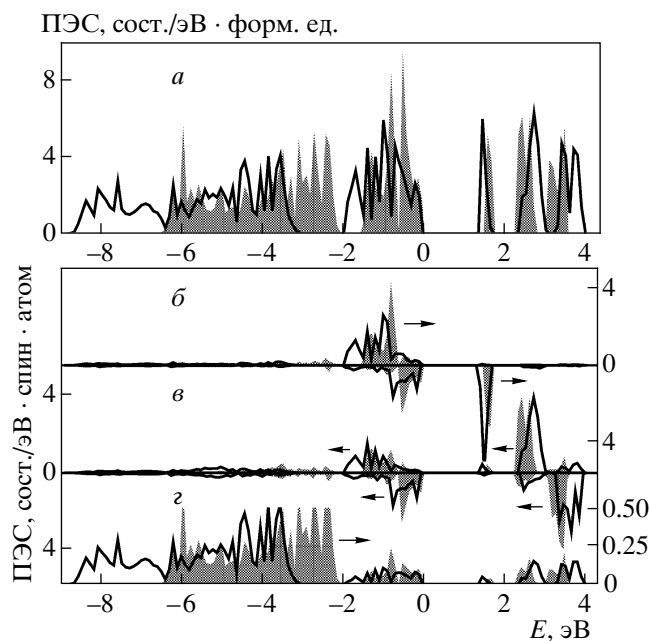


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для низкоспиновой конфигурации ионов железа

$4.5 \mu_B$ хорошо согласуется с экспериментальным значением $(4.6-4.8) \mu_B$ [12].

Графики плотностей состояний для высоко- и низкоспиновой конфигураций для объемов элементарной ячейки, составляющих 100 % и 80 % от V_0 , представленные на рис. 4 и 5, свидетельствуют о том, что уменьшение объема элементарной ячейки приводит к значительному уширению зон, что может являться одной из причин фазового перехода. Из приведенных данных видно, что Fe_2O_3 в высокоспиновой конфигурации является диэлектриком с режимом переноса заряда, в то время как в низкоспиновой конфигурации минимальному возбуждению соответствует d - d -переход.

Для исследования магнитного и спинового состояний Fe_2O_3 при высоком давлении применение методов GTS и LSDA + U не дает достоверного результата, поскольку требует задания дальнего магнитного порядка (ферро- или антиферромагнитного) и в силу данного ограничения не может дать в качестве результата парамагнитное металлическое состояние.

Экспериментальные данные [3] свидетельствуют о низкоспиновом состоянии ионов железа при высоких давлениях. С микроскопической точки зрения это означает заполнение t_{2g} -подзоны иона железа пятью d -электронами (см. рис. 1). В то же время e_g^σ -подзона оказывается не заселенной, и энергия центра тяжести подзоны расположена значительно

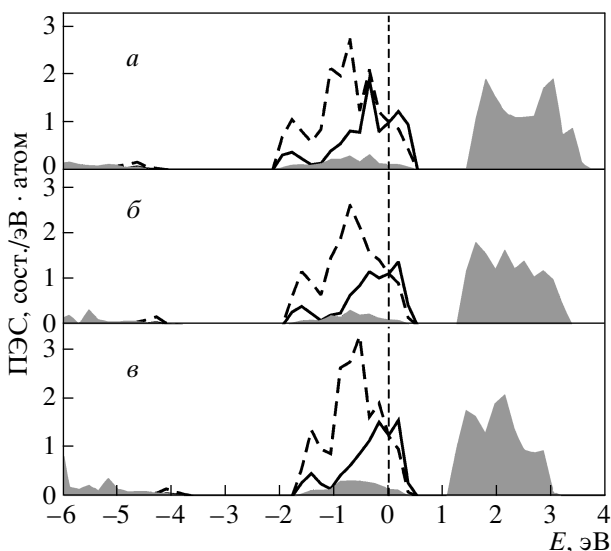


Рис. 6. Парциальные плотности электронных $3d$ -состояний (ПЭС) ионов железа для структуры корунда из LDA-расчетов для подзон a_{1g} (сплошная линия), e_g^π (штриховая) и e_g^σ (затемненная область). Для объема элементарной ячейки 70 % (а) ширина подзоны $t_{2g} = a_{1g} + e_g^\pi$ равна $W = 2.57$ эВ, 75 % (б) — $W = 2.28$ эВ, 80 % (в) — $W = 2.05$ эВ. Уровень Ферми обозначен вертикальной штриховой линией

