

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант -доктор физ.-мат. наук Абрикосов И.А.

Москва - 2018

Оглавление

Глава 1. Введение	6
Глава 2. Методы расчета электронных, магнитных и решеточных свойств соединений с коррелированными электронами . .	27
2.1. Теория функционала электронной плотности. DFT/LDA приближение.	27
2.2. Практическая реализация	30
2.3. Приближение $DFT+U$ в случае сильно коррелированных электронных систем	33
2.4. Теория динамического среднего поля DMFT	38
2.5. Методы решения примесной модели Андерсона	42
2.5.1. Метод квантового Монте Карло со вспомогательными псевдо-изинговыми полями (алгоритм Хирша-Фая)	43
2.5.2. Метод квантового Монте Карло с непрерывным временем (алгоритм с разложением по гибридизации)	46
2.6. Практическая реализация самосогласованного по зарядовой плотности $DFT+DMFT$ метода в рамках псевдопотенциального формализма	50
2.7. Оптимизация кристаллической структуры сильно коррелированных систем в рамках $DFT+DMFT$ метода	57
Глава 3. Электронная структура, орбитальное упорядочение и кооперативный эффект Яна-Теллера в парамагнитных диэлектриках $KCuF_3$ и $LaMnO_3$	70
3.1. $KCuF_3$: Кристаллическая структура и магнитные свойства	70
3.1.1. Детали расчетов	73

3.1.2.	Ян-теллеровское искажение и зонная структура	76
3.1.3.	Орбитальное упорядочение и спектральные свойства . . .	79
3.1.4.	Численная оптимизация кристаллической структуры . .	83
3.2.	LaMnO ₃ : Кристаллическая структура и магнитные свойства . . .	86
3.2.1.	Детали расчетов	88
3.2.2.	Ян-теллеровское искажение и зонная структура	91
3.2.3.	Орбитальное упорядочение и спектральные свойства . . .	94

Глава 4. Учет кулоновских корреляций для описания электронных, магнитных и решеточных свойств парамагнитного состоя-

ния железа при высоких температурах	101
4.1. Электронные, магнитные и решеточные свойства	101
4.2. Детали расчетов	103
4.3. Фазовое равновесие в парамагнитном железе вблизи α - γ перехода	106
4.4. Эволюция фононных спектров парамагнитного состояния Fe вблизи α - γ перехода	112
4.5. Фазовая стабильность δ -Fe при высоких температурах	118

Глава 5. Электронные, магнитные и решеточные свойства монооксидов переходных металлов MnO, FeO, CoO и NiO под давлением

5.1.	Электронные, магнитные и решеточные свойства коррелированных монооксидов	127
5.2.	Детали расчетов	129
5.3.	Переход Мотта диэлектрик-метал и коллапс локального магнитного момента в парамагнитной B1 фазе под давлением	131
5.4.	Переход Мотта и коллапс объема решетки под давлением	141

5.5. Теоретическая фазовая диаграмма FeO при высоких давлениях и температурах	144
Глава 6. Электронные, магнитные и решеточные свойства магнезиовюстита (Fe,Mg)O под давлением	153
6.1. Электронные, магнитные и решеточные свойства	153
6.2. Детали расчетов	155
6.3. Спиновый переход и эволюция электронных и решеточных свойств $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ для $x = 0 - 0.875$ под давлением	157
Глава 7. Переход Мотта металл-диэлектрик и решеточная стабильность V_2O_3	170
7.1. Кристаллическая структура и физические свойства	170
7.2. Детали расчетов	175
7.3. Переход Мотта металл-диэлектрик без учета переноса заряда . .	176
7.4. Электронные и решеточные свойства V_2O_3 вблизи перехода Мотта	180
Глава 8. Электронные, магнитные и решеточные превращения в гематите ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) вблизи перехода Мотта под давлением . .	188
8.1. Электронные, магнитные и решеточные свойства	188
8.2. Детали расчетов	193
8.3. Спиновый переход, коллапс локального момента и структурное фазовое равновесие в Fe_2O_3 вблизи перехода Мотта под давлением	194
8.4. Пространственно-селективный переход Мотта в Fe_2O_3 под давлением	199
8.5. Структурное фазовое равновесие Fe_2O_3 под давлением	204
Глава 9. Электронная структура и решеточные свойства ВТСП систем на основе железа: Переход Лифшица в FeSe	212

9.1.	Кристаллическая структура и физические свойства	212
9.2.	Детали расчетов	214
9.3.	Электронные и решеточные превращения в FeSe при изотропном расширении решетки: переход Лифшица.	215
Глава 10. Заключение		227
Список литературы		238

Глава 1

Введение

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 [1–6]. 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. [3, 4].

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 V₂O₃ и Fe₂O₃, Fe₃O₄ 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) [3, 4].

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) [7–10] с подходами, используемыми при решении модели Хаббарда [2, 11–17]. 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) [2, 15–17]. DFT+DMFT подход объединяет первопринципные техники расчета зонной структуры, такие как приближение LDA/GGA с теорией динамического среднего поля (DMFT) сильно коррелированных электронов [18, 19], 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 [20–33]. 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) [11, 12, 14, 15, 34–36]. 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 модели Хаббарда от момента электронов $\mathbf{k}$ [16–18]. 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) [37–39], а так же подход дуальных фермионов (dual fermions) [40–42]. 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 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 [23–25, 27–30, 32, 33, 43–47]. Разработан и реализован в программных кодах обобщенный DFT+DMFT метод в рамках теоремы Гельмана-Фейнмана

на и метода линейного отклика, который позволяет проводить вычисления межатомных сил действующих на атомы коррелированных соединений [31, 48].

- 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 [23, 24, 47].
- 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 [24, 47].
- 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 [25, 27, 28, 48].
- 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 прояв-

ляет аномальное смягчение (является мягкой фононной модой) [25, 28, 48].

- 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 [28, 48].
- 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 [30, 32, 44, 46].
- 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 [30, 44].
- Проведено исследование электронных, спектральных и решеточных свойств V_2O_3 вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик. Показано, что механизм перехода связан с сильной орбитально-селективной перенорми-

ровкой $V t_{2g}$ 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 [29].

- 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 [33].
- Дано подробное описание электронной структуры, спинового состояния и решеточных свойств оксида FeO легированного Mg – магнезиовюстита $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ 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 [32, 46].
- Дано качественное объяснение изменений электронной структуры, магнитных и решеточных свойств халькогенида FeSe , при увеличении объёма 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 Хова 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 [45, 48].

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-хаббардовских 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 объёма 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 $\text{Mg } x = 0 - 0.875$ под давлением. Оценка критического давления спинового перехода. Описание кроссовера между Мотт-диэлектрик-металл и Мотт-диэлектрик-зонный-диэлектрик переходом под давлением, в зависимости от $\text{Mg } x$.
- 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 [2, 15–17, 49], 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 [11–14].

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) [50, 51]. В решёточной задаче DMFT использовалось построение модельного гамильтониана малой размерности для валентных состояний вблизи уровня Ферми в рамках формализма функций Ванье [43, 52–55]. 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) [56, 57], на основе кода разработанного К. Хель-

дом, 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 (СТ-QMC) [58, 59], имплементированный автором [29, 32, 44, 48]. В ряде случаев, использовался пакет TB-LMTO-ASA, разработанный в Институте им. М. Планка, г. Штутгарт, Германия [60].

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
- политехнической школы, г. Париж, Франция (CPHT, École Polytechnique)
- Коллеж де Франс, г. Париж, Франция (CPHT, Collège de France)
- университета Париж-Сакле, г. Жиф-сюр-Иветт, Франция (SPEC, 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.), CECAM- Ψ_k конференции “Как насчет U ? – Корректирующие подходы к DFT для сильно коррелированных систем” (г. Люцерна, 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.), СЕСАМ 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 также разработка, реализация и тестирование компьютерных программ выполнены автором лично или при его непосредственном участии.

Основная часть диссертации получена совместно с В. И. Анисимовым и Д. Вольхардтом (D. Vollhardt). Часть результатов представленных в диссертации получены при участии Д. Е. Кондакова, А. В. Кожевникова, Э. В. Пчёлкиной и И. А. Некрасова (Глава 2), Дм. М. Коротина, Н. Стоич (N. Stojić) и Н. Бингелли (N. Binggeli) (Глава 3), А. И. Потеряева, Ю. Н. Горностырева, А. И. Лихтенштейна и М. И. Кацнельсона (Глава 4), Л. Поюровского, А. Жоржа (A. Georges), А. Понамаревой, Р. Назарова, А. Ланда (A. Landa), Р. Дженлоца (R. Jeanloz) и И. А. Абрикосова (Глава 5 и 6). Результаты представленные в Главе 9 получены совместно с С. Л. Скорняковым.

Публикации. Результаты работы изложены в 19 статьях, входящих в список ВАК, и одном препринте, ссылки на которые приведены в Списке публикаций на странице 235.

Структура и объем диссертации. 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 доклады вались результаты данной диссертации.

В первой главе приводится детальное описание метода расчёта электронной структуры, магнитных и решеточных свойств сильно коррелированных электронных систем – метода DFT+DMFT [23, 24, 29, 32, 43, 44, 47, 48, 54, 61]. 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 (статиче-

ского 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, CT-QMC). Подробно излагается концепция и практическая реализация объединённой расчетной схемы DFT+DMFT с полным циклом самосогласования по зарядовой плотности, в рамках псевдопотенциального формализма. В завершении, 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. Приведены примеры апробации данного метода для расчета равновесных кристаллических структур серии коррелированных соединений.

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 [23, 24, 47]. Показано, что учет корреляционных эффектов в рамках статического приближения (DFT+ U) дает количественно верное описание локальных возбуждений кристаллического поля Cu^{2+} ионов в низкотемпературной магнитно-упорядоченной фазе KCuF_3 , в согласии с оптическими измерениями [62]. В рамках DFT+DMFT проведено описание спектральных свойств, антиферро-орбитального упорядочения и величины кооперативного ян-теллеровского искажения в KCuF_3 и LaMnO_3 в парамагнитном состоянии. Полученные результаты позволяют предположить, что электрон-решеточное взаимодействие является доминирующим по сравнению с

чисто электронным (обменным) механизмом Кугеля-Хомского. Для KCuF_3 в парамагнитном состоянии проводилась численная оптимизация кристаллической структуры. Показано, что без учета (динамически) кулоновских корреляций тетрагональная решетка ($c/a = 0.95$) коллапсирует в кубическую, в которой отсутствует ян-теллеровские искажения, что находится в явном противоречии с экспериментом. DFT+DMFT дает количественно верное описание как электронных (диэлектрическое состояние с широкой запрещенной щелью и антиферро-орбитальное упорядочение), так и структурных свойств (величина ЯТ и тетрагонального искажений) KCuF_3 .

В третьей главе подробно исследуется электронная структура, магнитные свойства и структурное фазовое равновесие парамагнитного состояния чистого железа при высоких (электронных) температурах [25, 27, 28, 48]. Показано, что 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. В рамках DFT+DMFT проведены расчёты (методом замороженных фононов) фононных спектров ОЦК и ГЦК железа в парамагнитном состоянии, как функции температуры. Показана важность учета корреляционных эффектов для описания динамической устойчивости ОЦК фазы, полученные фононные спектры находятся в хорошем количественном согласии с экспериментом. В рамках исследования эволюции фононных спектров ОЦК железа с температурой показано, что поперечная T_1 акустическая мода вдоль направления $[110]$ имеет аномальное смягчение (является мягкой фононной модой). Анализ ангарманизма ОЦК решетки вместе с оценками свободной фононной энергии позволяют объяснить структурное фазовое равновесие высо-

котемпературной ОЦК δ -фазы железа – δ -Fe стабилизируется за счет решеточной энтропии, которая возрастает с температурой благодаря ангармонизму T_1 моды.

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 [30, 32, 44, 46, 61]. DFT+DMFT метод дает качественно и количественно верное описание физических свойств данных систем в широком интервале давлений. Показано, что под давлением в данных материалах происходит переход диэлектрик-металл Мотта, сопровождающийся коллапсом (скачкообразным уменьшением) объема элементарной ячейки. В MnO, FeO и CoO переход диэлектрик-металл Мотта сопровождается кроссовером из высоко- в низкоспиновое состояние. Приведены оценки величины давления перехода Мотта диэлектрик-металл и изменения объема решетки. Показано, что под давлением происходит кроссовер от локализованного к коллективизированному поведению $3d$ электронов, связанный с переходом Мотта. 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 помощи Mg – электронная структура, спиновое состояние Fe^{2+} ионов

и решеточные свойства магнезиовюстита $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ для $\text{Mg } x = 0 - 0.875$, в парамагнитном состоянии, с кристаллической структурой B1-типа [32, 44, 46]. Показано, что DFT+DMFT метод дает количественно верное описание физических свойств $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ в широком интервале давлений и концентраций $\text{Mg } x$. Как результат, электронные и решеточные свойства $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ сильно зависят от величины содержания Mg . Под давлением в $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ происходит переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние, сопровождающийся коллапсом (скачкообразным уменьшением) объёма элементарной ячейки. Приведены оценки критического давления HS-LS перехода, величины равновесного объёма и модуля всестороннего сжатия как функции содержания $\text{Mg } x$. Показано, что спиновый переход сопровождается коллапсом локальных магнитных моментов Fe^{2+} ионов: для $x \leq 0.25$ переход приводит к металлизации системы. $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ с $\text{Mg } x > 0.25$ остается диэлектриком – под давлением демонстрирует переход диэлектрик Мотта-зонный диэлектрик. Отмечено, что легирование Mg может интерпретироваться как эффективное химическое давление, действующее на высоко-спиновое состояние Fe^{2+} иона.

В шестой главе приводится исследование электронных свойств и структурного фазового равновесия V_2O_3 вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик, индуцированного (химическим) давлением [29]. Показано, что DFT+DMFT подход с учетом зарядового самосогласования дает качественно и количественно верное описание физических свойств парамагнитного состояния V_2O_3 . Показана критическая важность как кулоновских корреляций, так и эффекта переноса заряда (в рамках зарядового самосогласования), для объяснения электронной структуры и фазового равновесия V_2O_3 вблизи перехода Мотта. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии (существенных) изменений орбитальной поляризации при переходе Мотта металл-диэлектрик, в хорошем согласии с экспериментальными данными. Показано, что структурный и электронный

переходы в V_2O_3 разнесены – структурное превращение является прекурсором перехода метал-диэлектрик Мотта, что свидетельствует о сложном взаимодействии между электронными и решеточными степенями свободы в V_2O_3 . В рамках данной работы, предложено новое объяснение механизма перехода Мотта в V_2O_3 , как электронного перехода связанного с сильной орбитально-селективной перенормировкой $V t_{2g}$ орбиталей.

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 [33]. Показано, что DFT+DMFT дает количественно верное описание физических свойств (парамагнитного состояния) Fe_2O_3 в широком интервале давлений. Впервые дано теоретическое описание электронных свойств и магнитного состояния промежуточной фазы двойного перовскита DPv , показана термодинамическая неустойчивость фазы высокого давления Aba2 , дано теоретическое описание свойств пост-перовскитной PPv фазы высокого давления для давлений $p > 75$ ГПа. В рамках данной работы, впервые был 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, что свидетельствует о сильной связи между электронными, магнитными и решеточными степенями свободы в Fe_2O_3 . В рамках данной работы, было показано, что пространственно-селективный переход Мотта сопровождается формированием зарядовой диспропорциональности между структурно неэквивалентными Fe A и B подрешетками Fe_2O_3 . Объяснено равновесие промежуточной DPv фазы Fe_2O_3 как результат сложного взаимодействия (конкуренции) между локальными магнитными моментами и решеточным вкладом в полную энергию. Высказано предположение, что концепция неоднородного моттовского

перехода 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 [45, 48]. В частности, подробно исследовалась взаимосвязь между изменениями электронной структуры, магнетизмом и кристаллической решеткой при увеличении объема ячейки FeSe (в рамках модели изоэлектронного замещения Se на Te). Показано, 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 объема 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 Хова в M -точке выше уровня Ферми, за счет корреляционных эффектов. При увеличении объема ячейки происходит сильное перераспределение спектрального веса вблизи уровня Ферми. В спектрах (выше и ниже перехода) присутствует широкая особенность при -1.2 эВ, которая, как предполагается, связана с нижней хаббардовской подзоной. Спектральные свойства при увеличении объема решетки FeSe находятся в согласии с эволюцией фотоэмиссионных спектров серии Fe(Se,Te), полученных с увеличением содержания Te. Показано, что переход Лифшица сопровождается существенной орбитально-селективной перенормировкой Fe t_2 состояний FeSe. Полученные результаты согласуются со сценарием перехода когерентное-некогерентное состояние $3d$ электронов, связанного с формированием локального магнитного момента. DFT+DMFT результаты показывают сильную орби-

тально-селективную зависимость в формировании локального момента при расширении решетки: xy орбиталь играет доминирующую роль. Дано качественное объяснение изменений электронной структуры при увеличении объёма ячейки FeSe (в рамках модели изоэлектронного замещения Se на Te).

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

Глава 2

Методы расчета электронных, магнитных и решеточных свойств соединений с коррелированными электронами

2.1. Теория функционала электронной плотности.

DFT/LDA приближение.

Теоретическому исследованию электронных, магнитных и решеточных свойств кристаллических тел посвящена довольно обширная литература [3, 4, 16, 50]. В рамках адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера, пренебрегая релятивистскими эффектами (спин-орбитальным взаимодействием), состояние данных систем в общем виде описывается многоэлектронным уравнением Шредингера:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \, \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}, \sigma) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right] \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3\mathbf{r} \, d^3\mathbf{r}' \, \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}', \sigma') V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}', \sigma') \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma), \end{aligned} \quad (2.1)$$

где $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}, \sigma)/\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma)$ полевые операторы рождения/уничтожения электрона с координатой $\mathbf{r}$ и спином σ ; e и m_e заряд и масса электрона соответственно. $V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$ обозначает одночастичный потенциал, создаваемый всеми ионами кристалла с зарядом eZ_i и координатой $\mathbf{R}_i$ вида

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (2.2)$$

и $V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ описывает электрон-электронное взаимодействие

$$V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{2} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.3)$$

Отметим, что численно точное решение гамильтониана (2.1) – вычисление его собственных значений и собственных состояний для реальных (многоэлектронных) систем в настоящий момент не представляется возможным из-за наличия двух-частичного электрон-электронного взаимодействия $V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, уравнение (2.3). С увеличением числа электронов, прямой учет V_{ee} приводит к экспоненциальному росту вычислительной сложности данной задачи. Как результат, подобные вычисления (как правило в рамках метода квантового Монте Карло функций Грина, Green function quantum Monte Carlo) ограничиваются простейшими химическими соединениями, содержащими относительно небольшое число электронов – легкими атомами и молекулами.

Одним из наиболее успешных методов решения гамильтониана (2.1) является теория функционала плотности DFT (density functional theory), в рамках которой было показано, что свойства многоэлектронной системы в основном состоянии определяются зарядовой плотностью $\rho(\mathbf{r})$ [7–9]. Полная энергия системы взаимодействующих электронов представлена в виде функционала электронной плотности вида

$$E[\rho] = T[\rho] + \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (2.4)$$

где $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ внешнее поле, включающее поле ядер; $T[\rho]$ кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов с плотностью $\rho(\mathbf{r})$; $E_{\text{xc}}[\rho]$ описывает многоэлектронные эффекты за вычетом вклада Хартри [предпоследний член в (2.4)] в обменно-корреляционный функционал. Полная энергия системы в основном состоянии находится как минимум функционала $E[\rho]$ в соответствии с полным набором многоэлектронных (антисимметричных) волновых функций для данного числа частиц N . Электронная зарядовая плотность $\rho(\mathbf{r})$ определяется как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.5)$$

где сумма идет по одноэлектронным состояниям $\varphi_i(\mathbf{r})$. Варьируя (минимизируя) функционал полной энергии $E[\rho]$ по $\varphi_i(\mathbf{r})$ получаем систему уравнений Кона-Шэма [8, 9] (Kohn-Sham equations):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

где ε_i энергия одноэлектронного состояния; $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ обменно-корреляционный потенциал, который определяется как функциональная производная от $E_{\text{xc}}[\rho]$:

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.7)$$

Как следствие, данный подход позволяет свести решение сложной многоэлектронной проблемы к невзаимодействующей одноэлектронной задаче с эффективным потенциалом

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}'). \quad (2.8)$$

Данный набор уравнений (2.4)-(2.8) решается самосогласовано, т.к. $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ зависит от выбора $\varphi_i(\mathbf{r})$. Уравнения (2.4) и (2.5) однозначно определяют энергию основного состояния системы для обменно-корреляционного потенциала заданного вида. Для неоднородного электронного газа $E_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ определяется [63] как кулоновское взаимодействие между электроном и обменно-корреляционной дыркой вокруг него

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.9)$$

где зарядовая плотность выражается через парную корреляционную функцию $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$ и константу связи λ :

$$\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}') \int_0^1 d\lambda [g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda) - 1]. \quad (2.10)$$

$\rho_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$ описывает обменно-корреляционную дырку, которая обусловлена межэлектронным отталкиванием (нахождение электрона в точке $\mathbf{r}$ уменьшает

вероятность найти электрон в точке $\mathbf{r}'$). Отметим, что априори точная форма функционала $V_{xc}(\mathbf{r})$ (или $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$) неизвестна, поэтому для решения DFT уравнений необходимо приближение. В наиболее простом случае, в т.н. приближении локальной электронной плотности (LDA: local density approximation) $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$ берется в виде таком же как в однородном электронном газе с локальной зарядовой плотностью $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}') \int_0^1 d\lambda [g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda, \rho(\mathbf{r}')) - 1]. \quad (2.11)$$

Здесь $g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda, \rho(\mathbf{r}'))$ парная корреляционная функция однородной электронной системы. Данное приближение обладает правилом сумм $d^3\mathbf{r}' \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = -1$, т.е. обменно-корреляционная дырка соответствует уменьшению заряда на один электрон. Подставляя g_0 в (2.9) получаем:

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.12)$$

где $\varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]$ вклад обменно-корреляционной энергии однородного взаимодействующего газа с зарядовой плотностью $\rho(\mathbf{r})$, приходящаяся на один электрон. Данное приближение применимо для случая слабо меняющейся плотности $\rho(\mathbf{r})$. Отметим, что существуют различные аналитические выражения (параметризации) для обменно-корреляционной энергии. Для $\varepsilon_{xc}(\rho)$ часто применяют интерполяционные формулы, полученные на основе данных численного решения однородного электронного газа в модели “желе” (с постоянным ионным фоном $V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \text{const}$).

2.2. Практическая реализация

В приближении LDA эффективный потенциал записывается в виде

$$V_{\text{eff}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

где $\mu_{xc}(\mathbf{r})$ обменно-корреляционный вклад химического потенциала однородного электронного газа с локальной плотностью $\rho(\mathbf{r})$, который определяется как $\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})}\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho]$. В спин-поляризованном случае обменно-корреляционная энергия является функционалом локальной спиновой плотности (LSDA: local spin-density approximation)

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3\mathbf{r} \varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]. \quad (2.14)$$

Отметим, что по построению LDA/LSDA методы не имеют параметров подгонки. Более того, в DFT нет параметра малости, т.е. по построению невозможно дать теоретическую оценку точности данного приближения в рамках теории возмущения.

В рамках приближения LDA гамильтониан (2.1) имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{LDA}} = & \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}, \sigma) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right. \\ & \left. + \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \right] \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma), \end{aligned} \quad (2.15)$$

где обменно-корреляционный LDA потенциал определен как

$$V_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathbf{E}_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.16)$$

В дальнейшем, полевые операторы $\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma)$ раскладываются по базисным функциям $\varphi_{ilm}(\mathbf{r})$, где i нумерует узлы решетки, l и m соответственно орбитальное и магнитное квантовые числа

$$\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{ilm} \hat{c}_{ilm}^{\sigma+} \varphi_{ilm}(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

В настоящее время, в DFT подходах используется достаточно широкий набор различных классов базисных функций $\varphi_{ilm}(\mathbf{r})$, как то базис плоских волн, присоединенных плоских волн, линейных присоединенных плоских волн, muffin-tin

орбиталей и т.д. При этом гамильтониан (2.15) в выбранном базисе выражается через матричные элементы

$$\hat{H}_{\text{LDA}} = \sum_{\sigma} \sum_{ilm, i'l'm'} (\varepsilon_{ilm} \hat{n}_{ilm}^{\sigma} \delta_{ilm, i'l'm'} + t_{ilm, i'l'm'} \hat{c}_{ilm}^{+\sigma} \hat{c}_{i'l'm'}^{\sigma}), \quad (2.18)$$

где $\hat{n}_{ilm}^{\sigma} = \hat{c}_{ilm}^{+\sigma} \hat{c}_{ilm}^{\sigma}$, матричные элементы $t_{ilm, i'l'm'}$ определяют интеграл пере-скока (выигрыш в энергии) между состояниями, соответствующими разным базисным функциям

$$\begin{aligned} t_{ilm, i'l'm'} &= \langle \varphi_{ilm} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &+ V_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) | \varphi_{i'l'm'} \rangle. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Здесь ε_{ilm} определяет собственную энергию состояния φ_{ilm} . Блок-схема самосо-гласованного DFT/LDA подхода приведена на Рисунке 2.1 [64]. Отметим, что в базисе плоских волн уравнение Кона-Шэма [8, 63] принимает следующий вид

$$\sum_{\mathbf{q}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} - \mathbf{q}|^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} + V_{\text{ion}}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') + V_{\text{Hxc}}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \right] c_{i, \mathbf{q}} = \varepsilon_i c_{i, \mathbf{q}}, \quad (2.20)$$

где ε_i энергия одноэлектронного состояния; функция Блоха записана в виде раз-ложения по плоским волнам $|\psi_{i\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{q}} c_{i, \mathbf{q}}(\mathbf{k}) |\mathbf{k} - \mathbf{q}\rangle$. Как показывает практика, базис плоских волн и метод псевдопотенциала являются удобной методической основой для расчетов электронной структуры в рамках теории функционала плотности [50–53, 65]. В рамках данного подхода все электроны делятся на две подгруппы: инертные электроны “сердцевины” атома и валентные электроны. Задача сводится к решению уравнения Шредингера для валентных электронов в псевдопотенциале (эффективном потенциале) вида

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{loc}}(\mathbf{r}) + \sum_{nl} (\varepsilon - \varepsilon_{nl}) |\phi_{nl}\rangle \langle \phi_{nl}|, \quad (2.21)$$

где $|\phi_{nl}\rangle$ решение уравнение Шредингера для волновых функций электронов “сердцевины”. Важно отметить, что псевдоволновая функция равна (с точно-стью до нормировочного множителя) истинной волновой функции вне области

“сердцевин” атомов (вне радиуса обрезания r_c). Кроме того, она остается гладкой в области “сердцевин” и не содержит узлов. Иными словами, для ее описания требуется относительно малое количество плоских волн. Это позволяет использовать в разложении конечное число плоских волн, которые имеют кинетическую энергию не более $\frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m_e} < E_{\text{cut}}$. Таким образом, точность описания состояния системы определяется параметром обрезания E_{cut} , что является одним из достоинств данного метода.

В данном подходе предполагается, что состояния “сердцевины” в системе остаются теми же, что и в свободном атоме (решается уравнение Шредингера для атома). Как правило, псевдопотенциал внутри радиуса обрезания заменяется аналитической функцией или параметризуется численно. Данный подход получил широкое распространение как один из современных методов расчета электронной структуры твердых тел [50, 51, 53]. На сегодняшний день существуют библиотеки псевдопотенциалов [51], содержащие готовые данные для большинства элементов периодической системы.

2.3. Приближение DFT+ U в случае сильно коррелированных электронных систем

DFT/LDA подход позволяет описать электронную структуру основного состояния систем со слабо меняющейся плотностью – простых (слабо коррелированных) металлов и зонных изоляторов. Для соединений с частично заполненными d или f электронными оболочками, т.е. для (сильно) коррелированных систем, в которых зарядовая плотность распределена существенно неоднородно, DFT/LDA подход как правило дает качественно неверное описание электронных свойств. Как пример приведем монооксиды переходных $3d$ металлов

Первопринципная информация: Химический состав и кристаллическая структура (решетка, атомные позиции)
0: Выбор стартовой электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$
1: Вычисление эффективного потенциала в рамках LDA (2.13) $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$
2: Решение уравнения Кона-Шэма: $\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = 0$
3: Вычисление электронной плотности: $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}) ^2$
Итерировать шаги 1-3 до полного самосогласования: $ \rho_{\text{new}}(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) < \epsilon$
Вычисление зонной структуры $\varepsilon_i(\mathbf{k})$, парциальных и полных DOS, обменных взаимодействий и т.д.

Рис. 2.1. Блок-схема самосогласованного DFT/LDA подхода [64].

– мотт-хаббардовские изоляторы (с переносом заряда) с широкой запрещенной энергетической щелью MnO, FeO, CoO и NiO, для которых DFT как правило дает металлическое решение [11, 12, 66–70].

Одним из возможных способов учесть описанные выше недостатки в рамках DFT подхода является использование т.н. метода DFT+ U для систем с дальним магнитным/зарядовым порядком [11, 13, 14]. В рамках данного метода все электроны делятся на локализованные (d или f) и зонные (s или p). Очевидно, что энергия кулоновского взаимодействия сильно локализованных d или f состояний не может быть точно описана в рамках DFT и должна описываться в рамках модели Хаббарда [71]. В общем виде гамильтониан кулоновского взаимодействия (используя операторы вторичного квантования) записывается следующим образом:

$$\hat{H}_U = \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma',\{m\}} \langle mm'' | V_{ee} | m'm''' \rangle \hat{c}_{m\sigma}^+ \hat{c}_{m'\sigma} \hat{c}_{m''\sigma'}^+ \hat{c}_{m'''\sigma'}, \quad (2.22)$$

где V_{ee} – экранированное кулоновское взаимодействие между электронами в l оболочке (как правило d или f) на узле i . Матричные элементы V_{ee} параметризуются с использованием комплексных сферических гармоник Y_{kq} и слэтеровских интегралов F^0 , F^2 и F^4 как:

$$\langle mm'' | V_{ee} | m'm''' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F^k, \quad (2.23)$$

где $0 \leq k \leq 2l$ и коэффициенты $a_k(m, m', m'', m''')$ определяются

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle. \quad (2.24)$$

Слэтеровские интегралы F^k в случае $3d$ электронов выражаются через параметры среднего одноузельного кулоновского взаимодействия U и внутриатомного обмена Хунда J как $U = F^0$, $J = (F^2 + F^4)/14$ и $F^2/F^4 = 0.625$. Величина параметров взаимодействия U и J как правило берется из constrained DFT вычислений для сверхрешеток [55, 72, 73] или из экспериментальных оценок. Если

в гамильтониане (2.22) оставлять только члены вида плотность-плотность (оператор числа частиц $\hat{n}_{m\sigma} = \hat{c}_{m\sigma}^+ \hat{c}_{m\sigma}$), то выражение (2.22) может быть записано в виде

$$\hat{H}_U = \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma',\{m\}} U_{mm'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\bar{\sigma}} + (U_{mm'} - J_{mm'}) \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma}, \quad (2.25)$$

где $U_{mm'}$ и $J_{mm'}$ матрицы прямого $U_{mm'} \equiv \langle mm' | V_{ee} | mm' \rangle$ и обменного $J_{mm'} \equiv \langle mm' | V_{ee} | m'm \rangle$ кулоновского взаимодействия соответственно.

Для учета кулоновского взаимодействия сильно локализованных d или f электронов (как правило ионов переходных и редкоземельных металлов с частично заполненными d или f оболочками), в рамках DFT+ U подхода в гамильтониан (2.15) системы вводится дополнительная поправка, учитывающая одноузельное кулоновское взаимодействие

$$\hat{H}_{\text{DFT}+U} = \hat{H}_{\text{DFT}} + \sum_{mm'} |\varphi_{ilm}^\sigma\rangle V_{mm'}^\sigma \langle \varphi_{ilm'}^\sigma|, \quad (2.26)$$

где i нумерует узлы решетки, l и m соответственно орбитальное и магнитное квантовые числа. $\hat{H}_{\text{DFT}}$ гамильтониан системы в приближении L(S)DA или GGA. φ_{ilm}^σ базис атомоподобных (Ваннье) орбиталей для коррелированных d или f состояний. $V_{mm'}^\sigma$ поправка, учитывающая корреляционные эффекты

$$V_{mm'}^\sigma = \sum_{\{m\}} \left[\langle mm'' | V_{ee} | m'm''' \rangle n_{m''m'''}^{\bar{\sigma}} - [\langle mm'' | V_{ee} | m'm''' \rangle - \langle mm'' | V_{ee} | m'''m' \rangle] n_{m''m'''}^\sigma \right] - V_{\text{dc}}, \quad (2.27)$$

где $n_{mm'}^\sigma$ матрица заселенности для локализованных d или f электронов. В строгом смысле данная поправка описывает хаббардовское взаимодействие локализованных электронов в рамках статического приближения среднего поля (метод Хартри-Фока) [71], т.е. DFT+ U метод является приближенным (статическим) решением модели Хаббарда, построенной в рамках первопринципного DFT подхода [11–14].

