

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном
учреждении высшего образования Национальный исследовательский
технологический университет "МИСиС"

ЛЕОНОВ Иван Васильевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ, МАГНИТНЫХ И
РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ СИЛЬНО КОРРЕЛИРОВАННЫХ
ЭЛЕКТРОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ НА
ОСНОВЕ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И
ДИНАМИЧЕСКОГО СРЕДНЕГО ПОЛЯ

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант: д.ф.-м.н., профессор Абрикосов И.А.

Москва – 2018

Актуальность темы. Исследование электронной структуры, магнитных и решеточных свойств материалов с сильными кулоновскими корреляциями является одним из наиболее важных направлений в области физики конденсированных сред [1, 2, 3, 4]. Свойства данных материалов (как правило) проявляют большую чувствительность к малым изменениям внешних параметров, таких как температура, давление, магнитное/электрическое поле, параметры легирования и т.д., что является отражением сложного, непертурбативного (не поддающегося описанию в рамках теории возмущения) взаимодействия между электронными и решеточными степенями свободы. Как следствие, это приводит к обширному многообразию фаз и эффектов упорядочения (спинового, орбитального и/или зарядового), что интересно как в плане фундаментальных исследований, так и в рамках технологических применений в современной микро- и оптоэлектронике, для создания высокочувствительных датчиков, сверхбыстрых переключателей, в качестве катализаторов, накопителей энергии и т.д..

Список материалов, в которых корреляционные эффекты играют определяющую роль в формировании электронных, магнитных и решеточных свойств, достаточно широк. Как правило, это системы на основе переходных металлов (как чистые, так и их сплавы и соединения, к примеру, оксиды) с частично заполненными d или f оболочками. В таких системах средняя энергия кулоновского взаимодействия электронов больше или сравнима с их кинетической энергией, и d или f состояния имеют тенденцию к локализации. К таким материалам относятся как переходные металлы (и сплавы) Mn, Fe, Co, Ni, Ce, U, Pu и т.д., так и их соединения, монооксиды MnO, FeO, CoO, и NiO, и триоксиды V_2O_3 и Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и т.д. которые в настоящее время играют важную роль из-за их широкого использования в современных технологиях. Кроме того, важно отметить, что данные оксиды интересны так же с точки зрения фундаментального понимания перехода Мотта-Хаббарда диэлектрик-металл (MIT).

Очевидно, что для создания материалов с полезными функциональными свойствами в рамках практических приложений принципиально важным является детальное понимание электронной структуры и фазового равновесия данных соединений. За последние тридцать лет, это направление получило большое развитие в рамках первопринципных методик расчёта электронной структуры материалов. Как правило, к таким методам относятся методы расчета зонной структуры, основанные на объединении теории функционала плотности DFT в рамках приближений локальной плотности LDA (local density approximation) или обобщенного градиента GGA (generalized gradient approximation) [5, 6, 7] с подходами, используемыми при решении модели Хаббарда [1, 8, 9, 10]. Важно отметить, что в общем случае данный подход требует учета динамических (локальных) кулоновских (и, следовательно, спиновых) корреляций, что является принципиальным при исследовании свойств как моттовских диэлектриков, так и при описании коррелированных магнетиков.

В последние годы, данная проблема получила дальнейшее развитие в рамках современного метода расчета электронной структуры сильно коррелированных материалов DFT+DMFT (density functional theory plus dynamical mean-field theory) [1, 9, 10]. DFT+DMFT подход объединяет первопринципные техники расчета зонной структуры, такие как приближение LDA/GGA с теорией динамического среднего поля (DMFT) сильно коррелированных электронов [11], обеспечивая хорошее количественное описание электронных и магнитных свойств коррелированных систем. Важно отметить, что данный подход позволяет численно точно учесть вклад локальных (динамических) кулоновских корреляций как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном состоянии. В рамках дальнейшего развития DFT+DMFT подхода, стало возможным описание различных аспектов взаимодействия коррелированных электронов с решеткой. Это делает возможным расчет электронных свойств и фазового равновесия (парамагнитных) сильно коррелированных материалов при конечных (электронных) температурах, вблизи перехода Мотта диэлектрик-металл, и т.д. Более того,

данная расчетная схема имеет самосогласованный набор уравнений, позволяющий исключить выбор подгоночных параметров.

В DFT+DMFT методе, т.к. и в DFT и в DMFT присутствует кулоновское взаимодействие между электронами, возникает необходимость введения поправки на двойной учет локального кулоновского взаимодействия (double counting) [8, 12]. Существует несколько феноменологических подходов, основанных на приближении среднего поля (в пределе сильной локализации, т.н. FLL: fully localized limit, или AMF: around mean-field), которые позволяют приближенно учесть данный эффект. Важно, что полное зарядовое самосогласование в рамках DFT+DMFT, т.е. учет перераспределения заряда вызванного кулоновскими корреляциями, на практике позволяет нивелировать данную проблему. Безусловно, данный вопрос требует дальнейшего систематического изучения, которое на данный момент слабо представлено в научной литературе.

Также отметим, что фундаментальным ограничением DFT+DMFT является локальность данного подхода, т.е. отсутствие зависимости собственно-энергетической части (СЭЧ) модели Хаббарда от момента электронов \mathbf{k} [9, 10, 11]. Как показывает опыт, данная проблема становится (особенно) актуальной для описания низкоразмерных 1D и 2D систем. В настоящее время ведется активная разработка методов, позволяющих учесть пространственные корреляции. К таким методам относятся кластерные подходы: динамическое кластерное приближение DCA (dynamical cluster approximation) и кластерная теория динамического среднего поля CDMFT (cellular dynamical mean-field theory) [13], а так же подход дуальных фермионов (dual fermions) [14, 15]. Данная проблема не рассматривается в контексте настоящей работы, т.к. все исследуемые материалы не являются низкоразмерными.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы является разработка, реализация в программных кодах и применение расчетной схемы DFT+DMFT с полным зарядовым самосогласованием в рамках метода псевдопотенциала, позволяющей проводить вычисления электронной структуры, магнитных свойств и структурного фазового равновесия сильно коррелированных соединений; дальнейшее методическое совершенствование DFT+DMFT метода и его использование в рамках изучения взаимосвязи между спиновыми, орбитальными и решеточными степенями свободы в (парамагнитных) коррелированных системах на основе $3d$ переходных металлов.

Выбор объектов. В качестве объектов для проведения исследования были выбраны системы на основе $3d$ переходных металлов, физические свойства которых определяются сложным, непертурбативным взаимодействием между электронными, магнитными и решеточными степенями свободы. Особое внимание уделено описанию физических свойств систем вблизи перехода Мотта диэлектрик-металл под давлением.

Научная новизна:

- Разработана, реализована в программных кодах и успешно применена расчетная схема DFT+DMFT [A1-A4] с полным зарядовым самосогласованием в рамках метода псевдопотенциала, позволяющая учитывать влияние кулоновских корреляций на электронную структуру, магнитные свойства и структурное фазовое равновесие сильно коррелированных соединений [A5, A7-A20]. Разработан и реализован в программных кодах обобщенный DFT+DMFT метод в рамках теоремы Гельмана-Фейнмана и метода линейного отклика, который позволяет проводить вычисления межатомных сил действующих на атомы коррелированных соединений [A15, A19].
- Впервые описано антиферро-орбитальное упорядочение и кооперативный эффект Яна-Теллера в *парамагнитной* фазе KCuF_3 . Показано, что причиной ян-теллеровского искажения октаэдров, образованных атомами фтора, а так же причиной тетрагональной

деформации решетки ($c < a$) в парамагнитной фазе KCuF_3 являются кулоновские корреляции в $3d$ -оболочке Cu^{2+} ионов. Показано, что электрон-решеточное взаимодействие при этом является доминирующим, по сравнению с чисто электронным, сверхобменным механизмом Кугеля-Хомского [A5,A7,A8].

- Описание антиферро-орбитального упорядочения и кооперативного ян-теллеровского эффекта в парамагнитной фазе LaMnO_3 . Показано, что учет кулоновских корреляций сильно локализованных $3d$ состояний Mn^{3+} ионов критически важен для объяснения свойств парамагнитной фазы LaMnO_3 [A7,A8].
- Дано теоретическое описание ОЦК-ГЦК структурного фазового равновесия в парамагнитном железе. Показано, что учет динамических корреляционных эффектов в $\text{Fe } 3d$ оболочке (флуктуирующих локальных моментов) является критически важным для объяснения физических свойств железа вблизи α - γ фазового перехода [A9,A10,A12,A19].
- Приведены вычисления фононных спектров ОЦК и ГЦК железа в парамагнитном состоянии как функции температуры. Показана важность учета корреляционных эффектов для описания динамической устойчивости ОЦК парамагнитной фазы. Показано, что поперечная T_1 акустическая мода вдоль направления $[110]$ в парамагнитном состоянии железа проявляет аномальное смягчение (является мягкой фононной модой) [A10,A12,A19].
- Анализ развития ангарманизма ОЦК решетки Fe при высоких (электронных) температурах, вместе с оценками свободной фононной энергии в рамках квазигармонического уравнения состояния позволяют объяснить структурное фазовое равновесие высокотемпературной ОЦК δ -фазы железа. Показано, что δ - Fe стабилизируется за счет решеточной энтропии, которая возрастает с температурой благодаря аномальному (ангармоническому) поведению T_1 фононной моды [A12,A19].
- Приведено общее описание электронной структуры, спинового состояния и решеточных свойств монооксидов переходных металлов MnO , FeO , CoO и NiO (в парамагнитном состоянии) под давлением. Дана оценка критического давления перехода Мотта диэлектрик-металл. Объяснено монотонное убывание величины давления перехода при переходе от MnO к CoO (от 145 до 40 ГПа), с последующим возрастанием до 429 ГПа в NiO . Показано, что магнитный коллапс в MnO , FeO , CoO и NiO сопровождается переходом из локализованного в коллективизированное (делокализованное) состояние $3d$ электронов [A3,A14,A16-A18].
- Показано, что фазовое равновесие FeO объясняется последовательным, орбитально-селективным подавлением локальных моментов Fe^{2+} ионов под давлением. Приведена вычисленная в DFT+DMFT фазовая диаграмма давление-температура FeO . Предсказано существование металлической фазы высокого давления с B1 структурой и высокоспиновым состоянием Fe^{2+} ионов [A14,A16].
- Дано подробное описание электронной структуры, спинового состояния и решеточных свойств оксида FeO легированного Mg – магнезиовюститита $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ как функции $\text{Mg } x = 0 - 0.875$ под давлением. Проведена оценка критического давления спинового перехода. Показано, что спиновый переход сопровождающийся коллапсом локальных магнитных моментов. Описан кроссовер между Мотт-диэлектрик-металл и

Мотт-диэлектрик–зонный-диэлектрик переходом под давлением, в зависимости от Mg x [A17,A18].

- Проведено исследование электронных, спектральных и решеточные свойства V_2O_3 вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик. Показано, что механизм перехода связан с сильной орбитально-селективной перенормировкой V t_{2g} состояний, в согласии с моделью перехода Бринкмана-Райса. Предсказано возможное расслоение (decoupling) структурного превращения (в данном случае изменение отношения параметров решетки c/a) и электронного перехода Мотта [A13].
- В рамках исследования электронной структуры, магнитных свойств и структурного фазового равновесия оксида Fe_2O_3 вблизи перехода Мотта под давлением, предложен и описан новый тип (электронного) перехода Мотта диэлектрик-металл – неоднородный (пространственно-селективный) переход Мотта, связанный с коллапсом локальных моментов и металлизацией (делокализацией) $3d$ электронов только части (половины) Fe^{3+} ионов [A20].
- Дано качественное объяснение изменений электронной структуры, магнитных и решеточных свойств халькогенида $FeSe$, при увеличении объема ячейки (в рамках модели изоэлектронного замещения Se на Te). Показано, что в $FeSe$ происходит переход Лифшица – полная перестройка спектра низкоэнергетических возбуждений, связанная со сдвигом особенности ван Хофа в M -точке зоны Бриллюэна выше уровня Ферми, за счет корреляционных эффектов. Переход Лифшица сопровождается существенной орбитально-селективной перенормировкой Fe $3d$ состояний и связан с формированием локального магнитного момента [A15,A19].

Основные положения, выносимые на защиту:

- Комбинированный DFT+DMFT метод с полным циклом зарядового самосогласования, реализованный в рамках метода псевдопотенциала, позволяющий учитывать влияние кулоновских корреляций на электронное состояние, магнитные свойства и структурное фазовое равновесие сильно коррелированных соединений. Обобщение DFT+DMFT в рамках теоремы Гельмана-Фейнмана и метода линейного отклика для расчета межатомных сил.
- DFT+DMFT расчеты электронной структуры, орбитального упорядочения и кооперативного ян-теллеровского искажения в парамагнитной фазе мотт-хэббардовских диэлектриков $KCuF_3$ и $LaMnO_3$. Систематический анализ эффекта кулоновских корреляций в $3d$ -оболочке Cu^{2+} и Mn^{3+} ионов.
- Микроскопическое объяснение электронных свойств, магнитного состояния и ОЦК-ГЦК структурного фазового равновесия в парамагнитном железе.
- DFT+DMFT вычисления фононных спектров ОЦК и ГЦК железа в парамагнитном состоянии как функции температуры. Микроскопическое объяснение структурного фазового равновесия высокотемпературной ОЦК δ -фазы железа.
- Микроскопическое объяснение эволюции электронных, магнитных и решеточных свойств серии коррелированных монооксидов MnO , FeO , CoO и NiO вблизи перехода Мотта диэлектрик-металл под давлением. Описание в рамках единого метода перехода Мотта, изменения спинового состояния, коллапса объема решетки и делокализации $3d$ электронов в данных соединениях.

- Микроскопическое объяснение электронных, магнитных и решеточных свойств системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ как функции Mg $x = 0 - 0.875$ под давлением. Оценка критического давления спинового перехода. Описание кроссовера между Мотт-диэлектрик-металл и Мотт-диэлектрик-зонный-диэлектрик переходом под давлением, в зависимости от x .
- DFT+DMFT расчеты электронного состояния, спектральных свойств и структурного фазового равновесия V_2O_3 вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик. Микроскопический механизм перехода Мотта, связанный с сильной орбитально-селективной перенормировкой $V t_{2g}$ состояний. Описание возможного расслоения структурного превращения и электронного перехода Мотта.
- Результаты DFT+DMFT расчетов электронной структуры, магнитных свойств и структурного фазового равновесия оксида Fe_2O_3 вблизи перехода Мотта под давлением. Описание нового типа (электронного) перехода Мотта: диэлектрик-металл – неоднородный (пространственно-селективный) переход Мотта, связанного с коллапсом локальных моментов и металлизацией (делокализацией) $3d$ электронов только части (половины) Fe^{3+} ионов.
- Микроскопическое объяснение изменений электронной структуры, магнитных и решеточных свойств халькогенида FeSe – соединения являющегося родительским для ВТСП систем на основе железа – при увеличении объёма ячейки (в рамках модели изоэлектронного замещения Se на Te).

Теоретическая и практическая значимость работы. В рамках данной работы разработан, реализован в программных кодах и успешно применен новый расчетный метод DFT+DMFT с полным зарядовым самосогласованием, позволяющий учитывать влияние кулоновских корреляций на электронную структуру, магнитные свойства и структурное фазовое равновесие сильно коррелированных соединений. Используя данный метод объясняются электронные, спиновые и решеточные свойства ряда коррелированных соединений, в том числе свойства систем вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик.

Методы исследования. В рамках изучения влияния кулоновских корреляций на электронную структуру, магнитные свойства и структурное фазовое равновесие сильно коррелированных соединений, в диссертации использовался комбинированный DFT+DMFT подход [1, 9, 10], объединяющий DFT (в приближении LDA или GGA) и теорию динамического среднего поля (DMFT) сильно коррелированных электронов. В ряде случаев, для систем с магнитным упорядочением, применялся т.н. DFT+ U метод – статическое приближение DFT+DMFT в рамках метода Хартри-Фока [8].

Практическая реализация DFT+DMFT метода осуществлена автором. В DFT использовался метод псевдопотенциала, реализованный в пакете программ Quantum espresso (создан в рамках сотрудничества, возглавляемого Международным центром теоретической физики им. А. Салама и Международной школой современных исследований г. Триест, Италия) [16, 17]. В решёточной задаче DMFT использовалось построение модельного гамильтониана на малой размерности $[A1, A2, A4]$ для валентных состояний вблизи уровня Ферми в рамках формализма функций Ванье [18, 19]. В качестве методов решения эффективной примесной модели Андерсона в DMFT применялся метод квантового Монте Карло, реализованный с использованием дискретного по мнимому времени алгоритма Хирша-Фая (HF-QMC) [20], на основе кода разработанного К. Хельдом, Технический университет г. Вена, Австрия (K. Held, Technische Universität Wien, Österreich) и А. И. Потеряевым, Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, а так же континуальный по времени, сегментный метод с разложением по гибридизации (CT-QMC) [21], имплементированный автором [A13, A14, A16-A20]. В ряде

случаев, использовался пакет TB-LMTO-ASA, разработанный в Институте им. М. Планка, г. Штутгарт, Германия [22].

Достоверность. Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обеспечивается применением широко апробированных методов изучения электронной структуры сильно коррелированных соединений, обоснованным выбором физических приближений, а так же согласием результатов работы с результатами других авторов и данными экспериментов.

Апробация работы. Основные положения диссертации и отдельные ее результаты докладывались на семинарах и коллоквиумах:

- кафедры теоретической физики III, университета г. Аугсбурга, Германия (Theoretische Physik III, Universität Augsburg)
- лаборатории оптики металлов, ИФМ, УрО РАН, г. Екатеринбург
- лаборатории моделирования и разработки новых материалов, НИТУ “МИСиС”, г. Москва
- политехнической школы, г. Париж, Франция (СРНТ, École Polytechnique)
- Коллеж де Франс, г. Париж, Франция (СРНТ, Collège de France)
- университета Париж-Сакле, г. Жиф-сюр-Иветт, Франция (СПЕС, Université Paris-Saclay, CEA Saclay)
- исследовательского центра г. Юлиха, Германия (Forschungszentrum Jülich)
- технического университета г. Вены, Австрия (TU Wien)

а так же следующих конференциях, научных встречах и симпозиумах: научной встрече LighTnet (г. Триест, Италия, апрель 2008 г.), на XIV учебном курсе по физике сильно коррелированных систем (г. Салерно, Италия, октябрь 2009 г.), на ежегодных съездах немецкого физического сообщества, DPG-Tagungen - Deutsche Physikalische Gesellschaft (г. Дрезден, март 2009 г.; г. Регенсбург, март 2010; г. Дрезден, март 2011 г.; г. Берлин, март 2012 г.; г. Регенсбург, март 2013 г.; г. Дрезден, март 2014 г.; г. Берлин, март 2015 г.; г. Регенсбург, март 2016 г.; г. Дрезден, март 2017 г., Германия), конференции “Реалистические теории коррелированных электронов в физике конденсированного состояния” (г. Москва, август 2010 г.), Ψ_k конференции (г. Берлин, Германия, сентябрь 2010 г.), конференции “*ab initio* описание железа и стали: Механические свойства”, ADIS 2010 (г. Тегернзее, Германия, октябрь 2010 г.), международной конференции “*ab initio* описание железа и стали: Термодинамика и кинетика” ADIS 2012 (г. Тегернзее, Германия, май 2012 г.), СЕСАМ- Ψ_k конференции “Как насчет U ? – Корректирующие подходы к DFT для сильно коррелированных систем” (г. Лозанна, Швейцария, июнь 2012 г.), на международном симпозиуме и конференции по электронным корреляциям и свойствам сплавов и соединений (г. Порто Хели, Греция, июль 2012 г.), на 1-ой, 2-ой и 3-ей международной конференции по DMFT методу для сильно коррелированных материалов (г. Дрезден, Германия; сентябрь 2012 г., октябрь 2015 г., сентябрь 2017 г.), DFT конференции (г. Мюнхен, Германия, февраль 2012 г.), на 16-ой, 17-ой, и 18-ой международной конференции по вычислительной физике и материаловедению: методы полных энергий и сил (г. Триест, Италия; январь 2013 г., январь 2015 г., январь 2017 г.), на ежегодных съездах американского физического сообщества, APS March Meeting (г. Балтимор, март 2013; г. Денвер, март 2014 г., США), первом совместном российско-китайском рабочем совещании “Последние

достижения в области физики конденсированного состояния” (г. Пекин, Китай, октябрь 2013 г.), на конференции “Вычислительные исследования атомных структур и их взаимосвязи с физическими свойствами” (г. Дрезден, Германия, ноябрь 2013 г.), международной конференции “Сильно коррелированные электронные системы”, SCES (г. Гренобль, Франция, июль 2014 г., г. Прага, Чехия, июль 2017 г.), Ψ_k конференции по эффектам сильных электронных корреляций в сложных материалах на основе d и f электронов для технологических применений (г. Прага, Чехия, июнь 2014 г.), 7-ой международной конференции по материаловедению и физике конденсированного состояния (г. Кишинёв, Молдова, сентябрь 2014 г.), на 1-ой, 2-ой и 3-ей международной конференции “Теория электронной структуры для ускоренной разработки материалов: новый инструмент в материаловедении” (г. Москва, декабрь 2014 г., октябрь 2015 г., октябрь 2017 г.), SESAM конференции “Перспектива многочастичных методов: полная энергия, спектроскопия и зависящая от времени динамика” (г. Бремен, Германия, апрель 2015 г.), на внутренней встрече FOR 1346: “DMFT подход с возможностью прогноза свойств сильно коррелированных материалов” (г. Вюрцбург, Германия, февраль 2015 г.), на 54-ой международной конференции по науке и технологиям высокого давления, EHPRG (г. Байройт, Германия, сентябрь 2016 г.), на сателлитной конференции “Моделирование передовых материалов на основе *ab initio*”, АММ-2016, в рамках XX-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, сентябрь 2016 г.), на международной конференции “От электронных корреляций к функциональности” (г. Ирзее, Германия, сентябрь 2016 г.), на годовом рабочем совещании группы по многоэлектронной проблеме в рамках сайманновского сотрудничества (Simons Collaboration on the Many Electron Problem) за 2016 г. (г. Нью-Йорк, США, февраль 2016 г.).

