

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА NiO ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

С. Г. Овчинников^{a*}, Т. М. Овчинникова^b

^a Институт физики им. Л. В. Киренского,
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр»
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Институт леса им. В. Н. Сукачева,
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр»
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 14 апреля 2021 г.,
после переработки 14 апреля 2021 г.
Принята к публикации 8 мая 2021 г.

В рамках многоэлектронного подхода изучено влияние высокого давления на электронные свойства NiO. Физика низких энергий описывается эффективной моделью Хаббарда, учитывающей d -электроны Ni и p -электроны O в трех зарядовых секторах гильбертова пространства: нейтральных состояниях (конфигурации $d^8 + d^9 \underline{L} + d^{10} \underline{L}^2$), состояниях с одной дыркой (конфигурации $d^7 + d^8 \underline{L} + d^9 \underline{L}^2$) и состояниях с одним добавленным электроном ($d^9 + d^{10} \underline{L}$), где \underline{L} обозначает дырку на лиганде. Из-за кроссовера термов с высоким спином (HS) и низким спином (LS) в состояниях с одной дыркой при давлении P_S , определяемом конкуренцией хундовского внутриатомного обменного взаимодействия и увеличивающегося с давлением кристаллического поля $10Dq$, эффективный параметр Хаббарда U_{eff} и зарядовая щель E_g зависят от давления. Мы получили слабое увеличение E_g для $P < P_S$ и слабое уменьшение E_g для $P > P_S$. Давление перехода Мотта–Хаббарда оценивается в интервале 450–650 ГПа.

DOI: 10.31857/S004445102109011X

1. ВВЕДЕНИЕ

Сильнокоррелированные электронные системы (SCES) включают в себя множество новых материалов, таких как изоляторы Мотта, сверхпроводники с высоким T_C , манганиты с колоссальным магнитосопротивлением, мультиферроики, тяжелые фермионы и т. д. Сильные локальные кулоновские взаимодействия приводят к специфическим свойствам SCES. NiO является одним из наиболее важных соединений SCES. Мотт [1] считал, что NiO демонстрирует отклонение от одноэлектронной зонной теории, что потом привело к понятию изоляторов Мотта. Ожидается, что при высоком внешнем давлении увеличение ширины электронной зоны приведет к переходу изолятор–металл (ИМТ) с закрытием диэлектрической щели и делокализацией $3d$ -элект-

ронов [2] и коллапсом магнитных моментов [3]. Во многих других монооксидах $3d$ -металлов металлизация и магнитный коллапс известны, например, выше 70 ГПа в FeO [3, 4], от 80 до 100 ГПа в MnO [5, 6] и выше 120 ГПа в CoO [7, 8]. До сих пор было установлено, что NiO стабилен до 147 ГПа [9], не было обнаружено магнитного коллапса при ядерном рассеянии вперед синхротронного излучения до 280 ГПа [10]. Зависимость диэлектрической щели от давления по изменениям спектров оптического поглощения и переход в металлическое состояние при 240 ГПа по измерениям сопротивления были найдены в работе [11]. По мнению авторов [11], измеренный ими переход в NiO, скорее всего, обусловлен индуцированными примесями носителями заряда и не отражает внутреннюю физику диэлектрического состояния NiO.

Теория функционала плотности (DFT) в настоящее время довольно успешно применяется в физике конденсированных сред для описания зонных электронов в периодических кристаллических ре-

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

шетках [12]. Тем не менее, для SCES простейшие версии теории, такие как LDA и GGA, обычно терпели неудачу [13]. Локализованные электроны могут быть лучше описаны в кластерных подходах с более адекватным учетом сильных кулоновских взаимодействий. Для NiO кластерная модель была предложена в работах [14, 15]. В этом подходе рассматривается 10-зарядный кластер $(\text{NiO}_6)^{10-}$, и его электронная структура описывается конфигурационным взаимодействием. Хотя трансляционная симметрия игнорируется, локальные взаимодействия можно явно учитывать. Наиболее важными взаимодействиями являются кулоновские $d-d$ -взаимодействия и $O2p$ -Ni $3d$ -гибридизация. Это достигается путем рассмотрения дудырочных конфигураций, формирующих основное состояние (d^8 , $d^9\bar{L}$ и $d^{10}\bar{L}^2$), однодырочных состояний, формирующих спектры сродства к электронам (BIS) (d^9 и $d^{10}\bar{L}$), и трехдырочных состояний, определяющих спектры ионизации (XPS) (d^7 , $d^8\bar{L}$, $d^9\bar{L}^2$ и $d^{10}\bar{L}^3$). Дырки определяются относительно заполненных состояний $3d$ - и лиганда ($O2p$), а \bar{L} обозначает дырку на лиганде. В рамках кластерного подхода был сделан вывод, что NiO не является изолятором Мотта – Хаббарда [16]. Общая классификация двух конкурирующих состояний изолятора, изолятора Мотта – Хаббарда и изолятора с переносом заряда, была предложена Зааненом, Завацким и Алленом [17]. По-видимому, NiO можно поместить в промежуточный режим фазовой диаграммы Заанена, Завацкого и Аллена. Недавний анализ экспериментальных данных рентгеновской спектроскопии и электронной структуры NiO в рамках кластерного подхода можно найти в работе [18].

Для рассмотрения SCES в рамках модели Хаббарда были предложены несколько различных численных подходов, таких как квантовый метод Монте-Карло (QMC) [19–23], кластерная теория возмущений (CPT) [24, 25], вариационное кластерное приближение (VCA) [26], динамическая теория среднего поля (DMFT) [27], ее кластерные обобщения (CDMFT) [28, 29] и другие методы, предназначенные для работы с сильнокоррелированными системами [30–34], см. недавний обзор [35]. Для введения эффектов сильных корреляций в теорию функционала плотности было изобретено несколько гибридных схем, LDA+DMFT с локальной собственной энергией [36–39] и его кластерными расширениями [29, 40–42].