Очевидно, что в рамках данного подхода возникает проблема переучета кулоновского взаимодействия, связанная с тем, что часть кулоновского взаимодействия локализованных d или f электронов присутствует как в обменно-корреляционном потенциале DFT, так и в $V_{mm'}^\sigma$. Данная проблема решается (приблизительно) введением потенциала V_{dc} поправки на двойной учет кулоновского взаимодействия [11–14, 34]. Отметим, что существует несколько феноменологических подходов учета поправки¹ на двойное взаимодействие – в атомном пределе (FLL: fully localized limit), в теории среднего поля (AMF: around mean-field) и т.д. Так, в FLL подходе $V_{dc}^{FLL} = U(N - \frac{1}{2}) + J(N_\sigma - \frac{1}{2})$. В рамках AMF: $V_{dc}^{AMF} = V_{dc}^{FLL} - (U - J)(n_0 - \frac{1}{2})$, где $n_0 = \frac{1}{2(2l+1)} \sum_{m\sigma} n_{m\sigma}$ средняя заселенность коррелированных орбиталей.

Как правило, в рамках DFT+ U метода становится возможным описание электронной структуры, фазового равновесия и решеточной динамики коррелированных соединений с дальним магнитным порядком [50, 74, 75]. Более того, данный подход позволяет предсказать из первых принципов электронные, магнитные, орбитальные свойства и кристаллическую структуру твердых тел с дальним порядком, равновесная (термодинамическая) структура которых определяется одновременной релаксацией электронных и решеточных подсистем. Одна из главных проблем LDA/GGA+ U подхода связана с тем, что данный метод основан на статическом приближении среднего поля (метод Хартри-Фока), т.е. он не учитывает динамические (локальные) кулоновские (и, следовательно, спиновые) корреляции. Как следствие, данный подход имеет ограниченную область применимости, для систем с наличием дальнего магнитного порядка. Более того, DFT+ U метод не описывает основные аспекты перехода Мотта диэлектрик-металл, такие как когерентное квазичастичное поведение, формирова-

¹ Более детально данная проблема рассматривается в диссертационной работе И. А. Некрасова “Исследование особенностей электронной структуры сильно коррелированных систем обобщенными методами на основе теории динамического среднего поля”, г. Екатеринбург, 2013 г. [36].

ние (некогерентных состояний) нижней и верхней хаббардовских подзон, сильную перенормировку эффективной электронной массы в металлической фазе вблизи перехода Мотта. Так же отметим, что применение $\text{DFT}+U$ становится проблематичным в области температур и давлений близких к переходу в парамагнитное состояние, где важен учет флуктуирующих локальных моментов.

2.4. Теория динамического среднего поля DMFT

Важным этапом развития методов расчета электронной структуры и магнитных свойств коррелированных соединений является появление теории динамического среднего поля DMFT (dynamical mean-field theory) [2, 17, 18, 76]. Данный подход 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 DMFT перед другими методами является непertурбативный учет эффекта электрон-электронного взаимодействия, т.е. данный подход применим в промежуточном состоянии, когда величина кулоновского взаимодействия сравнима с шириной зоны [17].

В серии работ Метцнера и Вольхардта [18, 19, 77–79] посвящённых изучению сильно коррелированных электронов на решетке было установлено, что нелокальные вклады в собственно-энергетическую часть (СЭЧ) пропорциональны $1/\sqrt{d}$ в пределе бесконечной размерности пространства $d \rightarrow \infty$. Таким образом, было показано, что при переходе к пределу $d \rightarrow \infty$ (к пределу большого координационного числа), СЭЧ решеточной модели Хаббарда становится локальной:

$$\Sigma_{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) \xrightarrow{d \rightarrow \infty} \Sigma_{\sigma}(\omega). \quad (2.28)$$

Локальная решеточная функция Грина для модели Хаббарда записывается как

$$G_\sigma(\omega) = \frac{1}{V_B} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega + \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma_\sigma(\omega)}, \quad (2.29)$$

где V_B объём зоны Бриллюэна, μ химпотенциал и $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ дисперсия (невзаимодействующих) электронов. Позднее было продемонстрировано, что коллапс диаграммного ряда СЭЧ в пределе $d \rightarrow \infty$ позволяет провести точное отображение решеточной модели Хаббарда на эффективную примесную модель Андерсона, для которой известен ряд численно точных методов решения [56–59, 80].

Данный самосогласованный подход получил название теории динамического среднего поля (DMFT) [16, 17]. Отметим, что примесная модель Андерсона описывает магнитную примесь (узел) с локальным кулоновским взаимодействием, которая обменивается электронами с термостатом (электронами проводимости). Гамильтониан однопримесной модели Андерсона (AIM: Anderson impurity model) имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{AIM}} = \sum_{\sigma} \varepsilon_d \hat{d}_{\sigma}^{\dagger} \hat{d}_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}} \hat{d}_{\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + H.c.) + U \hat{n}_{\uparrow} \hat{n}_{\downarrow}, \quad (2.30)$$

здесь $\hat{d}^{\dagger}/\hat{d}$ и $\hat{c}^{\dagger}/\hat{c}$ полевые операторы рождения/уничтожения числа частиц на примеси и (невзаимодействующих) электронов проводимости соответственно; $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ дисперсия электронов проводимости, $V_{\mathbf{k}}$ энергия гибридизации между электронами на примеси и электронами проводимости. Локальная невзаимодействующая функция Грина (среды) в модели Андерсона $\mathcal{G}(\omega)$ связана с локальной решеточной функцией Грина в модели Хаббарда $G(\omega)$ (в пределе $d \rightarrow \infty$) как

$$\mathcal{G}^{-1}(\omega) = G^{-1}(\omega) + \Sigma(\omega) \quad (2.31)$$

На мацубаровских частотах, локальная одночастичная функция Грина записывается как функциональный интеграл по гассмановым переменным ψ и ψ^* :

$$G_{\nu m}^{\sigma} = -\frac{1}{Z} \int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] \psi_{\nu m}^{\sigma} \psi_{\nu m}^{\sigma*} e^{-S_{\text{loc}}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}]}. \quad (2.32)$$

В данном случае, $G_{\nu m}^\sigma \equiv G_m^\sigma(i\omega_\nu)$ для фермионных мацубаровских частот $\omega_\nu = (2\nu + 1)\pi/\beta$, где $\beta \equiv 1/k_B T$ обратная температура и m орбитальный индекс. Статсумма записывается как $Z = \int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] \exp(-\mathcal{S}_{loc}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}])$, локальное действие на мнимом времени определяется

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{loc}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}] = & - \sum_{\sigma \nu m} \psi_{\nu m}^{\sigma*} (\mathcal{G}_{\nu m}^\sigma)^{-1} \psi_{\nu m}^\sigma \\ & + \frac{1}{2} \sum_{m\sigma, m'\sigma'} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} \int_0^\beta d\tau \psi_m^{\sigma*}(\tau) \psi_m^\sigma(\tau) \psi_{m'}^{\sigma*}(\tau) \psi_{m'}^\sigma(\tau) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\sigma, m, m'} J_{mm'} \int_0^\beta d\tau \psi_m^{\sigma*}(\tau) \psi_m^{\bar{\sigma}}(\tau) \psi_{m'}^{\bar{\sigma}*}(\tau) \psi_{m'}^\sigma(\tau). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Представленные выше выражения для $\mathbf{k}$ -интегрированного уравнения Дайсона (2.29), примесной задачи (2.32)-(2.33) и уравнения связи (2.31), составляют систему самосогласованных уравнений DMFT для нахождения функции Грина модели Хаббарда в пределе $d \rightarrow \infty$. Алгоритм решения DMFT уравнений представлен на блок-схеме на Рис. 2.2. Отметим, что для реалистических вычислений дисперсия в уравнении (2.29) заменяется на гамильтониан (как правило построенный в Ванье базисе коррелированных орбиталей), описывающий низкоэнергетические состояния вблизи уровня Ферми, полученные в рамках DFT. Данный комбинированный метод в литературе получил название DFT+DMFT [2, 15–17, 49].

Важно подчеркнуть, что DMFT подход не является теорией возмущения в строгом смысле этого слова, т.е. справедлив для любого соотношения между кулоновской и кинетической энергиями электронов. Благодаря этому, DMFT является одним из немногих (если не единственным) методом позволяющим описать переход Мотта в парамагнитном состоянии. В рамках DMFT подхода

0: Выбор стартового значения СЭЧ $\Sigma_\sigma(\omega)$
1: Вычисление решеточной функции Грина (2.29): $G_{mm'}^\sigma(\omega) = \frac{1}{V_B} \int d^3k \left([\omega + \mu - H_0(\mathbf{k}) - \Sigma_\sigma(\omega)]^{-1} \right)_{mm'}$
2: Решение уравнения Дайсона (2.31): $\mathcal{G}^{-1}(\omega) = G^{-1}(\omega) + \Sigma(\omega)$
3: Вычисление локальной одночастичной функции Грина в рамках функционального интеграла (2.32): $G_{\nu m}^\sigma = -\frac{1}{Z} \int \mathcal{D}[\psi] \mathcal{D}[\psi^*] \psi_{\nu m}^\sigma \psi_{\nu m}^{\sigma*} e^{-S_{loc}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}]}$
4: $\Sigma_{\text{new}}(\omega) = \mathcal{G}^{-1}(\omega) + G^{-1}(\omega)$
Итерировать 1-4 до полного самосогласования: $ \Sigma_{\text{new}}(\omega) - \Sigma(\omega) < \epsilon$
Вычисление электронной структуры, парциальных и полных спектральных функций $A_{\mathbf{k}}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G(\mathbf{k}, \omega + i0))$, структурного фазового равновесия и т.д.

Рис. 2.2. Блок-схема самосогласованного DMFT подхода [64].

становится возможным численно точный учет динамических одноузельных кулоновских корреляций как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном состоянии. В настоящее время ведется активная разработка методов, позволяющих так же учесть пространственные (не локальные) корреляции. К таким методам относятся кластерные подходы DCA (динамическое кластерное приближение, dynamical cluster approximation) и CDMFT (кластерная теория динамического среднего поля, cellular dynamical mean-field theory) [37–39] и подход дуальных фермионов (dual fermions) [40–42]. Как показывает опыт, нелокальные корреляции важны для описания низкоразмерных 1D и 2D систем.

2.5. Методы решения примесной модели Андерсона

В настоящее время существует несколько методов дающих численно точное решение одно-примесной модели Андерсона при конечных температурах. В данной главе мы остановимся на двух наиболее широко используемых алгоритмах, которые применялись в рамках данной работы. Первый, метод квантового Монте Карло со вспомогательными псевдо-изинговыми полями был предложен Хиршем и Файем в 1986 году для описания магнитных примесей в металлах (HF-QMC: Hirsch-Fye quantum Monte-Carlo) [2, 57]. Данный метод как правило эффективен для решения многоорбитальной модели Андерсона (и как следствие многоорбитальной модели Хаббарда в рамках DMFT подхода) при высоких температурах. Отметим, однако, что данный метод в силу проблемы знака применяется для редуцированного (плотность-плотность) кулоновского взаимодействия.

Второй, наиболее новый и активно развивающийся алгоритм квантового Монте Карло с непрерывным временем был изначально предложен А. Рубцовым в 2004 году (CT-QMC: continuous-time quantum Monte-Carlo) [42, 80]. Данный подход получил свое дальнейшее развитие в рамках CT-QMC алгоритма

с разложением по гибридизации (hybridization expansion CT-QMC), который позволяет решать многоорбитальную модель для широкого диапазона температур и (в общем случае) для полного ротационно-инвариантного кулоновского взаимодействия [58, 59].

2.5.1. Метод квантового Монте Карло со вспомогательными псевдо-изинговыми полями (алгоритм Хирша-Фая)

В рамках HF-QMC решения одно-примесной модели Андерсона для функционального интеграла (2.32) применяется дискретизация интервала по мнимому времени $[0, \beta]$ ($\beta = 1/k_B T$) на Λ интервалов с шагом $\Delta\tau = \beta/\Lambda$. Данная дискретизация позволяет заменить интеграл $\int_0^\beta d\tau$ конечной суммой $\sum_{l=1}^\Lambda \Delta\tau$. Соответственно для операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ используется формула Троттэра-Сузуки [81, 82]

$$e^{-\beta(\hat{A}+\hat{B})} = \prod_{l=1}^{\Lambda} e^{-\Delta\tau\hat{A}} e^{-\Delta\tau\hat{B}} + \mathcal{O}(\Delta\tau), \quad (2.34)$$

которая является точной в пределе $\Delta\tau \rightarrow 0$. Это позволяет разделить экспоненциальные вклады $e^{-\Delta\tau\hat{A}}$ и $e^{-\Delta\tau\hat{B}}$, т.е. кинетическую энергию и кулоновское взаимодействие в (2.32). С использованием данной дискретизации локальное действие в (2.33) принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{loc}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}] &= -(\Delta\tau)^2 \sum_{\sigma m, l, l'=0}^{\Lambda-1} \psi_{ml}^{\sigma*} (\mathcal{G}_m^\sigma)^{-1} (l\Delta\tau - l'\Delta\tau) \psi_{ml'}^\sigma \\ &+ \frac{1}{2} \Delta\tau \sum_{m\sigma, m'\sigma'} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} \sum_{l=0}^{\Lambda-1} \psi_{ml}^{\sigma*} \psi_{ml}^\sigma \psi_{m'l}^{\sigma'*} \psi_{m'l}^{\sigma'}, \end{aligned} \quad (2.35)$$

используя (2.34), получаем

$$\begin{aligned} \exp(-\mathcal{S}_{loc}[\psi, \psi^*, \mathcal{G}^{-1}]) &= \prod_{l=1}^{\Lambda-1} \left[\exp\left((\Delta\tau)^2 \sum_{\sigma m, l'=0}^{\Lambda-1} \psi_{ml}^{\sigma*} (\mathcal{G}_m^\sigma)^{-1} (l\Delta\tau - l'\Delta\tau) \psi_{ml'}^\sigma\right) \right. \\ &\times \left. \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta\tau \sum_{m\sigma, m'\sigma'} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} \psi_{ml}^{\sigma*} \psi_{ml}^\sigma \psi_{m'l}^{\sigma'*} \psi_{m'l}^{\sigma'}\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.36)$$

В дальнейшем, применяется дискретное преобразование Хаббарда-Стратановича [56] для оператора кулоновского взаимодействия, которое имеет вид

$$e^{\Delta\tau[\hat{n}_\uparrow\hat{n}_\downarrow-(\hat{n}_\uparrow+\hat{n}_\downarrow)/2]} = \frac{1}{2} \sum_{s=\pm 1} e^{\lambda s(\hat{n}_\uparrow-\hat{n}_\downarrow)}, \quad (2.37)$$

где $\lambda = \text{arcosh}[\exp(\frac{\Delta\tau U}{2})]$. Как результат, кулоновский вклад, который имеет 4-ый порядок по фермионным операторам, приводится к квадратичной форме

$$\begin{aligned} \exp\left\{\frac{\Delta\tau}{2}U_{mm'}^{\sigma\sigma'}(\psi_{ml}^{\sigma*}\psi_{ml}^\sigma - \psi_{m'l}^{\sigma'*}\psi_{m'l}^{\sigma'})^2\right\} = \\ \frac{1}{2} \sum_{s_{lmm'}^{\sigma\sigma'}=\pm 1} \exp\left\{\Delta\tau\lambda_{lmm'}^{\sigma\sigma'}s_{lmm'}^{\sigma\sigma'}(\psi_{ml}^{\sigma*}\psi_{ml}^\sigma - \psi_{m'l}^{\sigma'*}\psi_{m'l}^{\sigma'})\right\}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

где $\lambda_{lmm'}^{\sigma\sigma'} = \text{arcosh}(\exp(\Delta\tau U_{mm'}^{\sigma\sigma'}/2))$ и M число взаимодействующих орбиталей. Данное преобразование позволяет свести решение сложной многоэлектронной проблемы взаимодействующих между собой фермионов к эффективной невзаимодействующей системе, находящейся в (вспомогательном) флуктуирующем поле. Так, электрон-электронное взаимодействие заменяется взаимодействием электронов с классическим полем с $\Lambda M(2M-1)$ компонентами $s_{lmm'}^{\sigma\sigma'}$. Данный набор полей может быть интерпретирован как ансамбль изинговых псевдо-спинов $\mathbf{s} \equiv \{s_{lmm'}^{\sigma\sigma'}\}$. Функция Грина на дискретном мнимом времени $\tau_1 = l_1\Delta\tau$ и $\tau_2 = l_2\Delta\tau$, $G(\tau_1 - \tau_2) \equiv G_{l_1, l_2}$ записывается как

$$G_{ml_1l_2}^\sigma = -\frac{1}{2Z} \sum_{\{\mathbf{s}\}} \int \mathcal{D}[\psi]\mathcal{D}[\psi^*] \psi_{ml_1}^\sigma \psi_{ml_2}^{\sigma*} \exp\left\{\sum_{m'\sigma' l l'} \psi_{m'l}^{\sigma'*} M_{m' l l'}^{\sigma' \mathbf{s}} \psi_{m'l'}^{\sigma'}\right\}. \quad (2.39)$$

где статсумма имеет вид

$$Z = - \sum_{\{\mathbf{s}\}} \int \mathcal{D}[\psi]\mathcal{D}[\psi^*] \exp\left\{\sum_{m\sigma l l'} \psi_{ml}^{\sigma*} M_{m l l'}^{\sigma \mathbf{s}} \psi_{ml'}^\sigma\right\}, \quad (2.40)$$

матричные элементы $(M_m^{\sigma \mathbf{s}})_{ll'}$ записываются как

$$\mathbf{M}_m^{\sigma \mathbf{s}} = (\Delta\tau)^2 [(\mathbf{G}_m^\sigma)^{-1} + \mathbf{\Sigma}_m^\sigma] e^{-\lambda_m^{\sigma \mathbf{s}}} + \mathbf{1} - e^{-\lambda_m^{\sigma \mathbf{s}}}, \quad (2.41)$$

а матрица $\lambda_m^{\sigma\mathbf{s}}$ определена как

$$(\lambda_m^{\sigma\mathbf{s}})_{ll'} = -\delta_{ll'} \sum_{m'\sigma'} \lambda_{mm'}^{\sigma\sigma'} \theta_{mm'}^{\sigma\sigma'} s_{lmm'}^{\sigma\sigma'}. \quad (2.42)$$

Функция $\theta_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ определяется как $\theta_{mm'}^{\sigma\sigma'} = 2\Theta(\sigma' - \sigma + \delta_{\sigma\sigma'}[m' - m] - 1)$, меняет знак при перестановке пар индексов $(m\sigma)$ и $(m'\sigma')$. Более детальный вывод для матрицы $\mathbf{M}_m^{\sigma\mathbf{s}}$ представлен в [2, 57]. Т.к. взаимодействие в уравнении (2.39) имеет квадратичный вид для заданной конфигурации псевдо-спинов $\{s_{lmm'}^{\sigma\sigma'}\}$ (т.е. система является невзаимодействующей), функциональный интеграл берется аналитически (применима теорема Вика). Как результат, квантомеханическая проблема сводится к матричной [2, 57]

$$G_{ml_1l_2} = \frac{1}{2Z} \sum_{\{\mathbf{s}\}} [(\mathbf{M}_m^{\sigma\mathbf{s}})^{-1}]_{l_1l_2} \prod_{m'\sigma'} \det \mathbf{M}_{m'}^{\sigma'\mathbf{s}}. \quad (2.43)$$

Данная сумма берется по $2^{\Lambda M(2M-1)}$ слагаемым, вычисление каждого слагаемого по порядку обходится как $\mathcal{O}(\Lambda^3)$. Отметим, что прямое вычисления данной суммы возможно только для небольшого ряда ограниченных применений. Очевидно, что в общем случае требуется использование стохастического метода Монте Карло, который позволяет достаточно эффективно вычислять многомерные интегралы/суммы. Действительно, в рамках данного подхода сумма производится по стохастическим конфигурациям $\{\mathbf{s}\}$ с вероятностью принятия данной конфигурации

$$P(\mathbf{s}) = \frac{1}{Z} \prod_{m\sigma} \det \mathbf{M}_m^{\sigma\mathbf{s}}. \quad (2.44)$$

Функция Грина для данной конфигурации $\{\mathbf{s}\}$ вычисляется как

$$G(\mathbf{s})_{ml_1l_2}^{\sigma} = [(\mathbf{M}_m^{\sigma\mathbf{s}})^{-1}]_{l_1l_2}. \quad (2.45)$$

В HF-QMC для уменьшения вычислительной сложности конфигурация полей меняется только для одной компоненты. Это позволяет существенно понизить

вычислительную сложность метода до $\mathcal{O}(\Lambda^2)$. С учетом числа вспомогательных полей $\Lambda M(2M-1)$, полная вычислительная сложность данного алгоритма определяется как $2AM(2M-1)\Lambda^3 \times$ число Монте-Карло-переворотов псевдо-спина. Здесь A коэффициент принятия (acceptance rate) для одиночного переворота псевдо-спина. Более подробно данные соотношения описываются в [2, 57].

2.5.2. Метод квантового Монте Карло с непрерывным временем (алгоритм с разложением по гибридизации)

В основе СТ-QMC метода с разложением по гибридизации [58, 59] лежит разбиение гамильтониана системы на две части $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{hyb}}$, что позволяет записать статсумму $Z = e^{-\beta\hat{H}}$ в представлении взаимодействия по $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{bath}} + \hat{H}_{\text{loc}}$ как ряд по степеням $\hat{H}_{\text{hyb}}$:

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr } \hat{T}_\tau e^{-\beta\hat{H}_0} \exp \left[- \int_0^\beta d\tau \hat{H}_{\text{hyb}}(\tau) \right] \\ &= \sum_k (-1)^k \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau_k \text{Tr} \left[e^{-\beta\hat{H}_0} \hat{H}_{\text{hyb}}(\tau_k) \hat{H}_{\text{hyb}}(\tau_{k-1}) \dots \hat{H}_{\text{hyb}}(\tau_1) \right], \end{aligned} \quad (2.46)$$

где $\hat{T}_\tau$ оператор упорядочения по времени, $\hat{H}_{\text{bath}} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \varepsilon_{\mathbf{k}\alpha} \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}^+ \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}$ описывает невзаимодействующие электроны проводимости, $\hat{H}_{\text{loc}} = \sum_\sigma \varepsilon_0 \hat{d}_\sigma^+ \hat{d}_\sigma + U \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow$ – локальное кулоновское взаимодействие на примеси. $\hat{H}_{\text{hyb}} = \sum_{\mathbf{k}i} (V_{\mathbf{k}}^j c_{\mathbf{k}}^+ d_j + V_{\mathbf{k}}^{j*} d_j^+ c_{\mathbf{k}}) = \tilde{H}_{\text{hyb}} + \tilde{H}_{\text{hyb}}^+$ содержит два вклада, отвечающие за создание и уничтожение электрона на примеси. Соответственно, только четные степени разложения и вклады с равным числом $\tilde{H}_{\text{hyb}}$ и $\tilde{H}_{\text{hyb}}^+$ дают ненулевой вклад. Как результат, статсумма имеет следующее представление

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau_k \int_0^\beta d\tau'_1 \dots \int_{\tau'_{k-1}}^\beta d\tau'_k \\ &\times \text{Tr} \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta\hat{H}_0} \tilde{H}_{\text{hyb}}(\tau_k) \tilde{H}_{\text{hyb}}^+(\tau'_k) \dots \tilde{H}_{\text{hyb}}(\tau_1) \tilde{H}_{\text{hyb}}^+(\tau'_1) \right]. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Вставляя операторы $\tilde{H}_{\text{hyb}}$ и $\tilde{H}_{\text{hyb}}^+$ получаем выражение

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\beta} d\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^{\beta} d\tau_k \int_0^{\beta} d\tau'_1 \dots \int_{\tau'_{k-1}}^{\beta} d\tau'_k \\
&\times \sum_{\{j\}, \{j'\}} \sum_{\{p\}, \{p'\}} V_{p_1}^{j_1} V_{p'_1}^{j'_1*} \dots V_{p_k}^{j_k} V_{p'_k}^{j'_k*} \\
&\times \text{Tr} \left[\hat{T}_{\tau} e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{d}_{j_k}(\tau_k) \hat{c}_{p_k}^+(\tau_k) \hat{c}_{p'_k}(\tau'_k) \hat{d}_{j'_k}^+(\tau'_k) \right. \\
&\times \left. \hat{d}_{j_{k-1}}(\tau_{k-1}) \dots \hat{d}_{j_1}(\tau_1) \hat{c}_{p_1}^+(\tau_1) \hat{c}_{p'_1}(\tau'_1) \hat{d}_{j'_1}^+(\tau'_1) \right].
\end{aligned} \tag{2.48}$$

Разделяя операторы для электронов проводимости $\hat{c}_i/\hat{c}_i^+$ и примеси $\hat{d}_i/\hat{d}_i^+$ получаем

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\beta} d\tau_1 \dots \int_{\tau_{k-1}}^{\beta} d\tau_k \int_0^{\beta} d\tau'_1 \dots \int_{\tau'_{k-1}}^{\beta} d\tau'_k \\
&\times \sum_{\{j\}, \{j'\}} \sum_{\{p\}, \{p'\}} V_{p_1}^{j_1} V_{p'_1}^{j'_1*} \dots V_{p_k}^{j_k} V_{p'_k}^{j'_k*} \\
&\times \text{Tr}_d \left[\hat{T}_{\tau} e^{-\beta \hat{H}_{\text{loc}}} \hat{d}_{j_k}(\tau_k) \hat{d}_{j'_k}^+(\tau'_k) \dots \hat{d}_{j_1}(\tau_1) \hat{d}_{j'_1}^+(\tau'_1) \right] \\
&\times \text{Tr}_c \left[\hat{T}_{\tau} e^{-\beta \hat{H}_{\text{bath}}} \hat{c}_{p_k}^+(\tau_k) \hat{c}_{p'_k}(\tau'_k) \dots \hat{c}_{p_1}^+(\tau_1) \hat{c}_{p'_1}(\tau'_1) \right].
\end{aligned} \tag{2.49}$$

Отметим, что данное выражение существенно упрощается, ввиду того, что последний вклад в (2.49) (вклад окружения $\text{Tr}_c[\hat{T}_{\tau} e^{-\beta \hat{H}_{\text{bath}}} \dots]$) вычисляется аналитически (т.к. электроны проводимости в АИМ не имеют взаимодействия и описываются $\hat{H}_{\text{bath}}$). Определяя статсумму для окружения как

$$Z_{\text{bath}} = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_{\text{bath}}} = \prod_{\sigma, p} (1 + e^{\beta \epsilon_p}) \tag{2.50}$$

и антипериодическую гибридизационную функцию

$$\Delta_{lm}(\tau) = \sum_p \frac{V_p^{l*} V_p^m}{e^{\epsilon_p \beta} + 1} \times \begin{cases} -e^{-\epsilon_p(\tau-\beta)}, & 0 < \tau < \beta \\ e^{-\epsilon_p \tau}, & -\beta < \tau < 0, \end{cases}$$

для любого произведения операторов получаем следующее аналитическое выражение

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta \hat{H}_{\text{bath}}} \sum_{\{p\}, \{p'\}} V_{p_1}^{j_1} V_{p'_1}^{j'_1*} \dots V_{p_k}^{j_k} V_{p'_k}^{j'_k*} \right. \\ \left. \times \hat{c}_{p_k}^+(\tau_k) \hat{c}_{p'_k}(\tau'_k) \dots \hat{c}_{p_1}^+(\tau_1) \hat{c}_{p'_1}(\tau'_1) \right] = \det \Delta. \end{aligned} \quad (2.51)$$

В данном случае, Δ матрица размером $k \times k$ с элементами $\Delta_{lm} = \Delta_{j_l j_m}(\tau_l - \tau_m)$. На практике, однако, удобнее оперировать с обратной матрицей $\mathbf{M} = \Delta^{-1}$.

В результате получаем разложение для статсуммы для гибридизационного алгоритма вида

$$\begin{aligned} Z = Z_{\text{bath}} \sum_k \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_k \int_{\tau_{k-1}}^\beta d\tau'_1 \dots \int_{\tau'_{k-1}}^\beta d\tau'_k \\ \times \sum_{\{j\}, \{j'\}} \text{Tr}_d \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta \hat{H}_{\text{loc}}} d_{j_k}(\tau_k) d_{j'_k}^+(\tau'_k) \dots d_{j_1}(\tau_1) d_{j'_1}^+(\tau'_1) \right] \det \Delta. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Важно отметить, что если гамильтониан описывающий окружение ($\hat{H}_{\text{bath}}$) диагонален по (спиновым, орбитальным и т.д.) индексам j , тогда матрица Δ является блок-диагональной, что позволяет существенно упростить вид уравнения

$$\begin{aligned} Z = Z_{\text{bath}} \prod_j \sum_{k_j} \int_0^\beta d\tau_{1,k_1} \dots \int_{\tau_{j,k_j-1}}^\beta d\tau_{j,k_j} \int_{\tau'_{1,k_1}}^\beta \dots \int_{\tau'_{j,k_j-1}}^\beta d\tau'_{j,k_j} \\ \times \text{Tr}_d \left[\hat{T}_\tau e^{-\beta \hat{H}_{\text{loc}}} d_j(\tau_{j,k_j}) d_j^+(\tau'_{j,k_j}) \dots d_j(\tau_{j,k_1}) d_j^+(\tau'_{j,k_1}) \right] \det \Delta_j. \end{aligned} \quad (2.53)$$

В случае мультиорбитальной модели Хаббарда с взаимодействием плотность-плотность $\hat{H}_{\text{loc}}$ коммутирует с оператором числа частиц каждой спин-орбитали. Как результат, расчет статсуммы в (2.53) может интерпретироваться как временная эволюция электронов (с заданным спиновым и орбитальным числом) на примеси, описываемая набором непересекающихся временных сегментов. На Рисунке 2.3 приведен пример (мгновенной) конфигурации сегментов для одно-

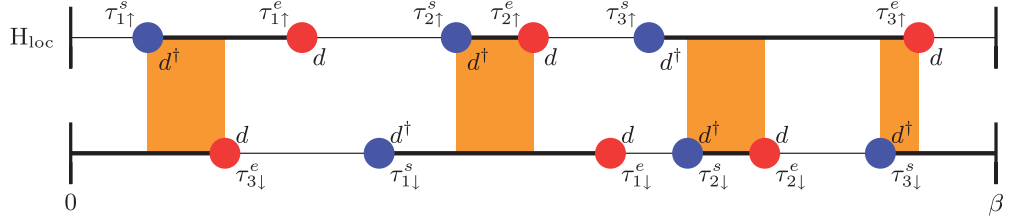


Рис. 2.3. Пример мгновенной конфигурации сегментов (временной эволюции спин-орбитального состояния) для одноорбитальной модели Хаббарда в рамках континуального по времени, сегментного QMC алгоритма с разложением по гибридизации (СТ-QMC) [59].

орбитальной модели. Это позволяет существенно упростить вычисление в уравнении (2.52). Так, для модели с орбиталями, где полная длина сегментов для спин-орбитали j равна L_j и перекрытие сегментов для спин-орбиталей i и j O_{ij} получаем

$$\text{Tr}_d[\dots] = \text{sign} \times \exp \left[\mu \sum_j L_j - \frac{1}{2} \sum_j U_{ij} O_{ij} \right], \quad (2.54)$$

где $\text{sign} = \pm 1$ определяется порядком последовательности операторов.

На практике, данные вычисления сводятся к стохастическому преобразованию конфигурации сегментов (добавлению, удалению, сдвигу/изменению длины сегмента или “антисегмента”). Вероятность принятия новой конфигурации определяется величиной отношения (2.54) для старой и новой конфигурации (с учетом условия детального баланса). Функция Грина вычисляется как

$$G_{lm}(\tau) = \frac{1}{\beta} \left\langle \sum_{ij}^k M_{ji} \delta(\tau, \tau_m - \tau_l) \delta_{t[i]l} \delta_{t[j]m} \right\rangle_{MC}, \quad (2.55)$$

$$\Delta(\tau, \tau') = \begin{cases} \delta(\tau - \tau'), & \tau' > 0 \\ -\delta(\tau - \tau' - \beta), & \tau' < 0 \end{cases}$$

где $t[i]$ дает орбитальное число оператора в строке/колонке i матрицы M_{ji} .

Как показывает практика, СТ-QMC метод имеет неоспоримые преимущества в сравнении с другими подходами и позволяет решать многоорбитальную модель AIM численно точно, без дискретизации по мнимому времени, для ши-

рокого диапазона температур. На данный момент СТ-QMC метод активно развивается как в плане применения в рамках DFT+DMFT вычислений реальных соединений, так и в плане его дальнейшего обобщения для систематического учета нелокальных кулоновских корреляций и т.д. Детальное обсуждение СТ-QMC метода приведено в обзоре [59].