Личный вклад автора. Автор лично принимал участие в постановке всех задач представленных в диссертации, разработке моделей, реализации в программных кодах и применении вычислительных методов, анализе и интерпретации полученных результатов. Основная часть численных расчетов, а так же разработка, реализация и тестирование компьютерных программ выполнены автором лично или при его непосредственном участии.

Публикации. Результаты работы изложены в 19 статьях, входящих в список ВАК [A1-A19], и одном припринте [A20].

Основное содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, девяти глав и заключения. Краткое содержание диссертации:

Во введении сформулированы основные цели работы, обоснована актуальность выбора темы, приведены основные положения, выносимые на защиту. В дополнении к этому, в данном разделе обсуждаются вопросы, связанные с теоретической и практической ценностью, методологией исследования, указан список научных конференций, симпозиумов и семинаров, на которых докладывались результаты данной диссертации.

В первой главе приводится детальное описание метода расчёта электронной структуры, магнитных и решеточных свойств сильно коррелированных электронных систем – метода DFT+DMFT. В частности, изложены основы теории функционала плотности (DFT), основные аспекты практической реализации DFT подхода в рамках метода псевдопотенциала, обсуждаются недостатки данного метода в случае коррелированных материалов и приводятся основные положения DFT+ U подхода (статического Хартри-Фок приближения DFT+DMFT подхода). В дальнейшем, в данной главе детально рассматриваются основные положения теории динамического среднего поля (DMFT), приводится вывод численных методов решения эффективной примесной модели Андерсона (метода квантового Монте Карло, реализованного с использованием дискретного по мнимому времени алгоритма Хирша-Фая, HF-QMC, и континуального по времени, сегментного метода с разложением по гибридизации, ST-QMC). Подробно излагается концепция и практическая реализация объединённой расчетной

схемы DFT+DMFT с полным циклом самосогласования по зарядовой плотности, в рамках псевдопотенциального формализма. Данный метод был разработан и реализован автором и представляется в качестве одного из результатов диссертационной работы [A4,A5,A7-A20]. Использование базиса плоских волн и метода псевдопотенциала в DFT объясняется необходимостью учета влияния кулоновских корреляций на положение атомов в элементарной ячейке, что позволяет проводить вычисления решеточных свойств коррелированных систем. В данном случае, метод псевдопотенциала не накладывает каких-либо ограничений на форму межатомного потенциала в кристалле.

В основе DFT+DMFT подхода лежит численно точное (в локальном пределе) решение модели Хаббарда в рамках DMFT [11, 1, 10], где параметры модели определяются из DFT расчетов электронной структуры данного соединения. Используя собственные значения и собственные состояния полученные в DFT строится низкоэнергетический (одноэлектронный) эффективный гамильтониан в базисе локализованных функций Ваннье [A1,A2,A4], как правило, для частично заполненных d или f коррелированных орбиталей [19, 18]. Для этого используется проекционный метод функций Ваннье заданной симметрии, разработанный в [A1,A4]. Ортогонализированные функции Ваннье имеют следующий вид:

$$|w_{\nu\mathbf{k}}^\sigma\rangle = \sum_{\varepsilon_1 < \varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma < \varepsilon_2} |\psi_{i\mathbf{k}}^\sigma\rangle \langle \psi_{i\mathbf{k}}^\sigma | \hat{S} | \phi_{\nu\mathbf{k}}^\sigma \rangle, \quad (1)$$

где $P_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k}) \equiv \langle \psi_{i\mathbf{k}}^\sigma | \hat{S} | \phi_{\nu\mathbf{k}}^\sigma \rangle$ матричные элементы ортонормированного проекционного оператора. $\psi_{i\mathbf{k}}^\sigma$ - функции Блоха, $\phi_{\nu\mathbf{k}}^\sigma$ - локализованные атомные орбитали заданной симметрии (d или f). Как результат, матричные элементы одноэлектронного гамильтониана в базисе функций Ваннье

$$[\hat{H}_{\text{DFT}}^\sigma(\mathbf{k})]_{\mu\nu} = \sum_{\varepsilon_1 < \varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma < \varepsilon_2} P_{i\mu}^{\sigma*}(\mathbf{k}) \varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma P_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k}), \quad (2)$$

Полученный гамильтониан \hat{H}_{DFT} дает реалистическое описание одноэлектронной зоной структуры исследуемого соединения. Для учета кулоновского взаимодействия сильно локализованных d или f электронов в рамках DFT+DMFT метода в гамильтониан (2) вводится хаббардовская поправка на одноузельное кулоновского взаимодействия (в приближении плотность-плотность):

$$\hat{H}_{\text{DFT+DMFT}} = \hat{H}_{\text{DFT}} - \hat{V}_{\text{dc}} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma',\{m\}} U_{mm'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma} + (U_{mm'} - J_{mm'}) \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma}, \quad (3)$$

где V_{dc} поправка на двойной учет кулоновского взаимодействия [8, 12]. На практике применяется несколько феноменологических подходов учета данной поправки — как то, в атомном пределе (FLL: fully localized limit), в теории среднего поля (AMF: around mean-field) и т.д. В рамках FLL подхода $V_{\text{dc}}^{\text{FLL}} = U(N - \frac{1}{2}) + J(N_\sigma - \frac{1}{2})$, AMF поправка определяется как $V_{\text{dc}}^{\text{AMF}} = V_{\text{dc}}^{\text{FLL}} - (U - J)(n_0 - \frac{1}{2})$, где $n_0 = \frac{1}{2(2l+1)} \sum_{m\sigma} n_{m\sigma}$ средняя заселенность коррелированных орбиталей.

Для учета полного самосогласования по зарядовой плотности в комбинированном методе DFT+DMFT [23, 24, 25] вычисляется зарядовая плотность

$$\rho(\mathbf{r}) = k_B T \sum_{\mathbf{k}, i\omega_n; ij} \rho_{\mathbf{k};ij} G_{\mathbf{k};ji}(i\omega_n) e^{i\omega_n 0^+}. \quad (4)$$

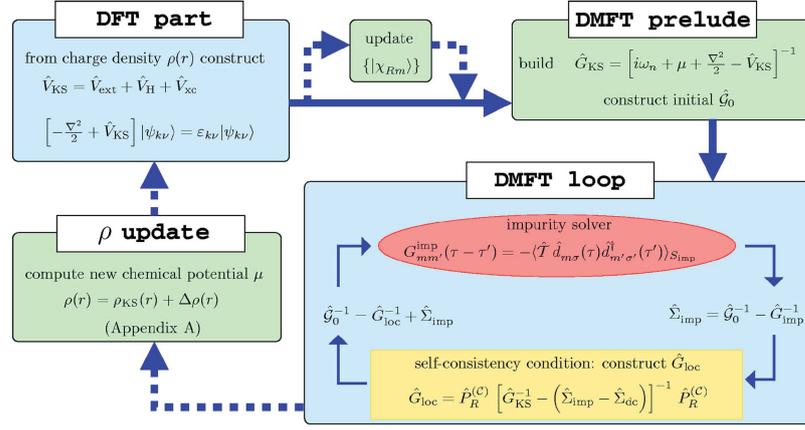


Рис. 1: Блок-схема самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT метода [23]. Отмечены основные шаги: вычисление в рамках DFT электронной структуры (собственных значений $\varepsilon_{\mathbf{k}\nu}$ и состояний $|\psi_{\mathbf{k}\nu}\rangle$) для данной зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$, построение модельного гамильтониана малой размерности для коррелированных состояний в рамках формализма функций Ваннье $\{|\chi_{Rm}\rangle\}$ (DFT part); вычисление решеточной функции Грина \hat{G}_{KS} и невзаимодействующей функции Грина среды \hat{G} (DMFT prelude); самосогласованное DMFT вычисление (DMFT loop); вычисление полной зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$, с учетом корреляционных эффектов (ρ update).

В рамках метода псевдопотенциала, матричные элементы оператора плотности в базисе $|\psi_{\mathbf{i}\mathbf{k}}^\sigma\rangle$ кон-шэмовских (KS) волновых функций $\rho_{\mathbf{k};ij}$ имеют вид

$$\rho_{\mathbf{k};ij}(\mathbf{r}) = \langle \psi_{\mathbf{k}i} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}j} \rangle + \sum_{I,lm} Q_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \langle \psi_{\mathbf{k}i} | \beta_I^I \rangle \langle \beta_m^I | \psi_{\mathbf{k}j} \rangle, \quad (5)$$

где индекс I нумерует атом, $\beta_m^I(\mathbf{r})$ вычисляются в атомной задаче и отличны для каждого атома (параметризована для каждого псевдопотенциала). $Q_{lm}(\mathbf{r} - R_I)$ – функция присоединения (augmentation) строго локализованная для остова псевдопотенциала ($r < r_c$). Решеточная функция Грина $G_{\mathbf{k};ij}(i\omega_n)$ в базисе $|\psi_{\mathbf{i}\mathbf{k}}\rangle$ для данной \mathbf{k} -точки, определяется (для обратной функции Грина) как

$$G^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)_{ij}^{-1} = (i\omega_n + \mu - \varepsilon_{\mathbf{i}\mathbf{k}}^\sigma) \delta_{ij} - \Sigma_{ij}^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n), \quad (6)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{i}\mathbf{k}}^\sigma$ – собственные KS значения (рассчитываются в DFT). $\Sigma_{ij}^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)$ СЭЧ полученная из решения примесной задачи в рамках DMFT путем т.н. процедуры “upfolding” из базиса локализованных функций Ваннье в базис KS волновых функций

$$\Sigma_{ij}^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) = \sum_{\nu\mu} P_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k}) \Sigma_{\nu\mu}^\sigma(i\omega_n) P_{\nu}^{\sigma*}(\mathbf{k}) \quad (7)$$

На практике зарядовая плотность вычисляется как $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{DFT}}(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r})$ ($\Delta\rho(\mathbf{r})$ – поправка от корреляционных эффектов). Полное зарядовое самосогласование в DFT+DMFT подразумевает согласование как полной зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$, так и решеточной функции Грина. Блок-схема самосогласованного DFT+DMFT метода приведена на Рис. 1 [23].

Изучение решеточных свойств коррелированных соединений проводилось в рамках расчетов полной DFT+DMFT энергии [26]

$$E = E_{\text{DFT}}[\rho(\mathbf{r})] + \langle \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle - \sum_{m,\mathbf{k}} \varepsilon_{m\mathbf{k}}^{\text{DFT}} + \langle \hat{H}_U \rangle - E_{\text{dc}}, \quad (8)$$

где $E_{\text{DFT}}[\rho(\mathbf{r})]$ полная энергия DFT полученная для самосогласованной зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$. $\sum_{m,\mathbf{k}} \epsilon_{m\mathbf{k}}^{\text{DFT}}$ определяет вклад DFT собственных значений валентных состояний, который вычисляется как термальное среднее эффективного DFT гамильтониана валентных состояний в базе функций Ванье \hat{H}_{DFT} с невзаимодействующей решеточной функцией Грина $G_{\mathbf{k}}^{\text{DFT}}(i\omega_n)$.

$$\sum_{m,\mathbf{k}} \epsilon_{m,\mathbf{k}}^{\text{DFT}} = k_B T \sum_{i\omega_n, \mathbf{k}} \text{Tr} \left[H_{\text{DFT}}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}}^{\text{DFT}}(i\omega_n) \right] e^{i\omega_n 0^+}. \quad (9)$$

$\langle \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle$ вычисляется подобным же образом, но для полной функции Грина, включающей СЭЧ. Для вычисления данных вкладов, суммирование производится по мацубаровским частотам $i\omega_n$, включая аналитически выраженные асимптотические поправки. Вклад в полную энергию от хаббардовского члена $\langle \hat{H}_U \rangle$ вычисляется из матрицы двойных заселенностей, которая рассчитывается в QMC. В рамках данного DFT+DMFT подхода, поправка на двойной учет оценивается как среднее кулоновское отталкивание между коррелированными электронами в Ванье орбиталях.

DFT+DMFT метод на сегодняшний день является наиболее универсальным, применимым как в случае сильных корреляций (величина параметра кулоновского взаимодействия Хаббарда больше либо сравнима с шириной зоны), так и в случае слабых корреляций. Важным бесспорным преимуществом DFT+DMFT перед другими методами является непертурбативный учет эффекта электрон-электронного взаимодействия, т.е. данный подход применим в промежуточном состоянии, когда величина кулоновского взаимодействия сравнима с шириной зоны [10]. В рамках DFT+DMFT метода (с самосогласованием по зарядовой плотности) становится возможным описание электронных, магнитных и решеточных свойств сильно коррелированных соединений как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном состоянии. По построению данный метод является непертурбативным, т.е. описывает все основные аспекты перехода Мотта диэлектрик-металл. В частности, DFT+DMFT описывает когерентное квазичастичное поведение коррелированных металлов, формирование нижней и верхней хаббардовских подзон с квазичастичным пиком на Ферми, сильную перенормировку эффективной электронной массы в металлической фазе вблизи перехода Мотта.

В завершении первой главы приведен детальный вывод формализма линейного отклика для атомных смещений в рамках метода DFT+DMFT, позволяющий вычисление межатомных сил и, следовательно, атомных позиций и кристаллической решетки сильно коррелированных соединений [A11,A19]. Приведены примеры апробации данного метода для расчета равновесных кристаллических структур серии коррелированных соединений. В частности, приведены вычисления равновесных структурных параметров как модельных систем (в качестве примера рассматривалась простейшая коррелированная система – водород с простой кубической решеткой (с параметром решетки $a = 8$ а.е.) для значений кулоновского взаимодействия $U = 1 - 4$ eV, вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик), так и реальных коррелированных материалов, таких как SrVO_3 (коррелированный металл) и KCuF_3 (прототип мотт-хаббардовского диэлектрика с широкой запрещенной щелью). Область применимости предложенного метода не зависит от степени коррелированности рассматриваемой системы: данный метод одинаково хорошо описывает свойства сильно коррелированных систем (таких как сильно коррелированных металлов с хорошо определенными хаббардовскими подзонами и квазичастичным пиком или диэлектриков Мотта-Хаббарда с широкой запрещенной щелью), так и свойства слабо коррелированных металлов.

Во второй главе приводятся результаты исследования электронной структуры, орбитального упорядочения и кооперативного эффекта Яна-Теллера в парамагнитных мотт-хаббардовских диэлектриках KCuF_3 и LaMnO_3 , в рамках комбинированного DFT+DMFT подхода [A5,A7,A8]. Данные соединения широко известны благодаря своим необычным элек-

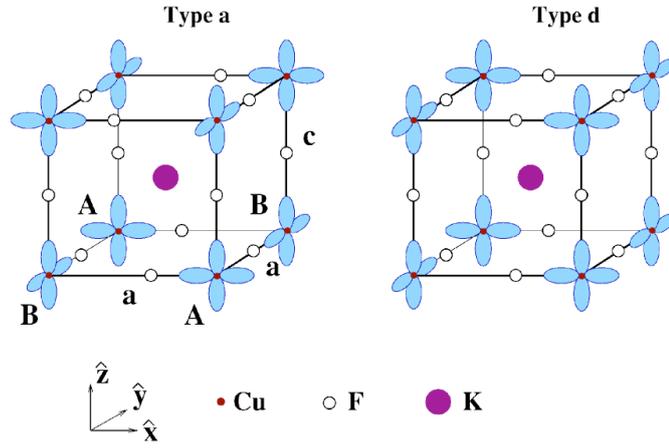


Рис. 2: Схематический вид кристаллической структуры и орбитального упорядочения $\text{Cu } e_g$ дырочных орбиталей для структурных политипов a ($I4/mcm$) и d ($P4/mbm$) [28].

тронным, магнитным и решеточным свойствам, и являются классическим примером коррелированных диэлектриков (полупроводников) с сильным кооперативным ян-теллеровским (ЯТ) искажением и антиферро-орбитальным упорядочением.

В первой части главы представлены DFT и DFT+DMFT результаты для соединения KCuF_3 . KCuF_3 – это диэлектрик мотт-хаббардовского типа (с переносом заряда) с широкой запрещенной энергетической щелью ~ 4 эВ и кристаллической решеткой искаженного кубического перовскита [27]. Атомы меди образуют простую кубическую решетку, окружены октаэдром из атомов фтора. Ион Cu^{2+} обладает электронной конфигурацией $3d^9$ с полностью заполненной t_{2g} оболочкой (содержит 6 электронов) и одной дыркой в e_g (3 электрона). Орбитальное вырождение $\text{Cu } e_g$ состояний снято за счет ян-теллеровской неустойчивости, которая приводит к сильному кооперативному искажению CuF_6 октаэдров. Последнее характеризуется удлинением CuF_6 октаэдров вдоль принципиальных осей a или b и их чередующимся удлинением/сжатием на ближайших ионах Cu^{2+} в плоскости ab . При этом возможны два эквивалентных типа упорядочения, изображенных на Рис. 2, с антиферро (тип a) и ферро (тип d) упорядочением плоскостей ab вдоль оси c .

ЯТ искажение в KCuF_3 приводит к антиферро-орбитальному упорядочению, которое характеризуется чередующейся локализацией дырки на $x^2 - z^2$ и $y^2 - z^2$ орбитальных состояниях ($3z^2 - r^2$ и $x^2 - y^2$ орбитали в локальной системе координат). Как результат, это приводит к тетрагональному сжатию ($c < a$) элементарной ячейки, сильному антиферро-магнитному взаимодействию по оси c (благодаря большому перекрытию наполовину заполненных e_g орбиталей) и относительно слабому ферромагнитному взаимодействию в плоскости ab . При $T < T_N \sim 38$ и 22 К для структурных политипов a и d , соответственно, $\text{Cu } e_g$ спины упорядочиваются с формированием дальнего магнитного порядка А-типа. Важно отметить, что температура магнитного упорядочения существенно меньше критической температуры орбитального упорядочения, которая считается равной температуре плавления ~ 1000 К. Отметим, что для описания ЯТ искажения в KCuF_3 достаточно одного структурного параметра δ_{JT} , сдвига позиции иона фтора от центра связи Cu-Cu в плоскости ab : $\delta_{JT} = \frac{1}{2}(d_l - d_s)/(d_l + d_s)$, где d_l и d_s соответственно обозначают длинные и короткие связи Cu-F в ab -плоскости октаэдров CuF_6 , и $(d_l + d_s) = a/2$.

Важно отметить, что в рамках DFT+ U вычислений удается количественно верно описать как электронные (диэлектрик с широкой запрещенной щелью и сильным антиферро-орбитальным порядком), так и структурные свойства (к примеру, величину равновесного значения ЯТ искажения) в (антиферро) магнитно-упорядоченном состоянии KCuF_3 [28]. В

то же время, описание свойств парамагнитного состояния KCuF_3 , в частности, электронной структуры и кооперативного эффекта ЯТ при температурах выше $T_N \sim 22\text{-}38\text{ K}$, до недавнего времени оставалось невозможным в виду ограниченной применимости подхода LDA/GGA+ U для парамагнетиков. Данная проблема была решена автором в рамках развития и применения комбинированного метода DFT+DMFT, который позволяет численно точно учесть вклад локальных (динамических) кулоновских корреляций как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном состоянии. Данный подход позволил не только объяснить электронные и решеточные свойства KCuF_3 в парамагнитном состоянии, но также позволил по новому взглянуть на возможный механизм орбитального упорядочения в KCuF_3 , который активно обсуждался в литературе начиная с 1960-х.

На первом этапе проводились вычисления электронной структуры KCuF_3 для кристаллической решетки взятой из эксперимента (группа симметрии $I4/mcm$, параметры решетки $a = 5.885\text{ \AA}$ и $c = 7.885\text{ \AA}$), в приближении GGA и GGA+ U в рамках метода псевдопотенциала. Структурные данные (при комнатной температуре) дают величину равновесного ЯТ искажения $\delta_{JT} = 4.4\%$.