Для объединения достоинств зонного и кластерного подходов к SCES нами был предложен многоэлектронный обобщенный метод сильной связи

(GTB) [43]. В этом методе развиваются идеи Хаббарда в режиме сильных корреляций [44] для многозонной $p-d$ модели, позволяющей рассматривать различные SCES, такие как купраты, манганиты, кобальтаты и др. Параметры модели могут быть рассчитаны *ab initio* в рамках гибридного подхода LDA + GTB [45, 46]. Низкоэнергетический предел в GTB описывается эффективной моделью Хаббарда с параметром [17]

$$U_{eff} = E_0(n+1) + E_0(n-1) - 2E_0(n),$$

где $E_0(n)$ — энергия основного терма кластера MeO_6 с n электронами, для NiO $n = 8$. Подобно кластерным подходам [14, 15], основной терм $E_0(n)$ образуется смесью конфигураций d^n , $d^{n+1}\bar{L}$, $d^{n+2}\bar{L}^2$. Межкластерный перескок электронов может быть записан в терминах многоэлектронных X -операторов Хаббарда, построенных на собственных состояниях кластеров $n-1$, n и $n+1$. Это позволяет выйти за рамки кластерной модели и рассчитать электронную структуру решетки в рамках такой эффективной модели Хаббарда. При высоком давлении различные конфигурации d^n могут подвергаться спиновому переходу из состояния HS в состояние LS, что приводит к зависящему от давления $U_{eff}(P)$ [47, 48]. Недавно мы рассмотрели влияние высокого давления на электронную структуру CoO [49].

В данной работе мы рассмотрим влияние высокого давления на электронную структуру и свойства NiO. Особенностью NiO является стабильность нейтральных состояний d^8 и с одним добавленным электроном d^9 , а также кроссовер HS-LS в конфигурации с одним удаленным электроном d^7 . Этот кроссовер приводит к излому в зависимости $U_{eff}(P)$. Наша теория содержит два параметра, зависящих от давления, производные кристаллического поля и ширины электронной зоны по давлению. Первый из них был найден в [50] из зависимости от давления энергий оптических $d-d$ -возбуждений. Второй мы оцениваем по зависящей от давления температуре Нееля [51]. Затем мы можем экстраполировать диэлектрическую щель до нуля, чтобы оценить, что переход Мотта – Хаббарда и магнитный коллапс в NiO можно ожидать в интервале 450–650 ГПа.

Остальная часть статьи организована следующим образом. Основные идеи многоэлектронного обобщенного подхода сильной связи (GTB) и его связь с точным представлением Лемана обсуждаются в разд. 2. Влияние спинового кроссовера в состояниях с одной дыркой на зависимость $U_{eff}(P)$ от давления описано в разд. 3. Оценка приращенной ширины электронной зоны с ростом давления по

экспериментальным данным для температуры Нееля $T_N(P)$ обсуждается в разд. 4. Раздел 5 содержит анализ зависимостей от давления диэлектрической щели E_g ниже и выше спинового кроссовера. Оценка критического давления перехода Мотта–Хаббарда в рамках двух подходов также приведена в разд. 5. Линейная экстраполяция ширины зоны приводит к $P_{IMT} = 900$ ГПа, более реалистичный подход с использованием уравнения состояний Берча–Мурнагана дает P_{IMT} в интервале 450–650 ГПа. Обсуждение результатов приведено в разд. 6.

2. ОСНОВНЫЕ ИДЕИ МНОГООЛЕКТРОННОГО ОБОБЩЕННОГО МЕТОДА СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Для прояснения понятия электрона в сильнокоррелированных системах, где привычная одноэлектронная теория неприменима, мы начнем с точного представления Лемана для одноэлектронной функции Грина при нулевой температуре [52]:

$$G_\sigma(k, \omega) = \sum_m \left(\frac{A_m(k, \omega)}{\omega - \Omega_m^+} + \frac{B_m(k, \omega)}{\omega - \Omega_m^-} \right).$$

Полоса этой функции определяются набором одночастичных возбуждений (квазичастиц) с энергиями

$$\begin{aligned} \Omega_m^+ &= E_m(N+1) - E_0(N) - \mu, \\ \Omega_m^- &= E_0(N) - E_m(N-1) - \mu \end{aligned}$$

и спектральными весами

$$\begin{aligned} A_m(k, \omega) &= |\langle 0, N | a_{k\sigma} | m, N+1 \rangle|^2, \\ B_m(k, \omega) &= |\langle m, N-1 | a_{k\sigma} | 0, N \rangle|^2. \end{aligned}$$

Здесь $|m, N\rangle$ обозначает m -ое собственное состояние системы с N электронами,

$$H |m, N\rangle = E_m |m, N\rangle.$$

При конечных температурах представление Лемана выглядит следующим образом:

$$G_\sigma^R(k, \omega) = \sum_{mn} W_n \frac{A_{mn}(k, \omega)}{\omega - \Omega_{mn}^+ + i0} \left(1 + e^{-\Omega_{mn}^+/T} \right).$$

Теперь квазичастица определяется как возбуждение из начального состояния n в конечное m с энергией

$$\Omega_{mn}^+ = E_m(N+1) - E_n(N) - \mu.$$

Статистический вес состояния $|n\rangle$ находится из распределения Гиббса с термодинамическим потенциалом Ω :

$$W_n = \exp\{(\Omega - E_n + \mu N)/T\}.$$

При ненулевой температуре оба состояния, основное $|0, N\rangle$ и возбужденное $|n, N\rangle$ частично заняты. Таким образом, квазичастица нумеруется парой индексов (m, n) . Это одноэлектронное возбуждение в многоэлектронной системе за счет добавления одного электрона к исходному N -электронному состоянию $|n, N\rangle$ с образованием конечного $(N+1)$ -электронного состояния $|m, N+1\rangle$. Энергия добавления электронов равна

$$\Omega_{mn}^+ = E_m(N+1) - E_n(N) - \mu,$$

в то время как энергия удаления электронов равна

$$\Omega_{mn}^- = E_m(N) - E_n(N-1) - \mu.$$

В практических расчетах представление Лемана бесполезно, поскольку точные многоэлектронные собственные состояния $|m, N\rangle$ для кристалла неизвестны.

