

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КЛИНОФЕРРОСИЛИТА FeSiO_3 ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А.А. Дьяченко¹, А.О. Шориков^{1,2}, А.В. Лукьянов^{1,2}, В.И. Анисимов^{1,2}

¹Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

Мантия Земли состоит из большого числа минералов различного состава, в то время как ее основная часть, которую в общем называют нижней частью мантии, в основном состоит из перовскита $(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Al})\text{O}_3$. По некоторым оценкам перовскит составляет до 80 % объема нижней части земной мантии [Ito 1987], благодаря чему вызывает большой научный интерес. Понимание физических свойств соединений, образующих земную мантию, является очень важной задачей.

Экспериментальные исследования утверждают, что богатый железом представитель ряда пироксенов FeSiO_3 может быть синтезирован при температуре около 1000 °С и давлении 2–8 ГПа. FeSiO_3 может находиться в орторомбической *Pbca* или двух моноклинных структурах *P2₁/c* и *C2/c* [Hugh-Jones, 1994; Sueno, 1984]. Последняя фаза стабильна при температурах выше 1000 °С и давлениях выше 6 ГПа, что делает ее подходящей для условий нижней части мантии. На данный момент большинство исследований посвящено перовскиту и орторомбическим структурам $(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Al})\text{O}_3$. Известно, что железо в перовските испытывает спиновый переход при давлениях, соответствующих условиям нижней мантии земли. Эффект давления на ферросилит в орторомбической структуре ранее был исследован методами теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT). Различные исследования сообщают о нескольких возможных давлениях спинового перехода, таких как 9 ГПа и 77 ГПа [Bengtson, 2008], 130 ГПа [Yan, 2012], 284 ГПа [Stackhouse, 2007] и 1 Тпа [Cohen, 2007]. Все вышеперечисленные работы свидетельствуют о металлическом поведении ионов Fe^{2+} , как и ожидалось для DFT.

В данной работе для исследования влияния давления и температуры на электронные и магнитные свойства ферросилита в моноклинной структуре был использован метод DFT+DMFT, объединяющий теорию функционала плотности с теорией динамического среднего поля (Dynamical Mean Field Theory – DMFT). Известно, что данный метод корректно описывает магнитное состояние и воспроизводит спиновый переход и переход металл изолятор под давлением за счет учета динамических электронных

корреляций во множестве оксидных соединений, таких как MnO [Kunes 2008], FeO [Shorikov 2010], Fe_2O_3 [Kunes 2009] и т.д.

Невзаимодействующий DFT Гамильтониан был рассчитан в пакете Quantum ESPRESSO, *3d*-орбитали железа и *2p*-орбитали кислорода были спроектированы с помощью функций Ванье. Величины прямого кулоновского *U* и обменного хундовского *J* взаимодействий были рассчитаны в ходе constrain-LDA расчетов. Полученные величины прямого Кулоновского взаимодействия для обоих ионов железа возрастают с 3.27 и 1.18 эВ при нормальном давлении до максимальных 6.63 эВ для первого иона железа Fe1 при 80 ГПа, 6.95 эВ для второго иона железа Fe2 при 120 ГПа, и начинают спадать до 4.69 и 6.08 эВ при максимально рассчитываемых 150 ГПа. Величина обменного хундовского взаимодействия оказалось равной 1.0 эВ при всех рассчитываемых давлениях. Для решения квантовой примесной задачи DMFT использовался солвер квантового Монте-Карло в непрерывном времени с разложением по гибридизации (Continuous time quantum Monte-Carlo hybridization expansion [Werner, 2006]). Спектральные функции были рассчитаны с помощью Метода Максимальной Энтропии (Maximum Entropy Method). Расчеты проводились при температуре 1200 К и давлениях от нормального до 150 ГПа.