Было показано, что учет только электрон-решеточного взаимодействия не дает стабилизации орбитально-упорядоченного диэлектрического состояния в KCuF_3 . Расчет электронной структуры и полных энергий в немагнитном GGA (nm-GGA) как функции ЯТ искажения (см. Рис. 3) дает металлическое состояние (для всех рассмотренных величин ЯТ искажения) с незначительным выигрышем в энергии $< 10\text{ мэВ/ф.е.}$ около 2.5% . Последнее подразумевает отсутствие кооперативного ЯТ эффекта при температурах выше 100 K , что явно идет в разрез с экспериментальными данными. Это свидетельствует о важности учета эффекта кулоновских корреляций сильно локализованных $\text{Cu } 3d$ состояний в KCuF_3 .

В рамках DFT+ U подхода, статического Хартри-Фок приближения DFT+DMFT, удается количественно верно описать электронную структуру, орбитальное упорядочение и величину кооперативного ЯТ искажения для магнитно-упорядоченной фазы KCuF_3 , т.е. для $T < T_N$ [A6]. В согласии с экспериментом, DFT+ U дает антиферромагнитное диэлектрическое решение с широкой запрещенной энергетической щелью $\sim 4\text{ эВ}$ и антиферро-орбитальным ($x^2 - z^2/y^2 - z^2$) порядком в ab плоскости кристалла. Данные вычисления в согласии экспериментом предсказывают наличие локальных возбуждений кристаллического поля Cu^{2+} ионов (величина энергии данных возмущений вычислялась согласно [A6] в рамках constrained DFT+ U подхода, как разница энергии основного и возбужденного состояний. Полученные в рамках самосогласованного constrained DFT+ U подхода величины энергий локальных возбуждений ~ 1.5 для yz , 1.41 для xz , 1.31 для xy и 1.03 эВ для $3z^2 - r^2$ орбиталей, находятся в хорошем количественном согласии с оптическими измерениями.

Для описания электронной структуры, орбитального упорядочения и кооперативного ЯТ искажения парамагнитного KCuF_3 были проведены вычисления внутренней энергии как функции ЯТ искажения в рамках комбинированного DFT+DMFT метода [A5,A7]. Учет корреляционных эффектов в рамках DFT+DMFT приводит к значительному выигрышу в полной энергии $\sim 175\text{ мэВ/ф.е.}$ Данный результат свидетельствует, что в согласии с экспериментом, сильное ЯТ искажение в парамагнитном KCuF_3 остается стабильным вплоть до температур сравнимых с температурой плавления. Это объясняет, почему в KCuF_3 не наблюдается переход в ЯТ неупорядоченное состояние. Отмечено, что температура упорядочения для чисто электронного сверхобменного механизма упорядочения Кугеля-Хомского [27] существенно ниже, $T_{\text{КК}} \sim 350\text{ K}$ [29]. Данный результат позволяет предположить, что электрон-решеточное взаимодействие является доминирующим при формировании антиферро-орбитального упорядочения в KCuF_3 . Как следствие, ЯТ искажения необходимы для стабилизации орбитального порядка. Полученная величина равновесного

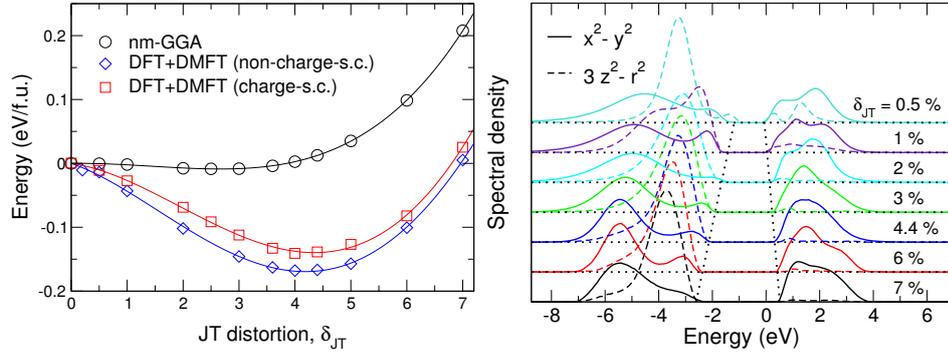


Рис. 3: Полная энергия парамагнитного состояния KCuF_3 , полученная в приближениях nm-GGA и DFT+DMFT как функция искажения Яна-Теллера δ_{JT} (левая панель). Спектральная плотность состояний Cu $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$ орбиталей в локальных координатах (правая панель).

ЯТ искажения $\sim 4.2\%$ находится в отличном согласии с экспериментальным значением 4.4% .

Расчет спектральных свойств как функции кооперативного ЯТ искажения дает парамагнитное диэлектрическое решение для всех рассмотренных искажений (см. Рис. 3). Полученная величина энергетической щели меняется в пределах $1.5\text{--}3.5$ эВ, увеличиваясь с ростом величины ЯТ искажения. Локализованное состояние в спектральной плотности около -3 эВ соответствует полностью заселенной $3z^2 - r^2$ орбитали. Нижняя и верхняя хаббардовские подзоны, соответственно находятся на -5.5 эВ и 1.5 эВ, преимущественно определяются $x^2 - y^2$ состояниями (в локальных координатах). DFT+DMFT вычисления предсказывают сильное антиферро-орбитальное упорядочение Cu e_g состояний, характеризующееся локализацией дырки на $x^2 - z^2/y^2 - z^2$ орбитальных состояниях. По сравнению с GGA результатом, учет электронных корреляций дает существенное усиление орбитального порядка, что обусловлено сильной локализацией Cu e_g электронов. Даже при отсутствии ЯТ искажения, параметр орбитального порядка в DFT+DMFT остается существенно большим, $\sim 40\%$ от (идеального) атомного. С ростом ЯТ искажения, последний растет, достигая насыщения ($\sim 98\%$) при искажении $\sim 4\%$. Отдельно отметим, что учет перераспределения зарядовой плотности в рамках полностью самосогласованного DFT+DMFT подхода не дает существенно значимых поправок в фазовое равновесие KCuF_3 .

На втором этапе проводилась численная оптимизация кристаллической структуры парамагнитного KCuF_3 . Оптимизация велась по двум независимым структурным параметрам: по параметру решетки a и величине ЯТ деформации δ_{JT} . В данных расчетах, пространственная группа симметрии (тетрагональная $I4/mcm$) и объём кристаллической ячейки (взяты из эксперимента при комнатной температуре и атмосферном давлении) оставались неизменными. На Рис. 4 приведены результаты расчета внутренней энергии кристалла KCuF_3 для разных значений ЯТ деформации как функции параметра решетки a . Оптимизация кристаллической структуры в немагнитном GGA дает равновесное решение для параметра решетки $a = 5.75$ Å, ячейка (в пределах точности) является кубической ($c/a \simeq 1$), а ЯТ искажение отсутствует ($\delta_{JT} \simeq 0$). В рамках немагнитного GGA подхода KCuF_3 является металлом. Данные результаты явно противоречат эксперименту, что опять же свидетельствует о важности учета кулоновских корреляций в KCuF_3 . В случае же решеточной оптимизации в рамках DFT+DMFT подхода, решение обладает ярко выраженным минимумом. Полученные значения для равновесного параметра решетки $a = 5.842$ Å и ЯТ деформации $\delta_{JT} = 4.13\%$ находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными ($a = 5.855$ Å и 4.4% при комнатной температуре). Важно отметить количественное согласие для тетрагонального ис-

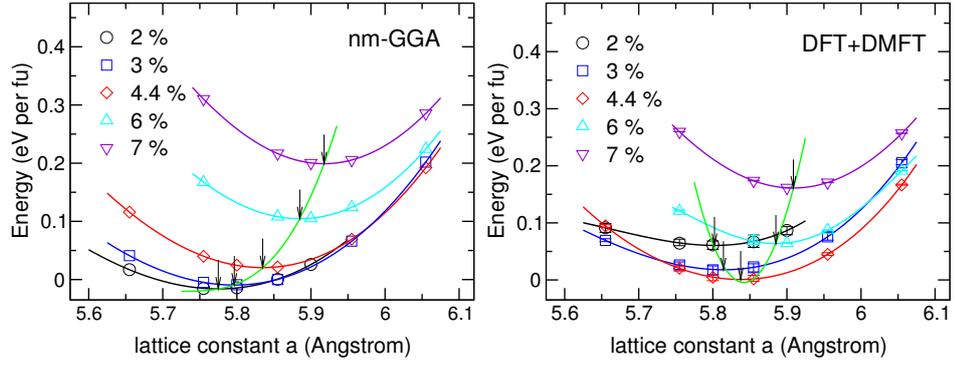


Рис. 4: Сравнение полных энергий парамагнитного состояния KCuF_3 , полученных в nm-GGA (левая панель) и DFT+DMFT (правая панель), как функции искажения решетки δ_{JT} . Результат вариации полной энергии (зеленая линия) отмечен черными стрелками.

кажения решетки, $c/a = 0.95$, полученное в рамках DFT+DMFT метода.

Во второй части главы представлены DFT и DFT+DMFT результаты для соединения LaMnO_3 (см. Рис. 5). Данное соединение широко известно благодаря своим необычным электронным, магнитным и решеточным свойствам [2, 3, 4], является родительским для манганитов с колоссальным магнитосопротивлением. LaMnO_3 – это коррелированный диэлектрик с сильным кооперативным ЯТ искажением и антиферро-орбитальным порядком. При нормальных условиях LaMnO_3 кристаллизуется в орторомбической кристаллической структуре вида GdFeO_3 (пространственная группа симметрии $Pnma$). Ион Mn^{3+} обладает электронной конфигурацией $3d^4$, с тремя электронами в t_{2g} и одним в e_g оболочке (орбитальная конфигурация $t_{2g}^3 e_g^1$). В LaMnO_3 присутствуют два типа решеточных искажений, относительно структуры кубического перовскита (см. Рис. 5). Первый, это кооперативное ЯТ искажение MnO_6 октаэдров, которое образуется за счет ЯТ нестабильности орбитального вырождения $\text{Mn } e_g$ состояний. Второй связан с большим несоответствием ионных радиусов La и Mn (большим параметром несоответствия $\sqrt{2}(R_{\text{O}} + R_{\text{Mn}})/(R_{\text{O}} + R_{\text{La}})$), что приводит к развороту и наклону MnO_6 октаэдров и более эффективному заполнению пространства ячейки. Кооперативное ЯТ искажение в LaMnO_3 приводит к снятию вырождения $\text{Mn } e_g$ орбиталей и антиферро-орбитальному упорядочению, которое характеризуется чередующейся локализацией e_g электрона на $3x^2 - r^2$ и $3y^2 - r^2$ орбитальных состояниях в ab плоскости. Это приводит к тетрагональному сжатию ($c < a$) кристаллической решетки. В отличие от KCuF_3 , в парамагнитной $Pnma$ фазе LaMnO_3 ЯТ искажение экспериментально наблюдается вплоть до $T_{JT} \sim 750$ К. Выше данной температуры в LaMnO_3 наблюдается структурный фазовый переход в структуру близкую к кубической, в которой отсутствует орбитальное упорядочение и кооперативное ЯТ искажение.

При $T < T_N \sim 140$ К, что существенно отличается от температуры T_{JT} , в LaMnO_3 происходит переход в магнито-упорядоченную фазу с антиферромагнитным порядком A-типа. Данный магнитный порядок и $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$ антиферро-орбитальное упорядочение согласуются с правилом Гуденафа-Канамори-Андерсона для сверхобменного взаимодействия. Антиферромагнитное упорядочение спинов -типа и $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$ антиферро-орбитальное упорядочение подтверждается спин-поляризованными LDA/GGA+ U расчетами для экспериментальной кристаллической структуры LaMnO_3 [30]. В то же время, проблема описания электронной структуры, магнитных свойств и кооперативного ЯТ искажения в парамагнитном состоянии при $T > T_N \sim 140$ К до недавнего времени оставалась открытой. В настоящей работе было показано, что данное затруднение преодолевается в рамках DFT+DMFT подхода. DFT+DMFT метод дает количественно верное описание электронных (диэлектрического

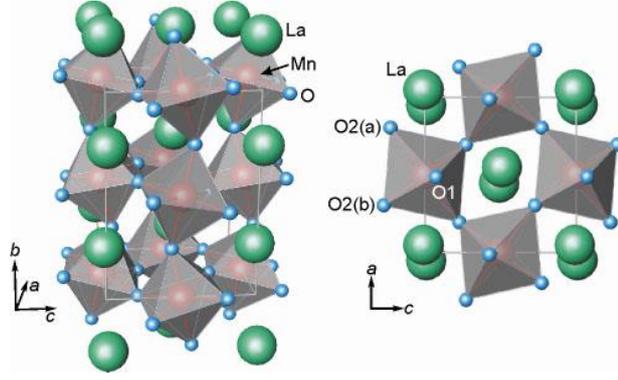


Рис. 5: Орторомбическая кристаллическая структура LaMnO_3 ($Pnma$).

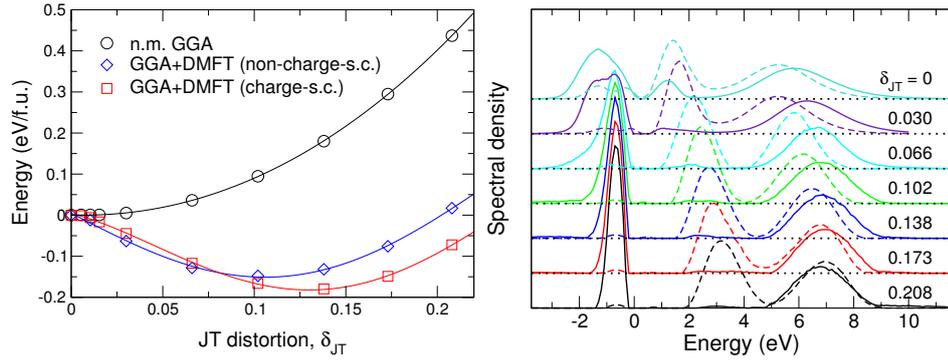


Рис. 6: Полная энергия парамагнитного LaMnO_3 , полученная в приближениях nm-GGA и DFT+DMFT как функция δ_{JT} (левая панель). Спектральная плотность состояний Mn $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$ орбиталей в локальных координатах (правая панель).

состояния с сильным антиферро-орбитальным упорядочением) и решеточных (кооперативное ЯТ искажение) свойств парамагнитной фазы LaMnO_3 [A7].

На первом этапе проводились вычисления электронной структуры LaMnO_3 для кристаллической решетки взятой из эксперимента (группа симметрии $Pnma$, $a = 5.742 \text{ \AA}$, $b = 7.668 \text{ \AA}$ и $c = 5.532 \text{ \AA}$), в приближении nm-GGA в рамках метода псевдопотенциала. ЯТ искажение определяется как отношение разницы между длинной (d_l) и короткой (d_s) связью и средней длиной Mn-O в ab -плоскости, т.е. $\delta_{JT} = 2(d_l - d_s)/(d_l + d_s)$. Структурные данные при комнатной температуре дают безразмерную величину $\delta_{JT} = 0.138$. В данных расчетах, параметры решетки, а так же пространственная группа симметрии $Pnma$ оставались фиксированными. Показано, что учет только электрон-решеточного взаимодействия не дает стабилизации орбитально-упорядоченного диэлектрического состояния в LaMnO_3 . Для всех значений ЯТ искажения nm-GGA дает металлическое решение. Более того, в nm-GGA отсутствует кооперативное ЯТ искажение, что свидетельствует о важности учета эффекта одноузельных кулоновских корреляций сильно локализованных Mn $3d$ электронов в LaMnO_3 .

На втором этапе проводились расчеты электронной структуры, орбитального упорядочения и кооперативного ЯТ искажения в парамагнитном LaMnO_3 в рамках комбинированного DFT+DMFT метода [A7,A8]. В рамках данного подхода становится возможным оценить влияние (динамических) кулоновских корреляций на орбитально-упорядоченное состояние. В отличие от nm-GGA результатов, DFT+DMFT подход дает существенное понижение внутренней энергии на ~ 150 мэВ/ф.е. (см. Рис. 6). Данный результат подразумевает стабильность кооперативного ЯТ искажения до температур ~ 1000 К (в nm-GGA кооперативное ЯТ

искажение отсутствовало как таковое). Равновесное значение ЯТ искажения $\delta_{JT} \sim 0.11-0.13$ (для вычислений без и с зарядовым самосогласованием), находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 0.138 (при комнатной температуре).

DFT+DMFT подход дает количественно верное описание как структурных, так и электронных свойств парамагнитного состояния LaMnO_3 . На Рис. 6 показаны спектральные функции для разных величин ЯТ искажения. Для всех искажений DFT+DMFT дает парамагнитное диэлектрическое решение. Величина энергетической щели меняется в пределах 0.7-3.0 эВ, увеличиваясь с ростом величины ЯТ искажения. В согласии с экспериментом, DFT+DMFT предсказывает сильное антиферро-орбитальное упорядочение Mn e_g состояний [27]. Даже при отсутствии ЯТ искажения, параметр орбитального порядка в DFT+DMFT остается существенно большим, 40-60 % от (идеального) атомного (в зависимости от деталей расчета). С ростом ЯТ искажения, последний растет, достигая насыщения (~ 90 %) при искажении ~ 0.1 . Данный результат показывает последовательное заселение Mn $3x^2 - r^2$ и $3y^2 - r^2$ орбиталей, что соответствует локализации электрона на $3z^2 - r^2$ орбитали (в локальных координатах).

Важно отметить, что в согласии с экспериментом, DFT+DMFT расчеты дают парамагнитное изоляторное решение с антиферро-орбитальным порядком и стабильным кооперативным ЯТ искажением. Учет электронных корреляций дает существенное усиление орбитального порядка, что обусловлено сильной локализацией Mn e_g электронов [A7]. Учет корреляционных эффектов является критически важным для объяснения экспериментально наблюдаемого ЯТ эффекта, антиферро-орбитального упорядочения и диэлектрического состояния с широкой запрещенной щелью в LaMnO_3 . Полное зарядовое самосогласование в комбинированном методе DFT+DMFT, позволяющее учесть влияние корреляций на перераспределение зарядовой плотности, не дает существенно значимых поправок – приводит к уменьшению орбитальной поляризации в LaMnO_3 .

В третьей главе подробно исследуется электронная структура, магнитные свойства и структурное фазовое равновесие парамагнитного состояния чистого железа при высоких (электронных) температурах [A9,A10,A12]. Важно отметить, что данный пример имеет большой практический интерес с фундаментальной точки зрения – на примере железа, в рамках DFT+DMFT подхода обсуждается проблема описания структурных фазовых превращений в (сильно) коррелированных системах как функции (электронной) температуры.

В качестве модели описывающей аллотропное ОЦК-ГЦК превращение использовалась модель Бэйна – непрерывная тетрагональная деформация кристалла с сохранение объёма ячейки. Данная деформация описывается одним параметром c/a , где $c/a = 1$ соответствует ОЦК фазе, а $c/a = \sqrt{2}$ ГЦК. Параметры кулоновского взаимодействия $U = 1.8$ эВ и хундовского обмена $J = 0.9$ эВ брались из литературы. DFT+DMFT расчеты проводились для $T = 0.9 - 3.6 T_C$. В данном случае, температура ферромагнитного упорядочения ОЦК железа T_C получена в спин-поляризованном DFT+DMFT расчете. $T_C = 1650$ К, учитывая локальное приближение в DFT+DMFT (пренебрежение формированием спиновых волн) и изинговую симметрию обмена Хунда, находится в неплохом согласии с экспериментальным значением 1043 К. Отметим, что учет спиновой вращательной симметрии для описания магнитных свойств ОЦК железа [31] дает существенное улучшение для T_C – оценки в разных подходах для ОЦК решетки лежат в диапазоне $T_C \sim 850 - 1260$ К.

В первой части главы представлены результаты DFT и DFT+DMFT расчетов структурного фазового равновесия парамагнитного железа вблизи α - γ перехода. В рамках DFT+DMFT подхода становится возможным оценить влияние (динамических) кулоновских корреляций на ОЦК-ГЦК фазовое равновесие в области температур (или давлений) близких к переходу в парамагнитное состояние, когда становится важным учет флуктуирующих ло-

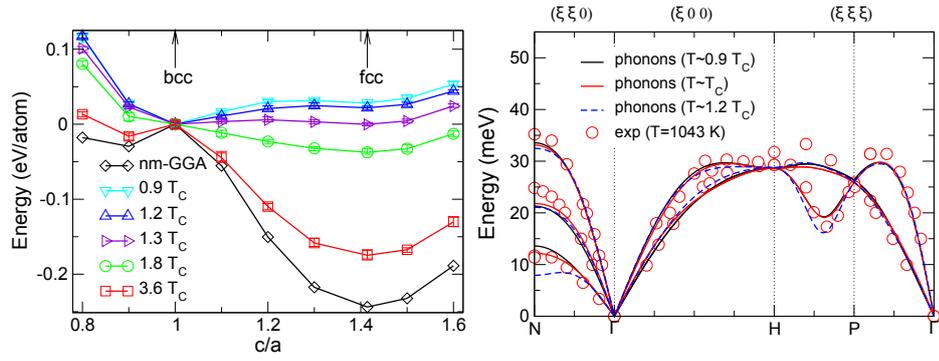


Рис. 7: Внутренняя энергия парамагнитного железа как функция ОЦК-ГЦК бэйновской деформации (c/a) в рамках немагнитного GGA приближения (nm-GGA), в сравнении с DFT+DMFT для $T = 0.9-3.6 T_C$ (левая панель). Фононные дисперсионные кривые ОЦК железа вычисленные в DFT+DMFT вблизи T_C в сравнении с результатами измерений неупругого рассеяние нейтронов при 1043 K (правая панель).