Метод ГТВ — это реализация многоэлектронных идей представления Лемана в рамках кластерной теории возмущений. В этом подходе полный гамильтониан переписывается как сумма всех внутрикластерных членов H_f , $H_0 = \sum H_f$ и сумма всех межкластерных членов H_{fg} , $H_{int} = \sum H_{fg}$. Внутрикластерный гамильтониан H_f включает в себя все d -электроны и ближайшие кислородные p -орбитали, которые ортогонализированы для формирования молекулярных орбиталей с центром на узле решетки f (подробнее см. [45, 46]), и все локальные взаимодействия p - и d -электронов. Численная точная диагонализация локальной части обеспечивает точные многоэлектронные собственные энергии и собственные состояния кластера,

$$H_f |m\rangle = E_m |m\rangle.$$

Подобно обычной модели Хаббарда, мы вводим операторы Хаббарда

$$X_f^{m,n} = |m\rangle \langle n|,$$

определяемые набором точных внутрикластерных собственных состояний. Тогда локальная часть полного гамильтониана становится диагональной

$$H_f = \sum_m E_m X_f^{m,m}$$

и описывает энергию многоэлектронных термов $|m\rangle$ в различных конфигурациях. Гильбертово пространство точных собственных состояний для кластера NiO₆ схематично показано на рис. 1. Здесь занятый при $T = 0$ основной терм d^8 с $S = 1$ отмечен

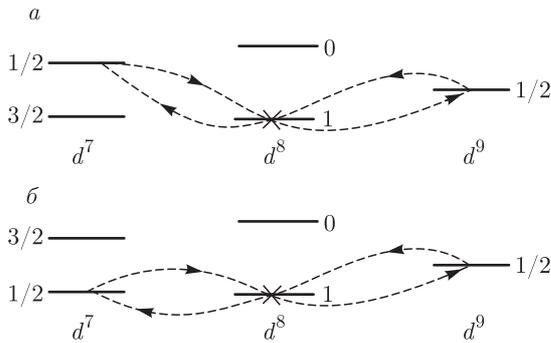


Рис. 1. Схема многоэлектронных термов кластера NiO_6 для трех секторов гильбертова пространства для конфигураций с 8 электронами (зарядово-нейтральное состояние), с одной дыркой (7 электронов) и с одним добавленным электроном (9 электронов). Для каждого терма указано значение спина, нижний терм d^8 заселен при нулевой температуре, что отмечено крестиком. Штриховые линии показывают виртуальные электронно-дырочные возбуждения, формирующие антиферромагнитное суперобменное взаимодействие. Верхняя часть (а) относится к давлениям ниже спинового кроссовера P_S в дырочном секторе, нижняя часть (б) для давления выше кроссовера

крестиком, а возбужденный d^8 синглет пуст. Термы с удалением электрона (рождением дырки) в конфигурации d^7 — это HS с $S = 3/2$ и LS с возбужденным $S = 1/2$ термами для низкого давления (рис. 1а), которые инвертируются выше спинового кроссовера, см. уравнение (4) ниже (рис. 1б). Для состояний d^9 с добавлением электрона мы показываем только основной терм с $S = 1/2$.

Следующим шагом в GTV является включение эффектов межкластерных перескоков и взаимодействий, которые рассматриваются в рамках теории возмущений. Анализ диаграммного ряда в рамках диаграммной техники для операторов Хаббарда [53] приводит к точному обобщенному уравнению Дайсона [54] для фермионных квазичастиц с электрическим зарядом e и спином $1/2$. Таким образом, электрон представляет собой линейную комбинацию возбуждений между различными многоэлектронными термами, аналогичную представлению Лемана. Они были названы хаббардовскими электронами в подходе GTV, чтобы подчеркнуть разницу со свободным электроном.

3. НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНАЯ МОДЕЛЬ ХАББАРДА ДЛЯ NiO

Хорошо известно, что сильные корреляции расщепляют одноэлектронную зону в модели Хаббарда

на нижнюю и верхнюю подзоны Хаббарда (соответственно ЛНВ и УНВ). В обычной модели Хаббарда с орбитально-невырожденной зоной шириной $2W$ и внутриатомным кулоновским параметром Хаббарда U запрещенная зона в пределе сильных электронных корреляций ($U \gg W$), $E_g = U - W$, уменьшается с ростом давления P из-за расширения зоны, возникающего в результате уменьшения межатомного расстояния,

$$W(P) = W(0) + \alpha_W P.$$

Это приводит к переходу изолятор–металл Мотта–Хаббарда в случае наполовину заполненной зоны, когда полуширина зоны достигает критического значения $W_C = aU$ ($a \sim 1$) [1, 45]. Параметр Хаббарда U имеет внутриатомную природу и считается независимым от давления.