2.6. Практическая реализация самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT метода в рамках псевдопотенциального формализма

Для описания электронных и магнитных свойств реальных кристаллических соединений с сильными кулоновскими корреляциями в настоящее время активно развивается и применяется комбинированная расчетная схема DFT+DMFT, предложенная в 1997 г. [15, 16, 49]. DFT+DMFT метод, описанный в данной главе, является новым подходом, разработанным автором и представляется в качестве результата диссертационной работы. Данный подход основан на самосогласованном по зарядовой плотности решении DFT+DMFT уравнений в рамках псевдопотенциального формализма (в базисе плоских волн) [23, 24, 29, 31, 43]. Использование базиса плоских волн и метода псевдопотенциала в DFT [50, 51] 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 решение модели Хаббарда в рамках DMFT [2, 17, 18], где параметры модели определяются из DFT расчетов электронной структуры данного кристаллического соедине-

ния. Используя собственные значения и собственные состояния полученные в DFT строится низкоэнергетический (одноэлектронный) эффективный гамильтониан в базисе локализованных функций Ванье (как правило, для частично заполненных d или f) коррелированных орбиталей [43, 52–55]. Для этого используется проекционный метод построения атомоподобных, центрированных на атомах функций Ванье заданной симметрии, разработанный в [43, 54, 55]. В данном подходе, локализованные атомные орбитали заданной симметрии (d или f) проектируются на подпространство функций Блоха (энергетические зоны в выбранном интервале энергий $\varepsilon_1 < \varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma < \varepsilon_2$ вблизи уровня Ферми). Ортогонализированные функции Ванье имеют следующий вид:

$$|w_{\nu\mathbf{k}}^\sigma\rangle = \sum_{\varepsilon_1 < \varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma < \varepsilon_2} |\psi_{i\mathbf{k}}^\sigma\rangle \langle \psi_{i\mathbf{k}}^\sigma | \hat{S} | \phi_{\nu\mathbf{k}}^\sigma \rangle, \quad (2.56)$$

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. Как результат, матричные элементы одноэлектронного гамильтониана в базисе функций Ванье

$$[\hat{H}_{\text{DFT}}^\sigma(\mathbf{k})]_{\mu\nu} = \sum_{\varepsilon_1 < \varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma < \varepsilon_2} P_{i\mu}^{\sigma*}(\mathbf{k}) \varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma P_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k}), \quad (2.57)$$

Отметим, что дальнейшее обобщение данного метода в рамках constrained DFT [14, 72, 73] с использованием проекционного оператора вида $\delta\hat{V} = \sum_\nu |w_{\nu\mathbf{k}}^\sigma\rangle \delta V_\nu^\sigma \langle w_{\nu\mathbf{k}}^\sigma|$ (действующего на функции Ванье коррелированных d или f состояний), позволяет оценить величину параметра кулоновского взаимодействия U (и внутриатомного обмена Хунда J) как $U \equiv \delta\varepsilon_d / \delta n_d$, где ε_d одноэлектронная энергия, n_d заселенность данного состояния [55]. Данная производная берется численно, путем проведения серии расчетов с разной величиной вспомогательного потенциала $\delta\hat{V}$ (на практике в пределах 0.05-0.5 эВ). Одноэлектронные энергии ε_d и заселенности n_d вычисляются как диагональные матричные элементы гамильтониана $\varepsilon_d = \sum_{\mathbf{k}} \langle w_{\nu\mathbf{k}}^\sigma | \hat{H}_{\text{DFT}} | w_{\nu\mathbf{k}}^\sigma \rangle$ и матрицы плотности

$n_d = \sum_{\mathbf{k}} \langle w_{\nu\mathbf{k}}^\sigma | \Theta(\varepsilon_{\nu\mathbf{k}} - E_F) | w_{\nu\mathbf{k}}^\sigma \rangle$. Для обменного параметра J используется выражение, аналогичное представленному выше, где в качестве одноэлектронных энергий берется энергия спиновой поляризации $\varepsilon_{d\uparrow} - \varepsilon_{d\downarrow}$, а вместо заселенности n_d – величина локальной намагниченности $n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow}$.

Полученный гамильтониан $\hat{H}_{\text{DFT}}$ 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 (2.57) вводится хаббардовская поправка на одноузельное кулоновское взаимодействие $\hat{H}_U$ (2.22). Отметим, что данный хаббардовский гамильтониан обсуждался в §2.3, в рамках DFT+ U подхода. В явном виде многоэлектронный гамильтониан (в приближении плотность-плотность) имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{DFT+DMFT}} &= \hat{H}_{\text{DFT}} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma',\{m\}} U_{mm'} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\bar{\sigma}} + (U_{mm'} - J_{mm'}) \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma} \\ &- \hat{V}_{\text{dc}}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

В DFT+DMFT так же возникает проблема переучета кулоновского взаимодействия, которая решается (приближённо) введением одноэлектронной поправки на двойной учет кулоновского взаимодействия V_{dc} . Детальное обсуждение данной проблемы приведено в параграфе §2.3 (в дополнение см. работы [11, 12, 14, 34, 36]). Напомним, что существует 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 комбини-

рованном методе DFT+DMFT [29, 83–87] вычисляется зарядовая плотность

$$\rho(\mathbf{r}) = k_B T \sum_{\mathbf{k}, i\omega_n; ij} \rho_{\mathbf{k}; ij} G_{\mathbf{k}; ji}(i\omega_n) e^{i\omega_n 0^+}. \quad (2.59)$$

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

$$\rho_{\mathbf{k}; ij}(\mathbf{r}) = \langle \psi_{i\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_{j\mathbf{k}} \rangle + \sum_{I, lm} Q_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \langle \psi_{i\mathbf{k}} | \beta_l^I \rangle \langle \beta_m^I | \psi_{j\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.60)$$

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

$$G^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)_{ij}^{-1} = (i\omega_n + \mu - \varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma) \delta_{ij} - \Sigma_{ij}^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n), \quad (2.61)$$

где $\varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma$ – 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 Ванны в базис KS волновых функций

$$\Sigma_{ij}^\sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) = \sum_{\nu\mu} P_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k}) \Sigma_{\nu\mu}^\sigma(i\omega_n) P_{i\nu}^{\sigma*}(\mathbf{k}) \quad (2.62)$$

Отметим, что для некоррелированных состояний (для которых матричные элементы $P_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k}) \equiv 0$) матрица плотности равна функции Ферми для состояния $\mathbf{k}$ и зоны i , т.е. $k_B T \sum_{i\omega_n} G_{\mathbf{k}; ij}(i\omega_n) e^{i\omega_n 0^+} = f_{i\mathbf{k}} \delta_{ij}$. На практике удобно вычислять зарядовую плотность как $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{DFT}}(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r})$, т.е. разделять вклад от DFT и вклад от эффекта электронных корреляций. Полное зарядовое самосогласование в DFT+DMFT подразумевает согласование как полной зарядовой

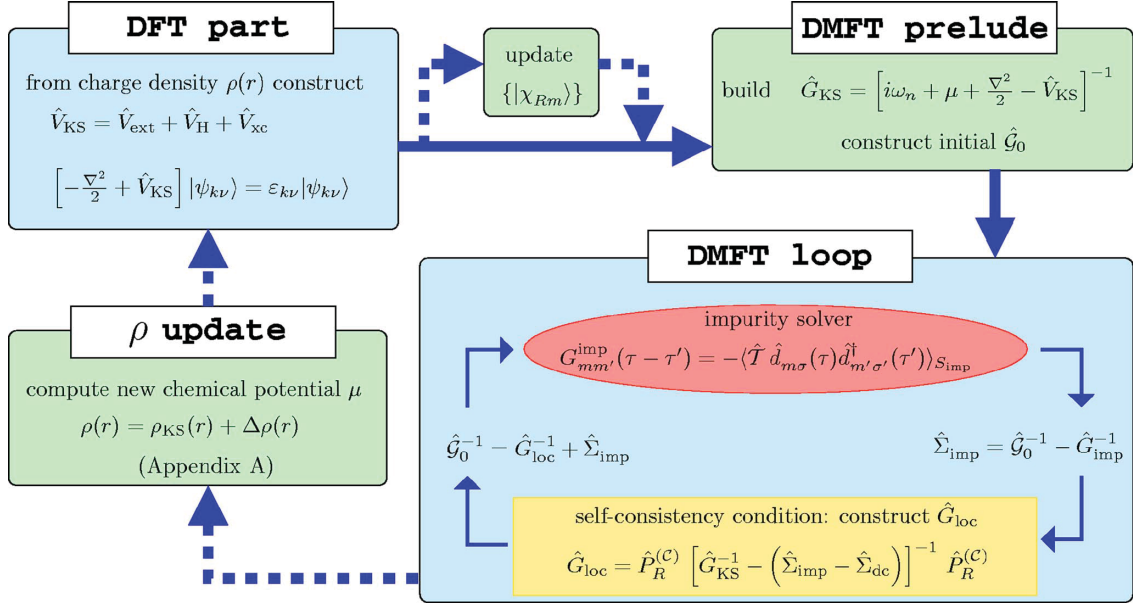


Рис. 2.4. Блок-схема самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT метода [83]. Отмечены основные шаги: вычисление в рамках DFT электронной структуры (собственных значений $\varepsilon_{\mathbf{k}\nu}$ и состояний $|\psi_{\mathbf{k}\nu}\rangle$) для данной зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$, построение модельного гамильтониана малой размерности для коррелированных состояний в рамках формализма функций Ваннье $\{|\chi_{Rm}\rangle\}$ (DFT part); вычисление решеточной функции Грина $\hat{G}_{\text{KS}}$ и невзаимодействующей функции Грина среды $\hat{\mathcal{G}}$ (DMFT prelude); самосогласованное DMFT вычисление (DMFT loop); вычисление полной зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$, с учетом корреляционных эффектов (ρ update).

плотности $\rho(\mathbf{r})$ (включающей поправку от корреляционных эффектов), так и решеточной функции Грина (2.29). Блок-схема самосогласованного DFT+DMFT метода приведена на Рисунке 2.4 [83].

Данная схема была реализована автором в рамках метода псевдопотенциала, совместно с методом квантового Монте Карло для решения DMFT задачи (применялся алгоритм Хирша-Фая HF-QMC и непрерывный по времени алгоритм с разложением по гибридизации CT-QMC) [24, 29, 31, 47, 48].

Изучение решеточных свойств коррелированных соединений проводилось в рамках расчетов полной DFT+DMFT энергии [22], по формуле

$$E = E_{\text{DFT}}[\rho(\mathbf{r})] + \langle \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle - \sum_{m,\mathbf{k}} \varepsilon_{m\mathbf{k}}^{\text{DFT}} + \langle \hat{H}_U \rangle - E_{\text{dc}}, \quad (2.63)$$

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 базисе функций Ванье $\hat{H}_{\text{DFT}}$ с невзаимодействующей решеточной функцией Грина $G_{\mathbf{k}}^{\text{DFT}}(i\omega_n)$.

$$\sum_{m,k} \epsilon_{m,k}^{\text{DFT}} = k_B T \sum_{i\omega_n, \mathbf{k}} \text{Tr} \left[H_{\text{DFT}}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}}^{\text{DFT}}(i\omega_n) \right] e^{i\omega_n 0^+}. \quad (2.64)$$

$\langle \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle$ 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. Так для $\langle \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle$ в (2.63) получаем:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle &= k_B T \sum_{i\omega_n, \mathbf{k}} \text{Tr} \left[H_{\text{DFT}}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \right] e^{i\omega_n 0^+} \\ &= k_B T \sum_{i\omega_n, \mathbf{k}} \text{Tr} \left\{ H_{\text{DFT}}(\mathbf{k}) \left[G_{\mathbf{k}}(i\omega_n) - \frac{m_1^{\mathbf{k}}}{(i\omega_n)^2} \right] \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} \left[H_{\text{DFT}}(\mathbf{k}) \right] - \frac{1}{4k_B T} \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} \left[H_{\text{DFT}}(\mathbf{k}) m_1^{\mathbf{k}} \right], \end{aligned} \quad (2.65)$$

где первый момент функции Грина $m_1^{\mathbf{k}}$ вычисляется как $m_1^{\mathbf{k}} = H_{\text{DFT}}(\mathbf{k}) + \Sigma(i\infty) - \mu$. Асимптотика СЭЧ $\Sigma(i\infty)$ вычисляется как среднее по нескольким последним точкам $\Sigma(i\omega_n)$. Вклад в полную энергию от хаббардовского члена $\langle \hat{H}_U \rangle$ (2.22) 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 (с средней заселенностью N). Как правило используются следующие феноменологические подходы, представленные в Главе 2.3: схема атомного предела (FLL) $E_{\text{dc}}^{\text{FLL}} = \frac{1}{2} U N(N-1) - \frac{1}{2} J \sum_{\sigma} N^{\sigma}(N^{\sigma}-1)$, схема среднего поля (FMF) $E_{\text{dc}}^{\text{AMF}} = \frac{1}{2} U \sum_{\sigma} N^{\sigma}(N - n_0^{\sigma}) - \frac{1}{2} J \sum_{\sigma} N^{\sigma}(N^{\sigma} - n_0^{\sigma})$, где $n_0^{\sigma} = \frac{1}{2(2l+1)} \sum_m \hat{n}_{m\sigma}$, или среднее кулоновское взаимодействие в приближении

Хартри $E_{\text{dc}}^{\text{H}} = \frac{1}{2} \sum_{mm', \sigma\sigma'} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} \langle \hat{n}_{m\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{m'\sigma'} \rangle.$

В заключении еще раз подчеркнем основные преимущества DFT+DMFT подхода (к примеру, над методом DFT+ U). 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 непertурбативным, 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. Более того, данный подход позволяет предсказать из первых принципов электронные, магнитные и решеточные свойства твердых тел, равновесная (термодинамическая) структура которых определяется одновременной релаксацией электронных и решеточных подсистем. Данное свойство становится особенно актуальным в рамках описания взаимодействия электронной структуры и решетки вблизи перехода Мотта.

Отметим, что вычисление атомных позиций и кристаллической решетки коррелированных соединений в рамках DFT+DMFT возможно как численно – путем минимизации полных энергий, так и через вычисления сил используя обобщение DFT+DMFT в рамках теоремы Гельмана-Фейнмана [31].

2.7. Оптимизация кристаллической структуры сильно коррелированных систем в рамках DFT+DMFT метода

В настоящей главе представлен детальный вывод вычислительной схемы DFT+DMFT, которая позволяет проводить расчет межатомных сил и, следовательно, структурных искажений (превращений) в коррелированных материалах вблизи перехода Мотта. Данный подход основан на развитии формализма линейного отклика для атомных смещений в рамках метода DFT+DMFT [31, 48].

Сила действующая на данный атом s определяется как первая производная функционала полной энергии (2.63) системы

$$F_s = F_{\text{DFT}}^s - \delta_s \langle \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle + \sum_{m,k} \delta_s \varepsilon_{m,k}^{\text{DFT}} - \frac{1}{2} \sum_{imm',\sigma\sigma'} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} \delta_s \langle \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma'} \rangle - F_{\text{dc}}^s. \quad (2.66)$$

где $\delta_s \equiv d/d\mathbf{R}_s$ обозначает первую производную по координате $\mathbf{R}_s$ атома s . $\mathbf{F}_{\text{DFT}}^s$ – сила действующая на атом s в рамках DFT. $\delta_s \langle \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle$ вычисляется как термальное среднее от оператора сил $\delta_s \hat{H}_{\text{DFT}}$, имеет вид

$$\delta_s \langle \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle = \langle \delta_s \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle + k_B T \text{Tr} \sum_{\mathbf{k}, i\omega_n} \hat{H}_{\text{DFT}}^{\mathbf{k}} \delta_s \hat{G}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) e^{i\omega_n 0+}. \quad (2.67)$$

где $\langle \delta_s \hat{H}_{\text{DFT}} \rangle$ вклад Гельмана-Фейнмана, который определяется как первая производная от DFT Ванье гамильтониана. Второй вклад определяется явной зависимостью решеточной функции Грина от атомных координат. Производная от решеточной функции Грина расписывается как

$$\delta_s \hat{G}_{\mathbf{k}}(\omega) = \hat{G}_{\mathbf{k}}(\omega) [\delta_s \hat{H}_{\text{DFT}}^{\mathbf{k}} + \delta_s \hat{\Sigma}(\omega) - \delta_s \mu] \hat{G}_{\mathbf{k}}(\omega). \quad (2.68)$$

Отметим, что для вычисления вклада кулоновского взаимодействия в (2.66), удобно брать производную от энергии взаимодействия Галицкого-Мигдала [88, 89], которая дает вклад вида

$$F_U^s = -\frac{k_B T}{2} \text{Tr} \sum_{i\omega_n} \left[\delta_s \hat{\Sigma}(i\omega_n) \hat{G}(i\omega_n) + \hat{\Sigma}(i\omega_n) \delta_s \hat{G}(i\omega_n) \right] e^{i\omega_n 0+} \quad (2.69)$$

В данном случае предполагается, что параметры взаимодействия системы, локальное кулоновское взаимодействие U и обмен Хунда J , не зависят от искажений решетки. В результате, полученное выражение для силы действующей на атом s (2.66) содержит два независимых параметра: оператор силы $\delta_s \hat{H}_{\text{DFT}}$ и первую производную от СЭЧ $\delta_s \hat{\Sigma}(\omega)$. Отметим, что производная $\delta_s \mu$ вычисляется из условия сохранения полного числа частиц $\delta_s N = k_B T \text{Tr} \sum_{\mathbf{k}, i\omega_n} \delta_s \hat{G}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) e^{i\omega_n 0+} \equiv 0$.

Вычисление матричных элементов оператора силы в базисе функций Ваннье $\delta_s \hat{H}_{\text{DFT}}$ требует обобщение проекционной схемы (см. Главу 2.6), используемой для построения DFT Ваннье гамильтониана. Напомним, что в данной схеме локализованные атомные орбитали заданной симметрии $\phi_{\nu\mathbf{k}}^\sigma$ проектируются на подпространство функций Блоха $\psi_{i\mathbf{k}}^\sigma$ (энергетические зоны в выбранном интервале энергий $\varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma \in [\varepsilon_1, \varepsilon_2]$ вблизи уровня Ферми). Используя (ортонормированный) проекционный оператор $P_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k}) = \langle \psi_{i\mathbf{k}}^\sigma | \hat{S} | \phi_{\nu\mathbf{k}}^\sigma \rangle$, матричные элементы $\delta_s \hat{H}_{\text{DFT}}$ записываются как

$$[\delta_s \hat{H}_{\text{DFT}}^{\mathbf{k}}]_{\nu\mu} = \sum_{\varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma \in (\varepsilon_1, \varepsilon_2)} \langle \phi_\nu | \hat{S} | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{i\mathbf{k}} | \hat{S} | \phi_\mu \rangle \times (\delta_s V_{i\mathbf{k}}^{\text{KS}} + \delta_s V_{i\mathbf{k}}^{\text{Hxc}}), \quad (2.70)$$

где $\delta_s V_{i\mathbf{k}}^{\text{KS}}$ и $\delta_s V_{i\mathbf{k}}^{\text{Hxc}}$ первая производная от потенциала Кона-Шэма (KS) и потенциала Хартри и обменно-корреляционного потенциала, соответственно [50].

Отметим, что в данном выражении предполагается полнота базиса функций Ваннье, т.е. производная $\delta_s P_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k}) \equiv 0$. В общем случае, вклад $\delta_s P_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k})$ определяется из условия нормировки $\sum_{\{\varepsilon_{i\mathbf{k}}^\sigma\}} P_{i\nu}^{\sigma*} P_{i\mu}^\sigma = \delta_{\nu\mu}$. Вклад от потенциала KS

$\delta_s V_{i\mathbf{k}}^{\text{KS}}$ вычисляется аналитически как

$$\delta_s V_{i\mathbf{k}}^{\text{KS}} \propto -i \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} c_{i, \mathbf{k}+\mathbf{G}}^* c_{i, \mathbf{k}+\mathbf{G}'} e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{R}_s} \times (\mathbf{G} - \mathbf{G}') V_s^{\text{KS}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}'), \quad (2.71)$$

где $V_s^{\text{KS}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$ матричные элементы потенциала KS в базисе плоских волн, для атома s . Вклад $\delta_s V_{i\mathbf{k}}^{\text{Hxc}}$ вычисляется в рамках теории линейного отклика в DFT [50, 74].

Для (аналитического) вычисления производной СЭЧ $\delta_s \hat{\Sigma}(\omega)$ (которая де-факто определяется самосогласованным решением уравнений DMFT, т.е. известна только численно) берется функциональная производная от примесной функции Грина (2.32) (производная от функционального интеграла (2.39)). Данное выражение (опуская спиновые и орбитальные индексы, а так же подразумевая суммирование по повторяющимся индексам) имеет вид

$$\delta_s \hat{G}(\tau_1 - \tau_2) = -\hat{\chi}(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) \delta_s \hat{\mathcal{G}}^{-1}(\tau_3, \tau_4), \quad (2.72)$$

где $\hat{\chi}(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4)$ определяется как

$$\begin{aligned} \hat{\chi}(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4) = & \langle \mathcal{T}_\tau \hat{c}(\tau_1) \hat{c}^\dagger(\tau_2) \hat{c}^\dagger(\tau_3) \hat{c}(\tau_4) \rangle - \\ & \langle \mathcal{T}_\tau \hat{c}(\tau_1) \hat{c}^\dagger(\tau_2) \rangle \langle \mathcal{T}_\tau \hat{c}^\dagger(\tau_3) \hat{c}(\tau_4) \rangle. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Для вычисления $\delta_s \hat{\Sigma}(\omega)$, уравнения (2.68) и (2.72) решаются самосогласованно, используя уравнение связи

$$\delta_s \hat{\mathcal{G}}^{-1} = \delta_s \hat{G}^{-1} + \delta_s \hat{\Sigma} \quad (2.74)$$

и локальную двух-частичную корреляционную функцию $\hat{\chi}(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4)$ (обобщённую локальную восприимчивость), вычисленную в DMFT. В рамках данного самосогласованного вычисления удобно использовать в качестве стартового

значения статическое приближение Хартри

$$\begin{aligned}\delta_s \hat{\Sigma}(\omega) &\simeq k_B T U \delta_s \hat{N} = U \sum_{\mathbf{k}, i\omega_n} \delta_s \hat{G}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) e^{i\omega_n 0+} \\ &= k_B T U \sum_{\mathbf{k}, i\omega_n} \hat{G}_{\mathbf{k}}(i\omega_n) \left[\delta_s \hat{H}_{\text{DFT}}^{\mathbf{k}} - \delta_s \mu \right] \hat{G}_{\mathbf{k}}(i\omega_n)\end{aligned}\quad (2.75)$$

Подставляя $\delta_s \hat{\Sigma}(\omega)$ в (2.72) вычисляем $\delta_s \hat{G}$ и, следовательно, $\delta_s \hat{\mathcal{G}}^{-1}$. Подставляя последнее в (2.68) и используя уравнение связи (2.74) получаем новую оценку для $\delta_s \hat{\Sigma}(\omega)$, которая позволяет вычислить $\delta_s \hat{G}$ используя $\mathbf{k}$ -интегрированное уравнение Дайсона (2.68). Данная схема итерируется до получения самосогласованного решения для $\delta_s \hat{\Sigma}(\omega)$ (изменение от итерации к итерации меньше заданной величины параметра сходимости). Данный подход был разработан автором в рамках DFT+DMFT с использованием алгоритма HF-QMC [31, 48].

Для иллюстрации применения данного подхода на практике проводилась серия тестовых DFT+DMFT вычислений. В частности, результат вычисления полной энергии как функции смещения атомов δ сравнивался с результатом численного интегрирования соответствующей силы, действующей на выбранный атом. В качестве первого теста рассматривалась (модельная) коррелированная система – водород с простой кубической решеткой (параметр решетки был взят $a = 8$ а.е.). Немагнитное LDA вычисление электронной структуры твердого кубического водорода дает металлическое решение с наполовину заполненной H зоной, шириной ~ 3 эВ. Для вычисления силы рассматривалась сверх ячейка из двух атомов, в которой один из атомов смещался на δ относительно своей кристаллографической позиции. На Рисунке 2.5 представлен результат вычисления полной энергии LDA как функции δ . Отметим, что LDA вычисления предсказывают, что кубическая решетка водорода является нестабильной, т.к. энергия системы уменьшается с увеличением искажения δ .

В рамках DFT+DMFT вычислений проводилось исследование решеточ-

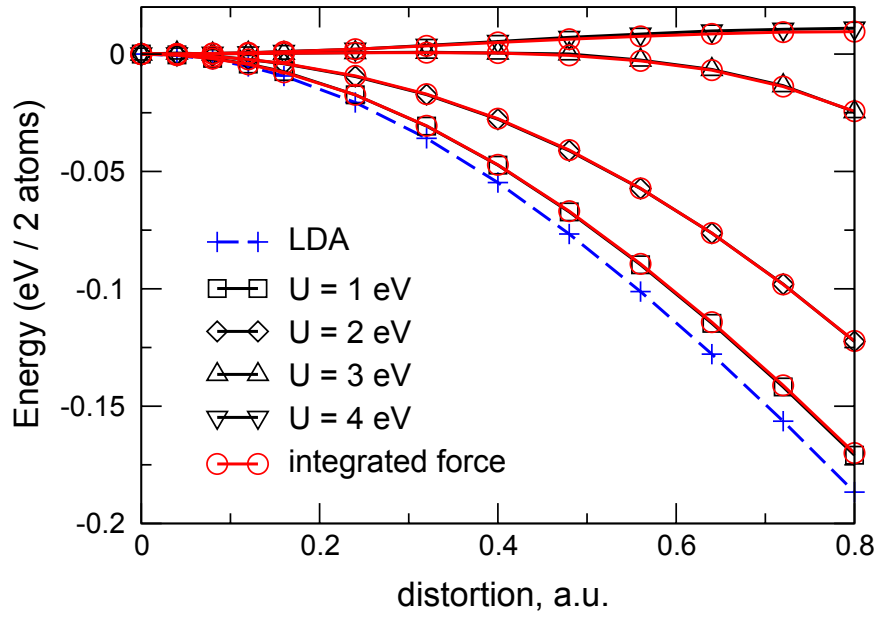


Рис. 2.5. Сравнение полных энергий парамагнитного состояния водорода, вычисленных в DFT+DMFT, с результатами, полученными путем численного интегрирования соответствующей силы по отношению к атомному смещению. Расчеты выполнялись с использованием различных значений кулоновского взаимодействия U .

ных свойств кубического водорода вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик. Для частично заполненных H s орбиталей строился базис Ванные функций. Вычисления проводились в парамагнитном состоянии для разных значений $U = 1 \div 4$ эВ, для электронной температуры $T = 1160$ К (обратная температура $\beta = 10$ эВ $^{-1}$). На Рисунке 2.6 представлены результаты для спектральной функции водорода полученной в рамках DFT+DMFT для $\delta = 0$. Отметим, что большой практический интерес представляет режим $U = 2 \div 3$ эВ, когда происходит существенное изменение спектральных свойств – переход от сильно коррелированного металла с хорошо определенными хаббардовскими подзонами и квазичастичным пиком на уровне Ферми к состоянию с псевдо-щелью.

На Рисунке 2.6 представлены результаты DFT+DMFT вычислений полной энергии парамагнитного кубического водорода, как функции искажения δ . Меняя значение U , становится возможным оценить точность данного метода для вычисления кинетического и кулоновского вкладов, соответственно, в значение

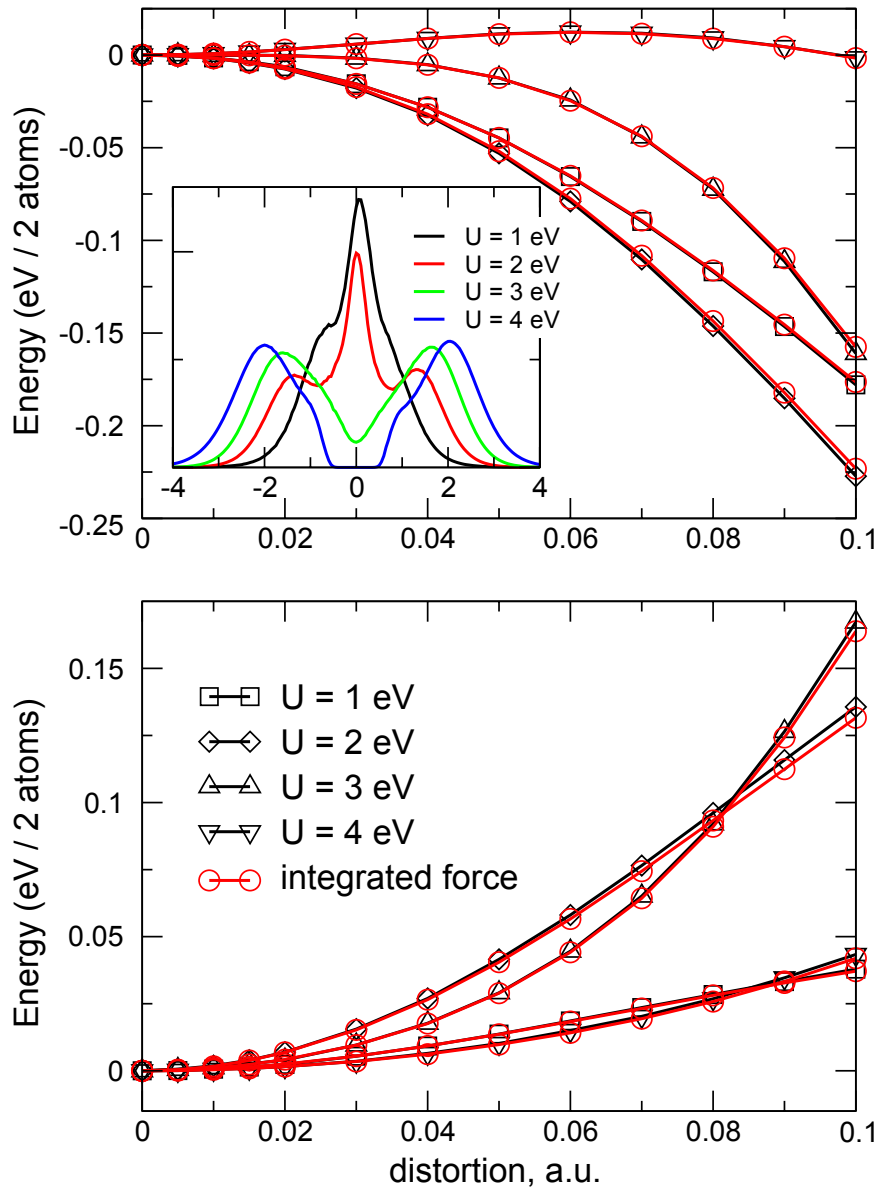


Рис. 2.6. Различные вклады – кинетический (верхняя панель) и за счет электрон-электронного взаимодействия (нижняя панель) – в полную внутреннюю энергию парамагнитного состояния водорода, вычисленные в DFT+DMFT по сравнению с результатами, полученными путем численного интегрирования соответствующей силы. В вставке к рисунку приведена эволюция спектральной функции как функция U .

величины полной силы. Интегрируя соответствующую силу в соответствии с δ , было получено количественное согласие (в рамках 1 – 2 мэВ) между вычислением силы и вычислением полной энергии. Отметим, что даже для существенно больших искажений ($\sim 10\%$ от параметра решетки a), вычисление сил показывает точность < 1 мРy/а.е. для всего диапазона значений U . На Рисунке 2.5 приведено сравнение полных энергий с результатом численного интегрирования соответствующей полной силы (совпадают с точностью < 1 -2 мэВ для $U = 1 \div 4$ эВ). Интересно отметить, что при увеличении U кубическая решетка становится (мета-) стабильной для $U \geq 4$ эВ, что демонстрирует важность роль эффекта кулоновских корреляций для описания решеточной стабильности коррелированных материалов.

Метод линейного отклика в DFT+DMFT так же применялся для исследования коррелированных материалов, таких как SrVO_3 (сильно коррелированный металл) и KCuF_3 (прототип мотт-хаббардовского диэлектрика с широкой запрещенной щелью). SrVO_3 кристаллизуется в структуре кубического перовскита; ионы V имеют электронную конфигурацию $3d^1$. Согласно результатам вычислений электронной структуры, данное соединение является сильно коррелированным металлом. Спектральная функция SrVO_3 имеет ярко выраженную трех пиковую структуру, с хорошо определенными нижней и верхней хаббардовскими подзонами, которая не находит объяснения в рамках зонных вычислений. Именно по этому SrVO_3 рассматривается как один из тестовых материалов с сильными электронными корреляциями.

В рамках данных вычислений, использовалась экспериментальная кубическая решетка с параметром решетки $a = 3.838 \text{ \AA}$ [90]. Величина среднего кулоновского взаимодействия $U = 3.55$ эВ и обменного параметра Хунда $J = 1$ эВ брались из constrained DFT вычислений опубликованных ранее [91–93]. Базис Ванье функций строился для частично заполненных V t_{2g} орбиталей, исполь-

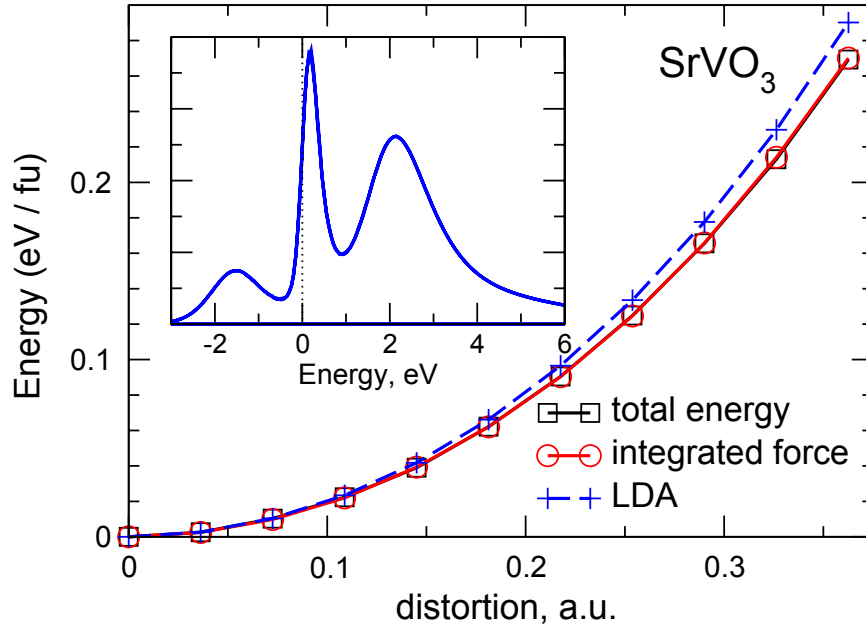


Рис. 2.7. Сравнение полных энергий парамагнитного состояния SrVO_3 , вычисленных в рамках DFT+DMFT, с (i) результатом, полученным путем численного интегрирования соответствующей силы по отношению к смещению кислорода, и (ii) с результатом DFT (LDA) вычислений.