кальных моментов $\langle \hat{m}_z^2 \rangle \neq \langle \hat{m}_z \rangle^2$. На Рис. 7 приведены результаты расчета внутренней энергии парамагнитного железа как функции деформации c/a (вдоль бэйновской траектории) в рамках немагнитного GGA приближения (nm-GGA), в сравнении с DFT+DMFT методом [A10,A12].

nm-GGA результаты предсказывают существенный выигрыш в энергии системы для ГЦК фазы (благодаря более плотной упаковке и, следовательно, более высокой энергии связи). Важно отметить, что подходы в рамках DFT и/или спин-флуктуационной теории не учитывают динамические (локальные) кулоновские и, следовательно, спиновые корреляции. Благодаря этому описания α - γ фазового перехода в железе в рамках DFT или спин-флуктуационной теории не дает приемлемого результата. В частности, в рамках DFT вычислений показано, что магнитный и структурный переходы происходят при одной температуре. Вычисления на основе спин-флуктуационной теории предсказывают, что α - γ переход происходит существенно ниже температуры магнитного упорядочения T_C . Это находится в прямом противоречии с экспериментом, где α - γ переход ~ 150 K выше T_C .

На Рис. 7 приведена серия DFT+DMFT расчетов внутренней энергии парамагнитного железа вдоль ОЦК-ГЦК бэйновской траектории для разных (электронных) температур. Внутренняя энергия системы обладает двумя хорошо определенными минимумами: для ОЦК структуры при низких и для ГЦК при высоких (электронных) температурах. Очевидно, что при понижении температуры благодаря вкладу флуктуирующих локальных моментов уменьшается разница полных энергий ОЦК и ГЦК решеток. В результате, происходит структурный фазовый переход из ГЦК в ОЦК фазу. Отметим, что вблизи точки перехода $T_{\text{struct}} = 1.3 T_C$, ГЦК и ОЦК решения фактически вырождены по энергии (с численной точностью < 1 мэВ/атом). Энергетическая зависимость имеет вид двух-ямого потенциала с энергетическим барьером между решениями ~ 5 мэВ/атом (фазовый переход первого рода). Однако, при низких температурах, ГЦК решение остается метастабильным, т.к. энергия системы обладает локальным минимум вблизи $c/a = \sqrt{2}$. В дальнейшем, это согласуется с динамической устойчивостью ГЦК решетки при низких температурах, полученной в рамках DFT+DMFT вычислений фононных спектров.

Важно отметить, что температура перехода $T_{\text{struct}} \sim 1.3 T_C$ заметно выше температуры магнитного упорядочения в ОЦК структуре T_C , в согласии с экспериментом, где $\Delta T = T_{\text{struct}} - T_C \sim 150$ K. Фундаментально важным результатом является факт, что DFT+DMFT дает качественно верное описание ОЦК-ГЦК равновесия в парамагнитном же-

лезе, независимо от вида функционала плотности DFT (LDA или GGA). Напомним, что в спин-поляризованных DFT расчетах критически важен выбор GGA функционала для того чтобы правильно описать основное состояние Fe.

Учет динамических корреляционных эффектов в Fe 3d оболочке (флуктуирующих локальных моментов) является критически важным вблизи α - γ (ОЦК-ГЦК) фазового равновесия. В рамках DFT+DMFT приведено теоретическое описание α - γ перехода в парамагнитной фазе – переход сопровождается коллапсом объёма решетки на $\sim 2\%$ и приводит к существенному увеличению модуля всестороннего сжатия. Отметим, что величина равновесного объёма полученная в DFT+DMFT находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями, отклонение $< 2\%$ (в nm-GGA данные параметры заметно меньше экспериментальных).

Во второй части главы представлены DFT и DFT+DMFT вычисления фононных спектров ОЦК и ГЦК железа в парамагнитном состоянии (методом замороженных фононов) как функции температуры. nm-GGA дает динамическую и механическую нестабильность ОЦК решётки, упругие константы C_{11} и C' отрицательны. Для ГЦК Fe с $a = 3.449 \text{ \AA}$ (параметр решетки полученный в nm-GGA), кристаллическая решетка динамически и механически устойчива (все фононные моды действительны), но наблюдается крайне сильное отклонение расчетных фононных частот от экспериментальных данных. nm-GGA дает сильное смягчение продольной моды [001] в точке X на $\sim 30\%$, полученные упругие константы в два-три раза больше экспериментальных. С увеличением объёма (при $a = 3.605 \text{ \AA}$, параметр решетки близкий к экспериментальному) ГЦК решетка становится динамически нестабильной (благодаря мнимой фононной моде вблизи X-точки). Очевидно, что зонные методы на основе nm-GGA не способны объяснить решеточную динамику и упругие свойства парамагнитного железа вблизи ОЦК-ГЦК перехода. Как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном состоянии, необходим учет локальных (флуктуирующих) моментов, которые дают сильный вклад в ОЦК-ГЦК фазовое равновесие.

В рамках DFT+DMFT подхода, при $T = 1.2 T_C$, парамагнитная ОЦК фаза получается энергетически более предпочтительной, т.е. термодинамически стабильной, с разницей энергий $\Delta E = E_{fcc} - E_{bcc} \sim 25 \text{ мэВ/атом}$. Расчет фононных дисперсионных кривых и плотностей состояния выполненный в DFT+DMFT методом “замороженных фононов” дает типичное поведение ОЦК соединения с температурой Дебая $\Theta_D \sim 458 \text{ К}$. В отличие от nm-GGA расчетов, все фононные частоты реальны, что подразумевает динамическую стабильность ОЦК решетки при $T = 1.2 T_C$. Данный результат находится в хорошем согласии с экспериментом. Это позволяет сделать вывод о критической важности электронных корреляция для описания термодинамической и решеточной динамической стабильности парамагнитной ОЦК фазы железа. Важно отметить, что поперечная T_1 акустическая мода вдоль направления [110] имеет (небольшое) аномальное смягчение вблизи N-точки. Данный факт свидетельствует о близости ОЦК фазы к решеточной неустойчивости при $T = 1.2 T_C$, т.е. данное поведение является динамическим прекурсор-эффектом ОЦК-ГЦК перехода.

Вычисление ОЦК-ГЦК фазового равновесия в рамках DFT+DMFT предсказывает (термодинамическую) стабильность ГЦК фазы при $T > T_{\text{struct}} \sim 1.3 T_C$. При $T = 1.4 T_C$ выигрыш в энергии составляет $\Delta E \sim -20 \text{ мэВ/атом}$. Расчет фононных дисперсионных кривых и фононной плотности состояния в DFT+DMFT для равновесного параметра решетки $a = 3.605 \text{ \AA}$ при $T = 1.4 T_C$ дает типичное поведение ГЦК системы с температурой Дебая $\Theta_D \sim 349 \text{ К}$. Все фононные частоты реальны, что подразумевает динамическую стабильность ГЦК решетки при $T = 1.4 T_C$. В отличие от nm-GGA расчетов, полученный результат находится в хорошем количественном согласии с данными нейтронного рассеяния.

В рамках исследования эволюции фононных спектров ОЦК железа с температурой показано, что поперечная T_1 акустическая мода проявляет аномальное смягчение вдоль на-

правления Γ - N (является мягкой фононной модой). Данная аномалия позволяет предположить наличие мягкой моды при ОЦК-ГЦК превращении, т.е. данное смягчение вблизи N -точки является динамическим прекурсор-эффектом ОЦК-ГЦК перехода. Для проверки данного предположения был проведен расчет фононных дисперсионных кривых для области (электронных) температур $T \sim 1.2 - 1.8 T_C$, т.е. выше структурного фазового перехода при $T_{\text{struct}} \sim 1.3 T_C$. Данные расчеты фононных дисперсий, выполненные в гармоническом приближении, четко показывают динамическую неустойчивость ОЦК решетки для $T > T_{\text{struct}}$. При $T \sim 1.4 T_C > T_{\text{struct}}$, ОЦК решетка динамически нестабильна; неустойчивость связана с аномальным поведением поперечной T_1 [110] моды вблизи N -точки. При более высоких температурах, при $T \sim 1.8 T_C$, т.е. в области (экспериментальной) стабильности δ -Fe, ОЦК решетка динамически и механически нестабильна. Неустойчивость связана с аномальным поведением T_1 [110] моды (Γ - N ветви). В дополнение к этому, появляется дополнительная нестабильность вблизи точки $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$, которая предположительно связана с β - ω превращением, подобно как в Ti и Zr. Полученный результат указывает на критическую важность T_1 фононной моды для объяснения структурной фазовой стабильности ОЦК фазы железа, в качественном согласии с гипотезой Зинера [32]. Данная ситуация сродни проблеме описания δ -Pu, который имеет ОЦК фазу, динамически неустойчивую в гармоническом приближении.

Анализ ангарманизма ОЦК решетки вместе с оценками свободной фононной энергии позволяют объяснить структурное фазовое равновесие высокотемпературной ОЦК δ -фазы железа – δ -Fe стабилизируется за счет решеточной энтропии, которая возрастает с температурой благодаря ангармонизму T_1 моды. Оценка свободной фононной энергии в рамках квази-гармонического уравнения состояния [33] показывает, что при $T \sim 1.4 T_C$ ОЦК решетка энергетически более выгодна чем ГЦК, на ~ 7 мэВ/атом. Тем не менее, данный выигрыш не существенен на фоне разницы полных (электронных) энергий, которая ~ 30 мэВ/атом в пользу ГЦК. В итоге, в согласии с экспериментом, при $T \sim 1.4 T_C$ стабильна ГЦК фаза. При более высокой температуре, при $T \sim 1.8 T_C$, ситуация качественно меняется — T_1 мода становится “сильно” ангармоничной, с ярко-выраженным двух-ямным потенциалом. В результате, вклад в решеточную энтропию значителен, и ОЦК решетка энергетически более выгодна чем ГЦК, на ~ 55 мэВ/атом. Данное значение заметно больше чем разница в полных энергиях в пользу ГЦК фазы ~ 40 мэВ/атом. Как результат, при $T \sim 1.8 T_C$ стабилизируется ОЦК фаза, в качественном согласии с экспериментальной фазовой диаграммой. На основании приведенных оценок, было заключено, что высокотемпературная ОЦК фаза δ -Fe стабилизируется за счет решеточной энтропии; последняя существенно возрастает с температурой благодаря аномальному (ангармоническому) поведению T_1 моды [A12].

В четвертой главе изучалась взаимосвязь между электронной структурой, спиновым состоянием и решеточными свойствами коррелированных монооксидов переходных металлов MnO, FeO, CoO и NiO в парамагнитном состоянии, с кристаллической структурой B1-типа [A3, A14, A16-A18]. MnO, FeO, CoO, и NiO (электронная конфигурация меняется от d^5 в Mn^{2+} к d^8 в Ni^{2+}) являются “классическим” примером диэлектриков Мотта-Хаббарда (с переносом заряда) [2], в которых наблюдается переход Мотта диэлектрик-металл (MIT) под давлением. В MnO, FeO и CoO данный переход сопровождается магнитным коллапсом – изменением спинового состояния локальных магнитных моментов ТМ ионов, что сильно влияет на электронные и магнитные свойства данных соединений.

В рамках электронной теории достоверно известно, что кулоновские корреляции в ТМ оксидах играют основополагающую роль в формировании физических свойств данных соединений. К примеру, соединения FeO и CoO широко известны как материалы, для которых DFT расчеты предсказывают металлическое поведение, в качественном противоречии с диэлектрическим состоянием с величиной запрещенной щели ~ 2.5 -4.0 eV. Использование т.н.

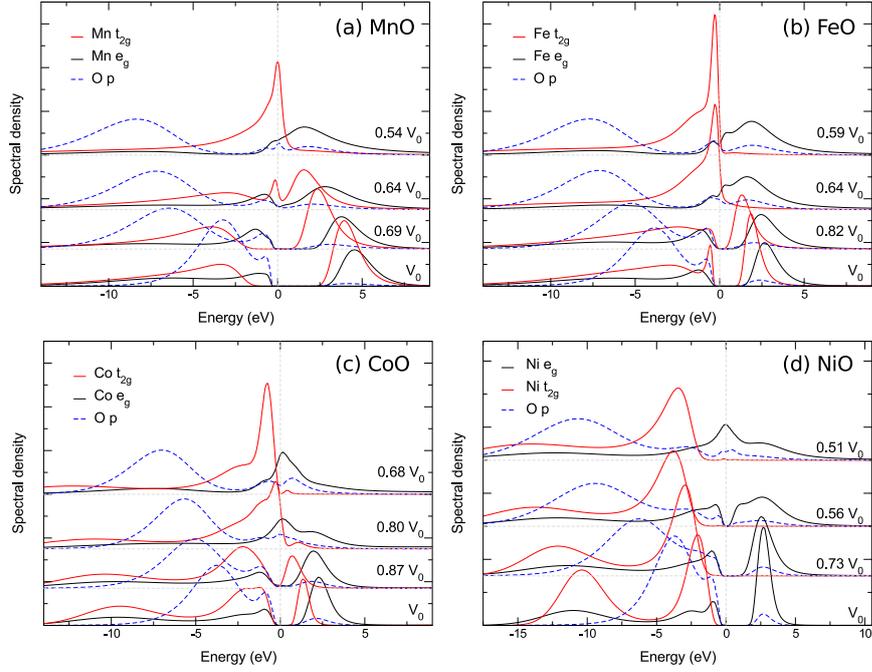


Рис. 8: Парциальные плотности TM $3d$ (t_{2g} и e_g) и O $2p$ состояний как функция объёма решетки вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитной B1 фазы MnO, FeO, CoO и NiO.

LDA/GGA+ U метода [8, 34, 35], т.е. статический учет кулоновских корреляций в рамках приближения Хартри-Фока, позволяет (частично) решить данную проблему для систем с дальним магнитным порядком. Однако важно отметить, что данный метод (в силу статического приближения) имеет ограниченную область применимости и не описывает основные аспекты перехода Мотта диэлектрик-металл, такие как когерентное квазичастичное поведение, формирование (некогерентного спектрального веса) нижней и верхней хаббордовских подзон, сильную перенормировку эффективной электронной массы в металлической фазе вблизи перехода Мотта [2, 1, 9].

Данная проблема была решена в рамках развития и применения современного метода расчета электронной структуры сильно коррелированных материалов DFT+DMFT, который позволяет численно точно учесть вклад локальных (динамических) кулоновских корреляций. В настоящей работе, приводится детальное исследование электронных, магнитных и решеточных свойств MnO, FeO, CoO, и NiO в парамагнитном состоянии [A3,A14,A16-A18] в рамках самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT подхода. В данной работе мы ограничимся случаем высокой (электронной) температуры $T = 1160$ К, заведомо более высокой по сравнению с температурой магнитного упорядочения в данных системах (температура Нееля соответственно равна $T_N \sim 116$ К, 198 К, 291 и 525 К в MnO, FeO, CoO и NiO). Отметим, что при $T = 1160$ К все четыре соединения имеют кубическую кристаллическую структуру B1 (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$). В данных расчетах использовались следующие параметры кулоновского взаимодействия U и внутриатомного обмена Хунда J , взятые из литературы: $U = 8.0$ эВ и $J = 0.86$ эВ для Mn $3d$ орбиталей, $U = 7.0$ эВ и $J = 0.89$ эВ для Fe, $U = 8.0$ эВ и $J = 0.9$ эВ для Co и $U = 10.0$ эВ и $J = 1.0$ эВ для Ni.

DFT+DMFT метод дает качественно и количественно верное описание физических свойств данных систем в широком интервале давлений. Эволюция спектральных свойств коррелированных монооксидов в парамагнитном состоянии для различных объёмов элемен-

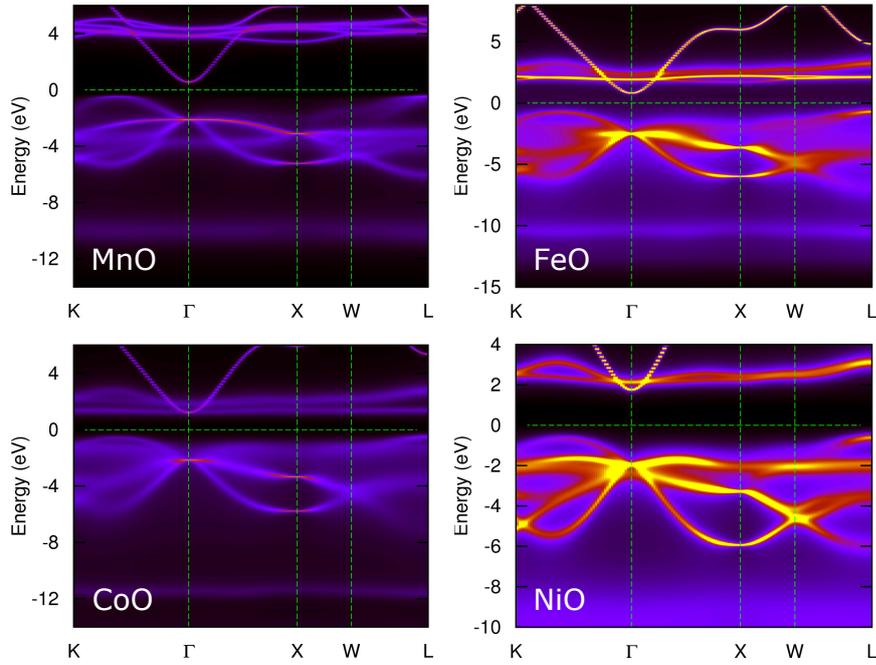


Рис. 9: \mathbf{k} -разрешенные спектральные функции парамагнитной B1 фазы MnO, FeO, CoO и NiO вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для фазы моттовского диэлектрика вблизи равновесного объёма решетки V_0 ($a = 8.6, 8.3, 8.2$ и 8.0 а.е. для MnO, FeO, CoO и NiO, соответственно).

тарных ячеек приведена на Рис. 8 (для ТМ $3d$ (t_{2g} и e_g) и O $2p$ состояний). При нормальных условиях данные соединения (MnO, FeO, CoO и NiO) являются мотт-хаббардовскими диэлектриками (с переносом заряда) с большой величиной $d-d$ запрещенной щели $\sim 2-3.5$ эВ, в согласии с экспериментом. Под давлением, величина запрещенной щели постепенно уменьшается. O $2p$ зона заметно становится шире и существенно сдвигается на $-8 - -10$ эВ вглубь зоны проводимости. При больших давлениях (выше критического p_c) в данных системах происходит переход диэлектрик-металл Мотта-Хаббарда (ИМТ), с полной перестройкой энергетического спектра и переносом заряда между t_{2g} и e_g орбиталями (последнее только для MnO, FeO и CoO, т.к. в NiO t_{2g} состояния полностью заселены). Металлическое состояние вблизи перехода Мотта обладает ярко выраженными чертами коррелированного металла — наличием хаббардовских подзон и квазичастичным пиком на E_F .

На Рис. 9 приведены \mathbf{k} -разрешенные спектральной функции для MnO, FeO, CoO и NiO в парамагнитном состоянии. Расчеты проводились в рамках DFT+DMFT подхода для равновесного параметра решетки (в диэлектрике). Важно отметить вклад ТМ $4s$ состояний в Γ -точке с параболической дисперсией — запрещенная щель формируется между заселенными состояниями со смешанной симметрией Fe $3d - O 2p$ и пустыми ТМ $4s$ орбиталями (это особенно сильно проявляется в MnO и FeO). Данное поведение хорошо согласуется с фотоэмиссионными и оптическими экспериментами. Слабое поглощение между 0.5 эВ и 2.0 эВ в FeO приписывается к переходам между сильно гибридованными Fe $3d - O 2p$ и Fe $4s$ состояниями, а граница поглощения, связанная с $d-d$ переходами, в оптической спектроскопии проявляется при 2.4 эВ.