Ситуация становится иной в многоорбитальных аналогах модели Хаббарда, которые могут быть использованы для описания NiO. Для таких моделей исходные концепции Хаббарда должны быть дополнены с учетом различных многоэлектронных термов d^n и анионных состояний sp . В низкоэнергетическом диапазоне эффективный гамильтониан такой многозонной p - d -модели в рамках подхода GTV может быть записан в виде эффективной модели Хаббарда, в которой атомные термы d^0 , d^1 и d^2 исходной модели Хаббарда заменены локальными многоэлектронными термами d^7 , d^8 и d^9 [17, 55]. Здесь каждый термин d^n — это просто обозначение, означающее гибридный терм $d^n + d^{n+1}\underline{L} + d^{n+2}\underline{L}^2$, как в кластерных подходах. В атомном пределе ($W = 0$) аналоги ЛНВ и УНВ соответствуют энергиям

$$\Omega_v = E_0(d^8) - E_0(d^7)$$

(валентная зона) и

$$\Omega_c = E_0(d^9) - E_0(d^8)$$

(зона проводимости). Предполагается, что среднее число электронов равно $\langle n_e \rangle = 8$. Щель между УНВ и ЛНВ определяется эффективным параметром Хаббарда [17]

$$U_{eff} = \Omega_c - \Omega_v = E_0(9) + E_0(7) - 2E_0(8). \quad (1)$$

Из-за конкуренции между внутриатомным обменом Хунда J_H и кубической составляющей кристаллического поля $10Dq$ каждая конфигурация d^n ($n = 4-7$) может иметь основные состояния либо HS, либо LS [56]. Спин-кроссовер HS-LS может происходить за счет роста кристаллического поля с давлением, которое также может быть аппроксимировано линейной зависимостью [57]

$$10Dq(P) = 10Dq(0) + \alpha_{\Delta}P.$$

В результате спиновый кроссовер изменяет $U_{eff}(d^n)$, что и приводит к связи с переходом Мотта – Хаббарда. Влияние спин-кроссовера на параметр электронной корреляции оказывается не универсальным; для ионов d^5 U_{eff} подавляется, тогда как для ионов d^6 U_{eff} увеличивается из-за спинового кроссовера [47, 48, 58], для ионов d^7 в CoO U_{eff} не изменяется при спиновом кроссовере [49].

Для NiO только состояние с удалением электрона может проявить спиновый кроссовер между двумя термами:

а) терм с высоким спином (HS) со спином $S = 3/2$ и энергией

$$E_{HS}(d^7) = E_C(d^7) - 8Dq - 11J_H; \quad (2)$$

б) низкоспиновый (LS) терм, со спином $S = 1/2$ и энергией

$$E_{LS}(d^7) = E_C(d^7) - 18Dq - 9J_H. \quad (3)$$

Здесь $E_C(d^7)$ является независимой от спина частью кулоновского взаимодействия для семи электронов в кластере $(NiO_6)^{9-}$. Из этих формул следует, что для свободного иона в нулевом кристаллическом поле состояние с высоким спином более благоприятно по энергии, но с увеличением кристаллического поля энергия состояния с низким спином уменьшается быстрее, и обе энергии становятся равными при $10Dq = 2J_H$. Это условие соответствует давлению

$$P_S = (2J_H - 10Dq(0))/\alpha_{\Delta}. \quad (4)$$

Для конфигураций d^8 и d^9 энергии основных термов равны

$$E(d^8) = E_C(d^8) - 12Dq - 13J_H, \quad (5)$$

$$E(d^9) = E_C(d^9) - 6Dq - 16J_H. \quad (6)$$

Окончательно, мы можем записать $U_{eff}(P)$ ниже и выше давления кроссовера P_S следующим образом:

$$\begin{aligned} U_{eff} &= U(8) + 10Dq - J_H, & P < P_S, \\ U_{eff} &= U(8) + J_H, & P > P_S. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь

$$U(8) = E_C(d^9) + E_C(d^7) - 2E_C(d^8)$$

— не зависящий от давления вклад. Зависящая от давления диэлектрическая щель может быть записана в виде

$$E_g(P) = U(8) - J_H + \Delta_0 - W(0) + (\alpha_{\Delta} - \alpha_W)P, \quad P < P_S, \quad (8)$$

$$E_g(P) = U(8) + J_H - W(0) - \alpha_W P, \quad P > P_S.$$

Здесь мы обозначили $10Dq(P=0) = \Delta_0$. Из уравнения (8) следует, что увеличение кристаллического поля при малом давлении ниже давления спинового кроссовера приводит к росту диэлектрической щели, в то время как увеличение ширины зоны приводит к уменьшению щели для всех давлений. Таким образом, кроссовер HS-LS для соединений с ионными состояниями d^8 конкурирует с тенденцией к переходу изолятор–металл (ИМТ) при росте давления. В зависимости от соотношений между двумя барическими производными α_{Δ} и α_W щель может изменять начальный рост на уменьшение с дальнейшим увеличением давления или монотонно уменьшаться с давлением. Во всяком случае, в обоих случаях щель будет иметь излом при давлении спинового кроссовера P_S в незанятой конфигурации d^7 .

4. ОБСУЖДЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

Некоторые параметры известны из литературы. Например, кристаллическое поле в отсутствие внешнего давления $\Delta_0 = 0.08 \text{ Ry} = 1.08 \text{ эВ}$ найдено из спектров оптического поглощения [59, 60], его барическая производная $\alpha_{\Delta} = 7.28 \text{ мэВ/ГПа}$ взята из оптических спектров, зависящих от давления [50]. Полуширина электронной зоны $W(0)$ и кулоновские параметры U и J_H были оценены на основе анализа экспериментальных данных [16]. Дополнительная подгонка этих параметров с использованием зависящих от давления спектров оптического поглощения NiO была приведена в [11] и дает следующие результаты: $U(8) = U = 5.45 \text{ эВ}$, $J_H = 0.75 \text{ эВ}$, $W(0) = 1.8 \text{ эВ}$.