зую подход разработанный в [43, 52–55] (см. §2.6). На Рисунке 2.7 представлен результат DFT+DMFT расчета спектральной функции парамагнитной фазы SrVO_3 при $T = 0.125$ эВ (для обратной температуры $\beta = 8$ эВ $^{-1}$). Данные результаты хорошо согласуются с результатами DFT+DMFT вычислений представленными ранее.

Решеточное искажение в SrVO_3 моделировалось смещением позиции атома кислорода O ($00\frac{1}{2}$) на величину δ вдоль оси z (соответствует поляризационной моде). На Рисунке 2.7 приведены полные энергии системы как функция δ . Отметим, что DFT+DMFT результат находится на $\sim 9\%$ ниже по энергии чем результат DFT вычислений (т.е. соответствующая фононная мода мягче на $\sim 4\%$). Интересно, что DFT и DFT+DMFT вычисления предсказывают стабильность внутренних координат кубической структуры перовскита SrVO_3 (т.е. данная поляризационная мода неустойчива). В рамках DFT+DMFT была вычислена сила действующая на данный атом кислорода как функция δ . Интегрируя

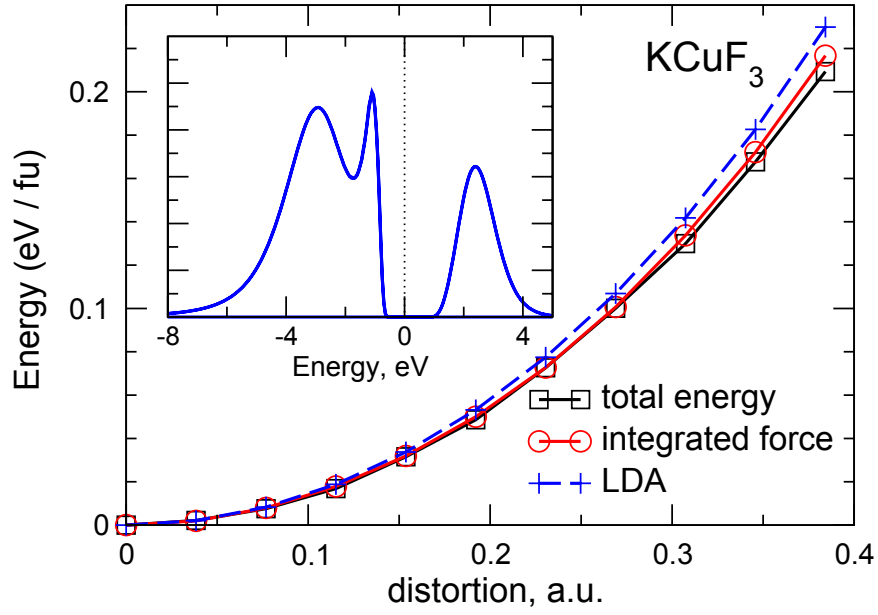


Рис. 2.8. Сравнение полных энергий парамагнитного состояния LaMnO_3 , вычисленных в рамках DFT+DMFT, с (i) результатом, полученным путем численного интегрирования соответствующей силы по отношению к смещению фтора, и (ii) с результатом DFT (GGA) вычислений.

полученную силу (численно) можно дать оценку точности данных DFT+DMFT вычислений и, следовательно, оценить точность предсказания атомных позиций. Как результат, вычисление силы и полных энергий находится в прекрасном количественном согласии (отклонение < 1 мэВ/ф.е.).

В заключении данного раздела, рассмотрим соединение KCuF_3 , которое является прототипом мотт-хаббардовского диэлектрика с широкой запрещенной щелью (более подробно свойства данного соединения рассматриваются в Главе 3). KCuF_3 кристаллизуется в структуре перовскита, в которой ионы Cu^{2+} имеет электронную конфигурацию $3d^9$ с полностью заполненной оболочкой t_{2g} (содержит 6 электронов) и одной дыркой в e_g (3 электрона). Для простоты рассмотрим KCuF_3 в структуре кубического перовскита с параметром решётки $a = 4.066 \text{ \AA}$, пренебрегая кооперативным ян-теллеровским искажением CuF_6 октаэдров и тетрагональным сжатием элементарной ячейки вдоль оси c .

Величина кулоновского взаимодействия $U = 7 \text{ эВ}$ и обменного параметра

Хунда $J = 0.9$ эВ брались из результатов вычислений опубликованных ранее [23, 24]. Базис функций Ванье [43, 52–55] строился для частично заполненных Cu e_g орбиталей. На Рисунке 2.8 представлен результат DFT+DMFT расчета спектральной функции парамагнитной фазы KCuF₃ при $T = 0.125$ эВ (обратная температура $\beta = 8$ эВ⁻¹). Так, согласно данным вычислениям KCuF₃ является парамагнитным диэлектриком с шириной запрещенной щели ~ 3 эВ. Также как в SrVO₃, решеточное искажение моделировалось смещением позиции атома фтора F ($00\frac{1}{2}$) на величину δ вдоль оси z . На Рисунке 2.8 представлено сравнение полных энергий системы полученных напрямую и путем интегрирования соответствующей силы. Отметим, что данные вычисления находятся в прекрасном количественном согласии (отклонение < 1 мэВ/ф.е.).

В заключении отметим, что результаты вычисления сил для представленных выше коррелированных материалов находятся в хорошем количественном согласии с вычислениями полной энергии [31, 48]. Область применимости данного метода не зависит от степени коррелированности рассматриваемой системы. Как было показано, 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. Данный DFT+DMFT формализм имеет большой практический потенциал в качестве метода расчета равновесной кристаллической структуры коррелированных соединений, которая может быть определена путем одновременной релаксации электронных и решеточных степеней свободы. В рамках данного подхода становится возможным изучение структурного фазового равновесия, как в коррелированных металлах, так и в мотт-хаббардовских изоляторах. Важно подчеркнуть, что это один из многих формализмов (если не единственный), позволяющих исследовать ре-

шеточное поведение коррелированных систем вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик, как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном состоянии [24, 25, 28, 30, 45, 46].

*В данной главе дано детальное описание комбинированного $DFT+DMFT$ подхода (с учетом полного самосогласования по зарядовой плотности), объединяющего первопринципные техники расчета зонной структуры, в рамках теории функционала плотности (DFT в приближении локальной плотности LDA или в приближении обобщенного градиента GGA), с теорией динамического среднего поля ($DMFT$) коррелированных электронов. В данной реализации $DFT+DMFT$ метода [23, 24, 29–32, 44, 47, 48] в DFT используется плоскотоволновой метод псевдопотенциала (реализован в программном пакете *Quantum espresso*). В рамках построения низкоэнергетического модельного гамильтониана коррелированных состояний вблизи уровня Ферми в решёточной задаче $DMFT$ используется (проекционный) формализм функций Ванье [43, 52–55]. $DMFT$ метод основан на численном самосогласованном решении многоорбитальной модели Хаббарда в рамках метода квантового Монте Карло реализованного с использованием дискретного по мнимому времени алгоритма Хирша-Фая ($HF-QMC$) и непрерывного по времени сегментного метода с разложением по гибридизации ($CT-QMC$).*

$DFT+DMFT$ подход не является теорией возмущения в строгом смысле этого слова, т.е. справедлив для любого соотношения между кулоновской и кинетической энергиями электронов. Благодаря этому, $DMFT$ является одним из немногих (если не единственным) методом позволяющим описать электронную структуру, магнитное состояние и структурное фазовое равновесия сильно коррелированных систем вблизи перехода Мотта как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном состоянии. В частности, $DFT+DMFT$ описывает когерентное квазичастичное поведение коррелирован-

ных металлов, формирование нижней и верхней хаббардовских подзон, сильную перенормировку эффективной электронной массы в металлической фазе вблизи перехода Мотта.

Данный подход позволяет предсказать из первых принципов электронные, магнитные и решеточные свойства твердых тел, равновесная (термодинамическая) структура которых определяется одновременной оптимизацией (релаксацией) электронных и решеточных подсистем. Данное свойство особенно актуально в рамках описания взаимодействия электронной структуры и решетки вблизи перехода Мотта.

Отметим, что вычисление атомных позиций и кристаллической решетки коррелированных соединений в рамках $DFT+DMFT$ возможно как численно – путем минимизации полных энергий, так и через вычисления межатомных сил в рамках теоремы Гельмана-Фейнмана. Обобщение $DFT+DMFT$ метода в рамках теоремы Гельмана-Фейнмана (выполненное автором в [31, 48]) позволяет проводить вычисления сил действующих на атомы коррелированных соединений, в рамках реализации метода линейного отклика в $DFT+DMFT$.

В рамках данной диссертации была разработана, реализована в программных кодах и успешно применена расчетная схема $DFT+DMFT$ (с учетом полного самосогласования по зарядовой плотности), позволяющая проводить вычисления электронной структуры, магнитных свойств и структурного фазового равновесия сильно коррелированных реальных материалов. Данный подход применялся в исследованиях электронной структуры, орбитального упорядочения и кооперативного эффекта Яна-Теллера в парамагнитных мотт-хаббардовских диэлектриках $KCuF_3$ и $LaMnO_3$ (Глава 3); в исследованиях электронной структуры, магнитных свойств и структурного фазового равновесия вблизи ОЦК-ГЦК перехода в парамагнитном железе (Глава 4); электронных, магнитных и решеточных свойств коррелированных оксидов вблизи пере-

хода Мотта под давлением (монооксиды MnO , FeO , CoO и NiO представлены в Главе 5, серия оксидов $(Fe_{1-x}Mg_x)O$ в Главе 6, оксиды V_2O_3 и Fe_2O_3 в Главах 7 и 8); в исследованиях электронной структуры, магнитных свойств и поведения решетки вблизи перехода Лифшица в халькогениде $FeSe$ в Главе 9.

Результаты данной части диссертации изложены в серии из десяти публикаций в журналах *Physical Review Letters*, *Physical Review B*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, *European Physical Journal*, *High Pressure Research* [23, 24, 29, 31, 32, 43, 44, 47, 48, 54].

Разработка и реализация в программах кодах $DFT+DMFT$ расчетной схемы с полным зарядовым самосогласованием (в рамках метода псевдопотенциала), а также обобщение $DFT+DMFT$ в рамках теоремы Гельмана-Фейнмана, позволяющее вычисление межатомных сил коррелированных соединений, выполнены автором лично. Реализация проекционного метода функций Ваннье выполнена автором совместно с Д. Е. Кондаковым, Дм. М. Коротинным, А. В. Кожевниковым, З. В. Пчёлкиной и И. А. Некрасовым, под руководством В. И. Анисимова. Представленные $DFT+DMFT$ расчеты электронных и решеточных свойств модельных систем кубического водорода, $SrVO_3$ и $KCuF_3$ выполнены автором. Анализ полученных результатов выполнен автором совместно с В. И. Анисимовым, Н. Бингелли (*N. Binggeli*) и Д. Вольхардтом (*D. Vollhardt*).

Глава 3

Электронная структура, орбитальное упорядочение и кооперативный эффект Яна-Теллера в парамагнитных диэлектриках KCuF_3 и LaMnO_3

3.1. KCuF_3 : Кристаллическая структура и магнитные свойства

Соединение KCuF_3 является одним из классических примеров коррелированного диэлектрика мотт-хаббардовского типа (с переносом заряда) с широкой запрещенной энергетической щелью ~ 4 эВ [94–96]. При комнатной температуре, данное соединение кристаллизуется в кристаллической структуре перовскита, в которой ионы Cu^{2+} образуют простую кубическую решетку. 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 (ЯТ), которая приводит к сильному кооперативному искажению CuF_6 октаэдров [94–97]. 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 Рисунке 1, с антиферро (тип a) и ферро (тип d) упорядочением плоскостей ab вдоль оси c [98, 99]. Стоит отметить, что в подобных кристаллах часто появляются дефекты упаковки [94–96].

ЯТ искажение в KCuF_3 приводит к антиферро-орбитальному упорядоче-

нию, 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 [94–96], сильному антиферромагнитному взаимодействию по оси c (благодаря большому перекрытию наполовину заполненных e_g орбиталей) и относительно слабому ферромагнитному взаимодействию в плоскости ab . Именно поэтому кристалл KCuF_3 , по структуре близкий к кубическому, ведет себя как квази-одномерный магнетик. Интересно отметить, что в случае структуры двойного перовскита в K_2CuF_4 (Cu^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$) перекрытие $3d$ орбиталей по оси c снято – антиферромагнитное взаимодействие по оси c отсутствует, что в результате приводит к квази-двумерному ферромагнитному диэлектрическому состоянию с температурой Кюри ~ 7 К [94]. При температурах ниже температуры Нееля, $T_N \sim 38$ и 22 К для структурных поли типов a и d , соответственно, $\text{Cu } e_g$ спины упорядочиваются с формированием дальнего магнитного порядка A -типа. Важно отметить, что температура магнитного упорядочения существенно меньше критической температуры орбитального упорядочения, которая считается равной температуре плавления ~ 1000 К. Полученный магнитный порядок и $x^2 - z^2/y^2 - z^2$ антиферро-орбитальное упорядочение согласуется с правилом Гуденафа-Канамори-Андерсона для сверхобменного взаимодействия [100–103].

Наличие относительно высокой (тетрагональной) симметрии, отсутствие мультиплетных эффектов и возможность параметризации ЯТ искажения с помощью одного структурного параметра (сдвига позиции иона фтора от центра связи Cu-Cu в плоскости ab), делает KCuF_3 одной из самых простых (в плане моделирования) и, в то же время, одной из классических систем для изучения эффекта ЯТ различными численными методами [13, 23, 24, 31, 62, 104–107]. Так, за последнее время, электронные и решеточные свойства KCuF_3 интенсив-

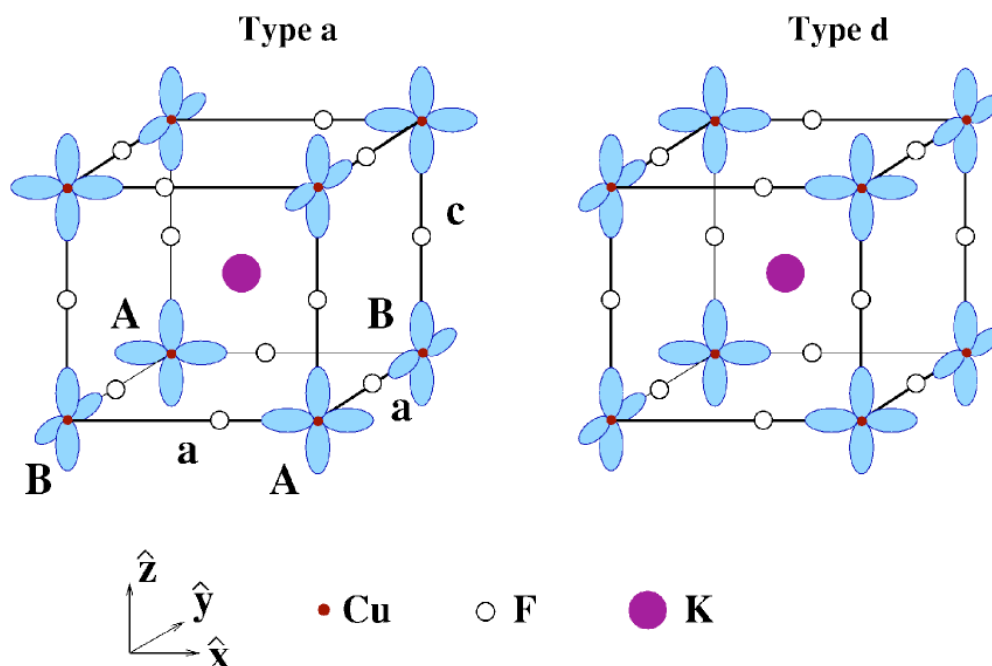


Рис. 3.1. Схематический вид кристаллической структуры и орбитального упорядочения $\text{Cu } e_g$ дырочных орбиталей для структурных политипов *a* (пространственная группа $I4/mcm$) и *d* ($P4/mbm$) [104].

но исследовались методами основанными на теории функционала плотности, такими как приближения LDA, GGA и DFT+ U [13, 104, 105, 108, 109]. Стоит 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 [104]. В то же время, описание свойств парамагнитного состояния KCuF_3 , в частности, электронной структуры и кооперативного эффекта ЯТ при температурах выше $T_N \sim 22\text{-}38$ К, 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 под-

ход 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. В частности, ранее были предложены два альтернативных подхода: первый в теории Кугеля-Хомского, чисто электронный (обменный) механизм [94–96], и второй, в теории Гуденафа, упорядочение за счет электрон-решеточного взаимодействия [110]. Оценки температуры орбитального упорядочения в рамках DFT+DMFT подхода в [23, 24, 106] позволяют предположить, что электрон-решеточное взаимодействие все же является доминирующим. Так, оценки для чисто электронного сверхобменного механизма Кугеля-Хомского дают относительно высокую температуру упорядочения $T_{\text{KK}} \sim 350$ К. В то же время, электрон-решеточный вклад значительно сильнее (>1000 К), именно по этому орбитальный порядок остается стабильным даже при существенно более высоких температурах ~ 1000 К. Это подтверждает, что ЯТ искажения необходимы для стабилизации орбитального порядка.

3.1.1. Детали расчетов

В данной главе представлены результаты расчетов электронной структуры и решёточных свойств парамагнитного диэлектрика мотт-хаббардовского типа KCuF_3 (с переносом заряда) с использованием DFT+DMFT метода [2, 16, 29, 30, 44, 84, 86, 87, 93, 111].

Все вычисления были проведены в тетрагональной ячейке которая содержит две формульных единицы (10 атомов). В расчетах была использована экспериментальная кристаллическая структура с пространственной группой симметрии $I4/mst$ и параметрами решетки $a = 5.885$ Å и $c = 7.885$ Å [112, 113]. Все расчеты выполнялись для разных значений ЯТ искажения, которое определяется как $\delta_{JT} = \frac{1}{2}(d_l - d_s)/(d_l + d_s)$, где d_l и d_s соответственно обозначают длинные

и короткие связи Cu-F в ab -плоскости октаэдров CuF_6 , и $(d_l + d_s) = a/2$. В дальнейшем ЯТ искажение выражено в процентах от постоянной решетки a . Так, структурные данные при комнатной температуре дают величину равновесного ЯТ искажения $\delta_{JT} = 4.4 \%$. В данных расчетах параметры решетки a и c , а также пространственная группа симметрии $I4/mcm$ остаются фиксированными.

DFT расчеты проводились с использованием псевдопотенциального (плосковолнового) подхода реализованного в программном пакете Quantum espresso [50, 51, 65]. В данных расчетах обменно-корреляционный потенциал был выбран в виде предложенном Пердью-Бурке-Эрнцерхофом (PBE, GGA) [10]. Использовались “ультрамягкие” вандербильтовские псевдопотенциалы (Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials) для атомов меди и фтора; для атомов калия был взят “мягкий” псевдопотенциал вида Троуллер-Мартина (soft Troullier-Martin pseudopotential). Для учета перекрытия между валентными и остовными электронами вводилась нелинейная поправка остовных состояний к обменно-корреляционному потенциалу (nonlinear core correction). Энергия отсечки по кинетической энергии для разложения электронных состояний по плоским волнам составляла 75 ридбергов. В процессе самосогласования, интегрирование в обратном пространстве проводилось по сетке с использованием 512 $\mathbf{k}$ -точек в полной зоне Бриллюэна.

Для решения решёточной задачи в DMFT проводилось построение модельного гамильтониана для низкоэнергетических, коррелированных Cu e_g состояний с использованием формализма функций Ванье [43, 52–55]. Для этого использовался проекционный метод функций Ванье, в котором электронная структура и блоховские состояния полученные в рамках LDA/GGA приближения проектируются на атомо-центрированные Ванье функции с заданной симметрией (в данном случае Cu e_g состояния). На Рисунке 3.2 приведен пример Cu $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$ Ванье орбиталей (в локальных координатах) в экспери-

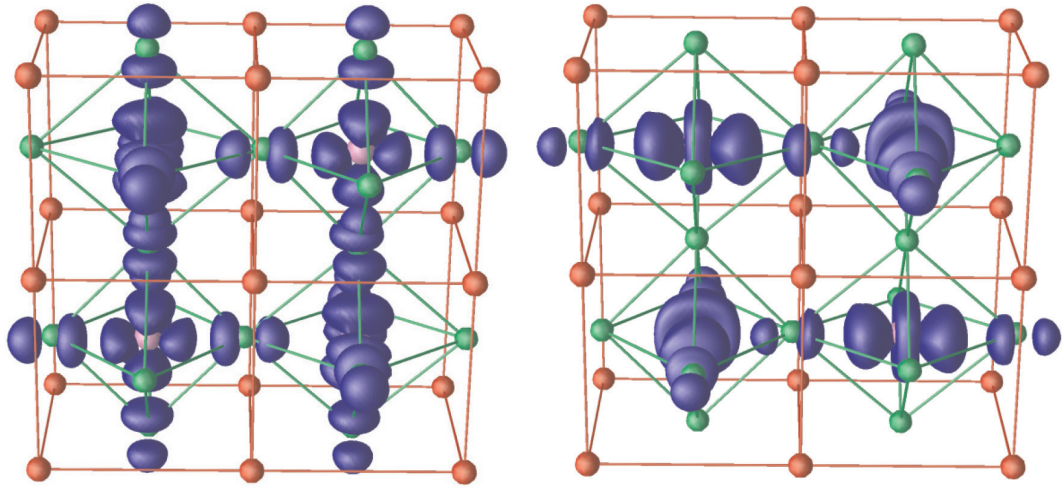


Рис. 3.2. Пространственное представление функции Ванье Cu e_g симметрии ($x^2 - y^2$ слева, $3z^2 - r^2$ справа) в примитивной ячейке $I4/mcm$, полученное в nm-GGA для искажения $\delta_{JT} = 4.4\%$. В локальной системе координат ось z выбрана вдоль самой длинной связи Cu-F в октаэдре CuF_6 .

ментальной (тетрагональной) ячейке KCuF_3 полученный в приближении GGA.

Примесная задача Андерсона (для Cu e_g состояний) решалась методом квантового Монте Карло реализованного с использованием (дискретного по мнимому времени) алгоритма Хирша-Фая (HF-QMC) [56, 57]. Также, был использован континуальный по времени сегментный метод квантового Монте-Карло с разложением по гибридизации (примесная задача решалась для Cu $3d$ состояний) [58, 59]. Значения локального кулоновского взаимодействия $U = 7$ эВ и внутриатомного обмена Хунда $J = 0.9$ эВ взяты из литературы (получены с использованием constrained DFT метода) [13, 104]. DFT+DMFT расчеты проведены для электронной температуры $T = 1160$ К (обратная температура 10 эВ^{-1}) с числом интервалов на мнимом времени для HF-QMC $L = 40$. Суммирование по мацубаровским частотам проводилось по 1000 точкам, что дает точность для полных энергий лучше, чем 10 мэВ на формульную единицу. Аналитическое продолжение локальной функции Грина с мнимого времени на вещественные частоты проводилось с использованием стохастического метода максимальной энтропии. Поправка на двойной учет проводилась в виде FLL

[11, 12, 34].

В данной работе также был проведен анализ учета полного самосогласования по зарядовой плотности в комбинированном методе DFT+DMFT, который позволяет учесть влияние кулоновских корреляций на перераспределение зарядовой плотности в KCuF_3 . Результаты структурной оптимизации KCuF_3 в DFT+DMFT, в рамках которой одновременно меняется ЯТ искажение и параметр решетки a (остается фиксированной пространственная группа симметрии $I4/mcm$ и объем элементарной ячейки), обсуждаются в Главе 3.1.4.

Основные результаты представленные в данной главе опубликованы в работах [23, 24, 47, 62]

3.1.2. Ян-теллеровское искажение и зонная структура

На Рисунке 3.3 представлены энергетические дисперсии и парциальные плотности состояния для Cu $3d$ оболочки KCuF_3 рассчитанные в немагнитном GGA приближении (nm-GGA). Расчёты проведены для кристаллической структуры взятой из эксперимента (с ЯТ искажением 4.4 %). Ноль энергии соответствует уровню Ферми. Cu t_{2g} полностью заселены и находятся на 1-2 эВ ниже энергии Ферми. Частично заселенные зоны вблизи уровня Ферми имеют Cu e_g симметрию. Стоит отметить, что увеличение ЯТ искажения приводит к значительному расщеплению между Cu $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$ зонами (в локальной системе координат). В результате происходит значительная депопуляция $x^2 - y^2$ состояний (орбитальная поляризация). Также, происходит незначительное сужение ширин зон для Cu t_{2g} и e_g состояний на ~ 0.2 эВ и ~ 0.1 эВ соответственно.

В согласии с предыдущими работами [13, 104], учет только электрон-решеточного взаимодействия не дает стабилизации орбитально-упорядоченного диэлектрического состояния в KCuF_3 . Так, расчет электронной структуры и полных энергий в немагнитном GGA (nm-GGA) как функции ЯТ искажения (см.

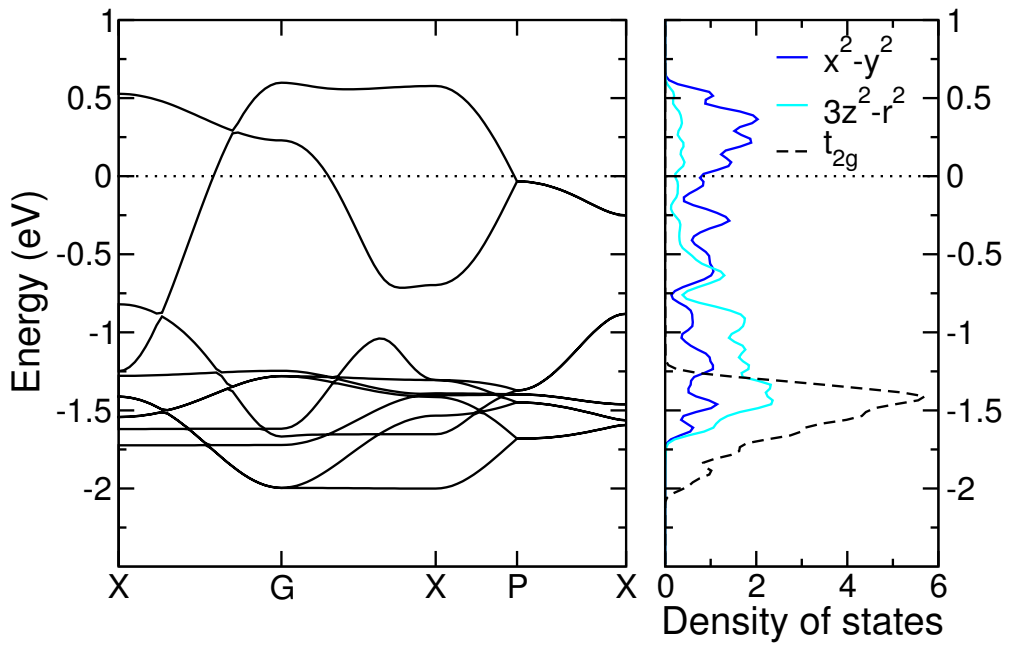


Рис. 3.3. Электронная структура и парциальные плотности состояний Cu t_{2g} и e_g симметрии для немагнитного состояния KCuF_3 (экспериментальная кристаллическая структура с $\delta_{\text{JT}} = 4.4\%$). Уровень Ферми лежит в нуле.

Рисунок 3.4) дает металлическое состояние (для всех рассмотренных величин ЯТ искажения) с незначительным выигрышем в энергии < 10 мэВ/ф.е. около 2.5% . Данный результат подразумевает отсутствие кооперативного ЯТ эффекта при температурах выше 100 К, что явно идет в разрез с экспериментальными данными [112, 113]. Это свидетельствует о важности учета эффекта кулоновских корреляций сильно локализованных Cu $3d$ состояний в KCuF_3 [13, 23, 24, 62, 104, 105]. Также очевидно, что ЯТ искажения самого по себе, без учета корреляционных эффектов, недостаточно для объяснения экспериментально наблюдаемого орбитально-упорядоченного, диэлектрического парамагнитного состояния KCuF_3 .

Важно отметить, что в рамках $\text{DFT}+U$ подхода, основанного на учете одноузельных кулоновских корреляций в рамках статического Хартри-Фок приближения, удастся количественно верно описать электронную структуру, орбитальное упорядочение и величину кооперативного ЯТ искажения для магнитно-

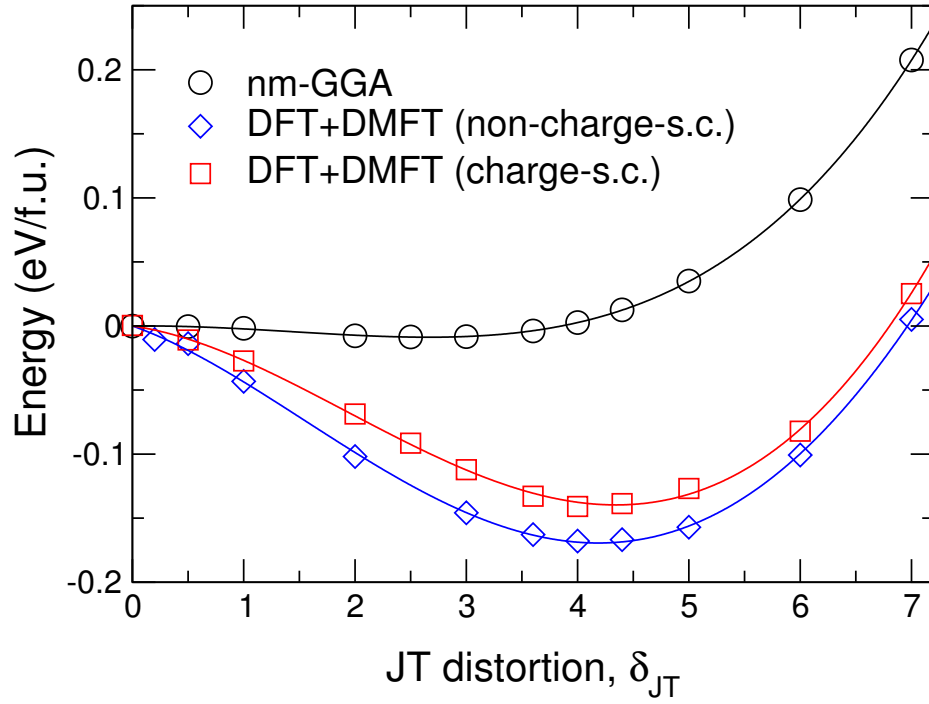


Рис. 3.4. Полная энергия парамагнитного состояния KCuF_3 , полученная в приближениях nm-GGA и DFT+DMFT как функция искажения Яна-Теллера δ_{JT} . DFT+DMFT вычисления с учетом полного зарядового самосогласования отмечены как DFT+DMFT charge-s.c..

упорядоченной фазы KCuF_3 , т.е. для $T < T_N \sim 22\text{--}38$ К [13, 62, 104, 105]. В согласии с экспериментом, DFT+ U дает антиферромагнитное, диэлектрическое решение, с широкой запрещенной энергетической щелью ~ 4 эВ и антиферро-орбитальным ($x^2 - z^2/y^2 - z^2$) порядком в ab плоскости кристалла. Более того, данные вычисления в согласии экспериментом (см. Рисунок 3.5) предсказывают наличие локальных возбуждений кристаллического поля Cu^{2+} ионов (величина энергии данных возмущений вычислялась согласно [62, 114] в рамках constrained DFT+ U подхода [72, 73], как разница энергии основного и возбужденного состояний. В последнем дырка “помещалась” на один из разрешенных, вышележащих Cu $3d$ уровней благодаря дополнительному внешнему потенциалу). Полученные в рамках самосогласованного constrained DFT+ U подходы 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 согла-

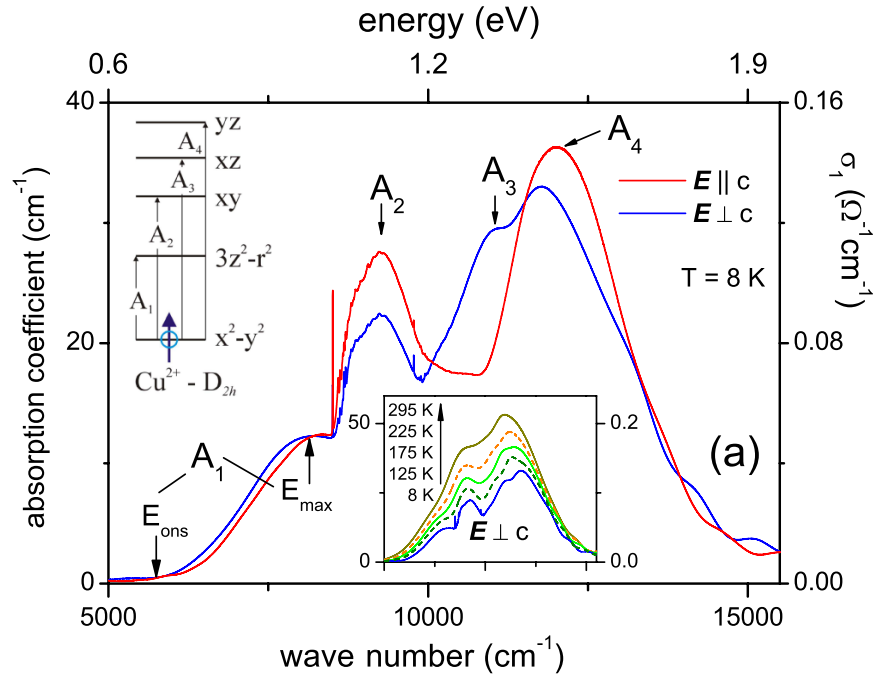


Рис. 3.5. Оптические спектры поглощения для поляризаций $E \parallel c$ и $E \perp c$ при $T = 8$ К. Стрелками указаны 4-е полосы поглощения (A_1 - A_4), связанные с расщеплением кристаллическим полем Cu^{2+} $3d$ состояний в D_{2h} симметрии.