Переход Мотта приводит к коллапсу (скачкообразному уменьшению) объёма элементарной ячейки $\sim 9-13.6$ % в MnO-CoO и 1.4 % в NiO. В MnO, FeO и CoO переход диэлектрик-металл сопровождается кроссовером из высоко- в низкоспиновое состояние. Приведены оценки величины давления перехода Мотта диэлектрик-металл и изменения объёма решетки. Ре-

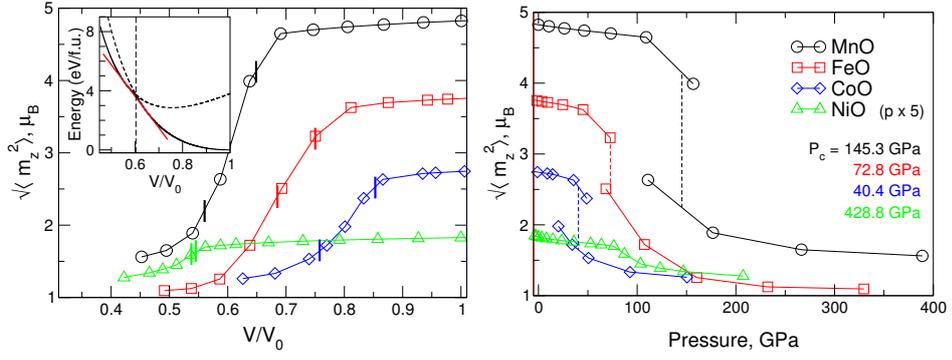


Рис. 10: Мгновенный локальный магнитный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ как функция объёма ячейки (левая панель) и давления (правая панель), полученные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитного состояния MnO, FeO, CoO и NiO. Переход диэлектрик-металл под давлением (величина коллапса объёма решетки) показан вертикальными жирными (верхняя панель) и прерывистыми (нижняя панель) линиями. Шкала давления для NiO сжата в 5 раз.

зультаты обобщены на Рис. 10, где приводится зависимость магнитного состояния системы – величина локального (мгновенного) магнитного момента как функция отношения объёма (V/V_0) и давления. Отметим, что в данных оксидах, включая NiO, под давлением происходит магнитный переход, связанный с изменением в поведении $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ как функции давления. Как показывают оценки квазичастичного веса и спектрального веса на уровне Ферми, магнитный переход сопровождается одновременным переходом диэлектрик-металл Мотта-Хаббарда под давлением. Вблизи точки перехода диэлектрик-металл $Z = 0$, т.е. расходится эффективная электронная масса носителей m^*/m , в качественном согласии с моделью перехода Бринкмана-Райса [36]. Данная расходимость совпадает с резким падением спектрального веса на уровне Ферми. Показано, что под давлением происходит кроссовер от локализованного к коллективизированному поведению $3d$ электронов, связанный с переходом Мотта.

Давление перехода диэлектрик-металл существенно различается для серии MnO-NiO. В MnO магнитный коллапс происходит при относительно большом давлении ~ 145 ГПа. В FeO и CoO – при существенно более меньших значениях ~ 73 и 40 ГПа, т.е. монотонно убывает от MnO к CoO. В противоположность этому, в NiO переход происходит при существенно большем давлении ~ 429 ГПа чем в MnO, FeO и CoO, что предполагает сложное взаимодействие химической связи и электронных корреляций в данных системах. Это необычное поведение было объяснено в [A16] как результат последовательного уменьшения эффективной силы электронных корреляций с изменением электронной конфигурации от d^5 в Mn^{2+} к d^7 в Co^{2+} : от $U + 4J$ в MnO к $U - 3J$ в CoO. При переходе к NiO, происходит изменение эффективно вырождения спектра низкоэнергетических корреляций от 5-и орбитального (как в MnO, FeO и CoO) к 2-х орбитальному поведению (в NiO), что приводит к существенному росту эффективной силы электронных корреляций и, следовательно, локализации $3d$ электронов.

В дополнение подробно исследовалась взаимосвязь между изменением электронной структуры и структурным фазовым равновесием парамагнитного FeO под давлением. Получена фазовая диаграмма давление-температура FeO. Показано, что фазовое равновесие FeO объясняется последовательным, орбитально-селективным подавлением локальных моментов Fe^{2+} ионов под давлением, т.е. является результатом сложной конкуренции между локальными моментами и решеточным вкладом в полную энергию. В рамках данной работы, было предсказано существование металлической фазы высокого давления с B1 структурой и высокоспиновым состоянием Fe^{2+} ионов.

В пятой главе исследуются эффекты, связанные с легированием оксида FeO при помо-

щи Mg – электронная структура, спиновое состояние Fe^{2+} ионов и решеточные свойства магнезиовюститита $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ для Mg $x = 0 - 0.875$, в парамагнитном состоянии, с кристаллической структурой B1-типа [A17,A18]. Отметим, что теоретическое описание свойств $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ имеет как фундаментальный, так и большой практический интерес. Магниевый вюстит $(\text{Fe,Mg})\text{O}$, является вторым по распространённости минералом недр Земли, составляя до $\sim 20\%$ от общего объема нижней мантии [37]. Следовательно, объяснение электронных, магнитных и решеточных свойств данного минерала играет важную роль для понимания многих геофизических процессов, включая химический состав и динамику земной коры. С точки зрения практического применения, большой интерес представляет возможность (при помощи легирования и давления) манипулировать электронными и магнитными свойствами $(\text{Fe,Mg})\text{O}$: возможность подавлять/усиливать магнитные взаимодействия между ионами Fe^{2+} , увеличивать/уменьшать величину запрещенной энергетической щели и т.д. и т.п. Данные свойства находят применение в современных технологиях, к примеру, в современной микро- и оптоэлектронике, при создании высокочувствительных датчиков, сверхбыстрых переключателей и т.д.

При нормальных условиях $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ имеет кубическую кристаллическую структуру B1 (с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$), в которой как Fe^{2+} ионы (с электронной конфигурацией $3d^6$ в высокоспиновом состоянии $S = 2$), так и Mg^{2+} ионы имеют октаэдрическое окружение кислородом. Предполагается, что данная структура остается стабильной при условиях нижней мантии Земли. Также достоверно известно, что в FeO и $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ под давлением происходит изменение спинового состояния Fe^{2+} ионов из высокоспинового $S = 2$ в низкоспиновое состояние $S = 0$ (HS-LS переход). С увеличением содержания Mg в $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ давление перехода уменьшается [38]. Как следствие, происходит изменение электронных и решеточных свойств $(\text{Fe,Mg})\text{O}$, что имеет прямое влияние на физические и химические свойства недр Земли. При этом очевидно, что локальные кулоновские корреляции в Fe $3d$ оболочке $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ играют важную роль в формировании данных свойств.

При расчетах электронных и магнитных свойств соединения $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ использовался метод DFT+DMFT с учетом самосогласования по зарядовой плотности [25, 24]. Вычисления проводились как функция Mg x для $x = 0 - 0.875$, т.е. выше предела перколяции $\sim 12\%$ Fe для B1 (ГЦК) решетки $(\text{Fe,Mg})\text{O}$. Химическое замещение Fe/Mg моделировалось в рамках сверхрешетки (с периодическими граничными условиями), которая содержит восемь формульных единиц. Позиции примесных атомов Fe/Mg размещались с тем учетом, чтобы дистанция между ними была максимальной (Fe/Mg атомы однородно распределены по элементарной ячейке, пренебрегается возможность формирования кластеров Fe/Mg под давлением). Для моделирования химического беспорядка применялось усреднение функций Грина для Fe $3d$ состояний. Отметим, что в данных расчётах не учитывается локальная релаксация вокруг примесных Fe/Mg атомов. Электронная температура $T = 1160$ К бралась заведомо выше по сравнению с температурой Нееля, $T_N \sim 198$ К в FeO .

Показано, что DFT+DMFT метод дает количественно верное описание физических свойств $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ в широком интервале давлений и концентраций Mg x . Как результат, электронные и решеточные свойства $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ сильно зависят от величины содержания Mg. При нормальных условиях и для всех концентраций Mg x , DFT+DMFT дает мотт-хаббардовское диэлектрическое состояние с большой $d-d$ запрещенной энергетической щелью ~ 2.0 эВ, в согласии с экспериментом [38]. Спектральные функции для Fe t_{2g}/e_g и O $2p$ состояний приведены на Рис. 11. Заселенности Fe t_{2g} и e_g состояний ~ 0.65 и 0.55 , соответственно, близки к половинному заполнению, что подразумевают высоко-спиновое состояние ($S = 2$) Fe^{2+} ионов. В согласии с FeO [A14,A16], значение (мгновенного) локального момента $3.7 \mu_B$ (флуктуирующий момент $3.6 \mu_B$). Как показывает анализ локальной спиновой восприимчивости

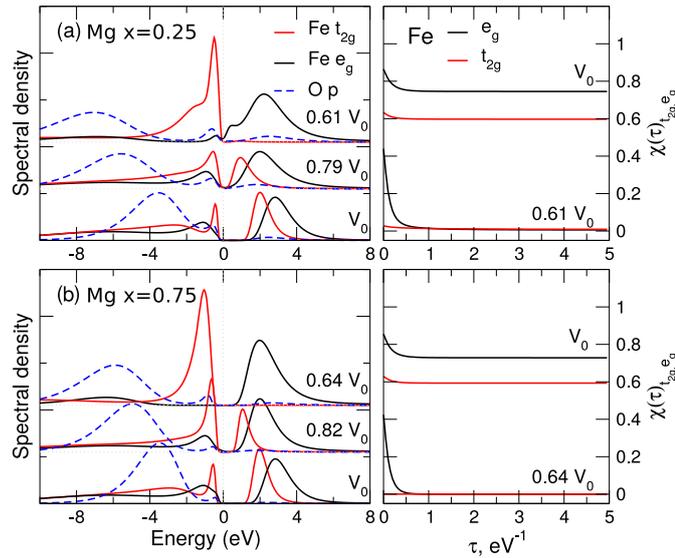


Рис. 11: Парциальные спектральные функции Fe $3d$ (t_{2g} и e_g) и O $2p$ (левая панель) и орбитальные вклады в локальную спиновую восприимчивость $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ (правая панель), вычисленные в рамках DFT+DMFT для разных объёмов решетки и концентраций Mg x . V_0 - равновесный объём решетки в DFT+DMFT.

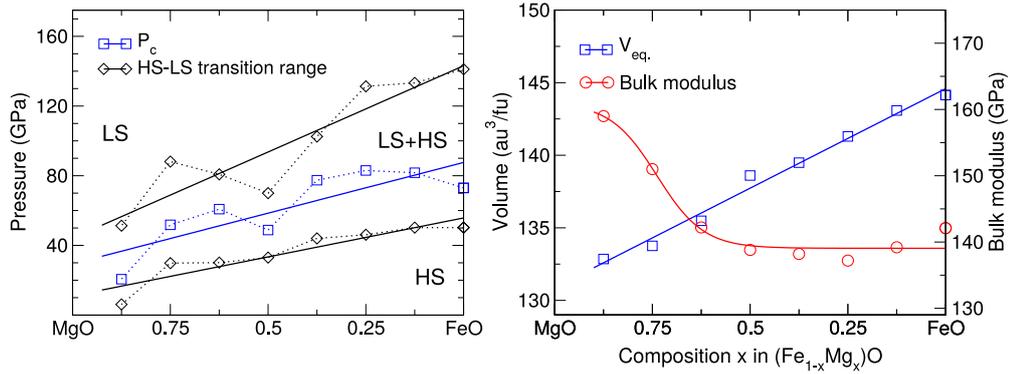


Рис. 12: Критическое давление перехода p_c (левая панель) и величина равновесного объёма и модуля всестороннего сжатия (правая панель), вычисленные в рамках DFT+DMFT при $T = 1160$ К как функция содержания Mg x . Приведены оценки границы HS-LS перехода (HS-LS transition range).

$\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$, где τ мнимое время, при нормальном давлении Fe $3d$ электроны сильно локализованы (поведение $\chi(\tau)$ оказывается близко к константе со значением близким к максимальному).

Под давлением, в согласии с экспериментом, в (Fe,Mg)O происходит спиновый HS-LS переход, сопровождающийся коллапсом локальных моментов в низко-спиновое (LS) состояние (см. Рис. 12) [38]. Последнее характеризуется флуктуирующим локальным моментом $< 0.2 - 0.4 \mu_B$ для давлений ~ 150 ГПа, т.е. для $V/V_0 < 0.6 - 0.7$. Интересно отметить, что при таком же давлении, в LS FeO флуктуирующий момент заметно выше $0.7 \mu_B$. Под давлением наблюдается существенное перераспределение заряда между Fe t_{2g} и e_g орбиталями в Fe $3d$ оболочке. Выше перехода HS-LS это приводит к (почти) полной заселенности Fe t_{2g} состояний, Fe e_g состояния опустошены (заселенность ниже 0.2-0.3).

Спиновый переход в (Fe,Mg)O сопровождается существенным уменьшением объёма (скач-

ком) элементарной ячейки 4-8 %; переход происходит при сжатии решетки $\Delta V/V \sim 0.7-0.8$, что соответствует критическому давлению 83 и 52 ГПа для содержания Mg $x = 0.25$ и 0.75 , соответственно. Данный результат свидетельствует, что электронные и решеточные свойства (Fe,Mg)O сильно зависят от величины содержания Mg. Приведены оценки критического давления HS-LS перехода, величины равновесного объема и модуля всестороннего сжатия как функции содержания Mg x . Показано, что спиновый переход сопровождается коллапсом локальных магнитных моментов Fe^{2+} ионов: для $x \leq 0.25$ переход приводит к металлизации системы. (Fe,Mg)O с Mg $x > 0.25$ остается диэлектриком – под давлением демонстрирует переход диэлектрик Мотта-зонный диэлектрик. Величина критического давления перехода уменьшается с ростом Mg x , в согласии с экспериментом, т.е. добавление MgO к FeO приводит к дестабилизации высоко-спинового состояния Fe^{2+} ионов [38]. Это приводит к существенному уменьшению равновесного объема решетки HS (Fe,Mg)O на ~ 9 % при движении от FeO к MgO. Для (Fe,Mg)O с Mg $x < 0.5$ (при нормальном давлении) модуль всестороннего сжатия $K_{0,T}$ показывает слабую вариацию вблизи ~ 140 ГПа с Mg x . Для Mg $x > 0.5$, $K_{0,T}$ заметно возрастает на 12 %. Легирование Mg может интерпретироваться как эффективное химическое давление, действующее на высоко-спиновое состояние Fe^{2+} иона. Важно отметить, что данные результаты позволяют предположить, что для композиций (Fe,Mg)O релевантных для геофизического описания нижней мантии Земли, т.е. Mg $x = 0.7-0.9$, Fe^{2+} ионы в (Fe,Mg)O находятся в низко-спиновом состоянии [38].

В шестой главе приводится исследование электронных свойств и структурного фазового равновесия V_2O_3 вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик, индуцированного (отрицательным химическим) давлением [A13]. Оксид V_2O_3 допированный Cr, $(\text{V}_{1-x},\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, является одним из наиболее известных и хорошо изученных соединений, в которых наблюдается переход Мотта – переход между парамагнитным металлом и парамагнитным диэлектриком [39]. При обычных условиях, V_2O_3 является парамагнитным металлом с тригональной корундовой кристаллической структурой (пространственная группа симметрии $R-3c$). Экспериментальная фазовая диаграмма (температура-давление) для V_2O_3 приведена на Рис. 13. При охлаждении ниже 150 К, в системе происходит переход первого рода металл-диэлектрик в антиферромагнитно упорядоченную фазу (AFI). Данный переход сопровождается понижением симметрии кристалла до моноклинной (группа $I2/a$) и приводит к резкому падению электрической проводимости на ~ 7 порядков, с температурным гистерезисом 10 К. Под давлением или при замещении V на Ti, граница AFI фазы сдвигается в низкие температуры. При $p = 22$ кбар или концентрации Ti выше 4.5 %, соединение становится парамагнитным металлом.

Наиболее же интересным с точки зрения теории и эксперимента представляется переход Мотта металл-диэлектрик (MIT) в парамагнитной фазе V_2O_3 при допировании Cr. Отдельно отметим, что симметрия решетки ($R-3c$) при данном переходе не меняется, т.е. переход является изоструктурным. Однако, наблюдается скачок объема $\Delta V/V \sim 1.3$ % (объем решетки увеличивается); так же скачком уменьшается отношение решеточных параметров c/a [39]. Данные наблюдения свидетельствуют о сильной связи между электронными и решеточными степенями свободы в V_2O_3 вблизи MIT. В дополнение к этому, линия перехода MIT имеет аномальное температурное поведение, подобно переходу жидкость-твердое тело в ^3He . Это, вместе с изоструктурным характером перехода, позволяет утверждать об электронном механизме MIT перехода в V_2O_3 . Именно благодаря этому, соединение $(\text{V},\text{Cr})_2\text{O}_3$ рассматривается как классический пример перехода металл-диэлектрик мотт-хэббардовского типа. В данном контексте, влияние допирования V_2O_3 Cr или Ti сводится к химическому отрицательному или положительному давлению, соответственно. Действительно, при добавлении Cr в пределах 1-5 % кристаллическая решетка аномально расширяется на $\sim 1-3$ %, что и приводит к

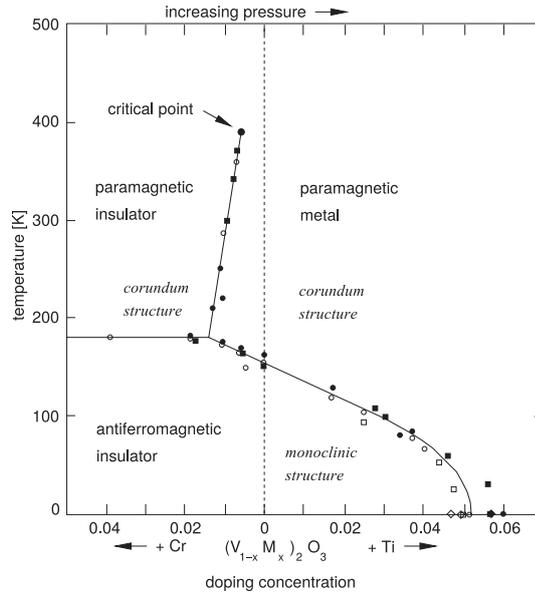


Рис. 13: Экспериментальная фазовая диаграмма оксида V_2O_3 при допировании Cr/Ti (химическое давление) от температуры. Показан переход Мотта металл-диэлектрик как функция давления и допирования Cr/Ti [39].

переходу Мотта.

В рамках исследования фазовой стабильности, использовались атомные позиции и отношение параметров решетки c/a , взятые из эксперимента [39]: структурные параметры парамагнитного металла V_2O_3 (PM) и диэлектрика $(V_{0.962}Cr_{0.038})_2O_3$ (PI). Полная энергия системы вычислялась как функция объема. Отметим, что nm -GGA не дает качественно верного описания свойств V_2O_3 – предсказывает металл для всех значений объема, без структурного PM-PI перехода. Равновесные параметры решетки $a = 4.923 \text{ \AA}$ и $a = 4.955 \text{ \AA}$ для PM и PI V_2O_3 , соответственно, существенно ниже экспериментальных значений. В отличие от nm -GGA, учет эффекта локальных кулоновских корреляций в DFT+DMFT (в рамках упрощенного подхода без переноса заряда за счет корреляционных эффектов), дает количественно верное описание равновесных параметров решетки и модулей всестороннего сжатия. В согласии с ранее опубликованными расчетами [40, 41], DFT+DMFT результаты показывают орбитальную селективность, с когерентным квазичастичным поведением для a_{1g} состояний. Отметим, что e_g^π состояния сильно некогерентны, с большим значением мнимой части СЭЧ $Im\Sigma(\omega = 0)$ при $T = 390 \text{ K}$.

Данное DFT+DMFT решение, однако, обладает серией существенных недостатков, которые находятся в качественном противоречии с экспериментом [39]. Во первых, в противоречии с экспериментом, термодинамическим равновесием при нормальных условиях обладает PI V_2O_3 фаза (выигрыш в полной энергии $\Delta E = E_{PM} - E_{PI} \sim 20 \text{ мэВ/ф.е.}$), которая является мотт-халлбардовским изолятором при давлениях $p < p_{el.} = 125 \text{ кбар}$ ($p_{el.}$ соответствует уменьшению объема решетки на $\Delta V/V_0 \sim 5 \%$). Во вторых, структурное PM-PI превращение происходит при значительном положительном давлении $p_c \sim 186 \text{ кбар}$, что подразумевает уменьшение объема решетки на 7 %. В третьих, детальный анализ квазичастичных весов a_{1g} и e_g^π состояний показывает отсутствие расходимости эффективной электронной массы, в отличие от эксперимента. В данном случае, MIT переход объясняется наличием сильного, вызванного эффектом электронных корреляций, расщепления кристаллическим полем a_{1g} - e_g^π орбитальных состояний, с последующей локализацией $V 3d^2$ электронов на e_g^π орбитали [40, 41].