При этих параметрах давление спинового кроссовера $P_S = 57.7 \text{ ГПа}$ очень близко к излому в щели E_g при 55 ГПа , измеренному в [11]. Единственным до сих пор неизвестным параметром является барическая производная ширины зоны α_W , ниже мы обсудим, как можно использовать барическую зависимость температуры Нееля $T_N(P)$ [51], $dT_N/dP = 7.33 \text{ К/ГПа}$, для оценки этого параметра. В теории Андерсона [61] для NiO известно, что 180-градусное антиферромагнитное сверхобменное взаимодействие ближайших магнитных катионов равно $J = 2t^2/U_{eff}$. Здесь t — параметр катион-анион-катион межатомного перескока электронов, определяющий полуширину зоны $W(0) = 6t_0$. При $W(0) = 1.8 \text{ эВ}$ получается $t_0 = 0.3 \text{ эВ}$. Для NiO 90-градусный обмен ближайшими соседями ничтожно мал, и мы будем пренебрегать им. Параметр $U_{eff} = U + J_H$ в знаменателе эффективного

обмена Гейзенберга в случае NiO определяется рождением и аннигиляцией виртуальной электронно-дырочной пары. Эти возбуждения включают в себя LS-конфигурацию с удалением электрона (см. рис. 1, при $P = 0$ основной член d^7 имеет $S = 3/2$, но обменная АФМ-связь осуществляется через $S = 1/2$ LS-терм d^7 для всех давлений [62]), поэтому для $P = 0$ в приближении среднего поля для эффективной модели Гейзенберга с обменным взаимодействием J , $S = 1$ и числом вторых соседей $z_2 = 6$ температура Нееля может быть записана в виде

$$T_N(0) = S(S + 1)Jz_2/3 = 8t_0^2/(U + J_H). \quad (9)$$

Барическая производная температуры Нееля равна

$$\frac{dT_N}{dP} = \frac{16t_0}{U + J_H} \alpha_t, \quad (10)$$

где α_t определяет увеличение параметра перескока под давлением,

$$t(P) = t_0 + \alpha_t P.$$

С приведенными выше параметрами U , J_H , t_0 и экспериментальным значением $dT_N/dP = 7.33$ К/ГПа, измеренным в [39] ниже 30 ГПа, мы получили $\alpha_t = 9.47$ К/ГПа = 0.815 мэВ/ГПа. Барическая зависимость полуширины зоны $\alpha_W = 6\alpha_t = 4.89$ мэВ/ГПа.

5. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЩЕЛЬ, ЗАВИСЯЩАЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ, НИЖЕ И ВЫШЕ СПИНОВОГО КРОССОВЕРА

Теперь мы готовы обсудить диэлектрическую щель (8) при давлении окружающей среды и ее зависимость от внешнего давления. При нулевом давлении $E_g(0) = 3.98$ эВ. Из-за большей барической производной кристаллического поля $\alpha_\Delta = 7.28$ мэВ/ГПа по сравнению с $\alpha_W = 6\alpha_t = 4.89$ мэВ/ГПа щель растет до давления спинового кроссовера P_S (рис. 2). В точке кроссовера $E_g(P_S) = 4.12$ эВ. Барическую зависимость щели 2.39 мэВ/ГПа можно сравнить с экспериментальным значением 2.78 ± 0.30 мэВ/ГПа из рис. S5 в приложении к статье [11].

Выше давления спинового кроссовера диэлектрическая щель уменьшается с производной $\alpha_W = -4.89$ мэВ/ГПа, что можно сравнить с экспериментальным значением -5.0 ± 0.3 мэВ/ГПа [11]. Предполагая тот же линейный тренд, мы экстраполируем щель до нуля и получаем оценку величины давления перехода изолятор–металл $P_{IMT} = 900$ ГПа. Следует отметить, что линейная экстраполяция зависимостей кристаллического поля и

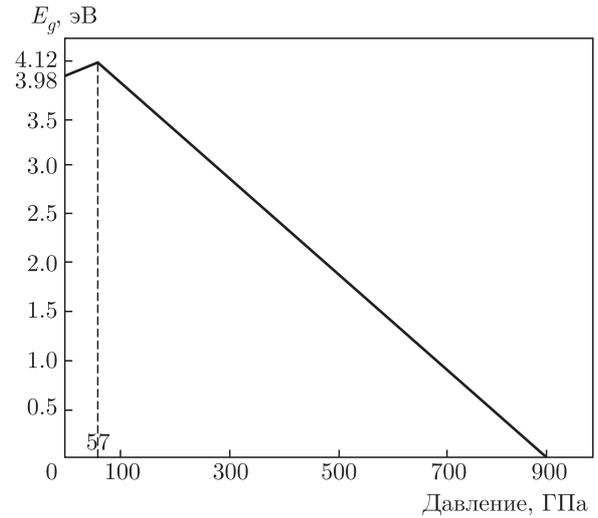


Рис. 2. Зависимость диэлектрической щели в NiO от давления

полуширины электронной зоны от давления, которая справедлива при малых давлениях вплоть до 240 ГПа (линейная зависимость щели была измерена в [11] до этого давления), сомнительна при более высоких давлениях. Вот почему ниже мы приводим другую оценку ширины зоны и давления перехода изолятор–металл с использованием уравнения состояний Берча–Мурнагана. Известно, что параметр межатомного перескока для d -электронов зависит от межатомного расстояния как $t \sim r^{-5}$ [63]. Мы запишем это соотношение как функцию объема

$$t(P) = t_0(V/V_0)^{-5/3}, \quad (11)$$

где t_0 и V_0 есть параметры перескока и объем в отсутствие внешнего давления. Объем и давление связаны уравнением состояния, или уравнением Берча–Мурнагана. Вводя безразмерный объем $u = V/V_0$, мы можем записать уравнение Берча–Мурнагана в виде