сии с оптическими измерениями (см. Рисунок 3.5). Однако еще раз подчеркнем, что данные расчеты применимы для магнитно-упорядоченной фазы KCuF_3 , т.е. для $T < T_N \sim 22\text{-}38$ К. Таким образом, описание электронной структуры, орбитального упорядочения и кооперативного ЯТ искажения в парамагнитном состоянии KCuF_3 для $T > T_N$ до недавнего времени оставалось открытым.

3.1.3. Орбитальное упорядочение и спектральные свойства

На Рисунке 3.4 приведены результаты расчета внутренней энергии парамагнитного состояния KCuF_3 как функции ЯТ искажения с использованием комбинированного метода DFT+DMFT [23, 24]. Данный подход позволяет численно точно учесть локальные (динамические) кулоновские корреляции в $\text{Cu } 3d$ оболочке KCuF_3 . Также, становится возможным оценить их вклад в формирование орбитально-упорядоченного состояния.

В отличие от GGA результатов представленных выше, учет корреляцион-

ных эффектов в рамках DFT+DMFT приводит к значительному выигрышу в полной энергии, ~ 175 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 кристалла. Это объясняет, почему в KCuF_3 не наблюдается переход в ЯТ неупорядоченное состояние. Важно отметить, что температура упорядочения для чисто электронного сверхобменного механизма упорядочения Кугеля-Хомского существенно ниже, $T_{\text{КК}} \sim 350$ К [106]. Данный результат позволяет предположить, что электрон-решеточное взаимодействие является доминирующим при формировании антиферро-орбитального упорядочения в KCuF_3 [23, 24, 106]. Полученная величина равновесного ЯТ искажения ~ 4.2 % находится в отличном согласии с экспериментальным значением 4.4 % [112, 113]. Отметим, что данное значение чувствительно к выбору величины одноузельного кулоновского взаимодействия U . Так, величина равновесного ЯТ искажения равна 4.15 % и 4.6 % соответственно для $U = 6$ эВ и $U = 8$ эВ.

Учет электронных корреляций в рамках DFT+DMFT дает корректное описание электронных свойств парамагнитного состояния KCuF_3 . Так, расчет спектральных свойств как функции кооперативного ЯТ искажения дает парамагнитное диэлектрическое решение для всех рассмотренных искажений (см. Рисунок 3.6). Полученная величина энергетической щели меняется в пределах 1.5-3.5 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).

На Рисунке 3.7 приведены результаты расчета величины орбитального порядка (разницы заселенностей $3z^2 - r^2$ и $x^2 - y^2$ орбитальных состояний). Особо

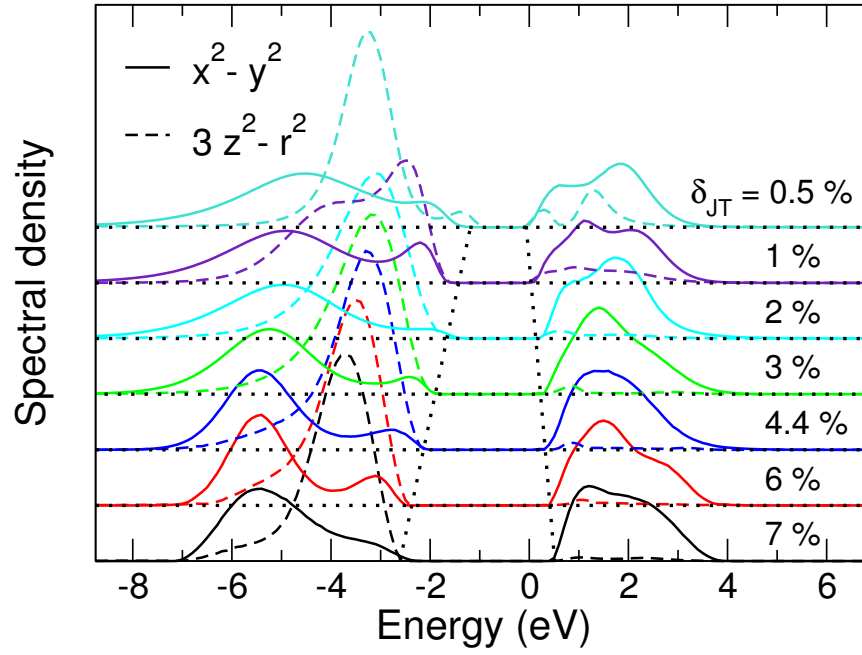


Рис. 3.6. Спектральная плотность состояний Cu x^2-y^2 и $3z^2-r^2$ орбиталей (в локальных координатах) в парамагнитном KCuF_3 , полученная в результате расчета методом DFT+DMFT для различных величин искажений Яна-Теллера.

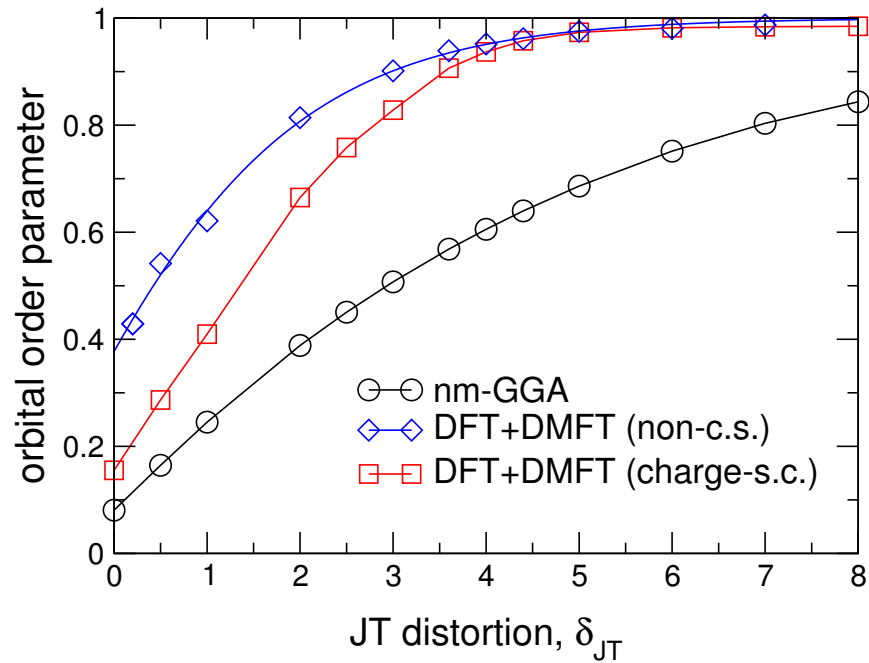


Рис. 3.7. Величина параметра орбитального порядка в парамагнитном KCuF_3 как функция искажения δ_{JT} .

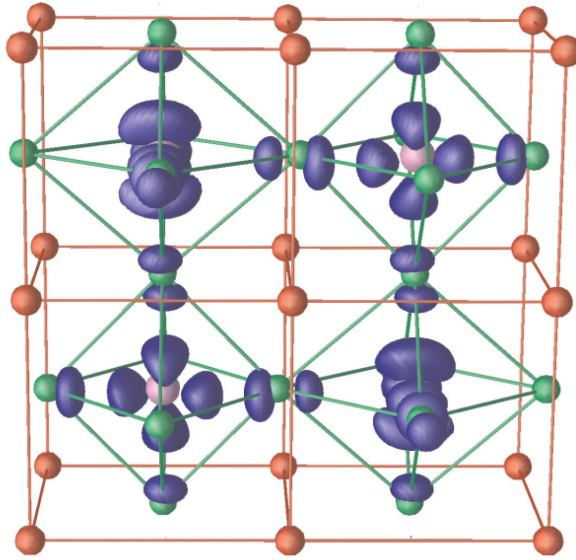


Рис. 3.8. Дырочная зарядовая плотность Cu e_g состояний парамагнитного KCuF_3 , полученная в результате расчета методом DFT+DMFT для искажения решетки $\delta_{\text{JT}} = 4.4 \%$.

отметим, что в согласии с экспериментом, 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. Так, 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 $\sim 4 \%$. Зарядовая плотность соответствующая Cu e_g Ванье орбиталям полученная в DFT+DMFT для ЯТ искажения 4.4% приведена на Рисунке 3.8.

По сравнению с GGA результатом, учет электронных корреляций дает существенное усиление орбитального порядка, что обусловлено сильной локализацией Cu e_g электронов. В рамках DFT+DMFT подхода становится возможным описать электронные, (пара-) магнитные и решеточные свойства KCuF_3 . Как показано выше, учет кулоновских корреляционных эффектов является критически важным для объяснения экспериментально наблюдаемого кооперативного ЯТ эффекта, антиферро-орбитального упорядочения и диэлектрического состо-

яния с широкой запрещенной щелью в KCuF_3 .

Выше указанные расчеты проведены в парамагнитной фазе KCuF_3 при электронной температуре существенно выше чем T_N . Напомним, что температура Нееля T_N в KCuF_3 лежит в пределах $\sim 22\text{--}38$ К (для разных структурных фаз) [98, 112]. Для проверки были проведены спин-поляризованные DFT+DMFT расчеты для антиферромагнитного упорядочения спинов A типа при температуре 560 К. Тем не менее, в согласии с экспериментом, DFT+DMFT расчеты дают парамагнитное диэлектрическое решение с антиферро-орбитальным упорядочением, идентичным представленному выше. Отдельно отметим, что учет перераспределения зарядовой плотности в рамках полностью самосогласованного DFT+DMFT подхода не дает существенно значимых поправок в фазовое равновесие KCuF_3 . Электронная структура и решеточные свойства KCuF_3 находятся в качественном и количественном согласии с DFT+DMFT расчетами представленными выше.

3.1.4. Численная оптимизация кристаллической структуры

Как было представлено выше, учет корреляционных эффектов в рамках DFT+DMFT подхода дает количественно верное описание электронных, (пара-) магнитных и решеточных свойств сильно-коррелированного соединения KCuF_3 [23, 24, 106]. Данный метод открывает новые возможности в моделировании и, самое главное, в предсказании свойств исследуемых материалов. Как пример, приведем результаты численной оптимизации кристаллической структуры мотт-хаббардовского изолятора KCuF_3 в парамагнитном состоянии.

Для простоты, 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

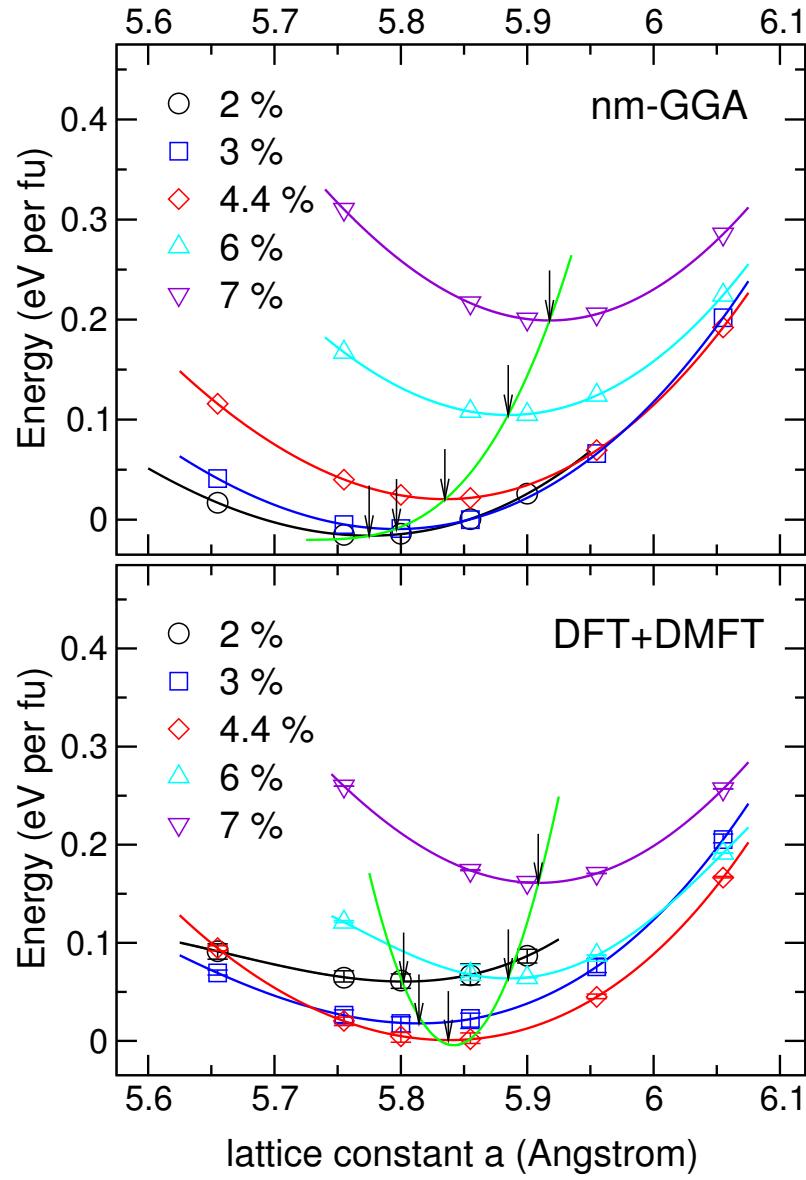


Рис. 3.9. Сравнение полных энергий парамагнитного состояния KCuF_3 , полученных в nm-GGA (верхняя панель) и DFT+DMFT (нижняя панель), как функции искажения решетки δ_{JT} . Результат вариации полной энергии (зеленая линия) отмечен черными стрелками.

и давлении) оставались неизменны [112, 113]. Данные вычисления проводились в два этапа. На первом, электронная структура, равновесные значения параметров решетки a и ЯТ деформации δ_{JT} рассчитывались в рамках немагнитного GGA приближения. Во втором случае использовался DFT+DMFT метод.

На Рисунке 3.9 приведены результаты расчета внутренней энергии кристалла KCuF_3 для разных значений ЯТ деформации как функции параметра решетки a . Стоит отметить, что при изменении параметра решетки a , соот-

ветственно менялось значение тетрагонального искажения c/a , так что объём ячейки сохранялся. Полученные значения интерполировались полиномом 4-го порядка. Результат численной вариации полной энергии – линия соединяющая минимумы соответствующих кривых – отмечена черными стрелками. Как показано на Рисунке 3.9 (верхняя панель), 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 ($\delta_{JT} \simeq 0$). Отдельно отметим, что 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) [112, 113]. Также отметим количественное согласие для тетрагонального искажения решетки, $c/a = 0.95$, полученное в рамках DFT+DMFT метода.

В заключении еще раз подчеркнём критически важную роль учета локальных (динамических) кулоновских корреляций для описания электронных и решеточных свойств коррелированных соединений и, в частности, KCuF_3 . Как было показано выше, подход основанный на DFT+DMFT позволяет предсказать электронные, орбитальные и решеточные свойства данных соединений. Более того, как было продемонстрировано, равновесная (термодинамическая) структура коррелированных соединений может быть определена одновременной (численной) релаксацией электронных и решеточных степеней свободы.

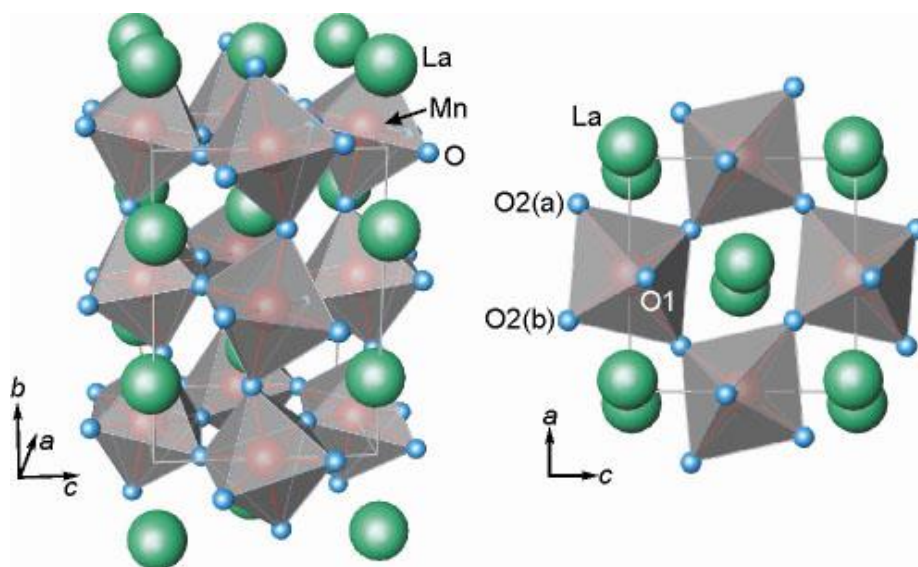


Рис. 3.10. Орторомбическая кристаллическая структура LaMnO_3 (пространственная группа $Pnma$) [117].

3.2. LaMnO_3 : Кристаллическая структура и магнитные свойства

Система LaMnO_3 широко известна благодаря своим необычным электронным, магнитным и решеточным свойствам [3–6]. Данный оксид со структурой перовскита (см. Рисунок 3.10) является родительским для манганитов с колоссальным магнитосопротивлением. Так при замещении ионов La^{3+} на Ca^{2+} , т.е. при допировании LaMnO_3 дырками, магнитосопротивление в $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ достигает значений $\sim 10^6$ % [115, 116].

Наряду с KCuF_3 , оксид LaMnO_3 широко известен как один из примеров коррелированного диэлектрика (полупроводника) с сильным кооперативным ЯТ искажением и антиферро-орбитальным порядком [118–120]. При комнатной температуре и атмосферном давлении LaMnO_3 имеет орторомбическую кристаллическую структуру вида GdFeO_3 с пространственной группой симметрии $Pnma$ и четырьмя ф.е. (20 атомами) в примитивной ячейке [118]. Ионы Mn^{3+} обладают электронной конфигурацией $3d^4$ и, благодаря внутриатомному обмену Хунда, находятся в высокоспиновом состоянии, 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. Рисунок 3.10). Первый, это кооперативное ЯТ искажение MnO_6 октаэдров, которое образуется за счет ЯТ нестабильности орбитального вырождения $\text{Mn } e_g$ состояний. Второе связано 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. Повороты и наклоны MnO_6 октаэдров в дальнейшем понижают симметрию до орторомбической. В отличие от KCuF_3 , в парамагнитной $Pnma$ фазе LaMnO_3 ЯТ искажение экспериментально наблюдается вплоть до $T_{JT} \sim 750$ К [119, 120]. Выше данной температуры в LaMnO_3 наблюдается структурный фазовый переход в структуру близкую к кубической, в которой отсутствует орбитальное упорядочение и кооперативное ЯТ искажение. Также было показано, что ЯТ искажение пропадает при (гидростатическом) сжатии свыше 18 ГПа при комнатной температуре. При более высоких давлениях, выше 32 ГПа, происходит переход диэлектрик-металл [121].

При температурах ниже $T_N \sim 140$ К, что существенно отличается от температуры T_{JT} , в LaMnO_3 происходит переход в магнито-упорядоченную фазу с антиферромагнитным порядком A -типа (все магнитные ионы в плоскости ab упорядочены ферромагнитно, тогда как взаимодействие между плоскостями антиферромагнитно) [119, 120]. Данный магнитный порядок и $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$ антиферро-орбитальное упорядочение полностью согласуются с правилом Гуде-

нафа-Канамори-Андерсона для сверхобменного взаимодействия [100–103]. Важно отметить, что антиферромагнитное упорядочение спинов и $3x^2 - r^2/3y^2 - r^2$ антиферро-орбитальное упорядочение подтверждается спин-поляризованными LDA/GGA и LDA/GGA+ U расчетами для экспериментальной кристаллической структуры LaMnO_3 [122–124]. Тем не менее, последующая структурная оптимизация кристаллической решетки в рамках спин-поляризованного LDA/GGA приближения дает металлическое решение с существенно меньшей величиной ЯТ искажения, что находится в явном противоречии с экспериментом [122, 123]. В данной ситуации, только LDA/GGA+ U подход, т.е. учет локальных кулоновских корреляций Mn $3d$ электронов в статическом приближении Хартри-Фока (в антиферромагнитном состоянии), дает качественно верное описание электронных и решеточных свойств LaMnO_3 [124]. В то же время, проблема описания электронной структуры, магнитных свойств и кооперативного ЯТ искажения при температурах выше $T_N \sim 140$ К в парамагнитном состоянии, до недавнего времени оставалась открытой [105]. В дальнейшем будет показано, что данное затруднение преодолевается в рамках DFT+DMFT подхода. Более того, использование DFT+DMFT метода дает количественно верное описание электронных (диэлектрического состояния с сильным антиферро-орбитальным упорядочением) и решеточных (кооперативное ЯТ искажение) свойств парамагнитной фазы LaMnO_3 [24].

3.2.1. Детали расчетов

В данной работе представлены результаты расчетов электронной структуры, магнитных и решёточных свойств парамагнитного изолятора LaMnO_3 . Расчеты проводились с использованием метода псевдопотенциала [50, 51, 65] в приближении nm-GGA [10]. Для учета динамических кулоновских корреляций в частично заполненной Mn $3d$ оболочке использовался метод DFT+DMFT раз-

работанный автором [24].

Все вычисления проводились в орторомбической кристаллической структуре с пространственной группой симметрии $Pnma$. Последняя содержит четыре формульных единицы (20 атомов). В расчетах использовались экспериментальные структурные данные опубликованные в [118, 119], с параметрами решетки $a = 5.742 \text{ \AA}$, $b = 7.668 \text{ \AA}$ и $c = 5.532 \text{ \AA}$. Все расчеты выполнялись для разных значений ЯТ искажения. Последнее определяется как отношение разницы между длинной (d_l) и короткой (d_s) связью и средней длиной Mn-O в ab -плоскости, т.е. $\delta_{JT} = 2(d_l - d_s)/(d_l + d_s)$. Отметим, что структурные данные (при комнатной температуре) дают (безразмерную) величину равновесного ЯТ искажения $\delta_{JT} = 0.138$ [118]. В данных расчетах, параметры решетки, а так же пространственная группа симметрии $Pnma$ оставались фиксированными. При изменении параметра ЯТ искажения δ_{JT} (последний варьировался в диапазоне 0–0.2) значение поворота и наклона MnO_6 октаэдров не менялось.

Обменно-корреляционный потенциал был выбран в виде предложенном Пердью-Бурке-Эрнцехофом (PBE, GGA) [10]. Использовались “ультрамягкие” вандерbiltовские псевдо-потенциалы, с нелинейной поправкой остовных состояний к обменно-корреляционному потенциалу. Энергия отсечки по кинетической энергии для разложения электронных состояний по плоским волнам составляла 45 ридбергов. В процессе самосогласования, интегрирование в обратном пространстве проводилось по сетке с использованием 1000 $\mathbf{k}$ -точек в полной зоне Бриллюэна.

Для решения решёточной задачи в DMFT используется построение модельного гамильтониана для низкоэнергетических, коррелированных Mn e_g состояний в рамках формализма функций Ванье [43, 52–55]. Пример Mn e_g Ванье орбиталей в орторомбической ячейке LaMnO_3 с $\delta_{JT} = 0.138$ приведен на Рисунке 3.11. Ионы Mn^{3+} формально обладают электронной конфигурацией $3d^4$.

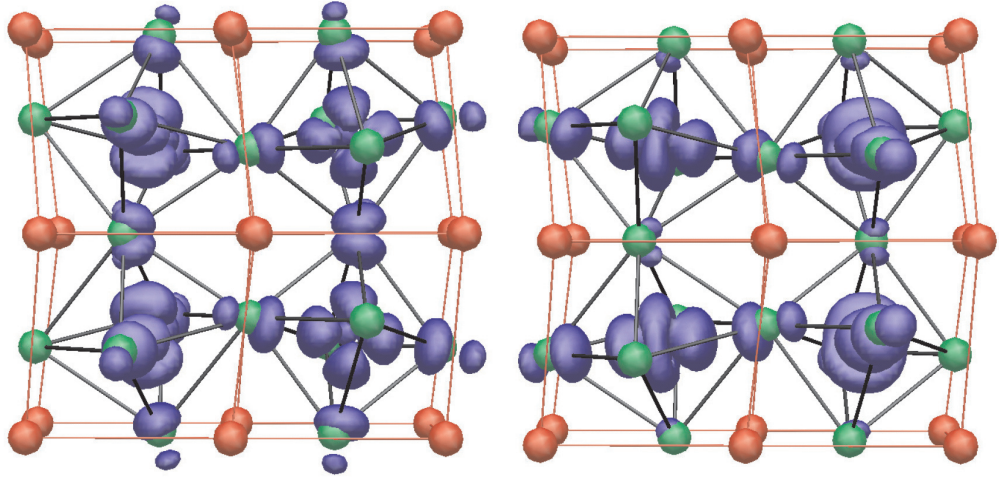


Рис. 3.11. *Pnma* примитивная ячейка и Mn e_g Ванье орбитали ($x^2 - y^2$ слева, $3z^2 - r^2$ справа) полученное в nm-GGA для искажения $\delta_{JT} = 0.138$. В локальной системе координат ось z выбрана вдоль самой длинной связи Mn-O в октаэдре MnO_6 .

Следовательно, в данных вычислениях предполагается, что три электрона в наполовину заполненной Mn $t_{2g\uparrow}$ орбитали сильно локализованы и могут быть учтены в качестве классического спина $S = 3/2$ [125, 126]. В парамагнитном состоянии, спин S ориентирован случайным образом (отсутствуют корреляции между различными ионами Mn) и взаимодействует с $e_{g\uparrow}$ электроном как JS . Данное взаимодействие определяется энергией расщепления между $e_{g\uparrow}$ и $e_{g\downarrow}$ подзонами в ферромагнитных LDA/GGA расчетах. Так, известно, что $2JS = 2.7$ эВ. Учет данного “классического” взаимодействия между t_{2g} и e_g электронами дает дополнительный член в много-орбитальный гамильтониан Хаббарда вида $\hat{H}_{JS} = -JS \sum_{im} (\hat{n}_{im\uparrow} - \hat{n}_{im\downarrow})$ [125, 126]. В итоге, полученный гамильтониан соответствует модели ферромагнитной решетки Кондо, которая широко исследовалась ранее в качестве микроскопической модели для объяснения колоссального магнитосопротивления в манганитах [125, 126]. В дополнении к этому, для проверки были также выполнены расчеты с учетом взаимодействия в полной Mn $3d$ оболочке. Поправка на двойной учет проводилась в виде FLL [11, 12, 34].

Примесная задача Андерсона (для двух Mn e_g состояний) решалась методом квантового Монте-Карло с использованием (дискретного по мнимому вре-

мени) алгоритма Хирша-Фая (HF-QMC) [56, 57]. Для верификации был использован континуальный по времени метод квантового Монте-Карло с разложением по гибридизации (для Mn $3d$ состояний) [58, 59]. Параметры одноузельного кулоновского взаимодействия $U = 5$ эВ, внутриатомного хундовского обмена $J = 0.75$ эВ и обмена между t_{2g} - e_g электронами $2JS = 2.7$ эВ взяты из литературы [127, 128]. DFT+DMFT расчеты проведены для электронной температуры $T = 1160$ К (обратная температура 10 эВ $^{-1}$) с числом интервалов на мнимом времени для HF-QMC $L = 40$. Суммирование по мацубаровским частотам проводилось по 1000 точкам, что дает точность для полных энергий лучше, чем 10 мэВ на формульную единицу. Аналитическое продолжение локальной функции Грина с мнимого времени на вещественные частоты проводилось с использованием стохастического метода максимальной энтропии.

В дополнение к этому был проведен анализ учета полного самосогласования по зарядовой плотности в комбинированном методе DFT+DMFT, который позволяет учесть влияние кулоновских корреляций на перераспределение зарядовой плотности в LaMnO_3 .

Основные результаты представленные в данной главе опубликованы в работах [24, 47].

3.2.2. Ян-теллеровское искажение и зонная структура

Для начала обсудим результаты расчетов электронных и решеточных свойств LaMnO_3 в рамках немагнитного GGA приближения (nm-GGA). Для всех значений ЯТ деформаций приведенных в данной работе [24, 47], nm-GGA расчеты дают металлическое решение с заметной орбитальной поляризацией (в результате расщепления e_g орбиталей кристаллическим полем). Данные результаты находятся в хорошем количественном согласии с ранее опубликованными результатами зонных расчетов [122–124]. Более того, они показывают, что nm-

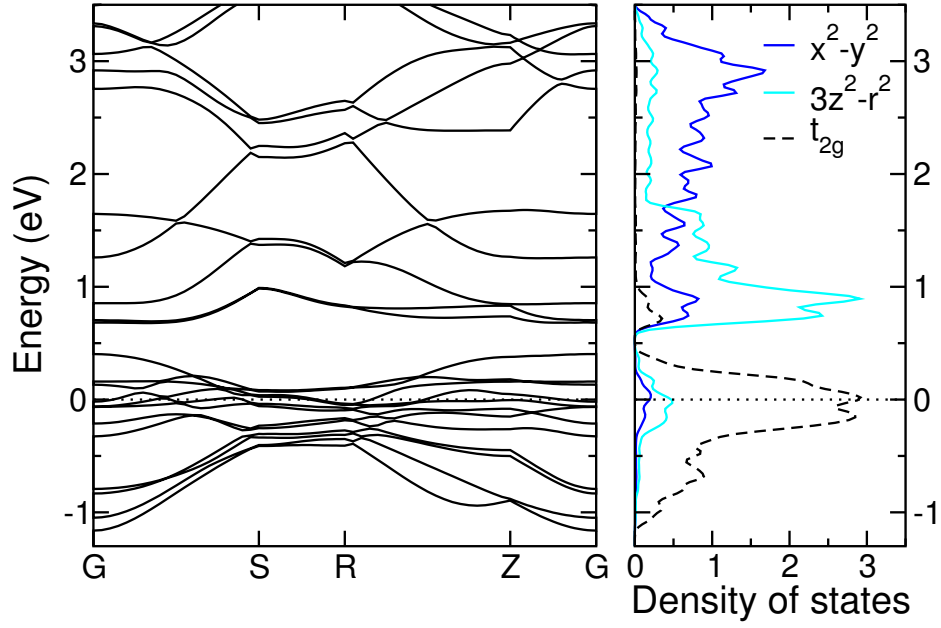


Рис. 3.12. Зонная структура и парциальные плотности состояний Mn t_{2g} и e_g симметрии для парамагнитного состояния LaMnO_3 с экспериментальной кристаллической структурой ($\delta_{JT} = 0.138$). Уровень Ферми лежит в нуле.

GGA метод не описывает парамагнитное диэлектрическое состояние LaMnO_3 наблюдаемое в эксперименте. Следует отметить, что даже для существенно большего ЯТ искажения ~ 0.2 , что на 45 % больше наблюдаемого в эксперименте, GGA расчеты предсказывают металл.

На Рисунке 3.12 представлены энергетические дисперсии и парциальные плотности состояния для Mn $3d$ оболочки LaMnO_3 полученные в немагнитном GGA для экспериментальной кристаллической структуры ($\delta_{JT} = 0.138$). Ноль энергии соответствует уровню Ферми. Частично заселенные зоны вблизи уровня Ферми имеют Mn t_{2g} симметрию, что является следствием фиктивного парамагнитного состояния без локальных моментов в nm-GGA приближении. В действительности, учет внутриатомного обмена Хунда дает сильную спиновую поляризацию Mn t_{2g} и e_g орбиталей на узле. Благодаря этому Mn $t_{2g\uparrow}$ состояния полностью заселены и лежат ниже уровня Ферми, а оставшийся электрон переходит на $e_{g\uparrow}$ орбиталь. Увеличение ЯТ деформации приводит к значительному увеличению расщепления кристаллическим полем $x^2 - y^2$ and $3z^2 - r^2$ зон

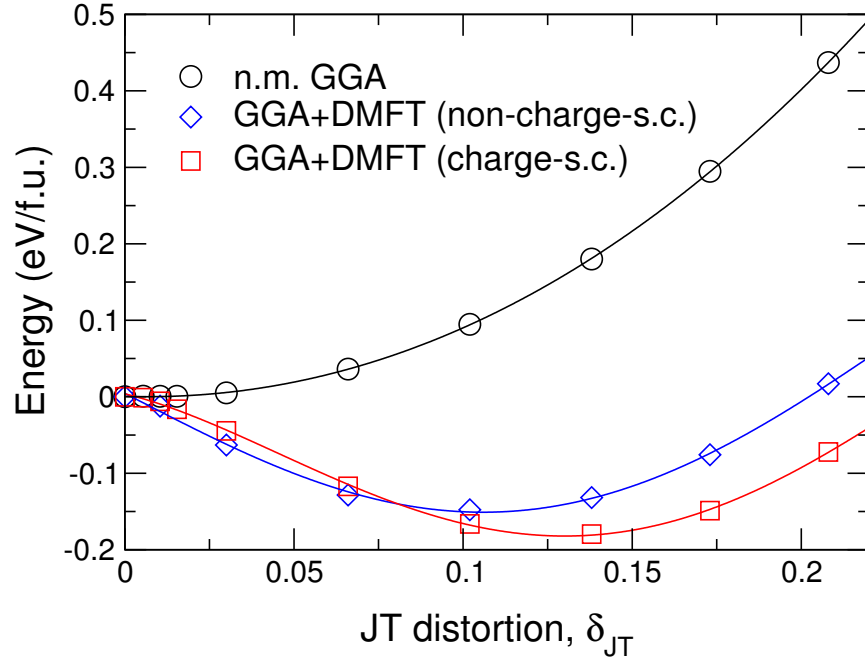


Рис. 3.13. Полная энергия парамагнитного состояния LaMnO_3 , полученная в приближениях nm-GGA и DFT+DMFT как функция искажения Яна-Теллера δ_{JT} . DFT+DMFT charge-s.c. относится к вычислениям с учетом полного зарядового самосогласования в DFT+DMFT.