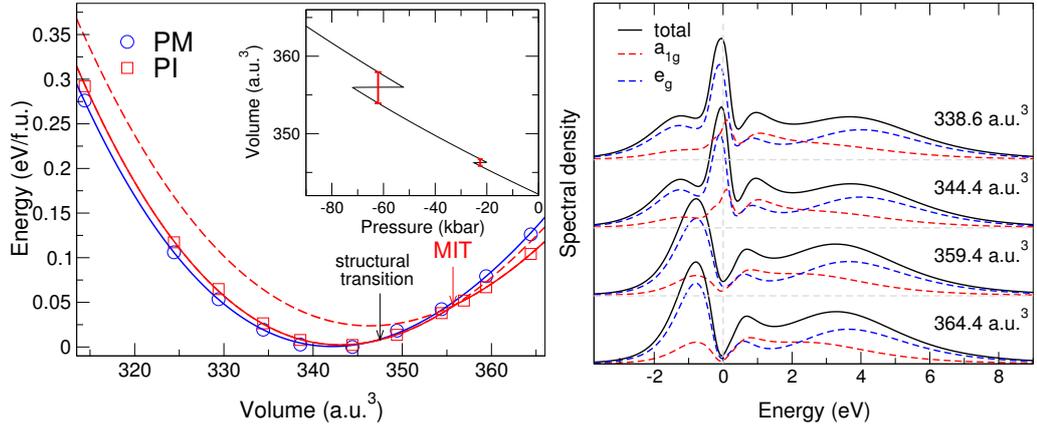


Рис. 14: Полная энергия V_2O_3 в парамагнитной структурной фазе металла (PM) и диэлектрика (PI), вычисленная в самосогласованном по зарядовой плотности DFT+DMFT методе при $T = 390$ К как функция объема ячейки (левая панель). При атмосферном давлении стабильна PM V_2O_3 фаза металла. Эволюция спектральных свойств парамагнитного состояния V_2O_3 под давлением (правая панель).

Это качественное противоречие объясняется отсутствием полного зарядового согласования в данных DFT+DMFT расчетах, которое не учитывает перенос заряда между $V t_{2g}$ орбиталями за счет корреляционных эффектов. Действительно, сильное расщепление $a_{1g}-e_g^\pi$ орбитальных состояний и локализация $V 3d^2$ электронов на e_g^π состояниях должно вызывать существенное перераспределение зарядовой плотности и, следовательно, влиять на решетку благодаря электрон-решеточному взаимодействию. Из-за этого перенос заряда становится критически важным при описании перехода металл-диэлектрик и решеточных свойств парамагнитного состояния V_2O_3 вблизи перехода Мотта. Важно отметить, что как показывает практика, перенос заряда не вызывает качественных затруднений в описании свойств металлических магнетиков и мотт-халлбардовских систем с сильной орбитальной поляризацией (таких как $KCuF_3$ и $LaMnO_3$). В подтверждении данного факта, для $KCuF_3$ и $LaMnO_3$ в Главе 3 и 4 приведены соответствующие сравнения.

Результаты для структурного фазового равновесия V_2O_3 , полученные с учетом перераспределение зарядовой плотности, приведены на Рис. 14. В согласии с экспериментом при $p = 0$ Па данные вычисления предсказывают фазовую стабильность металлической фазы PM V_2O_3 . Разница полных энергий PM и PI фаз составляет ~ 3 мэВ/ф.е. Структурный фазовый переход происходит при незначительном увеличении объема решетки, на $\Delta V/V_0 \sim 1.5\%$, при отрицательном давлении $p_c \sim -28$ кбар, в согласии с экспериментом. Фазовый переход сопровождается резким увеличением объема на $\sim 0.5\%$ и одновременным уменьшением отношения c/a на 1.5% . Равновесные значения параметров решетки и модулей всестороннего сжатия ($K_{0,T}$) находятся в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными. В частности, $a = 4.99$ Å и 5.021 Å для PM и PI V_2O_3 , соответственно, что на менее чем 1% больше экспериментальных значений (при комнатной температуре). Более детальный анализ показывает скачок объема на $\sim 1\%$.

На Рис. 14 приведен результат расчета спектральных свойств V_2O_3 , для фазового равновесия вблизи MIT. Для всех фаз показано, что V^{+3} ионы имеют $S = 1$ спиновую конфигурацию, с большей заселенность e_g^π состояний и заметным вкладом от a_{1g} орбитали. Вклад a_{1g} состояния фактически не зависит от объема решетки (отклонения $< 5\%$), несколько уменьшается при структурном PM-PI превращении (т.к. при переходе усиливается орбитальная поляризация). Результат для (a_{1g}, e_g^π) орбитальных заселенностей (0.44, 0.78) для PM и

(0.42, 0.79) для PI V_2O_3 находится в хорошем согласии с экспериментальными оценками в [42]. Переход металл-диэлектрик происходит при $p_{el.} \sim -66$ кбар, т.е. при расширении решетки на 2 % выше структурного перехода. Данное наблюдение позволяет предположить, что структурный и электронный переходы в V_2O_3 разделены. Более того, структурное превращение является прекурсором перехода металл-диэлектрик Мотта-Хаббарда, что является следствием сложного взаимодействия между электронными и решеточными степенями свободы вблизи MIT.

Данные вычисления позволяют по новому интерпретировать механизм MIT перехода в V_2O_3 . Детальный анализ квазичастичного веса (Z) a_{1g} и e_g^π орбиталей в PI фазе V_2O_3 демонстрирует, что квазичастичный вес a_{1g} и e_g^π орбиталей монотонно спадает при увеличении объема решетки. Вблизи точки MIT перехода $Z = 0$ для “заполненных” e_g^π орбиталей, т.е. эффективная электронная масса e_g^π состояний расходится в точке перехода металл-диэлектрик, в качественном согласии с термодинамическими измерениями V_2O_3 , в то время как для a_{1g} орбиталей квазичастичный вес остается конечным. Важно отметить, что данная расходимость совпадает с резким падением спектрального веса a_{1g} и e_g^π орбиталей на уровне Ферми. Данные результаты дают новое объяснение механизма перехода Мотта в V_2O_3 , как электронного перехода связанного с сильной орбитально-селективной перенормировкой $V t_{2g}$ орбиталей [A13].

В восьмой главе приведены результаты исследования электронной структуры, магнитных свойств и фазового равновесия минерала гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) вблизи перехода Мотта-Хаббарда диэлектрик-металл под давлением [A20]. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является одним из “классических” примеров коррелированного диэлектрика мотт-хаббардовского типа (с переносом заряда) с широкой запрещенной энергетической щелью ~ 2.5 эВ. При нормальных условиях Fe_2O_3 кристаллизуется в тригональной корундовой кристаллической структуре, с пространственной группой симметрии $R\text{-}3c$. Ионы Fe^{3+} (электронная конфигурация $3d^5$, с наполовину заполненной $3d$ оболочкой) имеют октаэдрическое окружение кислородом. Важно отметить, что все Fe^{3+} ионы в парамагнитной $R\text{-}3c$ фазе Fe_2O_3 эквивалентны.

Под давлением в Fe_2O_3 происходит мотт-хаббардовский переход в металлическое состояние при ~ 50 ГПа, который приводит к резкому падению электрического сопротивления на $\sim 4\text{-}6$ порядков [43, 44]. При этом наблюдается существенное уменьшение (скачком) объема элементарной ячейки на ~ 10 %. Переход диэлектрик-металл сопровождается магнитным коллапсом – изменением спинового состояния локальных магнитных моментов Fe^{3+} ионов, связанным с переходом из высокоспинового $S = 5/2$ (HS, high-spin) в низкоспиновое, немагнитное (LS, low-spin) состояние [45]. Отметим, что при данном переходе, из анализа спектров мёссбауэровской спектроскопии и рентгеноспектральной эмиссии и поглощения, в диапазоне $\sim 50\text{-}70$ ГПа наблюдается необычное сосуществование HS и LS Fe^{3+} ионов с равным удельным вкладом от HS и LS состояний. Выше ~ 80 ГПа, (предположительно) присутствует только немагнитная фаза, без каких-либо признаков магнитного взаимодействия вплоть до низких температур ~ 4 К. Здесь важно отметить, что структурное фазовое равновесие Fe_2O_3 при сверхвысоких давлениях является крайне сложным, сильно зависящим от условий эксперимента. В связи с этим, детальное описание электронных, магнитных и структурных свойств Fe_2O_3 для давлений > 70 ГПа все еще остается под вопросом.

Магнитный коллапс при ~ 50 ГПа сопровождается структурным фазовым переходом в кристаллическую структуру высокого давления Fe_2O_3 , детальное описание которой долгое время оставалось спорным. Относительно недавно в работах [46], основанных на исследовании дифракции монокристаллов Fe_2O_3 , было показано, что данная кристаллическая структура является структурой искаженного двойного перовскита DPv (DPv, double perovskite) GdFeO_3 -типа с моноклинной пространственной группой симметрии $P2_1/n$ (атомные позиции

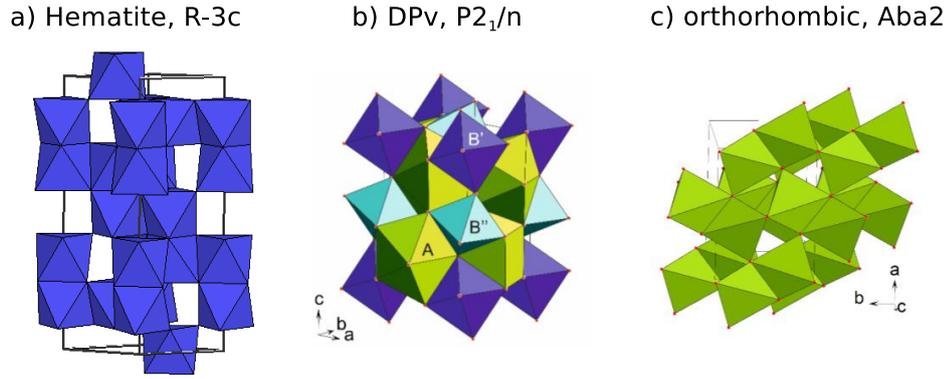


Рис. 15: Кристаллическая структура (a) фазы гематита (корунд $R-3c$) промежуточной фазы двойного перовскита (моноклинная $P2_1/n$, при 54.6 ГПа. Показаны структурно неэквивалентные Fe A и B (B' и B'') позиции с тригонально-призматическим (A) и октаэдрическим (B) окружением кислородом) и фазы высокого давления (орторомбическая $Aba2$, при 73.8 ГПа; предположительно метастабильна) [46].

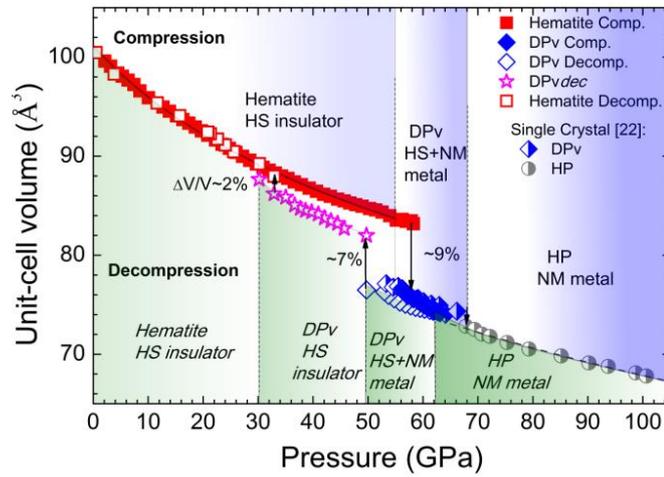


Рис. 16: Уравнение состояния Fe_2O_3 при $T = 298$ К. Показана фаза гематита (hematite, $R-3c$), промежуточная фаза двойного перовскита DPv (моноклинная, $P2_1/n$) и фаза высокого давления HP (орторомбическая, $Aba2$). HS – высокоспиновое состояние. NM – немагнитное, низкоспиновое состояние [A20].

получены в рамках моноклинной $P2_1/n$ модели; симметрия является триклинной $P-1$). Данная структура характеризуется химической формулой $A_2B'B''O_6$, при этом Fe^{3+} ионы в B' и B'' позициях имеют октаэдрическое окружение кислородом ($Fe_B O_6$), а Fe^{3+} ионы A-типа – тригонально-призматическое ($Fe_A O_8$), см. Рис. 15. Более того, при дальнейшем сжатии выше ~ 70 ГПа в системе происходит структурный переход из DPv Fe_2O_3 в новую фазу с кристаллической структурой приписываемой пост-перовскитной (PPv) структуре $CaIrO_3$ -типа (с пространственной группой симметрии $Cmcm$) или орторомбической $Aba2$ структуре. Как результат, соединение Fe_2O_3 характеризуется сложным полиморфизмом связанным с аномальным поведением электронных, магнитных и решеточных свойств вблизи перехода Мотта под давлением (см. Рис. 16).

Очевидно, что для описания физических свойств Fe_2O_3 требуется учет взаимодействия сильных кулоновских корреляций с решёточными степенями свободы. В рамках метода DFT+ U , основанного на статическом приближении учета эффекта кулоновских корреля-

ций, удается количественно верно описать электронные и решеточные свойства магнитно-упорядоченной $R\text{-}3c$ фазы. Однако данный подход не позволяет описать основные аспекты перехода Мотта диэлектрик-металл под давлением в парамагнитном состоянии, т.к. пренебрегает влиянием динамических кулоновских корреляций сильно локализованных $\text{Fe } 3d$ электронов.

Как показано в работе [A20], DFT+DMFT метод (с учетом полного согласования по зарядовой плотности) дает качественно верное описание электронной структуры, магнитных и решеточных свойств Fe_2O_3 . Это позволило не только объяснить физические свойства Fe_2O_3 , но также предложить новый механизм перехода диэлектрик-металл и магнитного коллапса в коррелированных системах. В частности, в рамках данной работы был предложен новый тип (электронного) перехода Мотта диэлектрик-металл – неоднородный (пространственно-селективный) переход Мотта (site-selective Mott transition), связанный с коллапсом момента и металлизацией (делокализацией) $\text{Fe } 3d$ электронов только части (половины) ионов Fe^{3+} . Данный переход приводит к появлению (по крайней мере двух) неэквивалентных подрешеток ионов Fe^{3+} с разными электронными/магнитными свойствами, и как следствие всегда приводит к изменению структуры кристалла, благодаря электрон-решеточному взаимодействию. Данное поведение свидетельствует о сильной связи между электронными, магнитными и решеточными степенями свободы в Fe_2O_3 вблизи MIT под давлением.

DFT+DMFT дает количественно верное описание физических свойств (парамагнитного состояния) Fe_2O_3 в широком интервале давлений. На Рис. 17 приведены результаты DFT+DMFT расчетов внутренней энергии и (мгновенных) локальных магнитных моментов парамагнитной $R\text{-}3c$ фазы Fe_2O_3 как функции объёма решетки. Отметим, что полученные значения для равновесного параметра решетки $a = 5.61$ а.е. и модуля всестороннего сжатия $K_0 \sim 187$ ГПа ($K'_0 = dK/dT$ брался равным 4.1) находятся в хорошем количественном согласии с данными рентгеновской дифракции. При атмосферном давлении, величина локального магнитного момента Fe^{3+} иона в DFT+DMFT равна $\sim 4.76 \mu_B$. Согласно анализу результатов локальной спиновой восприимчивости $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ в [A20], Fe^{3+} ион находится в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$; $\text{Fe } 3d$ электроны сильно локализованы, формируют локальные магнитные моменты.

Под давлением свыше ~ 72 ГПа ($V \sim 0.74 V_0$) в $R\text{-}3c \text{Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается аномальное поведение (изменение скачком) объёма решетки и величины локального магнитного момента Fe^{3+} ионов, связанное с переходом Мотта-Хаббарда и кроссовером из высоко- в низко-спиновое состояние (HS-LS) [A20]. Однако отметим, что данное значение $p_c \sim 72$ ГПа, существенно, на $\sim 40\%$ выше экспериментального ~ 50 ГПа [46]. Это свидетельствует о важности учета решеточных превращений, а именно изменении кристаллической решетки Fe_2O_3 из структуры корунда ($R\text{-}3c$) к структуре двойного перовскита ($P2_1/n$), вблизи перехода диэлектрик-металл Мотта-Хаббарда.

Расчет электронной структуры, магнитного состояния Fe^{3+} ионов и решеточных свойств парамагнитной DPv фазы Fe_2O_3 проводился в рамках кластерного обобщения DFT+DMFT подхода (т.о. эффект электронных корреляций в $\text{Fe } 3d$ оболочке рассматривался независимо для структурно-неэквивалентных Fe A и B ионов). Данные вычисления проводились для моноклинной структуры с пространственной группой симметрии $P2_1/n$ и структурными параметрами: $a = 4.588 \text{ \AA}$, $b = 4.945 \text{ \AA}$, $c = 6.679 \text{ \AA}$ и $\beta = 91.31^\circ$, полученными из эксперимента при ~ 54.3 ГПа. На Рис. 17 приведены результаты DFT+DMFT расчетов внутренней энергии и (мгновенных) локальных магнитных моментов парамагнитной DPv фазы Fe_2O_3 как функции объёма решетки (при этом в DFT+DMFT вычислениях фиксировались позиции атомов, форма ячейки, а так же параметры одноузельного кулоновского и внутриатомного хундовского взаимодействий, $U = 6$ эВ и $J = 0.86$ эВ). Спектральные свойства DPv фазы

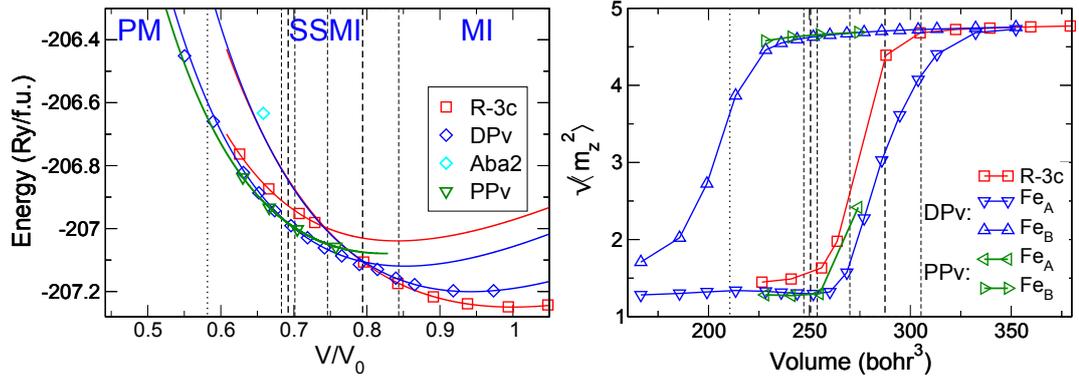


Рис. 17: Полная энергия и мгновенный локальный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ парамагнитного состояния Fe_2O_3 как функция объёма решетки, вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К. Фазовые переходы $R\text{-}3c$ – PDv при $V \sim 0.8 V_0$ (~ 45 ГПа) и PDv – PPv при $V \sim 0.69 V_0$ (~ 75 ГПа), сопровождающиеся спиновым кроссовером и коллапсом объёма решетки, показаны прямоугольниками, закрашенными розовым цветом.

вычисленные в DFT+DMFT при $T = 390$ К показаны на Рис. 18.

В количественном согласии с экспериментом, данные вычисления предсказывают, что при ~ 45 ГПа (при $V \sim 0.8 V_0$) в Fe_2O_3 происходит переход от фазы мотт-хаббардовского диэлектрика (MI, Mott insulator) в фазу неоднородного мотовского изолятора (SSMI, site-selective Mott insulator), который сопровождается изменением кристаллической структуры от $R\text{-}3c$ к PDv . Данный MI-SSMI переход характеризуется коллапсом локальных магнитных моментов и формированием металлического состояния только для части (половины) Fe^{3+} ионов. Fe^{3+} ионы с тригонально-призматическим окружением кислородом (Fe A подрешетка) остаются в диэлектрическом состоянии, а октаэдрические Fe^{3+} В ионы формируют металлическое состояние, см. Рис. 18. Стоит подчеркнуть важное отличие SSMI фазы от орбитально-селективной мотовской фазы (OSMI: orbital-selective Mott insulator) [47]. В OSMI фазе так же присутствует “не полная” (“частичная”) локализация отдельных орбитальных состояний (к примеру e_g^σ), в то время как оставшиеся (t_{2g}) являются проводящими. В Fe_2O_3 промежуточное SSMI состояние, при котором сосуществуют локализованные (в HS) и коллективные (немагнитные) Fe 3d электроны, связано с формированием двух структурно-неэквивалентных по Fe-O окружению Fe A и B подрешеток). Металлическое состояние Fe^{3+} В ионов обладает ярко выраженными чертами коррелированного металла – с квазичастичным пиком Fe B a_{1g} и e_g^σ состояний на уровне Ферми и существенной (орбитально-селективной) перенормировкой эффективной массы носителей. Как показывают оценки квазичастичного веса перенормировка эффективной электронной массы составляет ~ 6 для Fe B a_{1g} и 4 для e_g^π орбиталей при температуре 390 К.