За основу расчетов была взята экспериментально измеренная кристаллическая структура моноклинного *C2/c* ферросилита [Hugh-Jones, 1994]. Элементарная ячейка клиноферросилита содержит 20 атомов, включающая два типа ионов железа: Fe1 и Fe2, образующихся вследствие различных искаженных кислородных октаэдров, окружающих их. Вследствие, *3d*-состояния железа октаэдрическим окружением вырождаются в $(a_{1g} - e_g')$ и e_g орбитали. Спектральные функции для обоих ионов железа при нормальном и максимально рассчитанном давлении 150 ГПа приведены на рис. 1. При нормальном давлении оба иона железа находятся в металлическом состоянии. Это вызвано малой величиной параметра прямого Кулоновского взаимодействия *U* при нормальном давлении, при повышении давления до 20 ГПа на спектральных функциях обоих ионов железа откры-

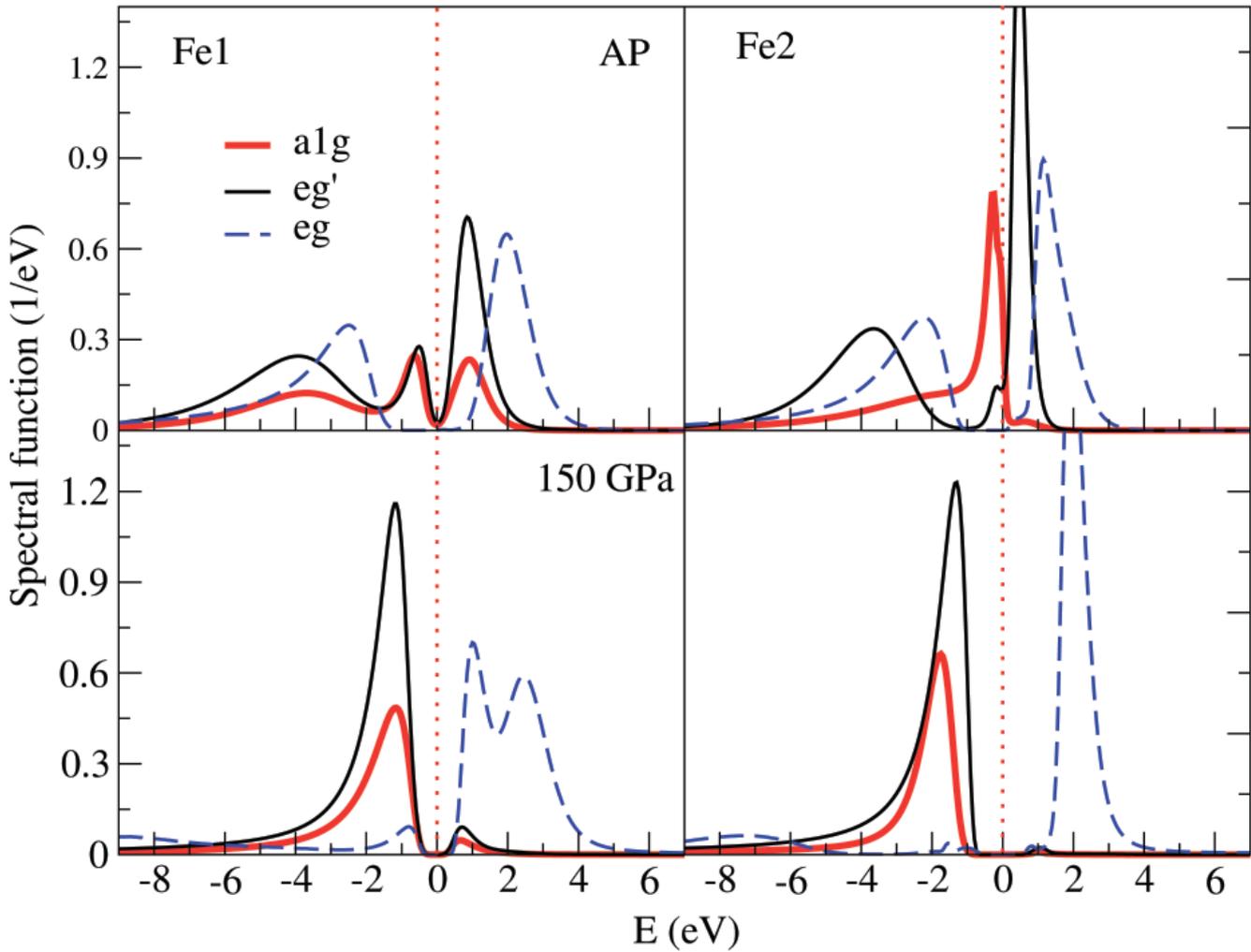


Рис. 1. Спектральные функции Fe-3d, для обоих ионов железа при нормальной давлении и давлении 150 ГПа, рассчитанные методом DFT+DMFT