(в локальной системе координат), которое достигает 1.1 эВ для ЯТ искажения $\delta_{JT} = 0.138$. Ширина e_g зоны ~ 3.0 эВ существенно меньше величины одноузельного параметра кулоновского взаимодействия U приведенного в литературе (4-5 эВ).

На Рисунке 3.13 представлен результат расчета полных энергий в немагнитном приближении GGA как функции ЯТ искажения. В согласии с предыдущими работами, учет только электрон-решеточного взаимодействия в рамках nm-GGA 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 . Очевидно, что только ЯТ искажения, без учета корреляционных эффектов, недостаточно для объяснения экспериментально наблюдаемого орбитально-упорядоченного,

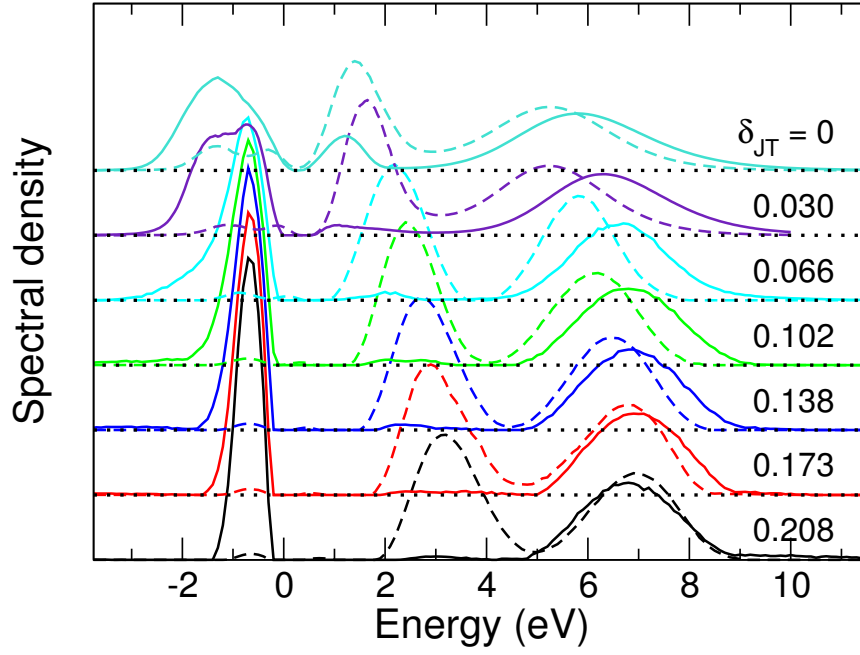


Рис. 3.14. Спектральная плотность состояний Mn $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$ орбиталей (в локальных координатах) в парамагнитном LaMnO₃, полученная в результате расчета методом DFT+DMFT для различных величин искажений Яна-Теллера δ_{JT} .

диэлектрического состояния LaMnO₃ [118, 119, 121].

3.2.3. Орбитальное упорядочение и спектральные свойства

На Рисунке 3.13 приведены результаты расчета внутренней энергии как функции ЯТ искажения полученные DFT+DMFT методом [24, 47, 107]. В рамках данного подхода становится возможным оценить влияние (динамических) кулоновских корреляций на орбитально-упорядоченное состояние. В отличие от nm-GGA результатов представленных ранее, DFT+DMFT подход дает существенное понижение внутренней энергии на ~ 150 мэВ/ф.е.. Данный результат подразумевает стабильность кооперативного ЯТ искажения до высоких температур ~ 1000 К. Напомним, что в nm-GGA кооперативное ЯТ искажение отсутствовало как таковое. Равновесное значение ЯТ искажения, соответствующее минимуму внутренней энергии, $\delta_{JT} \sim 0.11-0.13$ (для вычислений без и с зарядовым самосогласованием), находится в хорошем согласии с экспериментальным

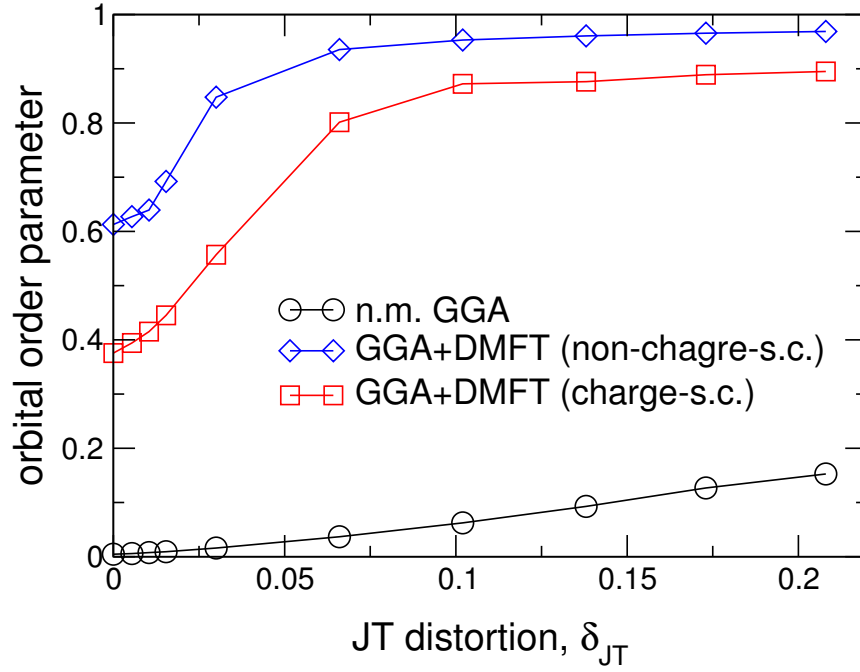


Рис. 3.15. Величина параметра орбитального порядка в парамагнитном LaMnO_3 как функция искажения δ_{JT} полученная в рамках nm-GGA и DFT+DMFT расчетов.

значением 0.138 (при комнатной температуре). Учитывая, что парамагнитные DFT+DMFT расчеты проводились для низкотемпературной кристаллической структуры LaMnO_3 , полученное значение ~ 150 мэВ находится в хорошем согласии с $T_{JT} \sim 750$ К, критической температурой при которой пропадает ЯТ искажение [119, 120]. Тем не менее, вопрос о структурном переходе с ростом температуры, при котором пропадает орбитальное упорядочение и ЯТ искажение, все еще остается открытым.

DFT+DMFT подход дает количественно верное описание как структурных, так и электронных свойств парамагнитного состояния LaMnO_3 . На Рисунке 3.14 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. На Рисунке 3.15 приведены результаты расчета величины орбитального порядка (разницы заселенностей $3z^2 - r^2$ и $x^2 - y^2$ орбитальных состояний в локальных координатах). Особо отметим, что

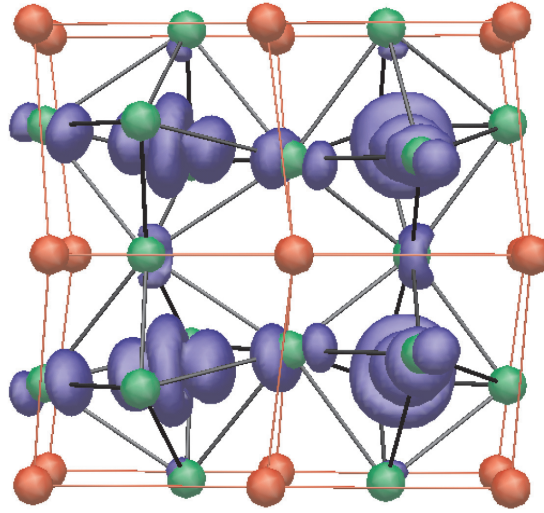


Рис. 3.16. Зарядовая плотность Mn e_g состояний парамагнитного LaMnO_3 , полученная в результате расчета методом DFT+DMFT для искажения решетки $\delta_{\text{JT}} = 0.138$.

в согласии с экспериментом, DFT+DMFT вычисления предсказывают сильное антиферро-орбитальное упорядочение Mn e_g состояний [95, 96]. Так, даже при отсутствии JT искажения, параметр орбитального порядка в DFT+DMFT остается существенно большим, 40-60 % от (идеального) атомного (в зависимости от деталей расчета). С ростом JT искажения, последний растет, достигая насыщения (~ 90 %) при искажении ~ 0.1 . Зарядовая плотность соответствующая Mn e_g Ванье орбиталям полученная в DFT+DMFT для JT искажения 0.138 приведена на Рисунке 3.16. 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). Стоит отметить, что в согласии с экспериментом, DFT+DMFT расчеты дают парамагнитное изоляторное решение с антиферро-орбитальным порядком и стабильным кооперативным JT искажением.

По сравнению с nm-GGA результатом, учет электронных корреляций дает существенное усиление орбитального порядка, что обусловлено сильной локализацией Mn e_g электронов [24, 107]. Учет корреляционных эффектов является критически важным для объяснения экспериментально наблюдаемого эффек-

та ЯТ, антиферро-орбитального упорядочения и диэлектрического состояния с широкой запрещенной щелью в LaMnO_3 [125, 127, 128]. Полное зарядовое самосогласование в комбинированном методе $\text{DFT}+\text{DMFT}$, позволяющее учесть влияние корреляций на перераспределение зарядовой плотности, не дает существенно значимых поправок. Отметим, что перенос заряда приводит к заметно-му уменьшению орбитальной поляризации в LaMnO_3 .

В данной главе приведены результаты исследования электронной структуры, орбитального упорядочения и кооперативного эффекта Яна-Теллера в парамагнитных мотт-хаббардовских диэлектриках KCuF_3 и LaMnO_3 в рамках комбинированного $\text{DFT}+\text{DMFT}$ подхода развитого автором в работах [23, 24, 29, 47, 48]. Как показано выше, данные материалы являются сильно-коррелированными системами. Расчет электронной структуры и решеточных свойств KCuF_3 и LaMnO_3 в рамках стандартных зонных подходов, без явного учета корреляционных эффектов в Cu^{2+} и Mn^{3+} $3d$ оболочке, дает качественно неверный результат. Учет корреляционных эффектов в рамках статического приближения $\text{DFT}+U$ дает качественно верное описание электронной структуры и орбитального упорядочения в магнитно-упорядоченной фазе KCuF_3 . В согласии с оптическими измерениями, $\text{DFT}+U$ дает количественно верное описание локальных возбуждений кристаллического поля Cu^{2+} ионов.

Показано, что учет (динамических) одноузельных кулоновских корреляций сильно локализованных $3d$ состояний в рамках $\text{DFT}+\text{DMFT}$ метода дает качественно и количественно верное описание электронных, магнитных и решеточных свойств. В рамках данной работы, впервые дано теоретическое описание антиферро-орбитального упорядочения и кооперативного эффекта Яна-Теллера в коррелированных мотт-хаббардовских диэлектриках KCuF_3 и LaMnO_3 в парамагнитном состоянии.

Для KCuF_3 в парамагнитном состоянии (впервые) проводилась числен-

ная оптимизация кристаллической структуры. Показано, что без учета (динамических) кулоновских корреляций тетрагональная решетка ($c/a = 0.95$) коллапсирует в кубическую, в которой отсутствует ян-теллеровское искажение, что находится в явном противоречии с экспериментом. Данная проблема успешно решается в рамках $DFT+DMFT$ подхода, который дает качественно и количественно верное описание как электронных (диэлектрическое состояние с широкой запрещенной щелью и антиферро-орбитальное упорядочение), так и структурных свойств (величина ЯТ и тетрагонального искажений) $KCuF_3$. Таким образом было продемонстрировано, что равновесная (термодинамическая) структура коррелированных соединений может быть определена одновременной (численной) релаксацией электронных и решеточных степеней свободы.

В рамках $DFT+DMFT$ подхода подробно исследовалась взаимосвязь между изменением электронной структуры, орбитальным упорядочением и кооперативным эффектом Яна-Теллера. Полученные результаты позволяют предположить, что электрон-решеточное взаимодействие является доминирующим по сравнению с чисто электронным (обменным) механизмом Кугеля-Хомского.

Показано, что учет перераспределения зарядовой плотности в рамках полностью самосогласованного $DFT+DMFT$ подхода не дает существенно значимых поправок в электронную структуру и фазовое равновесие $KCuF_3$ и $LaMnO_3$.

Разработка и реализация в програмных кодах $DFT+DMFT$ расчетной схемы, а также $DFT+DMFT$ расчеты электронных, магнитных и решеточных свойств $KCuF_3$ и $LaMnO_3$ выполнены автором лично. Анализ полученных результатов выполнен автором совместно с В. И. Анисимовым, Дм. М. Коротинным, Н. Бингелли (N. Binggeli) и Д. Вольхардтом (D. Vollhardt). Построе-

ние пространственного представления S_i и $M_n e_g$ функций Ванье для $KCuF_3$ и $LaMnO_3$ выполнено совместно с Дм. М. Коротинным и В. И. Анисимовым.

Результаты данной части диссертации (частично или полностью) изложены в четырех статьях в журналах *Physical Review Letters*, *Physical Review B* и *European Physical Journal* [23, 24, 47, 62], а так же докладывались на следующих семинарах и международных конференциях: научной встрече *LighTnet* (г. Триест, Италия, апрель 2008 г.), на семинарах кафедры теоретической физики III, университета г. Аугсбурга, (*Theoretische Physik III, Universität Augsburg*) (г. Аугсбург, Германия; октябрь 2008 г., ноябрь 2009 г., ноябрь 2011 г.), исследовательского центра г. Юлиха, Германия (*Forschungszentrum Jülich*) (г. Юлих, апрель 2009 г.), политехнической школы, (CPHT, *École Polytechnique*) (г. Париж, Франция, ноябрь 2012 г.), технического университета г. Вены, Австрия (*TU Wien*) (г. Вена, Австрия, октябрь 2012 г.), на ежегодных съездах немецкого физического сообщества, *DPG-Tagungen - Deutsche Physikalische Gesellschaft* (г. Дрезден, март 2009 г.; г. Регенсбург, март 2010 г. и март 2013 г.; г. Берлин, март 2015 г., Германия), на XIV учебном курсе по физике сильно коррелированных систем (г. Салерно, Италия, октябрь 2009 г.), конференции “Реалистические теории коррелированных электронов в физике конденсированного состояния” (г. Москва, август 2010 г.), конференции “*ab initio* описание железа и стали: Механические свойства”, *ADIS 2010* (г. Тегернзее, Германия, октябрь 2010 г.), *SECAM-Ψ_K* конференции “Как насчет U ? – Корректирующие подходы к *DFT* для сильно коррелированных систем” (г. Лозанна, Швейцария, июнь 2012 г.), международном симпозиуме и конференции по электронным корреляциям и свойствам сплавов и соединений (г. Порто Хели, Греция, июль 2012 г.), международной конференции по *DMFT* методу для сильно коррелированных материалов (г. Дрезден, Германия, сентябрь 2012 г.), ежегодном съезде американского физического сообще-

ства, *APS March Meeting* (г. Балтимор, США, март 2013), 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.), на международной конференции “Сильно коррелированные электронные системы”, *SCES 2014* (г. Гренобль, Франция, июль 2014 г.), на 7-ой международной конференции по материаловедению и физике конденсированного состояния (г. Кишинёв, Молдова, сентябрь 2014 г.), *SECAM*-конференции “Перспектива многочастичных методов: полная энергия, спектроскопия и зависящая от времени динамика” (г. Бремен, Германия, апрель 2015 г.), на годовом рабочем совещании группы по многоэлектронной проблеме в рамках саймановского сотрудничества (*Simons Collaboration on the Many Electron Problem*) за 2016 г. (г. Нью-Йорк, США, февраль 2016 г.).

Глава 4

Учет кулоновских корреляций для описания электронных, магнитных и решеточных свойств парамагнитного состояния железа при высоких температурах

4.1. Электронные, магнитные и решеточные свойства

Теоретическое описание свойств металлических магнетиков, в особенности тех, которые содержат переходные металлы (Fe, Ni, Mn и т.д.), является одной из центральных проблем современной физики конденсированного состояния. Данные материалы находят широкое применение в современных технологиях, что, несомненно, требует более детального понимания их микроскопических свойств [129]. Именно поэтому, задача микроскопического описания электронных, магнитных и решеточных свойств данных систем при конечных температурах, а так же структурных фазовых превращений под воздействием внешних факторов, имеет большую фундаментальную и прикладную важность.

Современное развитие зонных методов расчета электронной структуры в рамках теории функционала плотности (DFT) дает широкие возможности для теоретического исследования и предсказания свойств данных материалов. Так, подход основанный на DFT в приближении LDA, GGA и LDA/GGA+ U часто дает количественно верное описание электронных, магнитных свойств (величины магнитного момента и обменной спиновой жесткости [spin stiffness]), решеточной динамики и т.д. систем d металлов [74, 130–136]. Данный подход, тем не менее, становится проблематичным в области температур (или давлений) близких к переходу в парамагнитное состояние, когда становится важным учет

(флуктуирующих) локальных моментов. Различные свойства магнетиков часто поддаются описанию в рамках спин-флуктуационной теории, которая в своей общей форме основана на подходе функционального интеграла [137–139]. В данном подходе, многоэлектронная проблема сводится к одноэлектронной задаче во внешнем флуктуирующем магнитном поле и затем берется усреднение. Также одним из часто используемых на данный момент методов является подход DLM (disordered local moments), в котором парамагнитное состояние моделируется ансамблем упорядоченных локальных моментов, с последующим усреднением [140–148]. Важно отметить, что оба данных подхода основаны на статическом приближении среднего поля, т.е. не учитывают динамические (локальные) кулоновские и, следовательно, спиновые корреляции. Так, попытка описания α - γ фазового перехода в железе в рамках спин-флуктуационной теории не дает приемлемого результата [137–139]. В частности, данный подход предсказывает, что α - γ переход происходит существенно ниже температуры магнитного упорядочения T_C . Это находится в прямом противоречии с экспериментом, где α - γ переход ~ 150 К выше T_C .

В настоящей работе, приведено детальное исследование электронных, магнитных и решеточных свойств железа (в парамагнитном состоянии) в рамках комбинированного метода DFT+DMFT [25, 27, 28, 48]. Схематическое изображение экспериментальной фазовой (температура-давление) диаграммы железа представлено на Рисунке 4.1. В данной работе мы ограничимся случаем $P = 0$ ГПа, ряд DFT+DMFT исследований под давлением опубликован в [149–152]. DFT+DMFT метод позволяет численно точно учесть вклад локальных (флуктуирующих) моментов как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном состоянии, а так же учесть их вклад в ОЦК-ГЦК фазовое равновесие. Стоит отметить, что данный пример имеет большой практический интерес с фундаментальной точки зрения. Действительно, на примере железа, в рамках DFT+DMFT

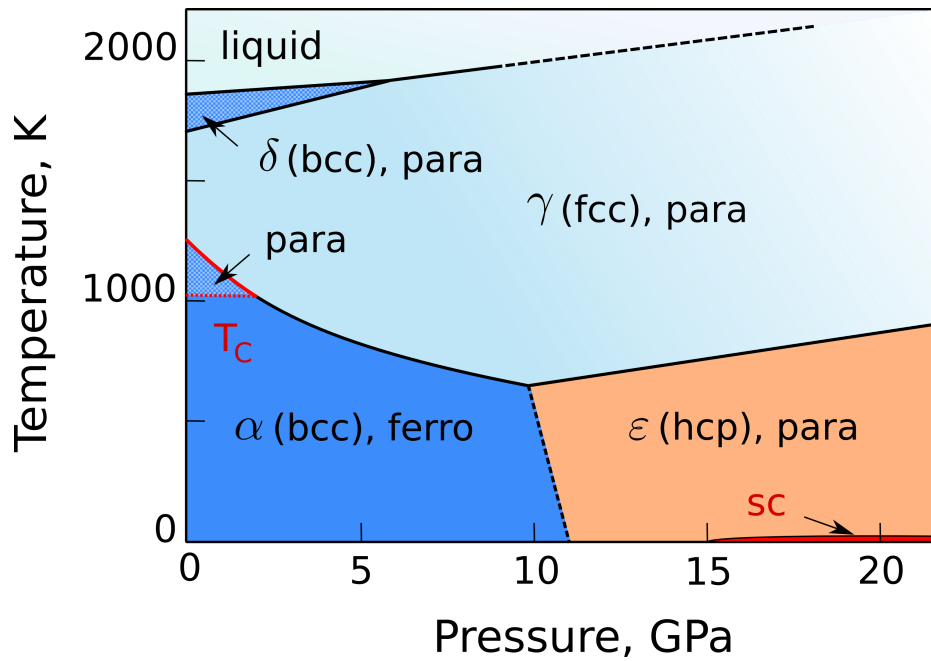


Рис. 4.1. Схематический вид экспериментальной фазовой диаграммы (давление-температура) чистого железа. Показаны ОЦК (bcc), ГЦК (fcc) и ГПУ (hcp) структурные аллотропы. Ферромагнитно-упорядоченное и парамагнитное состояние железа обозначены ferro и para соответственно. sc сверхпроводящая фаза.

подхода обсуждается проблема описания структурных фазовых превращений в сильно коррелированных системах как функции (электронной) температуры. Отметим, что в рамках DFT+DMFT подхода (впервые) была рассчитана (в гармоническом приближении) эволюция фононных спектров парамагнитного состояния Fe вблизи α - γ (ОЦК-ГЦК) перехода как функции (электронной) температуры, с помощью метода “замороженных фононов” [28, 48]. Было показано, что рост ангармонизма решетки, благодаря смягчению поперечной фононной T_1 [110] моды при высоких температурах, приводит к динамической стабилизации δ -Fe (парамагнитной высокотемпературной ОЦК фазы).

4.2. Детали расчетов

В настоящей работе представлены результаты расчета электронной структуры, магнитных и решеточных свойств, а так же решеточной динамики (па-

рамагнитного) железа вблизи ОЦК-ГЦК перехода как функции (электронной) температуры. Расчеты проводились с использованием метода псевдопотенциала в DFT, реализованного в программном пакете Quantum espresso [50, 51, 65]. Для учета динамических кулоновских корреляций в частично заполненной Fe $3d$ оболочке использовался метод DFT+DMFT [2, 16, 29, 30, 44, 84, 86, 87, 93, 111].

В качестве модели описывающей аллотропное ОЦК-ГЦК превращение использовалась модель Бэйна – непрерывная тетрагональная деформация кристалла с сохранением объёма ячейки. Данная деформация описывается одним параметром c/a , где $c/a = 1$ соответствует ОЦК фазе, а $c/a = \sqrt{2}$ ГЦК.

Для обменно-корреляционного потенциала была выбрана параметризация Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (PBE, GGA) [10]. Для железа использовался “ультрамягкий” вандербильтсовский псевдопотенциал, с нелинейной поправкой основных состояний к обменно-корреляционному потенциалу. Энергия отсечки по кинетической энергии для разложения электронных состояний по плоским волнам составляла 75 ридбергов. В процессе самосогласования, интегрирование в обратном пространстве проводилось по сетке с использованием 1000 $\mathbf{k}$ -точек в полной зоне Бриллюэна.

В решёточной задаче DMFT использовался модельный гамильтониан построенный для Fe sd состояний с использованием формализма функций Ванье [43, 52–55]. Примесная задача Андерсона (для коррелированных Fe $3d$ состояний) решалась методом квантового Монте-Карло реализованного с использованием (дискретного по мнимому времени) алгоритма Хирша-Фая (HF-QMC) [56, 57]. Параметры одноузельного кулоновского взаимодействия $U = 1.8$ эВ и хундовского обмена $J = 0.9$ эВ взяты из литературы [73, 153–157]. Поправка на двойной учет проводилась в виде приближения Хартри $E_{\text{DC}} = \sum_{im m', \sigma \sigma'} U_{mm'}^{\sigma \sigma'} \langle \hat{n}_{im \sigma} \rangle \langle \hat{n}_{im' \sigma'} \rangle$ [11, 12, 34]. DFT+DMFT расчеты проводились для электронных температур в диапазоне $T = 0.9 - 3.6 T_C$. В данном случае, темпе-

ратура 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 в HF-QMC, находится в неплохом согласии с экспериментальным значением 1043 К. Учет спиновой вращательной симметрии для описания магнитных свойств ОЦК железа приведен в [158, 159]. Суммирование по мацубаровским частотам проводилось по 1000 точкам, что дает точность для полных энергий < 1 мэВ на атом. Аналитическое продолжение локальной функции Грина с мнимого времени на вещественные частоты проводилось с использованием метода максимальной энтропии.

Для расчета фононных дисперсионных кривых и фононной плотности состояния в DFT+DMFT подходе использовался т.н. метод “замороженных фононов”. В данном методе фононные частоты для выбранных колебательных мод определяются через вычисление разницы полных энергий идеальной и искаженной кристаллических решеток (для расчета фононных частот использовалось приложение [160]). Смещения атомов в искаженной решетке отвечают выбранной нормальной моде, определяют частоту фонона с волновым вектором, который соизмерим с каким-либо вектором обратной решетки. Для вычисления фононных дисперсий в полной зоне Бриллюэна была использована периодическая модель силовых констант Борна-фон Кармана с разложением до пятой координатной сферы. В рамках данного подхода рассчитана фононная плотность состояний, а также проведены оценки эффективной температуры Дебая и упругих констант ОЦК и ГЦК кристаллов железа. В рамках GGA приближения, результаты были получены вариационным методом линейного отклика, реализованного в программном пакете Quantum espresso [50, 51, 65]. Для сравнения и верификации (в данном случае) также использовался метод “замороженных фононов”.

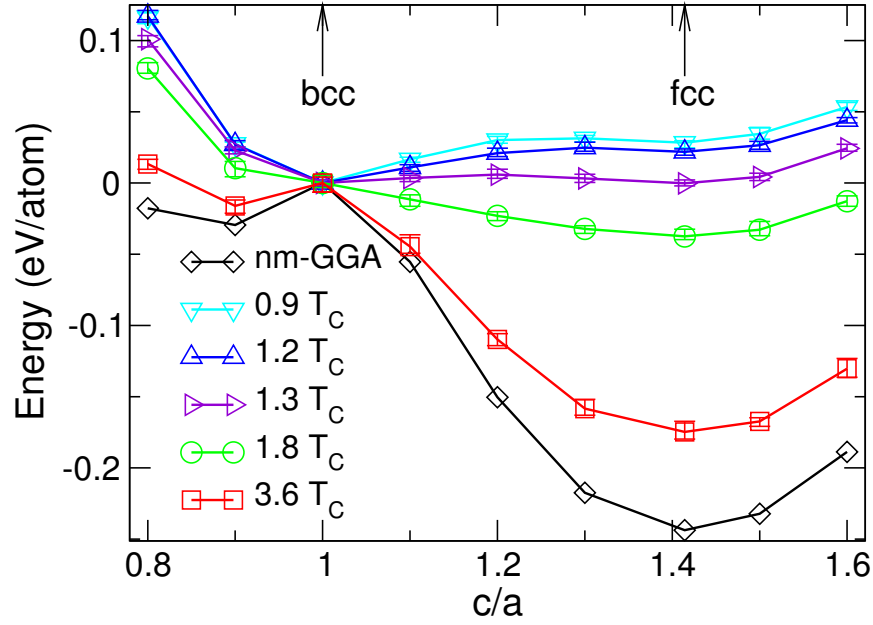


Рис. 4.2. Внутренняя энергия парамагнитного железа как функция ОЦК-ГЦК бэйновской деформации (c/a) в рамках немагнитного GGA приближения (nm-GGA), в сравнении с DFT+DMFT для (электронных) температур $T = 0.9 T_C - 3.6 T_C$. Объем решетки фиксирован ($a = 2.91 \text{ \AA}$ в ОЦК ячейке). T_C - температура магнитного упорядочения ОЦК железа, вычисленная в DFT+DMFT ($T_C = 1650 \text{ K}$).

Основные результаты данного исследования представлены в цикле работ [25, 27, 28, 48].

4.3. Фазовое равновесие в парамагнитном железе вблизи α - γ перехода

На Рисунке 4.2 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 [25, 28]. Важно отметить, что в данных расчетах сохранялся объём элементарной ячейки (был взят экспериментальный параметр решетки $a = 2.91 \text{ \AA}$ для ОЦК фазы) [161, 162]. Данный подход позволяет численно точно учесть локальные (динамические) кулоновские корреляции в Fe

3d оболочке. Становится возможным учесть вклад флуктуирующего локального магнитного момента (т.е. $\langle \hat{m}_z^2 \rangle \neq \langle \hat{m}_z \rangle^2$) в энергетику фазового ОЦК-ГЦК равновесия в парамагнитной фазе.

Отметим, что nm-GGA результаты качественно и количественно находятся в полном согласии с работами по зонным исследованиям железа опубликованным ранее [74, 131, 134–136]. Так, nm-GGA предсказывает существенный выигрыш в энергии системы для ГЦК фазы (благодаря более плотной упаковке и, следовательно, более высокой энергии связи). Данный результат вполне очевиден и подчеркивает важность учета (флуктуирующих) локальных моментов в парамагнитном состоянии (по крайней мере для ОЦК фазы), за рамками nm-GGA приближения.

Как было показано в работах [25, 28], данная проблема успешно решается в рамках DFT+DMFT подхода, который позволяет численно точно учесть динамические одноузельные кулоновские и, следовательно, спиновые корреляции, пренебрегая нелокальными эффектами. Важно отметить, что проблема учета нелокальных корреляций в DFT+DMFT получила дальнейшее продолжение в развитии кластерного DFT+DMFT подхода [37–39] и DMFT подхода основанного на дуальном представлении для фермионов [40–42]. Данная проблематика продолжает активно развиваться в последнее время. Отметим, однако, что применение кластерного и дуально-фермионного подходов для реальных соединений и, в частности, для металлических магнетиков, для анализа фазового равновесия и вычисления фононных спектров на практике еще не проводилось.

На Рисунке 4.2 приведена серия DFT+DMFT расчетов внутренней энергии парамагнитного железа вдоль ОЦК-ГЦК бэйновской траектории. 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 (флук-

туирующих) 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-ямного 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 минимумом 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 $\Delta T = T_{\text{struct}} - T_C \sim 150$ К [161, 162]. Данный результат отличается от предсказаний на основе стандартных DFT вычислений, которые предсказывают, что магнитный и структурный переходы происходят при одной температуре. Также, фундаментально важным результатом является факт, что DFT+DMFT дает качественно верное описание ОЦК-ГЦК равновесия в парамагнитном железе, 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.

Отметим, что температура магнитного упорядочения в спин-поляризованном DFT+DMFT расчете сильно зависит от величины деформации c/a . Так она имеет максимум для ОЦК решетки, $T_C = 1650$ К (для данных параметров расчета), быстро спадая для других значений. Для всех температур представленных выше ГЦК фаза оставалась парамагнитной. В последующем развитии

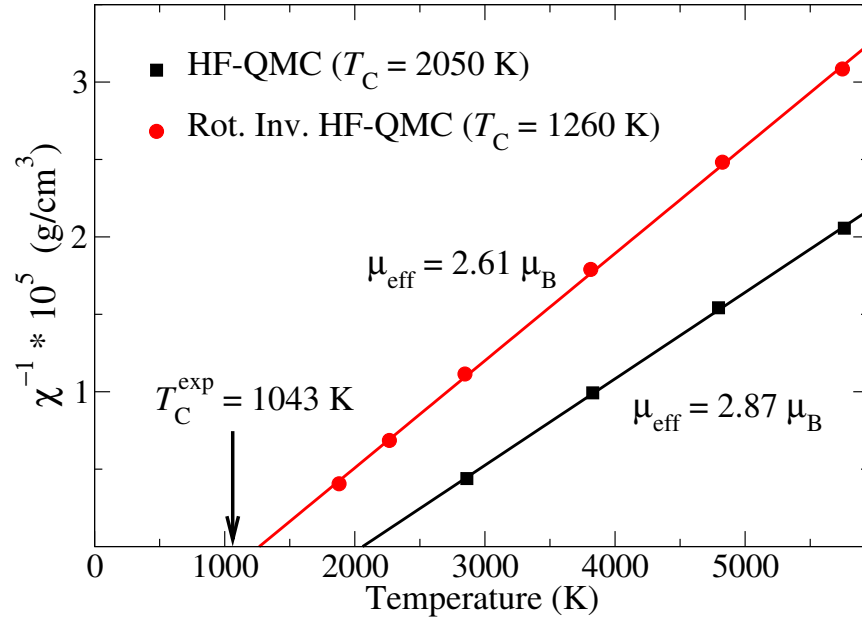


Рис. 4.3. Температурная зависимость обратной (однородной) магнитной восприимчивости α железа полученная в DFT+DMFT. HF-QMC - метод квантового Монте Карло Хирша-Фая. Rot. Inv. HF-QMC - метод HF-QMC с учетом ротационно-инвариантной симметрии кулоновского взаимодействия. Прямыми линиями показана подгонка $\chi^{-1}(T)$ под закон Кюри-Вейса. Экспериментальное значение $T_C^{\text{exp}} = 1043$ K отмечено черной стрелкой. Экспериментальное значение эффективного локального момента $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 3.13 \mu_B$.