выше уровня Ферми (на 2 эВ в расчетах LDA, см. ниже рис. 6 и 8). В связи с этим для описания низкоспинового состояния в методе DMFT достаточно использовать только орбитали t_{2g} -симметрии. Для выбранного набора орбиталей и конфигураций экранирующих электронных оболочек необходимо определить параметры прямого U и обменного J взаимодействий, которые требуются в методе DMFT. Это можно сделать из LDA-расчетов с фиксированными заселенностями орбиталей [25]. Проведенные для Fe_2O_3 расчеты показывают, что для частично заполненной t_{2g} -подзоны величина параметра прямого кулоновского взаимодействия U составляет 2.3 эВ для всех рассмотренных объемов фазы корунда, обменный параметр J равен 1 эВ.

Для исследования спинового перехода были рассмотрены три объема элементарной ячейки Fe_2O_3 в структуре корунда вблизи экспериментального критического объема, составляющего 82 % от равновесного объема V_0 , в модели всестороннего сжатия. На рис. 6 приведены парциальные плотности a_{1g} - и e_g^π -состояний, а также вклады e_g^σ -состояний (затемненное поле) из LDA-расчетов. На рис. 6 величина W обозначает ширину коррелированной

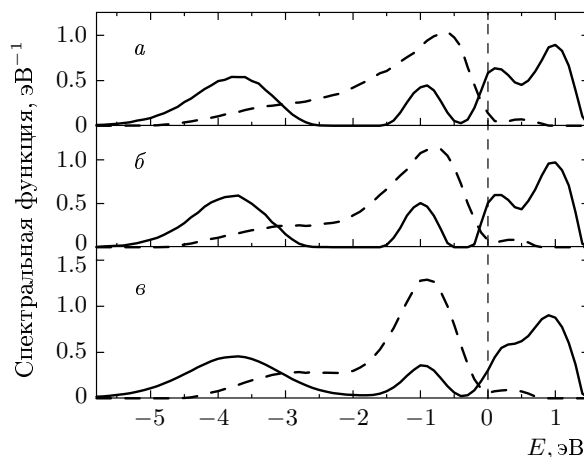


Рис. 7. Спектральные функции, полученные из LDA+DMFT-результатов для Fe_2O_3 в фазе корунда для трех объемов (а — 70 %; б — 75 %; в — 80 %) для подзон e_g^π (штриховая линия) и a_{1g} (сплошная). В качестве метода решения примесной задачи использовался квантовый метод Монте-Карло. Расчеты проводились для температуры 1160 К. Уровень Ферми обозначен вертикальной штриховой линией

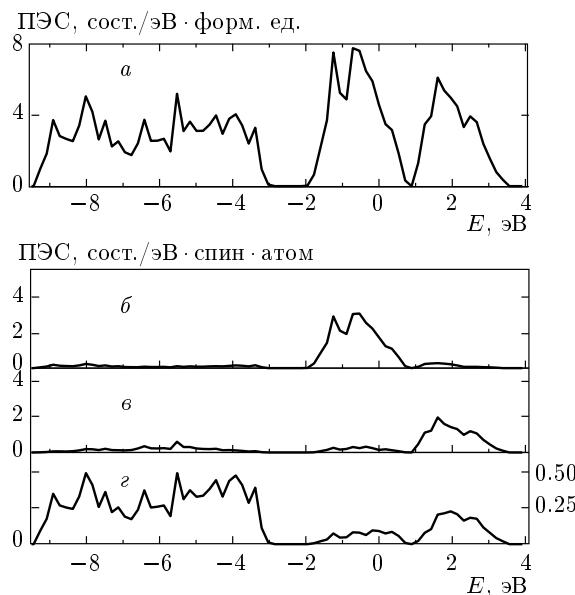


Рис. 8. Полная (а) и парциальные (t_{2g} - (б) и e_g - (в) состояния иона железа и p -состояние (з) иона кислорода) плотности электронных состояний (ПЭС) для экспериментально наблюдаемой структуры Fe_2O_3 типа Rh_2O_3 -II, полученные в LDA-расчете. Уровень Ферми соответствует нулю оси абсцисс