вается щель 1.2–1.5 эВ, которая сохраняется вплоть до 150 ГПа. При нормальном давлении оба иона железа имеют полностью заселенную a_{1g} орбиталь, в то время как e_g' и e_g орбитали находятся в половинном заполнении, тем самым реализуя высокоспиновое состояние в системе при нормальном давлении. При более высоком давлении, при 100 ГПа для Fe1, начинается перераспределение плотности, e_g' орбитали становятся полностью заполненными, а e_g частично пустыми уже при 120 ГПа, что свидетельствует о спиновом переходе в низкоспиновое состояние системы. На рис. 2 приведены заселенности вырожденных орбиталей для обоих ионов железа. Стоит отметить, что давление перехода для второго иона железа Fe2 выше на 20 ГПа вследствие отличающегося кристаллического окружения.

Для анализа динамики спинового перехода были рассчитаны веса электронных конфигураций. Высокоспиновое состояние состоит в основном из двух электронных конфигураций: $d^6S^{3/2}$ (спин вверх: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^2$, спин вниз: $a_{1g}^1 e_g'^1 e_g^0$; менее 20%) и доминирующей конфигурации d^6S^2 (вверх: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^2$, вниз: $a_{1g}^1 e_g'^0 e_g^0$).

Для Fe1, при давлении 100 ГПа вклад высокоспиновых конфигураций начинает уменьшаться и становится практически нулевой уже при 120 ГПа. С другой стороны, возрастает вес двух равновероятных конфигураций, реализующих низкоспиновое состояние: d^6S^0 (вверх: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^0$, вниз: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^0$) и $d^7S^{1/2}$ (вверх: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^1$, вниз: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^0$). Данные конфигурации достигают максимальной вероятности при давлении 120 ГПа. Динамика спинового перехода для второго иона железа аналогична, но, как уже было сказано, спиновый переход происходит при давлении на 20 ГПа выше.

Одной из особенностей Fe1, вытекающей из вычисленных весов электронных конфигураций, является наличие состояний промежуточного спина, а именно конфигурации d^6S^1 (вверх: $a_{1g}^1 e_g'^2 e_g^1$, вниз: $a_{1g}^1 e_g'^1 e_g^0$). Данная конфигурация появляется при спиновом переходе, и растет вплоть до 12 % при 150 ГПа. Объяснить появление состояний промежуточного спина, можно сравнив энергии гамильтониана для вырожденных орбиталей. Из-за искажений кристаллической структуры, нижняя e_g орбиталь Fe1 отделена