Переход в неоднородное мотовское состояние (SSMI) объясняет необычное сосуществование (пара-) магнитного, высокоспинового (HS) и немагнитного (LS) состояния Fe^{3+} ионов с равным удельным вкладом, наблюдаемое в спектрах ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии и в спектрах рентгеновской эмиссии и поглощения в диапазоне $\sim 50\text{-}70$ ГПа [46]. При 70 ГПа локальные магнитные моменты Fe A узлов $\sim 4.6 \mu_B$ существенно больше чем Fe B узлов $\sim 0.89 \mu_B$. Более того, анализ чисел заполнения указывает на явное наличие неоднородного, зависящего от типа Fe-узла, переноса Fe 3d заряда между t_{2g} и e_g^σ состояниями в SSMI фазе PDv Fe_2O_3 . Данное поведение связано с коллапсом локальных моментов и переходом в низоспиновое состояние 3d электронов на октаэдрической Fe B подрешетке PDv фазы. Действительно, под давлением заселенности Fe B t_{2g} (a_{1g} и e_g^π) орбиталей существенно увеличиваются, а

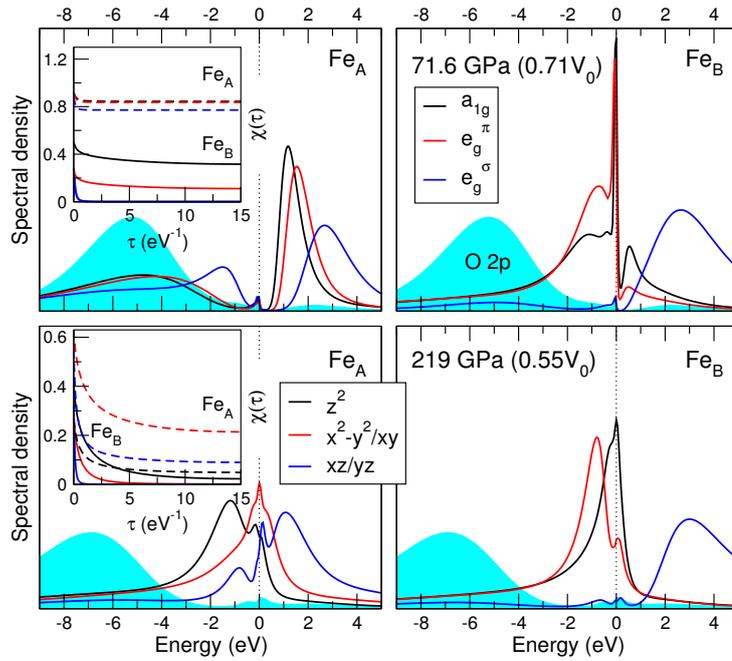


Рис. 18: Спектральные функции парамагнитной DPv фазы Fe_2O_3 полученные в DFT+DMFT при $T = 390$ К. Верхняя панель: парциальные спектральные функции Fe A и B катионов для $V \sim 0.71 V_0$ (соответствует давлению ~ 72 ГПа, полученному в DFT+DMFT). Нижняя панель: Fe A и B спектральные функции для $V \sim 0.55 V_0$ (~ 219 ГПа). Во вставке приведена локальная (динамическая) спиновая восприимчивость $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ полученная в DFT+DMFT при $T = 390$ К для выше указанных объёмов DPv решетке.

e_g^σ уменьшаются. В частности, при $V \sim 0.75 V_0$ (соответствует ~ 50 ГПа) Fe B заселенности составляют ~ 0.75 и 0.85 для a_{1g} и e_g^π орбиталей соответственно; заселенность Fe B e_g^σ орбитали ниже 0.2 электронов. В то же время, Fe A заселенности фактически не меняются (вплоть до $V \sim 0.6 V_0$). Это подтверждает, что в SSMI Fe^{3+} A ионы остаются в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$, в то время как в октаэдрической B подрешетке происходит магнитный коллапс в низкоспиновое состояние ($S = 1/2$). Более того, анализ локальной (динамической) спиновой восприимчивости $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$, позволяет заключить, что Fe A $3d$ электроны сильно локализованы, формируют флуктуирующие локальные моменты, в то время как Fe B электроны (существенно) делокализованы. Таким образом, переход диэлектрик-металл Мотта в Fe_2O_3 под давлением сопровождается кроссовером от локализованного в $R\text{-}3c$ фазе к пространственно-селективному коллективному поведению Fe $3d$ электронов в DPv.

Отметим, что магнитный коллапс подрешетки Fe A-типа (с тригонально-призматическим окружением FeO_8) происходит при существенно более высоком давлении ~ 192 ГПа, для $V < 0.6 V_0$, что приводит к формированию металлического состояния DPv Fe_2O_3 фазы. Металлизация Fe B и A подрешеток происходит при ~ 45 ГПа и 192 ГПа, соответственно. Кроме того, результаты для DPv фазы Fe_2O_3 предсказывают формирование зарядовой диспропорциональности между Fe A и B подрешетками. Величина $\delta \equiv \langle \hat{n}_B - \hat{n}_A \rangle$ пренебрежимо мала в области обычного моттовского изолятора, для $V > 0.85 V_0$, существенно возрастает при переходе под давлением в неоднородное моттовское состояние (SSMI). При этом знак δ противоположен ожидаемому: октаэдрические Fe B катионы несут больший заряд ($3d$ Ванье состояний) по сравнению с Fe A, притом, что средние Fe-O расстояния существенно меньше для Fe B чем для A-узлов. Это объясняется опустошением анти-связывающих e_g^σ орбиталей октаэдрических Fe B катионов при переходе MI-SSMI, что приводит к разной по силе кова-

лентной $p-d$ связи для Fe A и B катионов. Более того, при дальнейшем сжатии при $V < 0.6 V_0$ δ меняет знак и далее затухает, что связано с переходом в металлическое состояние.

В довершение проводилось исследование электронной структуры и фазового равновесия Fe_2O_3 при сверхвысоких давлениях. В частности, рассматривались две возможные металлические фазы высокого давления, предложенные из эксперимента: с орторомбической $Aba2$ структурой и структурой пост-перовскита (PPv) CaIrO_3 -типа [46]. В рамках DFT+DMFT вычислений $Aba2$ фаза является энергетически невыгодной, что предполагает ее метастабильность в области сверхвысоких давлений, см. Рис. 17. В то же время, DFT+DMFT результаты для PPv фазы дают структурный фазовый переход из DPv в PPv при ~ 75 ГПа, в количественном согласии с экспериментом. DPv-PPv переход сопровождается коллапсом объёма решетки на ~ 2.6 % и связан с металлизацией кристалла. Более того, вычисление локальных магнитных моментов в PPv Fe_2O_3 предполагает пространственно-селективное поведение последних (с сохранением частичной локализации в металлическом состоянии), подобно наблюдаемому в DPv фазе. Предварительная оценка величины критического давления, при котором происходит переход в делокализованное металлическое состояние в PPv Fe_2O_3 составляет $\sim 100-120$ ГПа.

На основании проведенного выше анализа сделан вывод, что DFT+DMFT метод дает качественно и количественно верное описание электронной структуры, магнитных и решеточных свойств Fe_2O_3 под давлением. В $P2_1/n$ кристаллической структуре, характеризующейся наличием двух Fe A и B подрешеток с различным координационным числом (VIII и VI соответственно), наблюдается неоднородное моттовское состояние, связанное с коллапсом локального момента и металлизацией (делокализацией) Fe $3d$ электронов на B подрешетке. Данное комплексное электронное и структурное поведение, связанное с коллапсом локального момента и металлизацией только части (половины) Fe^{3+} ионов, является результатом сложного взаимодействия между локальными магнитными моментами и решеточным вкладом в полную энергию. Высказано предположение, что концепция неоднородного моттовского перехода (site-selective Mott) предложенная в является общей и широко применимой для описания свойств коррелированных систем вблизи перехода диэлектрик-металл Мотта под давлением.

В девятой главе представлены результаты DFT+DMFT расчетов электронных, магнитных и решеточных свойств халькогенида FeSe – соединения, являющегося родительским для ВТСП систем на основе железа [A15, A19]. В частности, подробно исследовалась взаимосвязь между изменениями электронной структуры, магнетизмом и кристаллической решеткой при увеличении объёма ячейки FeSe (в рамках модели изоэлектронного замещения Se на Te). В соединении FeSe (с составом близким к стехиометрическому) при нормальном давлении наблюдается сверхпроводимость с критической температурой $T_c \sim 8$ К. T_c в FeSe сильно чувствительна к изменению решетки, увеличивается до ~ 37 К при (гидростатическом) сжатии ~ 7 ГПа и до 14 К в $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$, т.е. при замещении Se на Te. Отметим, что замещение в силу изовалентности, может трактоваться как отрицательное химическое давление, т.к. приводит к расширению объёма элементарной ячейки FeSe. Анализ спектров спиновых возбуждений FeSe (вблизи T_c) указывает на усиление коротко-действующих спиновых флуктуаций с магнитным вектором (π, π) , при этом формирование дальнего магнитного порядка (при нормальном давлении) не наблюдается [48, 49]. Отметим, что данное поведение встречается как в пниктидах, так и в халькогенидах, что предполагает общий механизм возникновения сверхпроводимости, предположительно связанный со спариванием электронов через спиновые флуктуации [50, 51]. Ниже 90 К, в FeSe наблюдается переход в нематическую фазу, в которой спонтанно нарушается C_4 ротационная симметрия [52, 53]. В $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ так же наблюдаются (из PES и ARPES спектров) большие перенормировки эффективной квазичастичной

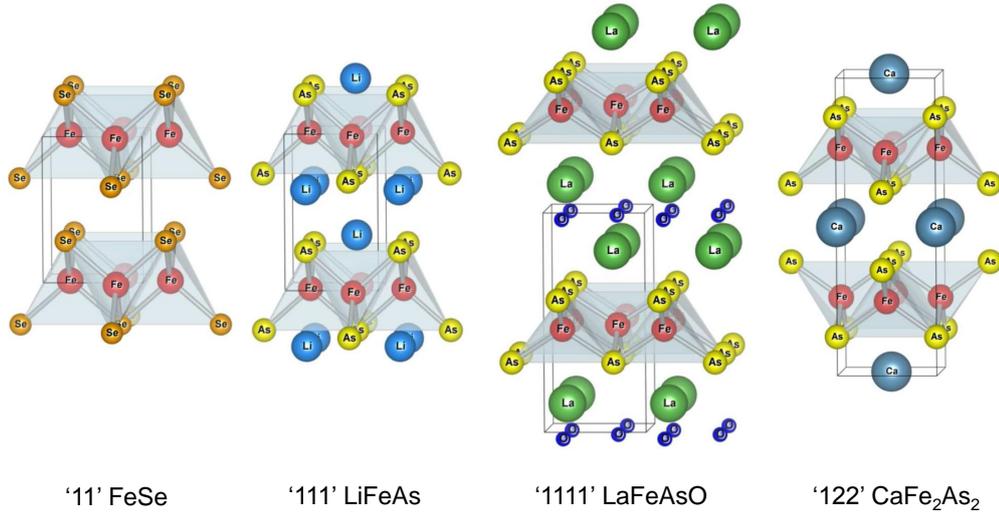


Рис. 19: Кристаллическая структура семейства ВТСП систем на основе железа [54].

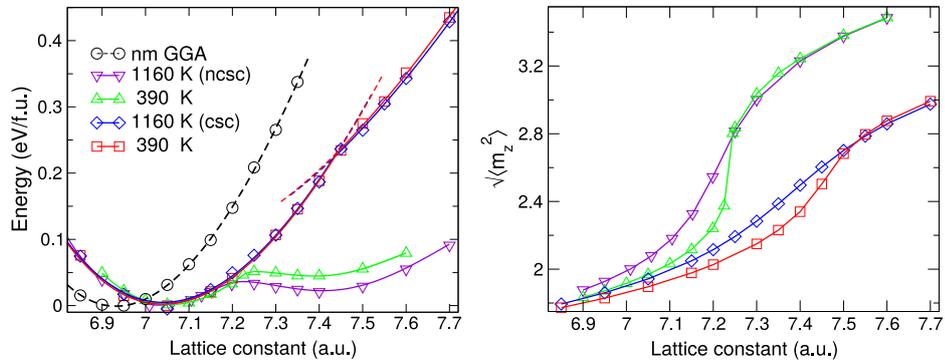


Рис. 20: Полная энергия (левая панель) и мгновенный локальный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ (правая панель) вычисленные в рамках DFT+DMFT для разных температур как функция параметра решетки a (отношение c/a фиксировано).

массы $\sim 3-20$, что указывает на критическую важность корреляционных эффектов.

Важно отметить, что в системе изоэлектронной FeSe, FeTe, наблюдается антиферромагнитное упорядочение с формированием двойных полосчатых (страйповых) структур (double-stripe), с температурой Нееля $T_N \sim 70$ К и вектором $(\pi, 0)$. Так же, в FeTe под давлением происходит изоструктурный переход (в тетрагональной кристаллической решетке), при котором происходит коллапс магнитных моментов. Данное поведение, как было показано в [A15], предполагает наличие перехода связанного с изменением электронной структуры (перехода Лифшица) в Fe(Se,Te).

На Рис. 20 приведены результаты расчета внутренней энергии FeSe как функции параметра решетки a . Атомные позиции Se $z = 0.266$ и отношение $c/a = 1.458$ в парамагнитной тетрагональной фазе (пространственная группа симметрии $P4/nmm$) FeSe брались из эксперимента [55]. В данных вычислениях рассматривалось изотропное расширение/сжатие объёма решетки, т.е. варьировался только параметр решетки a , а отношение c/a было зафиксировано.

DFT+DMFT расчеты (для электронной температуры $T = 390$ К) дают хорошее количественное согласие для равновесного параметра решетки $a = 7.05$ а.е. [56]. Модуль весто-

ронного сжатия $K_{0,T} \sim 79$ ГПа, его производная по давлению $K' \equiv dK_{0,T}/dP \sim 79$ ГПа, находится в хорошем согласии с данными для пниктидов. Значение мгновенного локального момента $\sim 1.9 \mu_B$ (флуктуирующий локальный момент $0.7 \mu_B$). Отметим, что в pm-GGA приближении равновесный объём ($a = 6.92$ а.е.) заметно ниже экспериментального на ~ 3 %. DFT+DMFT вычисления предсказывают наличие электронной и решеточной аномалии в FeSe при увеличении объёма решетки, вблизи $a = 7.45$ а.е. (соответствует отрицательному давлению -7.6 ГПа). Данная аномалия связана с изоструктурным фазовым переходом (в тетрагональной решетке), который сопровождается существенным увеличением локального магнитного момента $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$. Это приводит к существенному увеличению (скачком) объёма решетки на $\Delta V/V \sim 11$ % и падению модуля упругого сжатия на 38 %; для фазы большого объёма $K_{0,T} \sim 49$ ГПа. Для $a = 7.6$ а.е., локальный магнитный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle} \sim 2.9 \mu_B$, что соответствует флуктуирующему моменту $2.6 \mu_B$. Данные результаты, а так же анализ физических свойств FeTe под давлением, позволяет интерпретировать данное поведение FeSe как переход из коллапсированной-тетрагональной (в равновесии) в тетрагональную фазу. Данный переход происходит при увеличении объёма ячейки (химическое отрицательное давление в рамках модели изоэлектронного замещения Se на Te в Fe(Se,Te)) и сопровождается формированием локального магнитного момента (флуктуирующий момент увеличивается с $0.7 \mu_B$ до $2.6 \mu_B$).

Для исследования механизма данного перехода были вычислены спектральные свойства FeSe. Данные результаты показывают, что Fe $3d$ состояния существенно перенормированы по сравнению с pm-GGA результатом. При увеличении объёма ячейки происходит сильное перераспределение спектрального веса вблизи уровня Ферми. В частности, пик на -0.19 эВ (ниже Ферми уровня) в равновесной фазе, пропадает в области больших объёмов. Данный пик связан с особенностью ван Хова Fe xz/yz и xy состояний в M -точке зоны Бриллюэна. В обоих спектрах (выше и ниже перехода) присутствует широкая особенность при -1.2 эВ, которая, как предполагается, связана с нижней хаббардовской подзоной [57, 58, 56]. Отмечено качественное согласие поведения спектральной функции при увеличении объёма решетки с эволюцией фотоэмиссионных спектров серии Fe(Se,Te), полученных с увеличением содержания Te.

Детальный анализ эффективной квазичастичной массы m^*/m показывает, что расширение ячейки приводит к существенной орбитально-селективной перенормировке Fe $3d$ состояний. Как результат, перенормировка t_2 состояний (xz/yz и xy орбитали) существенно сильнее чем e состояний ($3z^2 - r^2$ и $x^2 - y^2$). В то же время, для равновесного объёма анализ мнимой части СЭЧ на мацубаровских частотах показывает типичное ферми-жидкостное поведение со слабым затуханием квазичастиц. В противоположность данному, происходит существенное орбитально-селективное изменение характера СЭЧ, с формированием не фермижидкостного поведения для t_2 орбиталей. В дополнение к этому, e состояния показывают аномально сильное затухание квазичастичного поведения, в ~ 5 раз более сильное чем при равновесном объёме. Вблизи равновесного объёма решетки перенормировка квазичастичной массы $m^*/m \sim 1.5-2$. При увеличении объёма решетки, эффективная масса m^*/m существенно возрастает, до критической области вблизи $a = 7.5$ а.е. (где происходит электронный и структурный переход). Отметим, что эффективная масса t_2 электронов существенно выше чем для e орбиталей. Для t_2 электронов она достигает 6.5 и 4.5 для Fe xy и xz/yz состояний, соответственно.

Электронный и структурный фазовый переход в FeSe сопровождается существенным увеличением локального магнитного момента. Анализ результатов для локальной спиновой восприимчивости $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ позволяет заключить, что данный переход приводит к формированию локального момента (кроссоверу между итинерантным и локализованным

состоянием) Fe $3d$ электронов. Данное поведение согласуется со сценарием перехода из когерентного в некогерентное состояние Fe $3d$ электронов, предложенного из анализа экспериментальных данных Fe(Se,Te). В дополнении к этому, данный результат показывает сильную орбитально-селективную зависимость в формировании локального момента при расширении решетки FeSe. xy орбиталь играет доминирующую роль, в то время как вклад то xz/yz орбитали существенно слабее. В то же самое время, e орбитали близки к itinerantному состоянию.

В заключении отметим, что учет (динамических) корреляционных эффектов в Fe $3d$ оболочке является критически важным для объяснения физических свойств Fe(Se,Te). DFT+DMFT вычисления предсказывают наличие электронной и решеточной аномалии в FeSe при увеличении объёма решетки (при замещении Se на Te), при (отрицательном) давлении ~ -7.6 ГПа. Детальный анализ спектральных свойств FeSe позволяет утверждать, что данное аномальное поведение сопровождается переходом Лифшица – полной перестройкой спектра низкоэнергетических возбуждений, связанным со сдвигом особенности ван Хофа в M -точке выше уровня Ферми, за счет корреляционных эффектов. При увеличении объёма ячейки происходит сильное перераспределение спектрального веса вблизи уровня Ферми.

В заключении приводится список основных результатов, полученных в ходе диссертационного исследования.

Основные результаты и выводы

Основные результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, можно разделить на две составляющие. К первой группе результатов относится:

- Разработка, реализация в программных кодах, тестирование и применение обобщенной расчетной схемы DFT+DMFT с полным зарядовым самосогласованием в рамках метода псевдопотенциала, позволяющей учитывать влияние кулоновских корреляций и переноса заряда на электронную структуру, магнитные свойства и структурное фазовое равновесие сильно коррелированных соединений.
- Разработка и реализация в программных кодах обобщенного DFT+DMFT подхода в рамках теоремы Гельмана-Фейнмана и метода линейного отклика, которое позволяет проводить вычисления межатомных сил действующих на атомы коррелированных соединений. Данный метод успешно применён (апробирован) в рамках исследования структурного фазового равновесия ряда сильно коррелированных соединений.

Ко второй группе относятся результаты полученные в рамках применения DFT+DMFT подхода разработанного автором для исследования электронной структуры, магнитных свойств и структурного фазового равновесия ряда сильно коррелированных соединений, представляющих современный научный интерес. Исследуемые системы можно разделить на три класса: мотт-халбардовские диэлектрики с антиферро-орбитальным упорядочением и кооперативным ян-теллеровским искажением (KCuF_3 и LaMnO_3), коррелированные металлы (Fe и FeSe) и коррелированные оксиды под давлением (монооксиды MnO, FeO, CoO и NiO, серия оксидов (Fe,Mg)O, оксиды V_2O_3 и Fe_2O_3).

Полученные результаты включают:

- Объяснение антиферро-орбитального упорядочения и кооперативного эффекта Яна-Теллера в парамагнитной фазе KCuF_3 . Показано, что причиной ян-теллеровского искажения октаэдров, образованных атомами фтора, а так же причиной тетрагональной деформации решетки ($c < a$) в парамагнитной фазе KCuF_3 являются кулоновские корреляции в $3d$ -оболочке Cu^{2+} ионов. Показано, что электрон-решеточное взаимодействие

при этом является доминирующим, по сравнению с чисто электронным, сверхобменным механизмом Кугеля-Хомского. В рамках статического приближения $DFT+U$, дано количественно верное описание локальных возбуждений кристаллического поля Cu^{2+} ионов в низкотемпературной магнитно-упорядоченной фазе $KCuF_3$.