t_{2g} -подзоны. Оказывается, что изменение объема элементарной ячейки на 10 % приводит к уширению t_{2g} -подзоны более чем на 20 %. Для перехода металл–диэлектрик в ряде случаев одним из главных показателей режима металла, диэлектрика или граничного состояния (с образованием квазичастичного пика на уровне Ферми) является соотношение параметров U и W для коррелированной зоны [21]. При этом увеличение ширины W зоны приводит к металлическому состоянию с большей спектральной плотностью на уровне Ферми, что, по-видимому, наблюдается в структуре корунда Fe_2O_3 при приложении давления. На рис. 7 приведены результаты расчетов методом LDA+DMFT. Было обнаружено, что в данных объемах действительно реализуется низкоспиновое состояние с почти полностью заполненными e_g^π -зонами, частично заполненной a_{1g} -подзоной и металлическим характером спектральных функций на уровне Ферми. Следует отметить, что при уменьшении объема элементарной ячейки от 80 % до 70 % равновесного объема наблюдается усиление металлического характера полученного парамагнитного (низкоспинового) решения за счет увеличения спектральной плотности a_{1g} -орбитали на уровне Ферми.

Однако в экспериментах обнаружено, что кроме спинового перехода в соединении имеет место структурный переход из фазы корунда в фазу типа Rh_2O_3 -II [3]. Для проверки возможного влияния данной кристаллической структуры на низкоспиновое состояние были проведены дополнительные расчеты. Ниже представлены результаты, полученные для Fe_2O_3 в структуре типа Rh_2O_3 -II. На рис. 8 показаны полная и парциальные плотности состояний из LDA-расчета. В целом t_{2g} - и e_g -подзоны для данной структуры и структуры корунда похожи. Однако в фазе Rh_2O_3 -II ширина t_{2g} -подзоны составляет 2.74 эВ, что превышает соответствующее значение для фазы корунда и обусловлено более низкой симметрией. Полученные методом LDA+DMFT спектральные функции (рис. 9) показывают, что на уровне Ферми спектральная плотность увеличивается по сравнению со случаем структуры корунда (ср. с рис. 7), при этом две e_g^π -орбитали практически полностью заселены, как и для фазы корунда, а орбиталь a_{1g} частично заселена и дает большой металлический вклад на уровне Ферми. В спектральной плотности этой орбитали могут быть четко идентифицированы как квазичастичный пик на уровне Ферми, так и нижняя и верхняя хаббардовские зоны. Полученные результаты подтверждают присутствие низкоспинового состояния в Fe_2O_3 в структуре типа

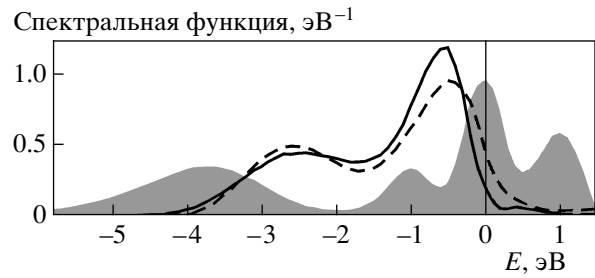


Рис. 9. Спектральные функции, полученные из LDA+DMFT-результатов для фазы Rh_2O_3 -II соединения Fe_2O_3 . В качестве метода решения примесной задачи использовался квантовый метод Монте-Карло. Расчеты проводились для температуры 1160 К. Сплошная и штриховая линии соответствуют подзонам e_{g1}^π и e_{g2}^π , затемненная область — a_{1g} . Уровень Ферми обозначен вертикальной сплошной линией

Rh_2O_3 -II, электронный спектр которой имеет большую плотность на уровне Ферми, характерную для металла.