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[u^{-7/3} - u^{-5/3} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4}(4 - B') \left(u^{-2/3} - 1 \right) \right\}. \quad (12)$$

Вводя новую переменную

$$x(P) = (V/V_0)^{-5/3},$$

можем записать уравнение для критического давления перехода изолятор–металл в виде

$$E_g(P_{IMT}) = U + J_H - W_0 x(P_{IMT}) = 0. \quad (13)$$

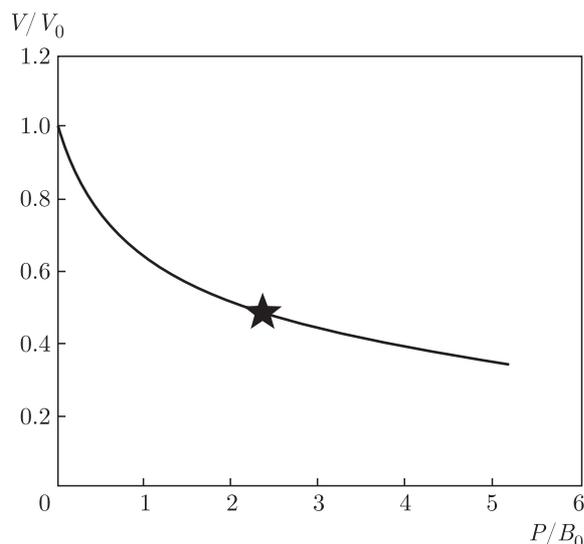


Рис. 3. Зависимость объема от безразмерного давления из уравнения Берча – Мурнагана. Звездочка указывает на точку перехода изолятор–металл

Величина критического давления находится из условия

$$x(P_{ИМТ}) = (U + J_H) / W_0. \quad (14)$$

Подчеркнем, что это условие не использует линейную экстраполяцию и пригодно при любых величинах давления. Для введенного выше набора параметров $U = 5.45$ эВ, $J_H = 0.75$ эВ, $W_0 = 1.8$ эВ из работы [11] критическое давление определяется условием

$$x(P_{ИМТ}) = 3.44. \quad (15)$$

Для этого значения x из уравнения Берча – Мурнагана определяем критические значения объема $V/V_0 = 0.47$ и давления $P/B_0 = 2.34$, при которых происходит переход изолятор–металл (рис. 3). Для значений упругих модулей из работы [50] $B_0 = 197$ ГПа и $B' = 3.4$ мы получаем $P_{ИМТ} = 461$ ГПа.

Критическое давление зависит от значений объемных модулей, которые различаются в литературе. В таблице мы представляем набор данных, выбранных из литературы. Когда несколько пар B_0 и B' были доступны от одних и тех же авторов, мы берем данные, измеренные при небольшом давлении, чтобы избежать негидростатических эффектов. Из этой таблицы видно, что ожидаемое значение $P_{ИМТ}$ составляет 450–650 ГПа, а значение 900 ГПа, полученное в рамках линейной экстраполяции, слишком завышено.

Таблица. Значения упругих модулей для NiO по данным работ разных авторов и соответствующие им значения критического давления перехода изолятор–металл

Работы	B_0 , ГПа	B'	$P_{ИМТ}$, ГПа
[50]	197	3.4	461
[10]	170	4.35	552
[9]	192	4.0	634
[65]	187	4.0	617
[64]	189	4.0	624

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе мы берем эмпирические значения параметров модели, в основном полученные из зависимостей давления спектров оптического поглощения [11] и барической зависимости температуры Нееля. Теперь мы можем сравнить величину диэлектрической щели при нулевом давлении $E_g(0) = 3.98$ эВ со значениями 4.3 эВ, полученными при измерениях XPS и BIS [16], и 4 эВ при измерениях XAS и XES [14, 66, 67]. Существует множество теоретических работ с различными подходами на основе DFT для расчета электронных параметров и спектров NiO [3, 14, 68–84], а также экспериментальных исследований [9–11, 16, 50, 70, 85–90]. Основным выводом из этих работ является важность сильных электронных корреляций, что является центральной идеей нашей статьи. Мы также хотим упомянуть статью по расчетам методом DFT [84] с гибридным потенциалом B3LYP, который дает разумное значение для щели при нулевом давлении $E_g(0) = 4.2$ эВ и огромное значение давления перехода 2.4 ТПа и магнитного коллапса при 3.7 ТПа. При другом выборе расчетной схемы, PWGGA, те же авторы получили заниженное значение щели $E_g(0) = 1.3$ эВ и давление перехода 700 ГПа.

Наш подход слишком упрощен, чтобы рассматривать тонкие детали электронных спектров NiO. Тем не менее он позволяет понять происхождение излома на зависимости диэлектрической щели от давления, обнаруженного ранее при исследовании оптических спектров [11], и описать в хорошем согласии с экспериментом как величину щели при нулевом давлении, так и ее барические производные ниже и выше кроссовера. Возникновение излома на

зависимости щели от давления связано со спиновым кроссовером в виртуальных состояниях электронной d^7 -конфигурации. Эти состояния не заселены, тем не менее они участвуют в формировании диэлектрической щели в рамках многоэлектронного подхода. Предсказанный нами переход изолятор–металл можно ожидать при давлениях 450–650 ГПа. Уточнение экспериментальных данных по объемным модулям упругости позволит более точно предсказать величину критического давления.

Высокое значение давления 450–650 ГПа для перехода Мотта – Хаббарда согласуется со стабильностью магнитного состояния в NiO по крайней мере до 280 ГПа [10]. Ранее переход изолятор–металл в NiO был обнаружен в [11] при давлении 240 ГПа. Это сопровождается изменением наклона удельного сопротивления по отношению к давлению, что характерно для перехода изолятор–металл, и энергия активации от измерений удельного сопротивления падает до нуля. Тем не менее абсолютное значение энергии активации ниже перехода составляет около 0.15 эВ, поэтому сами авторы [11] рассматривают этот эффект как металлизацию некоторых миноритарных носителей заряда, связанных с дефектами образца.