- Описано антиферро-орбитальное упорядочение и кооперативный ян-теллеровский эффект в парамагнитной фазе $LaMnO_3$. Показано, что учет кулоновских корреляций сильно локализованных $3d$ состояний Mn^{3+} ионов критически важен для описания свойств парамагнитной фазы $LaMnO_3$.
- Дано теоретическое описание ОЦК-ГЦК структурного фазового равновесия в парамагнитном железе. Показано, что учет динамических корреляционных эффектов в Fe $3d$ оболочке (флуктуирующих локальных моментов) является критически важным для объяснения физических свойств вблизи α - γ фазового перехода.
- Приведены вычисления фононных спектров ОЦК и ГЦК железа в парамагнитном состоянии, как функции температуры. Показана важность учета корреляционных эффектов для описания динамической устойчивости ОЦК парамагнитной фазы. Показано, что поперечная $T1$ акустическая мода вдоль направления $[110]$ в парамагнитном состоянии железа проявляет аномальное смягчение (является мягкой фононной модой).
- Анализ развития ангарманизма ОЦК решетки железа при высоких (электронных) температурах, вместе с оценками свободной фононной энергии в рамках квазигармонического уравнения состояния позволяют объяснить структурное фазовое равновесие высокотемпературной ОЦК δ -фазы железа. Показано, что δ -Fe стабилизируется за счет решеточной энтропии, которая возрастает с температурой благодаря аномальному (ангармоническому) поведению $T1$ фононной моды.
- Приведено общее описание электронной структуры, спинового состояния и решеточных свойств монооксидов переходных металлов MnO , FeO , CoO и NiO (в парамагнитном состоянии) под давлением. Дана оценка критического давления перехода Мотт диэлектрик-металл. Объяснено монотонное убывание величины давления перехода при переходе от MnO к CoO (от 145 до 40 ГПа), с последующим возрастанием до 429 ГПа в NiO . Показано, что магнитный коллапс в MnO , FeO , CoO и NiO сопровождается переходом из локализованного в коллективизированное (делокализованное) состояние $3d$ электронов.
- Показано, что фазовое равновесие FeO объясняется последовательным, орбитально-селективным подавлением локальных моментов Fe^{2+} ионов под давлением. Приведена вычисленная в $DFT+DMFT$ фазовая диаграмма давление-температура FeO . Предсказано существование металлической фазы высокого давления с $V1$ структурой и высокоспиновым состоянием Fe^{2+} ионов.
- Дано подробное описание электронной структуры, спинового состояния и решеточных свойств оксида FeO легированного Mg – магнезиовюстита $(Fe_{1-x}Mg_x)O$ как функции Mg $x = 0 - 0.875$, под давлением. Проведена оценка критического давления спинового перехода. Показано, что спиновый переход сопровождающийся коллапсом локальных магнитных моментов. Описан кроссовер между Мотт диэлектрик-металл и Мотт диэлектрик-зонный диэлектрик переходом под давлением, в зависимости от Mg x .

- Приведено общее описание электронных, спектральных и решеточные свойств V_2O_3 вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик. Показано, что механизм перехода связан с сильной орбитально-селективной перенормировкой $V t_{2g}$ состояний, в согласии с моделью перехода Бринкмана-Райса. Предсказано возможное расслоение (decoupling) структурного превращения (в данном случае изменение отношения параметров решетки c/a) и электронного перехода Мотта.
- В рамках исследования электронной структуры, магнитных свойств и структурного фазового равновесия оксида Fe_2O_3 вблизи перехода Мотта под давлением, предложен и описан новый тип (электронного) перехода Мотта диэлектрик-металл – неоднородный (пространственно-селективный) переход Мотта, связанный с коллапсом локальных моментов и металлизацией (делокализацией) $3d$ электронов только части (половины) Fe^{3+} ионов.
- Дано качественное объяснение изменений электронной структуры, магнитных и решеточных свойств халькогенида $FeSe$, при увеличении объема ячейки (в рамках модели изоэлектронного замещения Se на Te). Показано, что в $FeSe$ происходит переход Лифшица – полная перестройка спектра низкоэнергетических возбуждений, связанная со сдвигом особенности ван Хофа в M -точке зоны Бриллюэна выше уровня Ферми, за счет корреляционных эффектов. Переход Лифшица сопровождается существенной орбитально-селективной перенормировкой $Fe 3d$ состояний и связан с формированием локального магнитного момента.

Список публикаций по теме диссертации:

- A1. Anisimov, V. I. Full orbital calculation scheme for materials with strongly correlated electrons / V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, J. W. Allen, S.-K. Mo, H.-D. Kim, P. Metcalf, S. Suga, A. Sekiyama, G. Keller, I. Leonov, X. Ren, D. Vollhardt // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – P. 125119.
- A2. Nekrasov, I. A. Full orbital scheme for computation of properties of materials with strongly correlated electrons / I. A. Nekrasov, V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, Z. V. Pchelkina, G. Keller, I. V. Leonov, D. Vollhardt, A. Sekiyama, S. Suga // Phys. Met. Metallogr. – 2005. Vol. 99 – P. S90.
- A3. Ren, X. LDA plus DMFT computation of the electronic spectrum of NiO / X. Ren, I. Leonov, G. Keller, M. Kollar, I. Nekrasov, D. Vollhardt // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 195114.
- A4. Trimarchi, G. LDA plus DMFT implemented with the pseudopotential plane-wave approach / G. Trimarchi, I. Leonov, N. Binggeli, Dm. Korotin, V. I. Anisimov // J. Phys. Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 135227.
- A5. Leonov, I. Structural relaxation due to electronic correlations in the paramagnetic insulator $KCuF_3$ / I. Leonov, N. Binggeli, Dm. Korotin, V. I. Anisimov, N. Stojić, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 096405.
- A6. Deisenhofer, J. Optical Evidence for Symmetry Changes above the Neel Temperature of $KCuF_3$ / J. Deisenhofer, I. Leonov, M. V. Eremin, Ch. Kant, P. Ghigna, F. Mayr, V. V. Iglamov, V. I. Anisimov, D. van der Marel // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 157406.

- A7. Leonov, I. Computation of correlation-induced atomic displacements and structural transformations in paramagnetic KCuF_3 and LaMnO_3 / I. Leonov, Dm. Korotin, N. Binggeli, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 075109.
- A8. Kuneš, J. Dynamical mean-field approach to materials with strong electronic correlations / J. Kuneš, I. Leonov, M. Kollar, K. Byczuk, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Eur. Phys. J. – 2010. – Vol. 180. – P. 5.
- A9. Leonov, I. Electronic correlations at the α - γ structural phase transition in paramagnetic iron / I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 106. – P. 106405.
- A10. Leonov, I. Calculated phonon spectra of paramagnetic iron at the α - γ phase transition / I. Leonov, A. I. Poteryaev, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 85. – P. 020401(R).
- A11. Leonov, I. First-principles calculation of atomic forces and structural distortions in strongly correlated materials / I. Leonov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol. 112. – P. 146401.
- A12. Leonov, I. Electronic correlations determine the phase stability of iron up to the melting temperature / I. Leonov, A. I. Poteryaev, Yu. N. Gornostyrev, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Sci. Rep. – 2014. – Vol. 4. – P. 5585.
- A13. Leonov, I. Metal-insulator transition and lattice instability of paramagnetic V_2O_3 / I. Leonov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 91. – P. 195115.
- A14. Leonov, I. Metal-insulator transition and local-moment collapse in FeO under pressure / I. Leonov // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92. – P. 085142.
- A15. Leonov, I. Correlation-Driven Topological Fermi Surface Transition in FeSe / I. Leonov, S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. – 2015. – Vol. 115. – P. 106402.
- A16. Leonov, I. Magnetic collapse and the behavior of transition metal oxides at high pressure / I. Leonov, L. Pourovskii, A. Georges, I. A. Abrikosov // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol. 94. – P. 155135.
- A17. Leonov, I. Mott transition and magnetic collapse in iron-bearing compounds under high pressure / I. Leonov, E. Greenberg, M. Belov, G. Kh. Rozenberg, I. A. Abrikosov // High Press. Res. – 2017. – Vol. 37. – P. 96.
- A18. Leonov, I. Pressure-induced spin-state transition of iron in magnesiowustite $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ / I. Leonov, A. Ponomareva, R. Nazarov, I. A. Abrikosov // Phys. Rev. B. – 2017. – Vol. 96. – P. 075136.
- A19. Kuneš, J. LDA+DMFT approach to ordering phenomena and the structural stability of correlated materials / J. Kuneš, I. Leonov, P. Augustinsky, V. V. Křápek, M. Kollar, D. Vollhardt // Eur. Phys. J. – 2017. – Vol. 226. – P. 2641.
- A20. Greenberg, E. Theoretical and experimental evidence of a site-selective Mott transition in Fe_2O_3 under pressure / E. Greenberg, I. Leonov, S. Layek, Z. Konopkova, M. P. Pasternak, L. Dubrovinsky, R. Jeanloz, I. A. Abrikosov, G. Kh. Rozenberg // arXiv:1706.02787.

Список литературы

- [1] Georges, A. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions / A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg // *Rev. Mod. Phys.* — 1996. — Vol. 68. — Pp. 13–125.
- [2] Imada, M. Metal-insulator transitions / M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura // *Rev. Mod. Phys.* — 1998. — Vol. 70. — Pp. 1039–1263.
- [3] Tokura, Y. Orbital Physics in Transition-Metal Oxides / Y. Tokura, N. Nagaosa // *Science*. — 2000. — Vol. 288, no. 5465. — Pp. 462–468.
- [4] Tokura, Y. Colossal Magnetoresistive Oxides / Y. Tokura // New York: Gordon and Breach Science. — 2000.
- [5] Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136. — Pp. B864–B871.
- [6] Sham, L. J. One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas / L. J. Sham, W. Kohn // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 145. — Pp. 561–567.
- [7] Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — Pp. 3865–3868.
- [8] Anisimov, V. I. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I / V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen // *Phys. Rev. B*. — 1991. — Vol. 44. — Pp. 943–954.
- [9] Kotliar, G. Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory / G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti // *Rev. Mod. Phys.* — 2006. — Vol. 78. — Pp. 865–951.
- [10] Kotliar, G. Strongly Correlated Materials: Insights From Dynamical Mean-Field Theory / G. Kotliar, D. Vollhardt // *Phys. Today*. — 2004. — Vol. 57. — Pp. 53–59.
- [11] Metzner, W. Correlated Lattice Fermions in $d = \infty$ Dimensions / W. Metzner, D. Vollhardt // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — Vol. 62. — Pp. 324–327.
- [12] Некрасов, И. А. Исследование особенностей электронной структуры сильно коррелированных систем обобщенными методами на основе теории динамического среднего поля / И. А. Некрасов // Диссертация на соискание учёной степени д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07, г. Екатеринбург. — 2013.
- [13] Maier, Th. Quantum cluster theories / Th. Maier, M. Jarrell, Th. Pruschke, M. H. Hettler // *Rev. Mod. Phys.* — 2005. — Vol. 77. — Pp. 1027–1080.
- [14] Rubtsov, A. N. Dual fermion approach to nonlocal correlations in the Hubbard model / A. N. Rubtsov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 033101.
- [15] Rubtsov, A. N. Dual fermion approach to the two-dimensional Hubbard model: Antiferromagnetic fluctuations and Fermi arcs / A. N. Rubtsov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, A. Georges // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Vol. 79. — P. 045133.

- [16] Baroni, S. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi // *Rev. Mod. Phys.* — 2001. — Vol. 73. — Pp. 515–562.
- [17] Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, Ch. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2009. — Vol. 21. — P. 395502.
- [18] Korotin, Dm. Construction and solution of a Wannier-functions based Hamiltonian in the pseudopotential plane-wave framework for strongly correlated materials / Dm. Korotin, A. V. Kozhevnikov, S. L. Skornyakov, I. Leonov, N. Binggeli, V. I. Anisimov, G. Trimarchi // *Eur. Phys. J. B.* — 2008. — Vol. 65. — P. 91.
- [19] Marzari, N. Maximally localized Wannier functions: Theory and applications / N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, D. Vanderbilt // *Rev. Mod. Phys.* — 2012. — Vol. 84. — Pp. 1419–1475.
- [20] Hirsch, J. E. Monte Carlo Method for Magnetic Impurities in Metals / J. E. Hirsch, R. M. Fye // *Phys. Rev. Lett.* — 1986. — Vol. 56. — Pp. 2521–2524.
- [21] Gull, E. Continuous-time Monte Carlo methods for quantum impurity models / E. Gull, A. J. Millis, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, M. Troyer, P. Werner // *Rev. Mod. Phys.* — 2011. — Vol. 83. — Pp. 349–404.
- [22] Andersen, O. K. Linear methods in band theory / O. K. Andersen // *Phys. Rev. B.* — 1975. — Vol. 12. — Pp. 3060–3083.
- [23] Lechermann, F. Dynamical mean-field theory using Wannier functions: A flexible route to electronic structure calculations of strongly correlated materials / F. Lechermann, A. Georges, A. Poteryaev, S. Biermann, M. Posternak, A. Yamasaki, O. K. Andersen // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 125120.
- [24] Pourovskii, L. V. Self-consistency over the charge density in dynamical mean-field theory: A linear muffin-tin implementation and some physical implications / L. V. Pourovskii, B. Amadon, S. Biermann, A. Georges // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76. — P. 235101.
- [25] Haule, K. Quantum Monte Carlo impurity solver for cluster dynamical mean-field theory and electronic structure calculations with adjustable cluster base / K. Haule // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75. — P. 155113.
- [26] Amadon, B. The α - γ Transition of Cerium Is Entropy Driven / B. Amadon, S. Biermann, A. Georges, F. Aryasetiawan // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96. — P. 066402.
- [27] Kugel, K. I. The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds / K. I. Kugel, D. I. Khomskii // *Sov. Phys. Usp.* — 1982. — Vol. 25, no. 4. — P. 231.
- [28] Binggeli, N. Orbital ordering, Jahn-Teller distortion, and resonant x-ray scattering in KCuF_3 / N. Binggeli, M. Altarelli // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70. — P. 085117.

- [29] Pavarini, E. Mechanism for Orbital Ordering in KCuF_3 / E. Pavarini, E. Koch, A. I. Lichtenstein // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 266405.
- [30] Trimarchi, G. Structural and electronic properties of LaMnO_3 under pressure: An *ab initio* LDA+ U study / G. Trimarchi, N. Binggeli // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71. — P. 035101.
- [31] Belozеров, A. S. Magnetism of iron and nickel from rotationally invariant Hirsch-Fye quantum Monte Carlo calculations / A. S. Belozеров, I. Leonov, V. I. Anisimov // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87. — P. 125138.
- [32] Zener, C. Elasticity and Anelasticity / C. Zener // University of Chicago Press, Chicago. — 1952.
- [33] Drummond, N. D. *Ab initio* quasiharmonic equations of state for dynamically stabilized soft-mode materials / N. D. Drummond, G. J. Ackland // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 65. — P. 184104.
- [34] Mazin, I. I. Insulating gap in FeO: Correlations and covalency / I. I. Mazin, V. I. Anisimov // Phys. Rev. B. — 1997. — Vol. 55. — Pp. 12822–12825.
- [35] Fang, Z. First-principles study on electronic structures and phase stability of MnO and FeO under high pressure / Z. Fang, I. V. Solovyev, H. Sawada, K. Terakura // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — Pp. 762–774.
- [36] Brinkman, W. F. Application of Gutzwiller’s Variational Method to the Metal-Insulator Transition / W. F. Brinkman, T. M. Rice // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 2. — Pp. 4302–4304.
- [37] Lin, J.-F. Effects of the electronic spin transitions of iron in lower mantle minerals: Implications for deep mantle geophysics and geochemistry / J.-F. Lin, S. Speziale, Z. Mao, H. Marquardt // Rev. Geophys. — 2013. — Vol. 51, no. 2. — Pp. 244–275.
- [38] Speziale, S. Iron spin transition in Earth’s mantle / S. Speziale, A. Milner, V. E. Lee, S. M. Clark, M. P. Pasternak, R. Jeanloz // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2005. — Vol. 102, no. 50. — Pp. 17918–17922.
- [39] McWhan, D. B. Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V_2O_3 / D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, T. M. Rice // Phys. Rev. B. — 1973. — Vol. 7. — Pp. 1920–1931.
- [40] Keller, G. Electronic structure of paramagnetic V_2O_3 : Strongly correlated metallic and Mott insulating phase / G. Keller, K. Held, V. Eyert, D. Vollhardt, V. I. Anisimov // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 70. — P. 205116.
- [41] Poteryaev, A. I. Enhanced crystal-field splitting and orbital-selective coherence induced by strong correlations in V_2O_3 / A. I. Poteryaev, J. M. Tomczak, S. Biermann, A. Georges, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, T. Saha-Dasgupta, O. K. Andersen // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 76. — P. 085127.
- [42] Park, J.-H. Spin and orbital occupation and phase transitions in V_2O_3 / J.-H. Park, L. H. Tjeng, A. Tanaka, J. W. Allen, C. T. Chen, P. Metcalf, J. M. Honig, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 61. — Pp. 11506–11509.

- [43] Olsen, J. S. A study of the crystal structure of Fe_2O_3 in the pressure range up to 65 GPa using synchrotron radiation / J. S. Olsen, C. S. G. Cousins, L. Gerward, H. Jhans, B. J. Sheldon // *Physica Scripta*. — 1991. — Vol. 43, no. 3. — P. 327.
- [44] Pasternak, M. P. Breakdown of the Mott-Hubbard State in Fe_2O_3 : A First-Order Insulator-Metal Transition with Collapse of Magnetism at 50 GPa / M. P. Pasternak, G. Kh. Rozenberg, G. Yu. Machavariani, O. Naaman, R. D. Taylor, R. Jeanloz // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 82. — Pp. 4663–4666.
- [45] Kuneš, J. Pressure-Driven Metal-Insulator Transition in Hematite from Dynamical Mean-Field Theory / J. Kuneš, Dm. M. Korotin, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, P. Werner // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 146402.
- [46] Bykova, E. Structural complexity of simple Fe_2O_3 at high pressures and temperatures / E. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, M. Bykov, C. McCammon, S. V. Ovsyannikov, H.-P. Liermann, I. Kупenko, A. I. Chumakov, R. Rüffer, M. Hanfland, V. Prakapenka // *Nat. Commun.* — 2016. — Vol. 7. — P. 10661.
- [47] Anisimov, V. I. Orbital-selective Mott-insulator transition in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ / V. I. Anisimov, I. A. Nekrasov, D. E. Kondakov, T. M. Rice, M. Sigrist // *Eur. Phys. J. B.* — 2002. — Vol. 25, no. 2. — Pp. 191–201.
- [48] Medvedev, S. Electronic and magnetic phase diagram of $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure / S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Erements, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, C. Felser // *Nat. Mater.* — 2009. — Vol. 8. — Pp. 630–633.
- [49] Liu, T. J. From $(\pi,0)$ magnetic order to superconductivity with (π,π) magnetic resonance in $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ / T. J. Liu, J. Hu, B. Qian, D. Fobes, Z. Q. Mao, W. Bao, M. Reehuis, S. A. J. Kimber, K. Prokes, S. Matas, D. N. Argyriou, A. Hiess, A. Rotaru, H. Pham, L. Spinu, Y. Qiu, V. Thampy, A. T. Savici, J. A. Rodriguez, C. Broholm // *Nat. Mater.* — 2010. — Vol. 9. — Pp. 718–720.
- [50] Mazin, I. I. Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ / I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M. H. Du // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 057003.
- [51] Chubukov, A. V. Magnetism, superconductivity, and pairing symmetry in iron-based superconductors / A. V. Chubukov, D. V. Efremov, I. Eremin // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 78. — P. 134512.
- [52] Fernandes, R. M. What drives nematic order in iron-based superconductors? / R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Schmalian // *Nat. Phys.* — 2014. — Vol. 10. — Pp. 97–104.
- [53] Baek, S-H. Orbital-driven nematicity in FeSe / S-H. Baek, D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. van den Brink, B. Büchner // *Nat. Mater.* — 2015. — Vol. 14. — Pp. 210–214.
- [54] Kamihara, Y. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c = 26$ K / Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono // *J. Am. Chem. Soc.* — 2008. — Vol. 130, no. 11. — Pp. 3296–3297.

- [55] Margadonna, S. Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor / S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McD., K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard, K. Prassides // Chem. Commun. — 2008. — Pp. 5607–5609.
- [56] Skornyakov, S. L. Effect of electron correlations on the electronic structure and phase stability of FeSe upon lattice expansion / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, I. Leonov // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 96. — P. 035137.
- [57] Aichhorn, M. Theoretical evidence for strong correlations and incoherent metallic state in FeSe / M. Aichhorn, S. Biermann, T. Miyake, A. Georges, M. Imada // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82. — P. 064504.
- [58] Watson, M. D. Formation of Hubbard-like bands as a fingerprint of strong electron-electron interactions in FeSe / M. D. Watson, S. Backes, A. A. Haghighirad, M. Hoesch, T. K. Kim, A. I. Coldea, R. Valentí // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 95. — P. 081106.