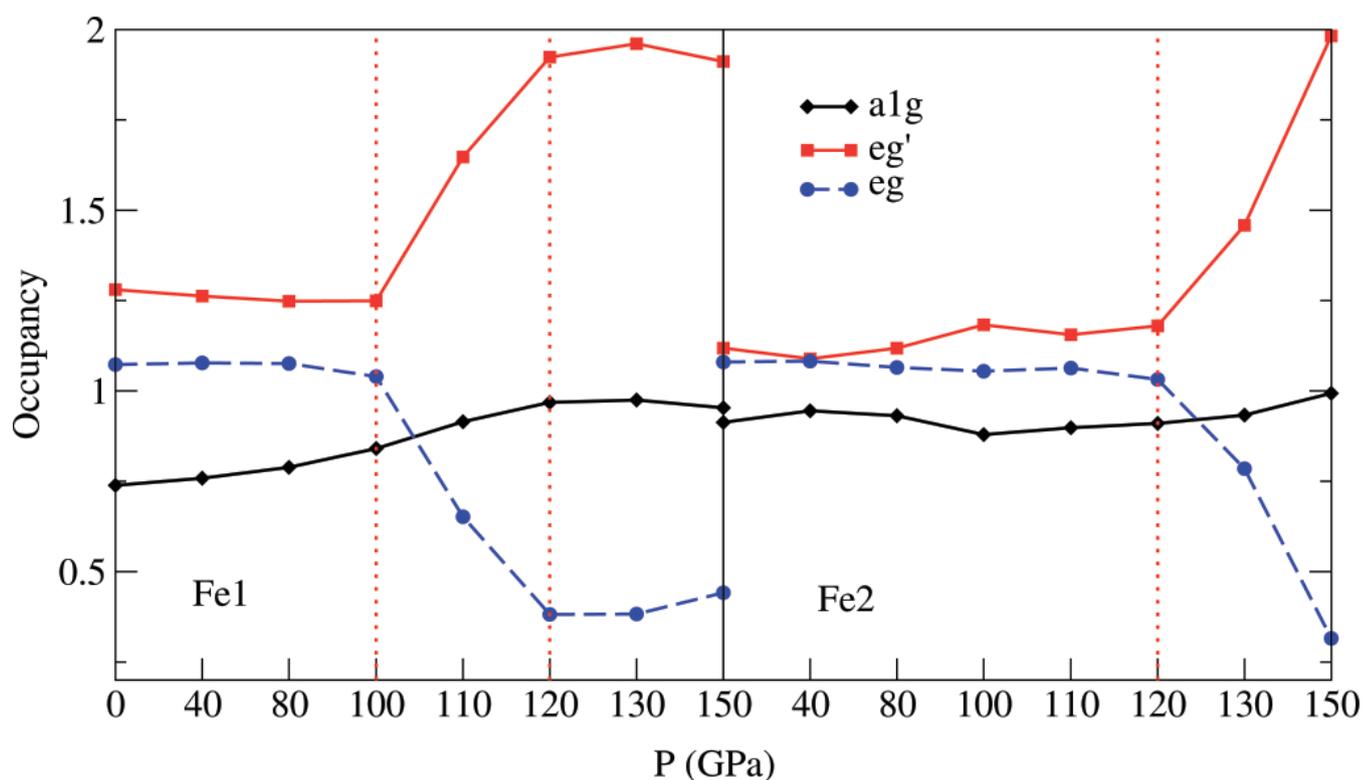


Рис. 2. Заселенности вырожденных орбиталей обоих ионов железа от давления, рассчитанные методом DFT+DMFT

от верхней e_g орбитали, и расположена гораздо ближе к e_g' орбитали (разница энергий в 0.4 эВ, в отличие от Fe2, в котором орбитали разделены на 1.5 эВ), что делает данную конфигурацию промежуточного спина энергетически выгодной. С учетом электронной динамики низкоспиновых состояний d^6S^0 и $d^7S^{1/2}$, единственным возможным обменом является перескок электрона с нижней e_g орбитали обратно в термостат, однако, с учетом состояний промежуточного спина, электрон может перепрыгнуть обратно в термостат с верхней e_g' орбитали.

Таким образом, в работе получено, что клиноферросилит находится в металлическом состоянии при нормальном давлении и температуре 1200 К. С ростом давления оба иона железа переходят в непрозрачное состояние уже при 20 ГПа, и остаются в нем вплоть до максимально рассматриваемых 150 ГПа. При 100 ГПа первый ион железа испытывает спиновый переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние, который завершается к 120 ГПа, в то время как, второй ион железа, в следствие отличного кислородного окружения, испытывает спиновый переход при давлениях, на 20 ГПа выше.

Исследование было выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (проект №14-22-00004).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Ito, E. Takahashi // High-Pressure Research in Mineral Physics. 1987. P. 221–229
2. D.A. Hugh-Jones, A.B. Woodland, R.J. Angel // Am. Mineral. 79. 1994. P. 1032–1041
3. S. Sueno, M. Kimata // Am. Mineral. 69. 1984. P. 264
4. A. Bengtson, K. Persson, *et al.* // Earth Planet. Sci. Lett. 265 (3-4). 2008. P. 535–545
5. Y. Yan, Y. Li, Z. Fang *et al.* // High Pressure Res. 30, 2. 2012. P. 37–41
6. S. Stackhouse, J.P. Brodholt, G.D. Price // Earth Planet. Sci. Lett. 253 (1-2), 2007. P. 282
7. R.E. Cohen // Science 275 (5300). 2007. P. 654
8. J. Kunes, A.V. Lukoyanov, V.I. Anisimov, *et al.* // Nature Materials 7. 2008. P. 198
9. A.O. Shorikov, Z.V. Pchelkina, V.I. Anisimov, *et al.* // Phys. Rev. B 82. 2010. P. 195101
10. J. Kunes, Dm. M. Korotin, M.A. Korotin, *et al.* // Phys. Rev. Lett. 102. 2009. P. 146402
11. P. Werner, A. Comanac, L. de' Medici, *et al.* // Phys. Rev. Lett. 97. 2006. P. 076405