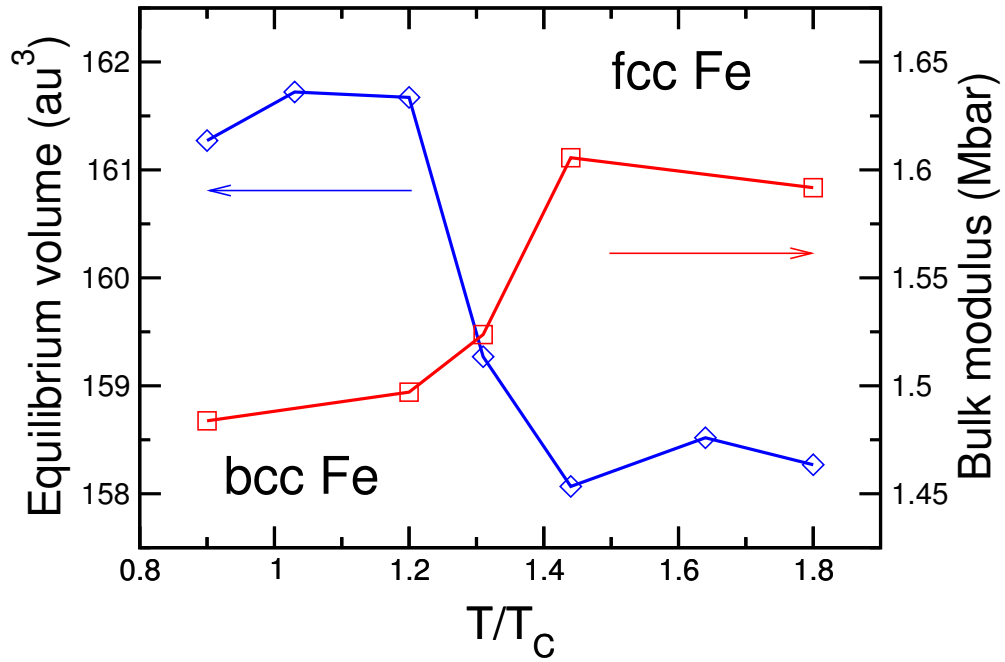


Рис. 4.4. Равновесный объём (equilibrium volume) и модуль всестороннего упругого сжатия (bulk modulus) как функция приведенной температуры T/T_C . T_C - температура магнитного упорядочения ОЦК железа, вычисленная в DFT+DMFT.

метода в рамках учета вращательной симметрии обмена Хунда в HF-QMC, было показано, что учет вращательной симметрии (путем усреднения по всем возможным направлениям флуктуирующей спиновой поляризации в рамках функционального интеграла) дает существенное улучшение для T_C – оценки в разных подходах для ОЦК решетки лежат в диапазоне $T_C \sim 850 - 1260$ К [158, 163]. Результаты DFT+DMFT вычислений магнитных свойств ОЦК Fe в рамках данного подхода приведены на Рисунке 4.3. Стоит отметить, что в данном подходе использовался метод ТВ-LMTO и обменно-корреляционный потенциал в виде, представленном в работе [158, 163]. В данных расчетах использовались параметры одноузельного кулоновского взаимодействия $U = 2.3$ эВ и хундовского обмена $J = 0.9$ эВ. В целом, учитывая локальность DFT+DMFT (пренебрежение формированием спиновых волн), данный результат находится в хорошем согласии с экспериментом.

На Рисунке 4.4 приведены результаты расчета равновесного объёма и мо-

дулей всестороннего сжатия ($K_{0,T}$) парамагнитного железа как функции (электронной) температуры. $K_{0,T}$ оценены как вторая производная полной энергии системы по объёму. В согласии с экспериментом, объём системы при ОЦК-ГЦК переходе (при повышении T) уменьшается на $\sim 2\%$, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $\sim 1\%$ [161, 162]. Как показано на Рисунке 4.4, данное уменьшение объёма сопровождается существенным увеличением модуля всестороннего сжатия $K_{0,T}$.

Механизм ОЦК-ГЦК фазового равновесия в парамагнитном состоянии железа обсуждался в [27]. Было показано, что вклад кулоновского взаимодействия, пренебрегая слабым отличием между t_{2g} и e_g заселенностями в ОЦК Fe, может быть представлен как $\hat{H}_U = \frac{1}{2}\bar{U}\hat{N}^2 - \frac{1}{4}I\hat{m}_z^2$, с величиной среднего кулоновское взаимодействия $\bar{U} \sim 0.75$ эВ и (обобщённым стонеровским) обменным взаимодействием $I = \frac{1}{5}(U + 4J) \sim 1.08$ эВ, где $\hat{N} = \sum_{m\sigma} \hat{n}_{im\sigma}$ и $\hat{m}_z = \sum_m (\hat{n}_{im\uparrow} - \hat{n}_{im\downarrow})$. Отметим, что величина $\langle \hat{N}^2 \rangle$ слабо зависит от величины деформации c/a . Как следствие, флуктуирующие локальные моменты ведут к существенному понижению внутренней энергии системы $E_U = \frac{1}{2}\bar{U}\langle \hat{N}^2 \rangle - \frac{1}{4}I\langle \hat{m}_z^2 \rangle$. Как было получено в [27], локальные моменты в ОЦК и ГЦК слабо отличаются при высоких (электронных) температурах. Как следствие, стабилизируется ОЦК решетка, т.к. она имеет более высокую энергию связи, по сравнению с ГЦК. При понижении температуры, локальный момент в ОЦК становится заметно выше чем в ГЦК, что приводит к стабилизации ОЦК решетки. Отметим, что данное описание не учитывает изменение кинетической энергии электронов с температурой, и поэтому носит скорее качественное, чем количественное, объяснение. Другим немаловажным фактом является учет эффекта энтропии, который как показано в [27], дает вклад порядка ~ 8 мэВ (изменение энтропии при ОЦК-ГЦК переходе). Данная оценка была проведена с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса из анализа наклона границы раздела фаз ОЦК-ГЦК перехода

экспериментальной фазовой диаграммы. Однако важно отметить, что данный вклад заметно меньше чем разница ОЦК-ГЦК полных энергий ~ 20 мэВ/атом при $T = 1.2 T_C$. Это позволяет предположить, что учет эффекта энтропии не приведёт к качественному изменению представленных результатов. Полное же моделирование электронных, магнитных и решеточных свойств коррелированных магнетиков, таких как Fe, Ni, Co, Mn и т.д. в рамках DFT+DMFT подхода, с учетом энтропии и полного ротационно-инвариантного кулоновского взаимодействия, остается открытой, слабо исследованной проблемой.

4.4. Эволюция фононных спектров парамагнитного состояния Fe вблизи α - γ перехода

Как было представлено выше, учет корреляционных эффектов в рамках DFT+DMFT подхода дает качественно верное описание электронных, магнитных и решеточных свойств железа. В частности, в рамках данного метода, становится возможным количественное описание фазового равновесия ОЦК-ГЦК Fe как функции (электронной) температуры [27]. Очевидно, что развитие данного подхода открывает новые возможности в моделировании свойств исследуемых коррелируемых материалов. Как пример, рассмотрим проблему описания решеточной динамики и упругих свойств магнетиков и, в частности, железа, в рамках DFT+DMFT подхода с использованием т.н. метод “замороженных фононов” [160].

На Рисунке 4.5 представлены результаты расчётов фононной дисперсии и плотности состояния ОЦК и ГЦК Fe полученные методом линейного отклика в nm-GGA [50, 51]. Данные результаты приводятся для равновесного объёма решетки полученного в nm-GGA: $a = 2.757$ Å и $a = 3.449$ Å для ОЦК и ГЦК Fe, соответственно. Заметим, что данные параметры заметно меньше экспериментальных. Также, для сравнения, приведены результаты nm-GGA расчетов

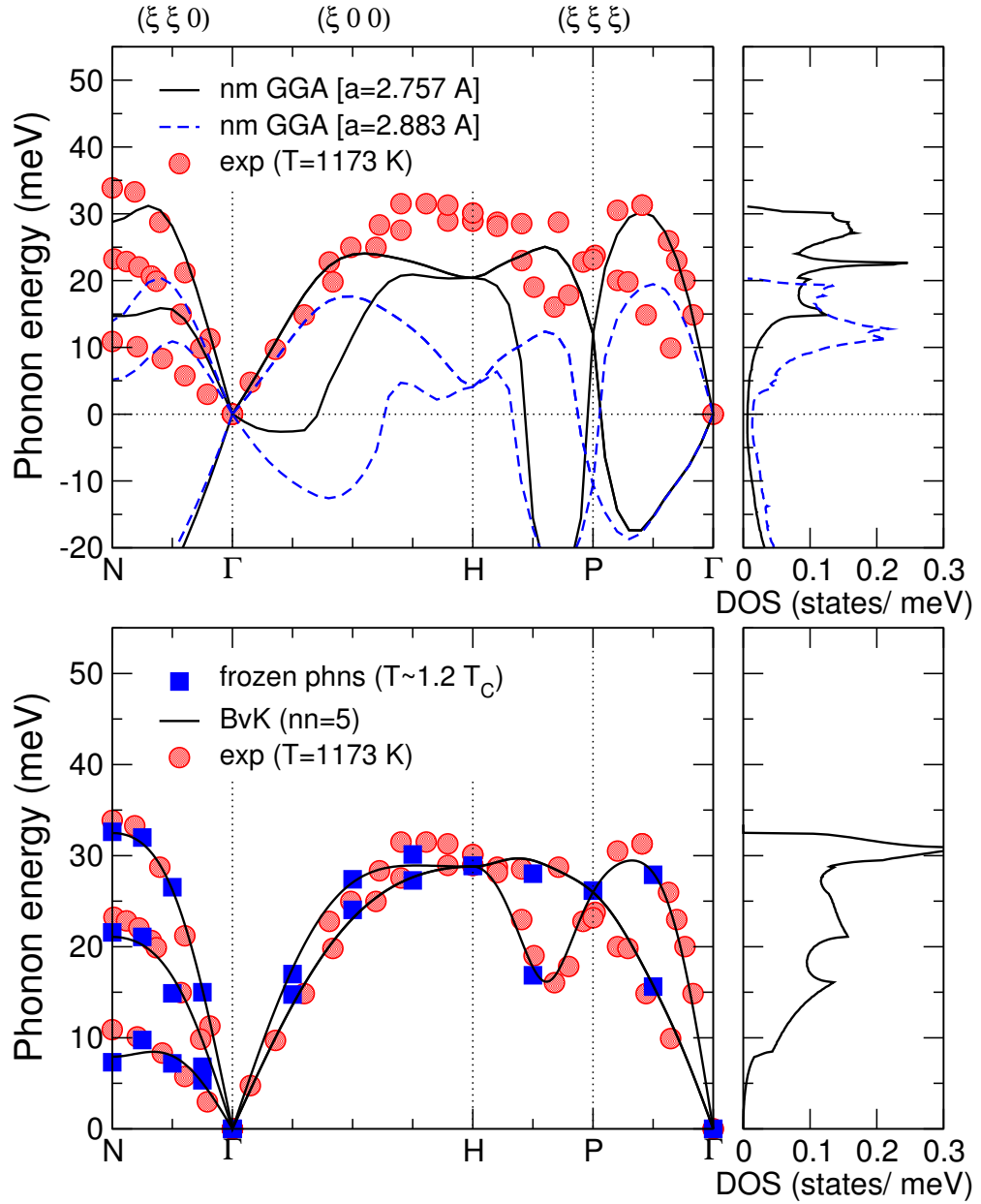


Рис. 4.5. Фононные дисперсионные кривые и соответствующие плотности состояний парамагнитного ОЦК железа вычисленные в nm-GGA приближении (верхняя панель) и DFT+DMFT (нижняя панель). DFT+DMFT результаты интерполировались используя периодическую модель Борна-Кармана с разложением до 5-ой координационной сферы. nm-GGA/ DFT+DMFT результаты сравниваются с результатами измерений неупругого рассеяние нейтронов при 1173 K.

Таблица 4.1. Сравнение вычисленных (nm-GGA и DFT+DMFT) и экспериментальных констант упругости ОЦК и ГЦК фаз железа (в 10^{12} дин/см²). Вычисленные равновесные и экспериментальные параметры решетки приведены в последней колонке.

Метод	Фаза	T/T_C	C_{11}	C_{44}	C_{12}	C'	a , Å
nm-GGA	ОЦК	—	-0.15	1.19	4.92	-1.87	2.757
DMFT	ОЦК	1.2	2.30	1.27	1.57	0.36	2.883
Exp.[161, 162, 164, 165]	ОЦК	1.1	1.92	1.24	1.71	0.10	2.897
nm-GGA	ГЦК	—	3.21	1.97	1.74	0.73	3.449
DMFT	ГЦК	1.4	2.10	1.38	1.61	0.25	3.605
Exp.[161, 162, 165, 166]	ГЦК	1.4	1.54	0.77	1.22	0.16	3.662

для равновесных объёмов решетки полученных в DFT+DMFT: для $a = 2.883$ Å (ОЦК) и $a = 3.605$ Å (ГЦК). Отметим, что величина равновесного объёма полученная в DFT+DMFT находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями, отклонение < 2 %. Оценки упругих констант приведены в Таблице 4.1.

В согласии с ранее опубликованными работами, nm-GGA дает динамическую и механическую нестабильность ОЦК решётки для обоих значений объёмов, с $a = 2.757$ Å и 2.883 Å. Упругие константы C_{11} и C' отрицательны. Для ГЦК Fe с $a = 3.449$ Å, кристаллическая решетка динамически и механически устойчива (все фононные моды действительны), но наблюдается крайне сильное отклонение расчетных фононных частот от экспериментальных данных. К примеру, nm-GGA дает сильное смягчение продольной моды $[001]$ в точке X на ~ 30 %. Более того, полученные упругие константы в два-три раза больше экспериментальных. С увеличением объёма ГЦК (при $a = 3.605$ Å) решетка становится динамически нестабильной (благодаря мнимой фононной моде вблизи X -точки). Очевидно, что зонные методы на основе nm-GGA не способны объяс-

нить решеточную динамику и упругие свойства парамагнитного железа вблизи ОЦК-ГЦК перехода. Данный результат свидетельствует о важности учета корреляционных эффектов в $3d$ электронной оболочке железа. Как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном состоянии, необходим учет локальных (флуктуирующих) моментов, которые дают сильный вклад в ОЦК-ГЦК фазовое равновесие.

Для расчета фононных дисперсионных кривых и фононной плотности состояния в DFT+DMFT подходе использовался метод “замороженных фононов”. На Рисунке 4.6 представлены результаты расчётов для ОЦК (при $T = 1.2 T_C$) и ГЦК (при $T = 1.4 T_C$) железа полученные для равновесного объёма решетки ($a = 2.883 \text{ \AA}$ и $a = 3.605 \text{ \AA}$, соответственно). Для вычисления фононных дисперсий в полной зоне Бриллюэна и фононной плотности состояния была использована модель Борна-фон Кармана. В рамках данного подхода были проведены оценки температуры Дебая для ОЦК и ГЦК кристаллов железа. Результаты расчетов соотнесены с экспериментальными данными неупругого рассеяния нейтронов, при температурах 1173 К для ОЦК (т.е. $T \sim 1.12 T_C$) и 1428 К для ГЦК ($\sim 1.37 T_C$) фаз железа [164–167]. Рассчитанные и экспериментальные упругие константы (для данных температур) приведены в Таблице 4.1.

В рамках DFT+DMFT подходе, при температуре $T = 1.2 T_C$, 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 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 [161, 162]. Это позволяет сделать вывод о критической важности электронных корреляция для описания термодинамической и реше-

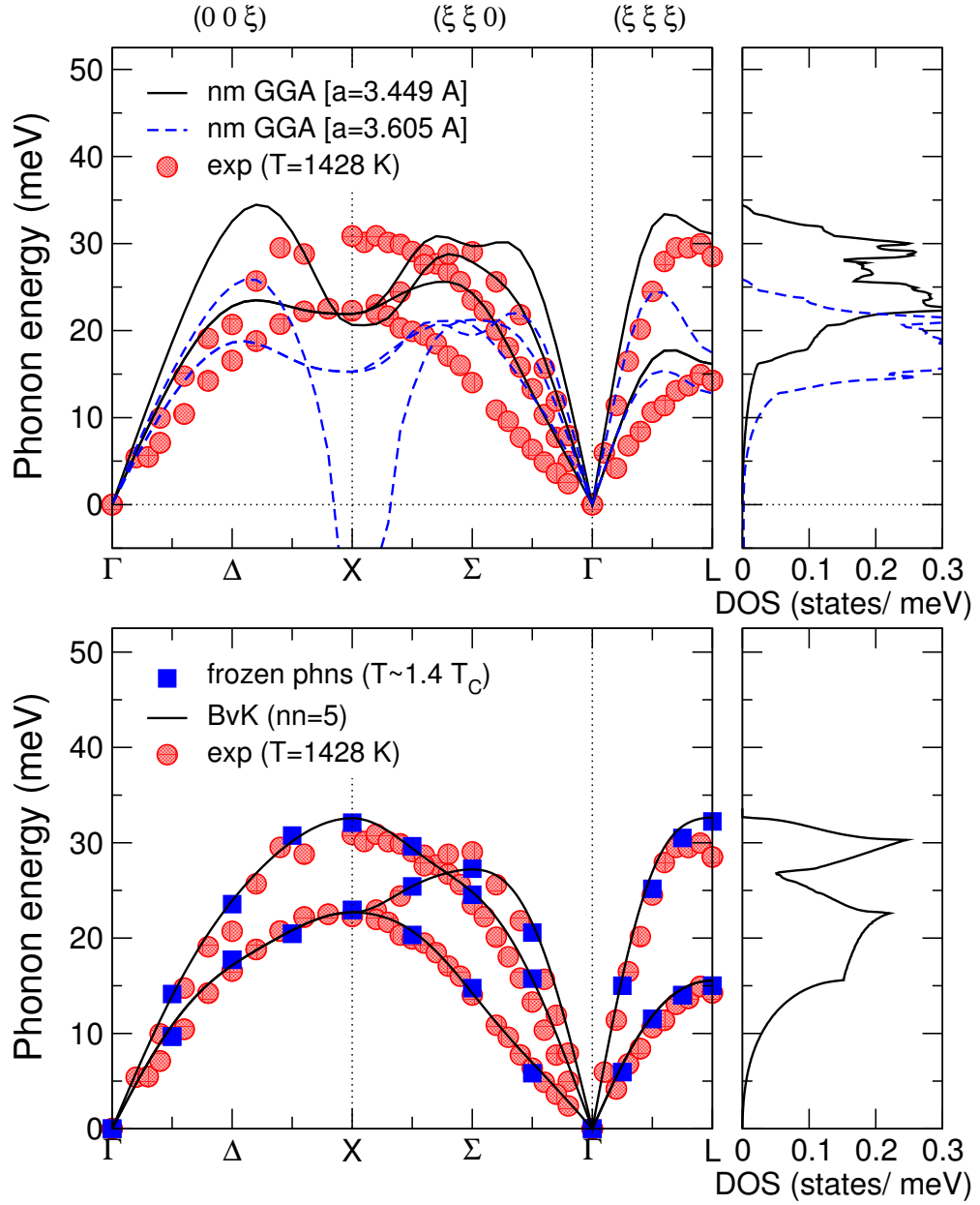


Рис. 4.6. Фононные дисперсионные кривые и соответствующие плотности состояний парамагнитного ГЦК железа вычисленные в nm-GGA приближении (верхняя панель) и DFT+DMFT (нижняя панель). DFT+DMFT результаты интерполировались используя периодическую модель Борна-Кармана с разложением до 5-ой координационной сферы. nm-GGA/ DFT+DMFT результаты сравниваются с результатами измерений неупругого рассеяние нейтронов при 1428 K.

точной 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 (возможно) 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 [168]. Стоит отметить, что наличие мягкой фононной моды при ОЦК-ГЦК превращении позволяет по новому взглянуть на природу фазовых превращений в магнетиках. Более того, как это будет представлено в следующем параграфе §4.5, данный механизм имеет непосредственное отношение к стабилизации высокотемпературной ОЦК фазы, δ -Fe.

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 температуре $T = 1.4 T_C$, выигрыш в энергии составляет $\Delta E \sim -20$ мэВ/атом. Для проверки динамической устойчивости решетки был проведен расчет фононных дисперсионных кривых и фононной плотности состояния в DFT+DMFT для равновесного параметра решетки $a = 3.605 \text{ \AA}$ при $T = 1.4 T_C$. Полученные результаты представлены на Рисунке 4.6. Расчет фононов дает типичное поведение ГЦК системы с температурой Дебая $\Theta_D \sim 349 \text{ K}$. 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. Это, несомненно, указывает на важность учета вклада (флуктуирующего) локального момента при расчетах фазового равновесия в магнетиках. Как показано, это успешно удастся реализовать в рамках DFT+DMFT подхода [25, 28].

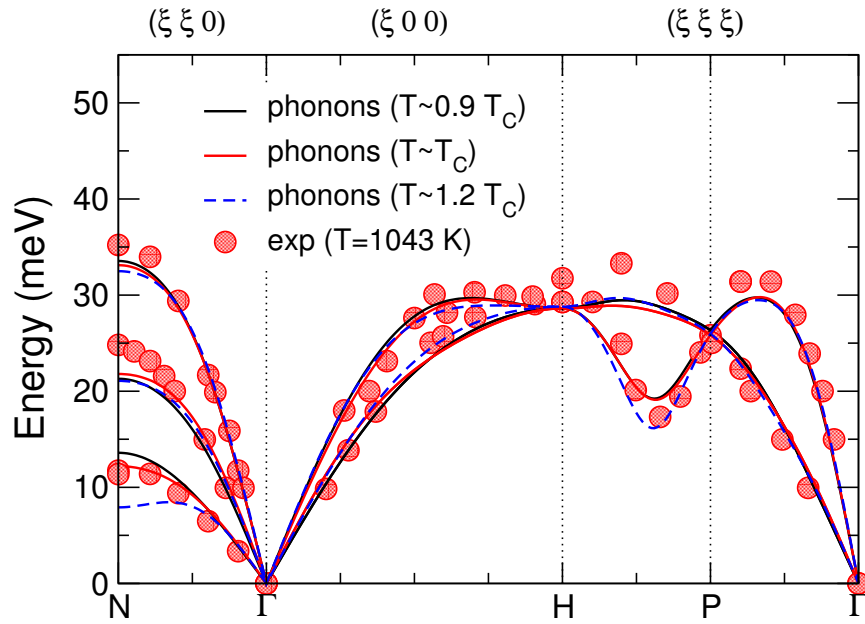


Рис. 4.7. Фононные дисперсионные кривые ОЦК железа вычисленные в DFT+DMFT вблизи T_C . DFT+DMFT результаты интерполировались используя периодическую модель Борна-Кармана с разложением до 5-ой координационной сферы. Для сравнения приведены результаты измерений неупругого рассеяния нейтронов при 1043 K.

4.5. Фазовая стабильность δ -Fe при высоких температурах

Как было представлено выше, объяснение электронной структуры и решеточных свойств коррелированных магнетиков в общем случае требует формализма позволяющего в равной степени хорошо описывать как коллективизированные, так и локализованные состояния, а так же парамагнитное и магнитоупорядоченное состояние. Как было показано, это успешно удастся сделать в рамках DFT+DMFT подхода, который дает качественно и количественно верное описание электронных, магнитных и решеточных свойств (к примеру) железа. В данном параграфе более детально обсуждается эволюция фононных спектров парамагнитной ОЦК фазы железа при высоких (электронных температурах), анализ развития ангарманизма решетки, что позволяет объяснить фазовое равновесие высокотемпературной ОЦК (δ -Fe) фазы.

Расчет фононных дисперсионных кривых проводился в рамках

DFT+DMFT подхода с использованием метода “замороженных фононов”. На Рисунке 4.7 представлены результаты расчётов для ОЦК решетки вблизи температуры магнитного упорядочения T_C [28]. Отметим, что для $\sim 0.9 T_C$ расчет проводился используя спин-поляризованный DFT+DMFT подход. Полученные фононные дисперсии имеют типичное поведение ОЦК системы. Как для ферромагнитного, так и для парамагнитного состояния, полученные фононные моды действительны, что подразумевает динамическую стабильность ОЦК решетки железа при $T \sim T_C$, в согласии с экспериментом. Полученный результат имеет хорошее количественное согласие с экспериментальными данными вблизи T_C . Для данных температур, $T \sim 0.9 - 1.2 T_C$, рассчитанные фононные дисперсии имеют слабую температурную зависимость. Важно отметить, что при $T \sim 1.2 T_C$, поперечная T_1 [110] акустическая мода вдоль направления $\Gamma-N$ проявляет (небольшое) аномальное смягчение вблизи N -точки. 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 того, чтобы проверить данное предположение 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 $T_{\text{struct}} \sim 1.3 T_C$. Полученные результаты приведены на Рисунке 4.8. 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 ($\Gamma-N$ ветви).

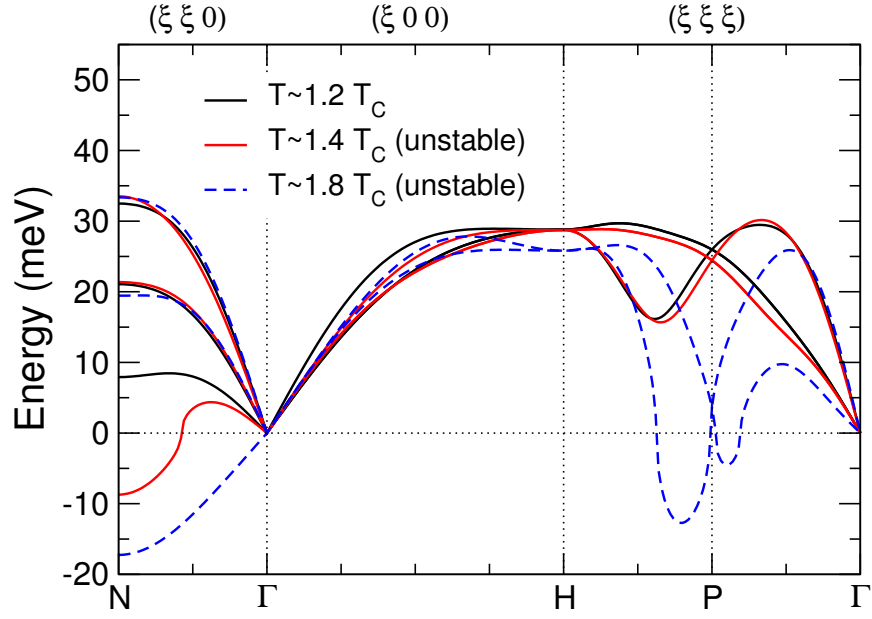


Рис. 4.8. Фононные дисперсионные кривые ОЦК железа вычисленные в рамках DFT+DMFT метода, вблизи температуры структурного ОЦК-ГЦК перехода $T \sim 1.3 T_C$. DFT+DMFT результаты интерполировались используя периодическую модель Борна-Кармана с разложением до 5-ой координационной сферы. ОЦК решетка динамически нестабильна, с аномальным поведением поперечной T_1 [110] моды вблизи N -точки.

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 [169, 170]. Полученный результат указывает на критическую важность T_1 фононной моды для объяснения структурной фазовой стабильности ОЦК фазы железа, в качественном согласии с гипотезой Зинера [171]. Данная ситуация сродни проблеме описания δ -Pu, который имеет ОЦК фазу, динамически неустойчивую в гармоническом приближении [172]. Отметим, что данная проблема также встречается для ОЦК фаз переходных металлов, таких как: Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf и Th [169, 173]. Отметим, что для ОЦК δ -фаз Fe и Pu ситуация качественно намного сложнее в виду важности учета как ангармонических решеточных, так и электрон-корреляционных эффектов.

Отдельно подчеркнем, что фононные спектры ГЦК железа полученные в DFT+DMFT проявляют слабую температурную зависимость (т.е. ГЦК решетка

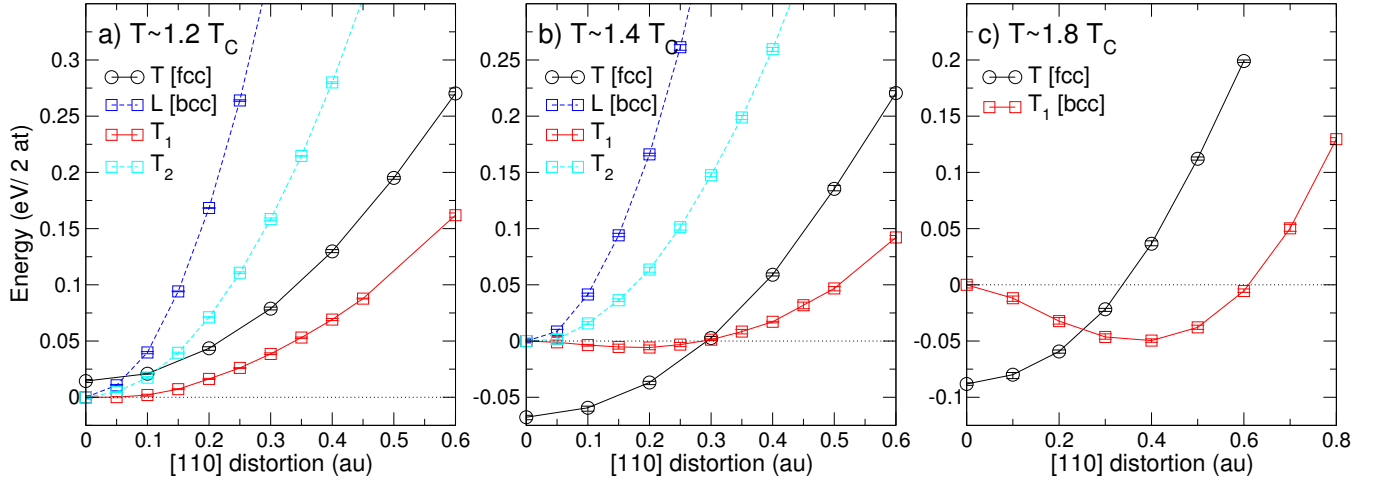


Рис. 4.9. Результат DFT+DMFT расчётов температурной зависимости профилей полных энергий как функции деформации для продольной (L) и двух поперечных (T_1 и T_2) мод в N -точке. Для сравнения приведен результат для поперечной $[111]$ моды ГЦК фазы в L -точке (данный фонон имеет наименьшую энергию).

динамически устойчива в широком интервале температур).

Проиллюстрируем критическую важность ангармонических эффектов в ОЦК δ фазе Fe. На Рисунке 4.9 приведен DFT+DMFT расчёт температурной зависимости профилей полных энергий как функции деформации для продольной (L) и двух поперечных (T_1 и T_2) мод в N -точке. Для сравнения приводится результат для поперечной $[111]$ моды ГЦК фазы в L -точке (данный фонон имеет наименьшую энергию). Важно отметить, что L и T_2 фононные моды ОЦК, а так же $[111]$ мода ГЦК решетки, являются “жесткими”, качественно не меняются даже при ОЦК-ГЦК переходе. В отличие от этого, T_1 мода аномально сильно зависит от температуры. Так, она стабильна для $T \sim 1.2 T_C < T_{\text{struct}}$, в то время как для $T \sim 1.4 T_C > T_{\text{struct}}$, т.е. выше ОЦК-ГЦК перехода, показывает аномальное смягчение (двух-ямный потенциал) для конечных искажений, т.е. “слабо” ангармонична. Оценка же свободной фононной энергии в рамках квази-гармонического уравнения состояния [174] показывает, что ОЦК решетка энергетически более выгодна чем ГЦК, на ~ 7 мэВ/атом. Тем не менее, данный выигрыш не существен 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 данных оценок, можно заключить, что высокотемпературная ОЦК фаза (δ -Fe) стабилизируется за счет решеточной энтропии, которая возрастает с температурой благодаря аномальному (ангармоническому) поведению T_1 фононной моды [28].

Данный результат для температурной эволюции решеточной динамики железа открывает новые возможности в микроскопическом объяснении его полиморфизма. В частности, было показано, что аномальное поведение поперечной T_1 [110] фононной моды играет важную роль в ОЦК-ГЦК (и возможно других) аллотропных превращениях в железе. Данные результаты показывают последовательное смягчение T_1 моды с ростом температур, что типично для простых немагнитных металлов. С другой стороны, при $T < T_{\text{struct}}$ фононные моды ОЦК железа относительно “жесткие”, что делает его похожим на не полиморфные ОЦК металлы, такие как Cr, Mo, W. Важно отметить, что данное смягчение T_1 [110] моды было обнаружено в эксперименте [165]. Также было предложено, что высокотемпературная ОЦК фаза стабилизируется благодаря решеточной энтропии, в полном согласии с представленными выше теоретическими результатами [28].

Очевидно, что эффект ангармонизма решетки и электрон-электронные корреляции должны учитываться одновременно. Дальнейшее развития

DFT+DMFT формализма в данном русле представляет большой фундаментальный и практический интерес.