4. ВЫВОДЫ

Переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние и переход диэлектрик–металл в гематите Fe_2O_3 под давлением исследовались методом обобщенного переходного состояния (GTS) и в рамках приближения локальной электронной плотности, объединенного с теорией динамического среднего поля (LDA+DMFT). В результате расчетов фазы корунда при различных давлениях методом GTS в базисе функций Ванье показано, что при сжатии элементарной ячейки гематита более 78 % от равновесного объема Fe_2O_3 низкоспиновое состояние становится более выгодным по полной энергии, тогда как для более низких давлений в соединении реализуется высокоспиновое состояние. Величины магнитного момента и запрещенной щели, полученные для фазы корунда в рамках метода GTS, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Величина кулоновского параметра U для рассмотренных объемов остается практически неизменной и составляет 2.3 эВ для t_{2g} -оболочки иона железа, что подтверждает наличие сильных электронных корреляций в фазах Fe_2O_3 под давлением. Для трех объемов ячейки Fe_2O_3 в структуре корунда для давлений ниже перехода в металлическое состояние расчеты LDA+DMFT дают низкоспиновое парамагнитное

решение, что также соответствует эксперименту. При уменьшении объема металлический характер состояния усиливается за счет уширения коррелированных t_{2g} -зон. В расчетах для фазы корунда металлическое парамагнитное состояние сохраняется вплоть до объема 80% от объема ячейки при нормальном давлении. Из расчетов электронной структуры следует, что структурный переход Fe_2O_3 в фазу типа Rh_2O_3 -II не является основной причиной переходов диэлектрик–металл и низкоспиновое–высокоспиновое состояния. Однако результаты расчетов методом LDA+DMFT показывают, что за счет большей ширины коррелированных t_{2g} -зон данная структура дополнительно стабилизирует парамагнитное состояние.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-81017, 07-02-00041), NWO 047.016.005, в рамках проекта 28 подпрограммы №3 программы №9 Президиума РАН. Один из авторов (А. В. Л.) благодарит за поддержку Фонд «Династия» и Международной центр фундаментальной физики (Москва), другой автор (М. А. К.) благодарит Фонд содействия отечественной науке.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).
2. H. Liu, W. A. Caldwell, L. R. Benedetti et al., *Phys. Chem. Min.* **30**, 582 (2003).
3. M. P. Pasternak, G. Kh. Rozenberg, G. Yu. Machavariani et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4663 (1999).
4. G. Kh. Rozenberg, L. S. Dubrovinsky, M. P. Pasternak et al., *Phys. Rev. B* **65**, 064112 (2002).
5. J. Badro, G. Fiquet, V. V. Struzhkin et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 205504 (2002).
6. G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **69**, 165107 (2004).
7. M. P. J. Punkkinen, K. Kokko, W. Hergert, and J. J. Väyrynen, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 2341 (1999).
8. A. Bandyopadhyay, J. Velev, W. H. Butler et al., *Phys. Rev. B* **69**, 174429 (2004).
9. V. V. Mazurenko and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **71**, 184434 (2005).
10. A. Fujimori, M. Saeki, N. Kimizuka et al., *Phys. Rev. B* **34**, 7318 (1986).
11. A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh et al., *Phys. Rev. B* **46**, 3771 (1992).
12. J. M. D. Coey and G. A. Sawatzky, *J. Phys. C* **4**, 2386 (1971).
13. V. I. Anisimov and A. V. Kozhevnikov, *Phys. Rev. B* **72**, 075125 (2005).
14. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
15. J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. IV, McGraw-Hill, New York (1974).
16. G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
17. N. Marzari and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, 12847 (1997).
18. K. Wei, H. Rosner, W. E. Pickett, and R. T. Scalettar, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 167204 (2002).
19. V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov et al., *Phys. Rev. B* **71**, 125119 (2005).
20. K. Held, I. A. Nekrasov, G. Keller et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 2599 (2006).
21. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
22. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
23. F. P. Koffyberg, K. Dwight, and A. Wold, *Sol. St. Comm.* **30**, 433 (1979).
24. Keu Hong Kim, Sung Han Lee, and Jae Shi Choi, *J. Phys. Chem. Sol.* **46**, 331 (1985).
25. W. E. Pickett, S. C. Erwin, and E. C. Ethridge, *Phys. Rev. B* **58**, 1201 (1998).