Таким образом, NiO является наиболее стабильным моттовским изолятором среди других $3d$ -монооксидов. Мы обнаружили, что зависимость диэлектрической щели от давления характеризуется изломом, возникающим в результате пересечения HS–LS-термов в незанятой конфигурации d^7 . Эти состояния участвуют в образовании диэлектрической щели из-за эффектов сильных корреляций. Наш анализ показывает, что переход изолятор–металл и магнитный коллапс ожидаются при очень высоком давлении в интервалах 450–650 ГПа.

Благодарности. Авторы благодарят А. Гаврилюка и Л. Дубровинского за стимулирующие дискуссии.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-12-00022).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. F. Mott, *Metal–Insulator Transitions*, 2nd ed., Taylor and Francis, London (1990).
2. I. G. Austin and N. F. Mott, *Science* **168**, 71 (1970).
3. R. E. Cohen, I. I. Mazin, and D. G. Isaak, *Science* **275**, 654 (1997).
4. J. Kunes, A. V. Lukoyanov, V. I. Anisimov, R. T. Scalettar, and W. E. Pickett, *Nat. Mater.* **7**, 198 (2008).
5. J.-P. Rueff, A. Mattila, J. Badro, G. Vanko, and A. Shukla, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S717 (2005).
6. C. S. Yoo, B. Maddox, J. H. P. Klepeis, V. Iota, W. Evans, A. McMahan, M. Y. Hu, P. Chow, M. Somayazulu, D. Hausermann, R. T. Scalettar, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 115502 (2005).
7. Q. Guo, H. K. Mao, J. Hu, J. Shu, and R. J. Hemley, *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 11369 (2002).
8. T. Atou, M. Kawasaki, and S. Nakajima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 10A, L1281 (2004).
9. T. Eto, S. Endo, M. Imai, Y. Katayama, and T. Kikagawa, *Phys. Rev. B* **61**, 14984 (2000).
10. V. Potapkin, L. Dubrovinsky, I. Sergueev, M. Ekholm, I. Kantor, D. Bessas, E. Bykova, V. Praka-penka, R. P. Hermann, R. Ruffer, V. Cerantola, H. J. M. Jonsson, W. Olovsson, S. Mankovsky, H. Ebert, and I. A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **93**, 201110(R) (2016).
11. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, and V. V. Struzhkin, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 086402 (2012).
12. W. E. Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989).
13. T. C. Leung, C. T. Chan, and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **44**, 2923 (1991).
14. A. Fujimori, F. Minami, and S. Sugano, *Phys. Rev. B* **29**, 5225 (1984).
15. G. VanderLaan, C. Westra, C. Haas, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **23**, 4369 (1981).
16. G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2339 (1984).
17. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
18. C.-Y. Kuo, T. Haupricht, J. Weinen, Hua Wu, K.-D. Tsuei, M. W. Haverkort, A. Tanaka, and L. H. Tjeng, *Eur. Phys. J. Special Topics* **226**, 2445 (2017).
19. N. Bulut, D. J. Scalapino, and S. R. White, *Phys. Rev. B* **50**, 7215 (1994).
20. R. Preuss, W. Hanke, and W. von der Linden, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1344 (1995).
21. R. Preuss, W. Hanke, C. Grober, and H. G. Evertz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1122 (1997).

22. C. Grober, R. Eder, and W. Hanke, *Phys. Rev. B* **62**, 4336 (2000).
23. B. Moritz, F. Schmitt, W. Meevasana, S. Johnston, E. M. Motoyama, M. Greven, D. H. Lu, C. Kim, R. T. Scalettar, Z.-X. Shen, and T. P. Devereaux, *New J. Phys.* **11**, 093020 (2009).
24. D. Senechal, D. Perez, and M. Pioro-Ladriere, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 522 (2000).
25. D. Senechal, D. Perez, and D. Plouffe, *Phys. Rev. B* **66**, 075129 (2002).
26. M. Potthoff, M. Aichhorn, and C. Dahnken, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 206402 (2003).
27. A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 13 (1996).
28. M. H. Hettler, M. Mukherjee, M. Jarrell, and H. R. Krishnamurthy, *Phys. Rev. B* **61**, 12739 (2000).
29. T. A. Maier, M. Jarrell, T. Prushke, and M. Hettler, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1027 (2005).
30. P. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **70**, 1100 (1976).
31. Н. М. Плакида, В. С. Удовенко, *ЖЭТФ* **131**, 259 (2007).
32. A. Avella and F. Mancini, *Phys. Rev. B* **75**, 134518 (2007).
33. M. M. Korshunov and S. G. Ovchinnikov, *Eur. Phys. J. B* **57**, 271 (2007).
34. A. Sherman, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 195601 (2018).
35. G. Rohringer, H. Hafermann, A. Toschi, A. A. Katanin, A. E. Antipov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, and K. Held, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 025003 (2018).
36. V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin, and G. Kotliar, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 7359 (1997).
37. A. I. Lichtenstein and M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. B* **57**, 6884 (1998).
38. K. Held, I. A. Nekrasov, N. Blumer, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, *Int. J. Mod. Phys. B* **15**, 2611 (2001).
39. G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 865 (2006).
40. M. H. Hettler, A. N. Tahvildar-Zadeh, M. Jarrell, T. Pruschke, and H. R. Krishnamurthy, *Phys. Rev. B* **58**, R7475 (1998).
41. G. Kotliar, S. Y. Savrasov, G. Palsson, and G. Biroli, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 186401 (2001).
42. M. Potthoff, *Eur. Phys. J. B* **32**, 249 (2003).
43. S. G. Ovchinnikov and I. S. Sandalov, *Physica C* **161**, 607 (1989).
44. J. C. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **285**, 542 (1965).
45. М. М. Коршунов, В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, З. В. Пчелкина, И. А. Некрасов, М. А. Коротин, В. И. Анисимов, *ЖЭТФ* **126**, 642 (2004).
46. M. M. Korshunov, S. G. Ovchinnikov, E. I. Shneyder, V. A. Gavrichkov, Yu. S. Orlov, I. A. Nekrasov, and Z. V. Pchelkina, *Mod. Phys. Lett. B* **26**, 1230016 (2012).
47. С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **134**, 172 (2008).
48. I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, A. G. Gavriluk, and V. V. Struzhkin, *Phys. Rev. B* **79**, 085125 (2009).
49. В. А. Гавричков, Ю. С. Орлов, Т. М. Овчинникова, С. Г. Овчинников, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 258 (2020).
50. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, И. С. Любутин, В. А. Сидоров, *ЖЭТФ* **119**, 799 (2001).
51. M. J. Massey, N. H. Chen, J. W. Allen, and R. Merlin, *Phys. Rev. B* **42**, 8776 (1990).
52. H. Lehmann, *Nuovo Cimento* **11**, 342 (1954).
53. P. О. Зайцев, *ЖЭТФ* **68**, 207 (1975).
54. S. Ovchinnikov and V. Val'kov, *Hubbard Operators in the Theory of Strongly Correlated Electrons*, Imperial College Press, London (2004).
55. С. Г. Овчинников, *УФН* **167**, 1043 (1997).
56. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 753 (1954).
57. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, С. Г. Овчинников, И. С. Любутин, В. А. Саркисян, *ЖЭТФ* **126**, 650 (2004).
58. С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **143**, 141 (2013).
59. D. R. Stephens and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **34**, 937 (1961).
60. D. Reinen, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **69**, 82 (1965).
61. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
62. V. A. Gavrichkov, S. I. Polukeev, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **101**, 094409 (2020).

63. W. A. Harrison, *Elementary Electronic Structure*, World Scientific, Singapore (1999).
64. L. Liu, X. D. Li, J. Liu, S. Jiang, Y. C. Li, G. Y. Shen, H. K. Mao, Y. Bi, and J. Xu, *J. Appl. Phys.* **104**, 113521 (2008).
65. E. Huang, *High Press. Res.* **13**, 307 (1995).
66. S. Hufner, J. Osterwalder, T. Riesterer, and F. Hüliger, *Solid State Commun.* **52**, 793 (1984).
67. E. Z. Kurmaev, R. G. Wilks, A. Moewes, L. D. Finkelstein, S. N. Shamin, and J. Kunes, *Phys. Rev. B* **77**, 165127 (2008).
68. B. Brandow, *Adv. Phys.* **26**, 651 (1977).
69. Z.-X. Shen, R. S. List, D. S. Dessau, B. O. Wells, O. Jepsen, A. J. Arko, R. Bartlett, C. K. Shih, F. Parmigiani, J. C. Huang, and P. A. P. Lindberg, *Phys. Rev. B* **44**, 3604 (1991).
70. J. Kunes, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, A. V. Lukoyanov, and D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 156404 (2007).
71. M. R. Norman and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **33**, 8896 (1986).
72. D. D. Sarma, *J. Solid State Chemistry* **88**, 45 (1990).
73. G. J. M. Janssen and W. C. Nieuwpoort, *Phys. Rev. B* **38**, 3449 (1988).
74. Z.-X. Shen, C. K. Shih, O. Jepsen, W. E. Spicer, I. Lindau, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2442 (1990).
75. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
76. V. I. Anisimov, P. Kuiper, and J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **50**, 8257 (1994).
77. O. Bengone, M. Alouani, P. Blochl, and J. Hugel, *Phys. Rev. B* **62**, 16392 (2000).
78. X. Ren, I. Leonov, G. Keller, M. Kollar, I. Nekrasov, and D. Vollhardt, *Phys. Rev. B* **74**, 195114 (2006).
79. C. Rodl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **79**, 235114 (2009).
80. H. Jiang, R. I. Gomez-Abal, P. Rinke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **82**, 045108 (2010).
81. P. Thunstrom, I. Di Marco, and O. Eriksson, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 186401 (2012).
82. S. Das, J. E. Coulter, and E. Manousakis, *Phys. Rev. B* **91**, 115105 (2015).
83. S. K. Panda, H. Jiang, and S. Biermann, *Phys. Rev. B* **96**, 045137 (2017).
84. X.-B. Feng and N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **69**, 035114 (2004).
85. D. E. Eastman and J. L. Freeouf, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 395 (1975).
86. S. J. Oh, J. W. Allen, I. Lindau, and J. C. Mikkelsen, *Phys. Rev. B* **26**, 4845 (1982).
87. G. van der Laan, J. Zaanen, G. A. Sawatzky, R. Karnatak, and J.-M. Esteve, *Phys. Rev. B* **33**, 4253 (1986).
88. O. Tjernberg, S. Soderholm, U. O. Karlsson, G. Chiaia, M. Qvarford, H. Nylen, and I. Lindau, *Phys. Rev. B* **53**, 10372 (1996).
89. M. Taguchi, M. Matsunami, Y. Ishida, R. Eguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206401 (2008).
90. J. Weinen, T. Koethe, C. Chang, S. Agrestini, D. Kasinathan, Y. Liao, H. Fujiwara, C. Schubler-Langeheine, F. Strigari, T. Haupricht, G. Panaccione, F. Offi, G. Monaco, S. Huotari, K.-D. Tsuei, and L. Tjeng, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **198**, 6 (2015).