В рамках DFT+DMFT подхода подробно исследовалась электронная структура, магнитные и решеточные свойства парамагнитного состояния чистого железа при высоких температурах. Показано, что учет динамических корреляционных эффектов в Fe 3d оболочке (флуктуирующих локальных моментов) является критически важным для объяснения физических свойств железа вблизи α - γ (ОЦК-ГЦК) фазового равновесия.

Дано теоретическое описание α - γ перехода в парамагнитной фазе при $T_{\text{struc.}} \sim 1.3 T_C$. Отмечено, что DFT+DMFT дает качественно верное описание ОЦК-ГЦК равновесия в парамагнитном железе, независимо от вида функционала плотности DFT (LDA или GGA). α - γ переход в парамагнитном состоянии сопровождается коллапсом объёма решетки на $\sim 2\%$ и приводит к существенному увеличению модуля всестороннего сжатия.

В рамках DFT+DMFT подхода проведены расчёты (методом замороженных фононов) фононных спектров ОЦК и ГЦК железа в парамагнитном состоянии, как функции температуры. Показана важность учета корреляционных эффектов (флуктуирующих локальных моментов) для описания динамической устойчивости ОЦК фазы при $T_C < T < T_{\text{struc.}}$. Полученные в рамках DFT+DMFT фононные спектры находятся в хорошем количественном согласии с экспериментом.

Показано, что поперечная T_1 акустическая мода вдоль направления $[110]$ имеет аномальное смягчение (является мягкой фононной модой) в N-точке зоны Бриллюэна. Данное смягчение является динамическим прекурсор-эффектом ОЦК-ГЦК перехода.

В рамках DFT+DMFT подхода детально исследовалась эволюция фононных спектров парамагнитной ОЦК фазы железа при высоких (электрон-

ных) температурах. Анализ развития ангарманизма ОЦК решетки при $T > 1.2 T_C$, вместе с оценками свободной фононной энергии в рамках квази-гармонического 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. Высказано предположение, что аномальное поведение T_1 $[110]$ фононной моды играет важную роль в аллотропных превращениях в железе.

Все DFT/DFT+DMFT расчеты электронных, магнитных и решеточных свойств железа выполнены автором лично. Численная схема для вычисления силовых констант Борна-Кармана, фононных спектров и плотности состояния имплементирована автором. Анализ полученных результатов проведен автором совместно с А. И. Потеряевым, В. И. Анисимовым и Д. Вольхардтом (D. Vollhardt). В анализе результатов фазового равновесия δ -Fe так же принимали участие Ю. Н. Горностырев, А. И. Лихтенштейн и М. И. Кацнельсон.

Результаты данной части диссертации изложены в четырех публикациях в журналах *Physical Review Letters*, *Physical Review B (Rapid Communication)*, *Scientific Reports* и *European Physical Journal* [25, 27, 28, 48], а так же докладывались на следующих семинарах и международных конференциях: на семинарах кафедры теоретической физики III, университета г. Аугсбурга, (*Theoretische Physik III, Universität Augsburg*) (г. Аугсбург, Германия, ноябрь 2009 г., июнь 2010 г., ноябрь 2011 г.), исследовательского центра г. Юлиха, Германия (*Forschungszentrum Jülich*) (г. Юлих, Германия, апрель 2009 г.), политехнической школы, (CPHT, *École Polytechnique*) (г. Париж, Франция, ноябрь 2012 г.) технического университета г. Вены, Австрия (*TU Wien*) (г.

Вена, Австрия, октябрь 2012 г.) на ежегодных съездах немецкого физического сообщества, *DPG-Tagungen - Deutsche Physikalische Gesellschaft* (г. Регенсбург, март 2010 г.; г. Дрезден, март 2011 г., г. Берлин, март 2012 г., г. Регенсбург, март 2013 г.; г. Берлин, март 2015 г., Германия), на XIV учебном курсе по физике сильно коррелированных систем (г. Салерно, Италия, октябрь 2009 г.), 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.), *SECAM- Ψ_k* конференции “Как насчет U ? - Корректирующие подходы к *DFT* для сильно коррелированных систем” (г. Лозанна, Швейцария, июнь 2012 г.), международном симпозиуме и конференции по электронным корреляциям и свойствам сплавов и соединений (г. Порто Хели, Греция, июль 2012 г.), международной конференции по *DMFT* методу для сильно коррелированных материалов (г. Дрезден, Германия, сентябрь 2012 г.), *DFT* конференции (г. Мюнхен, Германия, февраль 2012 г.), на 16-ой международной конференции по вычислительной физике и материаловедению: методы полных энергий и сил (г. Триест, Италия, январь 2013 г.), ежегодном съезде 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.), на международной конференции “Сильно коррелированные электронные системы”, *SCES 2014* (г.

Гренобль, Франция, июль 2014 г.), на 7-ой международной конференции по материаловедению и физике конденсированного состояния (г. Кишинёв, Молдова, сентябрь 2014 г.), на 1-ой и 2-ой международной конференции "Теория электронной структуры для ускоренной разработки материалов: новый инструмент в материаловедении" (г. Москва, декабрь 2014 г., октябрь 2015 г.) 5, СЕСАМ-конференции "Перспектива многочастичных методов: полная энергия, спектроскопия и зависящая от времени динамика" (г. Бремен, Германия, апрель 2015 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.).

Глава 5

Электронные, магнитные и решеточные свойства монооксидов переходных металлов MnO, FeO, CoO и NiO под давлением

5.1. Электронные, магнитные и решеточные свойства коррелированных монооксидов

Коррелированные оксиды d и f переходных металлов (ТМ), часто проявляют большую чувствительность к малым изменениям внешних параметров, таких как температура, давление, магнитное/электрическое поле, и легирование. Данные соединения имеют огромный потенциал в плане практического применения в современных технологиях, например, в микро- и оптоэлектронике, при создании высокочувствительных датчиков, сверхбыстрых переключателей, в качестве катализаторов, накопителей энергии и т.д. и т.п.

К таким материалам, в частности, относятся монооксиды переходных $3d$ металлов, MnO, FeO, CoO, и NiO (электронная конфигурация меняется от d^5 в Mn^{2+} к d^8 в Ni^{2+}), которые являются “классическим” примером диэлектриков Мотта-Хаббарда (с переносом заряда) [1, 3]. Важно отметить, что данные оксиды интересны также с фундаментальной точки зрения, как системы, в которых наблюдается переход Мотта диэлектрик-металл (MIT) под давлением [175–181]. Более того, переход Мотта, по крайней мере в MnO, FeO и CoO, сопровождается магнитным коллапсом — изменением спинового состояния локальных магнитных моментов ТМ ионов — который сильно влияет на электронные и магнитные свойства данных соединений [66, 67, 182–184]. Отметим, что спиновый переход сопровождается существенным перераспределением заряда между ТМ t_{2g} и e_g

орбиталями.

Использование данных материалов в современных технологиях несомненно требует детального понимания их электронных и решеточных свойств на микроскопическом уровне. В рамках электронной теории достоверно известно, что кулоновские корреляции в ТМ оксидах играют основополагающую роль в формировании физических свойств данных соединений [1, 3, 4]. К примеру, соединения FeO и CoO широко известны как материалы, для которых LDA или GGA расчеты предсказывают металлическое поведение [11, 12, 66–70, 185], что находится в качественном противоречии с диэлектрическим состоянием с величиной запрещенной щели $\sim 2.5\text{--}4.0$ eV, наблюдаемым в эксперименте [68, 186–189]. Использование т.н. LDA/GGA+ U метода [11, 12, 69, 70], 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 [1–3, 16].

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 как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном состоянии [2, 16]. Данный метод объединяет первопринципные техники расчета зонной структуры, такие как приближение локальной плотности (LDA) или приближение обобщенного градиента (GGA) с теорией динамического среднего поля (DMFT) коррелированных электронов

[2, 17, 18], обеспечивая хорошее количественное описание электронных и решеточных свойств сильно коррелированных соединений [22, 24–27, 29–31, 45, 46, 111, 150, 151, 172, 190, 191, 191–195], включая монооксиды переходных металлов [30, 44, 61, 177, 196–204]. В частности, это позволяет определить электронную структуру и фазовую стабильность парамагнитных коррелированных материалов при конечных (электронных) температурах, вблизи перехода Мотта диэлектрик-металл под давлением.

В настоящей работе, приводится детальное исследование электронных, магнитных и решеточных свойств MnO , FeO , CoO , и NiO (в парамагнитном состоянии) [30, 32, 44] 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 $Fm\bar{3}m$). Как будет показано в следующем параграфе, DFT+DMFT метод позволяет численно точно учесть вклад кулоновских корреляций и описать электронную структуру, спиновое состояние и структурное фазовое равновесие данных оксидов вблизи перехода Мотта под давлением.

5.2. Детали расчетов

В данной главе представлены результаты расчетов электронной структуры, магнитных и решёточных свойств коррелированных моооксидов MnO , FeO , CoO и NiO в парамагнитном состоянии в рамках самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT метода [2, 16, 29, 30, 44, 84, 86, 87, 93, 111]. В DFT использовался метод псевдопотенциала с обменно-корреляционным потенциалом

вида Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (PBE, GGA) [10]; применялись “ультрамягкие” вандербильтовские псевдо-потенциалы, с нелинейной поправкой остовных состояний [50, 51, 65]. Энергия отсечки по кинетической энергии для разложения электронных состояний по плоским волнам составляла 45 ридбергов. В процессе самосогласования, интегрирование в обратном пространстве проводилось по сетке с использованием 1728 $\mathbf{k}$ -точек в полной зоне Бриллюэна.

В рамках решения решёточной задачи DMFT, использовался модельный гамильтониан построенный для ТМ $3d$ и О $2p$ состояний с применением формализма функций Ванье [43, 52–55]. Для решения примесной задачи Андерсона (для коррелированных ТМ $3d$ состояний) использовался континуальный по времени, сегментный метод квантового Монте-Карло с разложением по гибридизации (СТ-QMC) [58, 59]. 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 [11, 12, 30, 35, 44, 61, 177, 196–207]. DFT+DMFT расчеты проводились для электронной температуры $T = 1160$ К (обратная температура 10 эВ $^{-1}$). В данных расчетах не учитывалось спин-орбитальное взаимодействие. Аналитическое продолжение локальной функции Грина с мнимого времени на вещественные частоты проводилось с использованием метода максимальной энтропии. Для аналитического продолжения собственно-энергетической части (СЭЧ) на вещественные частоты применялся метод Паде аппроксимантов (Pade approximants). Поправка на двойной учет проводилась в виде FLL [11, 12, 34].

Основные результаты данного исследования представлены в работах [30, 32, 44, 46, 61].

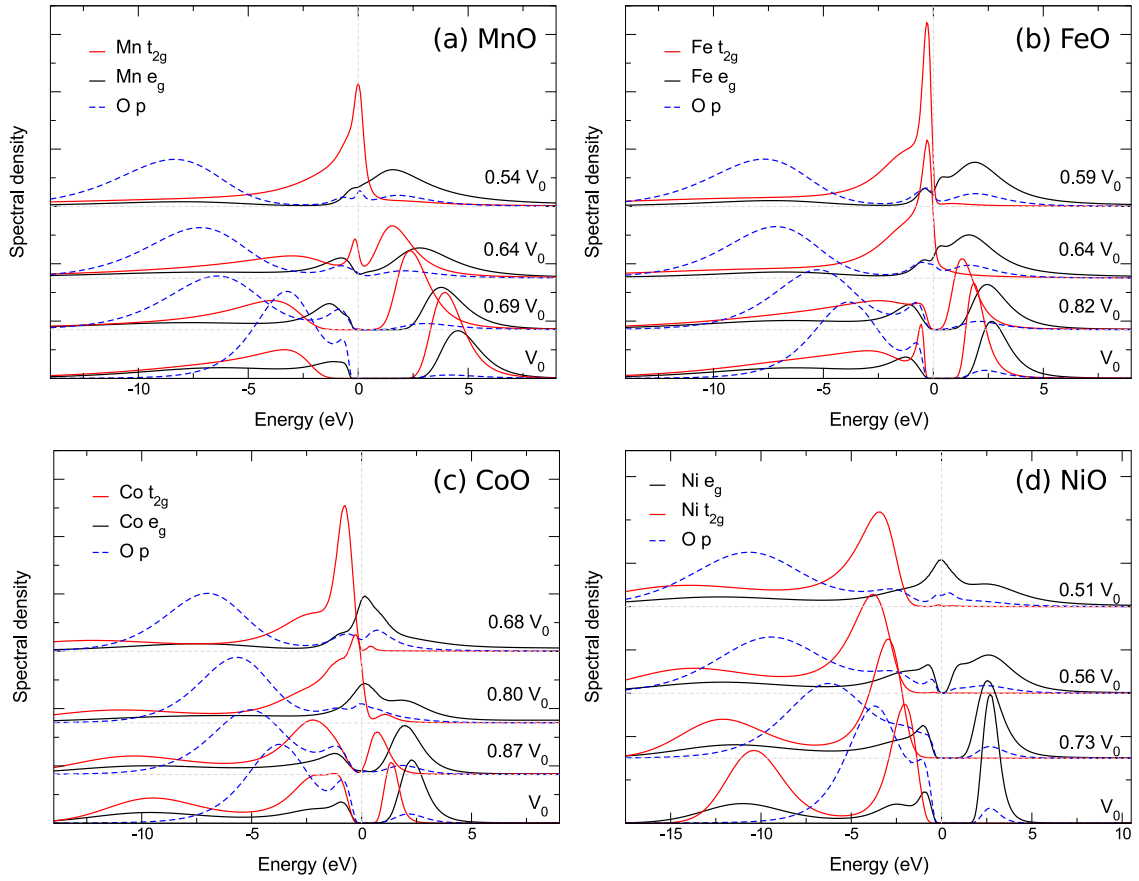


Рис. 5.1. парциальные плотности ТМ $3d$ (t_{2g} и e_g) и О $2p$ состояний как функция объёма решетки вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитной В1 фазы MnO, FeO, CoO и NiO.

5.3. Переход Мотта диэлектрик-металл и коллапс

локального магнитного момента в парамагнитной В1 фазе под давлением

Для начала, важно отметить, что в рамках nm-GGA подхода не удастся (даже качественно) описать электронные и решеточные свойства данных оксидов. nm-GGA вычисления дают металлическое решение с существенной недооценкой на $\sim 6-8$ % равновесного значения параметра решетки. Как следствие, модуль всестороннего сжатия ($K_{0,T}$) переоценен на более чем 25 %. Все это свидетельствует о важности учета (динамических) корреляционных эффектов для сильно локализованных $3d$ электронов в данных системах [1, 3].

В настоящей работе данный учет выполнен в рамках DFT+DMFT подхода, который как показано в [30, 32, 44, 46, 61], дает количественно верное описание электронных, магнитных и решеточных свойств данных оксидов. Эволюция спектральных свойств коррелированных монооксидов в парамагнитном состоянии для различных объёмов элементарных ячеек приведена на Рисунке 5.1 (для ТМ $3d$ (t_{2g} и e_g) и О $2p$ 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 [68, 187–189]. Верхняя часть валентной зоны формируется ТМ $3d$ состояниями, с большим вкладом от О $2p$ орбиталей. Это позволяет сделать вывод, что соединения MnO, CoO и NiO являются изоляторами с переносом заряда. В FeO, Fe t_{2g} состояния имеют доминирующий вклад вблизи Ферми уровня, что позволяет интерпретировать FeO как изолятор Мотта-Хаббарда. Важно отметить наличие резонансного ТМ t_{2g} пика (состояния) расположенного на -0.9 эВ в FeO и CoO. Предполагается, что он формируется многочастичным, связанным состоянием Жанга-Райса [208]. Под давлением, величина запрещенной щели постепенно уменьшается. О $2p$ 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, 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 . Отметим сильный вклад от ТМ t_{2g} жанг-райсовское состояния, который становится доминирующим вблизи E_F в спектрах металлов FeO и CoO.

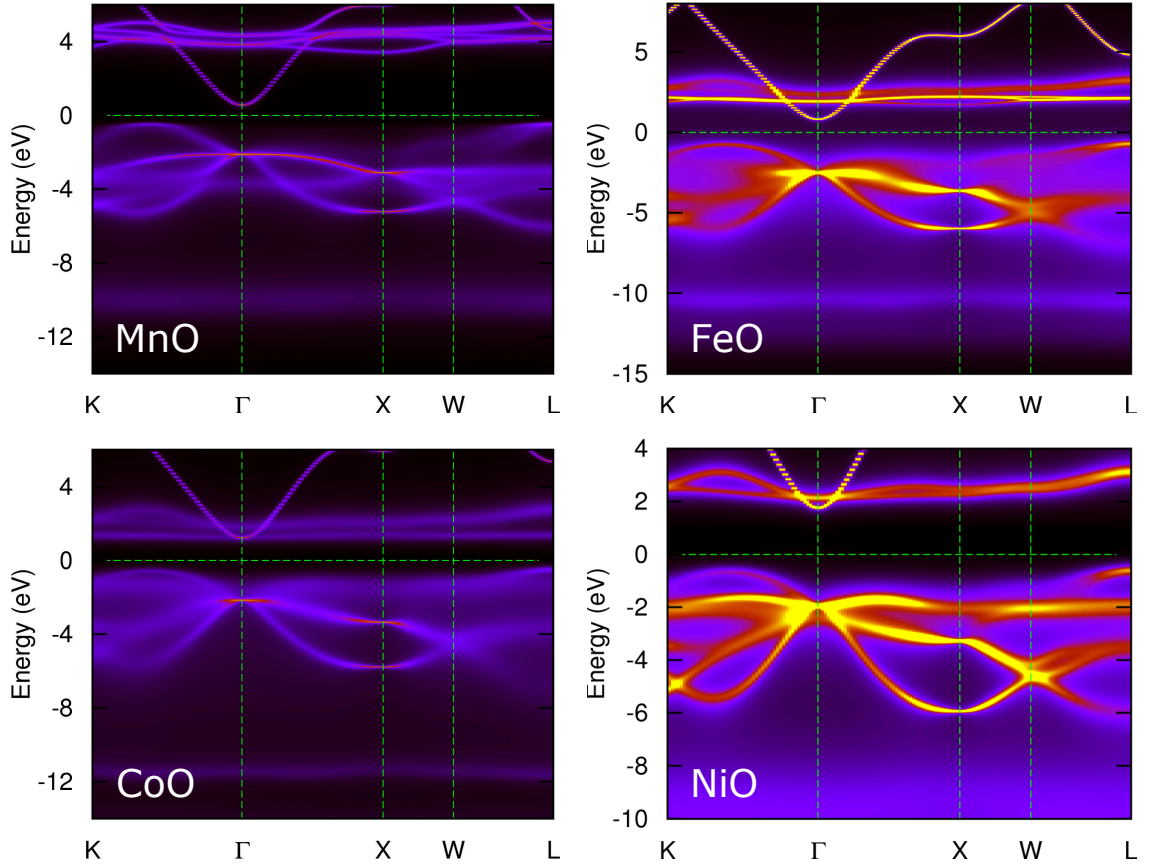


Рис. 5.2. $\mathbf{k}$ -разрешенные спектральные функции парамагнитной B1 фазы MnO, FeO, CoO и NiO вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для фазы моттовского диэлектрика вблизи равновесного объёма решетки V_0 ($a = 8.6, 8.3, 8.2$ и 8.0 а.е. для MnO, FeO, CoO и NiO, соответственно).

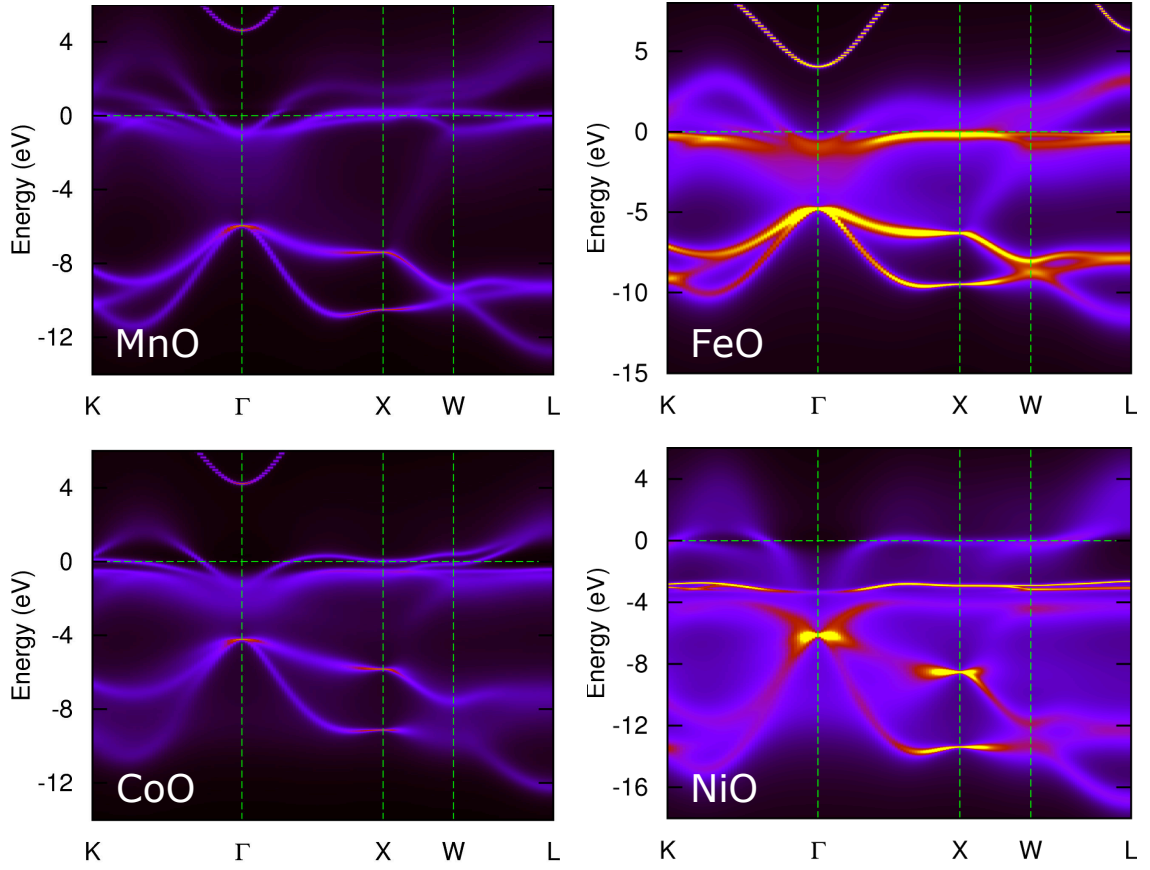


Рис. 5.3. $\mathbf{k}$ -разрешенные спектральные функции парамагнитной B1 фазы MnO, FeO, CoO и NiO вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для фазы металла в низкоспиновом состоянии с параметром решетки $a = 7.0, 7.2, 7.2$ и 6.4 а.е. для MnO, FeO, CoO и NiO, соответственно (для объёма ячейки $V/V_0 = 0.54, 0.64, 0.68$ и 0.51).

На Рисунке 5.2 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) и под давлением $p > p_c$ (в металлическом состоянии), см. Рисунок 5.3. Величина интенсивности спектральной функции отображена цветом (от синего к красному). 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 [68, 186–189]. Так, слабое поглощение между 0.5 эВ и 2.0 эВ в FeO приписывается к переходам между сильно гибридизованными Fe $3d - O 2p$ и Fe $4s$ состояниями, а граница поглощения, связанная с $d-d$ переходами, в оптической спектроскопии проявляется при 2.4 эВ.

Таблица 5.1. Структурные параметры парамагнитной B1 фазы монооксидов переходных металлов, вычисленные в рамках DFT+DMFT подхода при $T = 1160$ К. V_0 вычисленный равновесный объём ячейки. V_{tr} величина изменения объёма решетки в точке MIT перехода. $K_{0,T}$ модуль всестороннего сжатия для высоко- и низко-спинового состояния. Производная $K' \equiv dK/dP$ бралась равной 4.1 для MnO, FeO и CoO; для NiO $K' = 4.3$.

Оксид	P_c (ГПа)	V_0 (а.е. ³)	V_{tr} (а.е. ³)	$\Delta V/V$ (%)	$K_{0,T}$ (ГПа)
MnO	145	158.9	103.1 / 89.0	13.6	137 / 263
FeO	73	144.1	108.4 / 98.2	9	142 / 210
CoO	40	137.0	116.9 / 103.8	11.2	184 / 246
NiO	429	128.0	69.8 / 68.8	1.4	187 / 188

На Рисунках 5.4 и 5.5 представлены результаты расчетов внутренней энергии, локальных (мгновенных) магнитных моментов и ТМ t_{2g}/e_g заселенностей

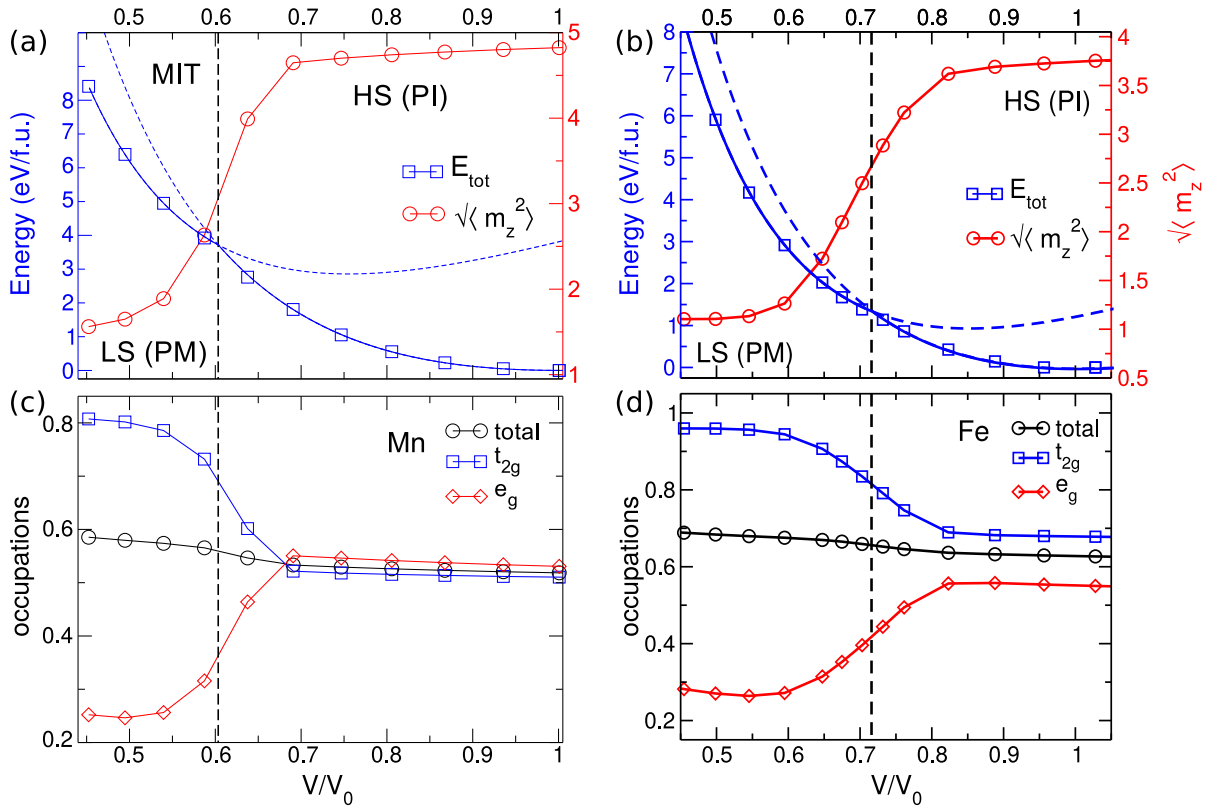


Рис. 5.4. Полная энергия и мгновенный локальный магнитный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ (a,b) и парциальные заселенности Mn и Fe 3d (t_{2g} и e_g) орбиталей (c,d) парамагнитного состояния MnO (a,c) и FeO (b,d), полученные в DFT+DMFT при $T = 1160$ K как функция объёма ячейки.

коррелированных монооксидов выполнены в рамках DFT+DMFT подхода. Данные параметры приведены как функция объёма решетки, по отношению к вычисленному в DFT+DMFT равновесному объёму V_0 . В работе использовалось изотермическое уравнение состояния Бирча-Мурнагана 3-го порядка (EOS) [209, 210]. Отметим, что параметры EOS (приведены в Таблице 5.1) определялись независимо для области больших и малых объёмов решетки (для высоко- и низко-спинового состояния).

В соответствии с первым правилом Хунда при нормальных условиях ионы переходных металлов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} в монооксидах находятся в высокоспиновом состоянии, которое характеризуется максимальным значением локального момента. Действительно, локальные моменты, к примеру, в MnO и NiO $\sim 4.8 \mu_B$ и $1.8 \mu_B$, соответственно, остаются в высокоспиновом состоянии

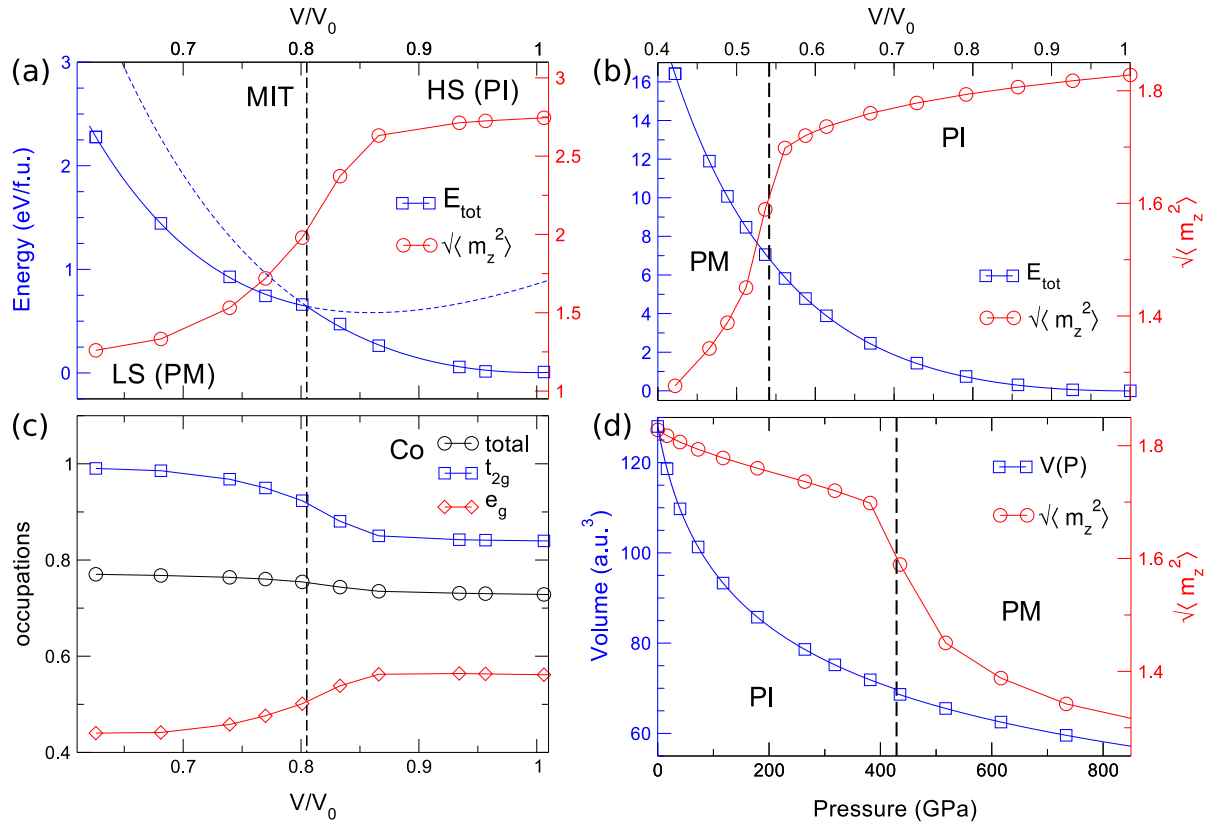


Рис. 5.5. Полная энергия и мгновенный локальный магнитный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ (a,b) и парциальные заселенности Co $3d$ (t_{2g} и e_g) орбиталей (c) парамагнитного состояния CoO (a, c) и NiO (b), как функция объёма ячейки. (d) Уравнение состояния (p - V) и зависимость локального момента от давления, полученные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитного состояния NiO.

вплоть до $\sim 0.6-0.7 V/V_0$ (в атомном пределе, с учетом кубического кристаллического поля, $\text{Mn}^{2+} 3d^5$ и $\text{Ni}^{2+} 3d^8$ ионы имеют локальные моменты $5 \mu_B$ и $2 \mu_B$, соответственно) [30, 44]. Под давлением происходит постепенное увеличение расщепления кристаллическим полем ТМ $3d$ оболочки, что приводит к переходу в низкоспиновое состояние (благодаря заполнению низколежащих t_{2g} орбиталей, с последующим резким уменьшением величины момента). В результате локальные моменты соответственно равны $\sim 1.6 \mu_B$, $1.1 \mu_B$, $1.26 \mu_B$ и $1.28 \mu_B$ для MnO-NiO . В MnO , FeO и CoO происходит существенное перераспределение заряда между t_{2g} и e_g орбитальными состояниями. В частности, заселенность t_{2g} орбиталей с давлением постепенно возрастает, а e_g падает (в низко-спиновом состоянии ниже 0.27 для MnO и FeO , для CoO ниже 0.44). При этом полная $3d$ заселенность меняется слабо.

Данные результаты обобщены на Рисунке 5.6, 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 (полученного из полиномиальной подгонки мнимой части СЭЧ $\text{Im}\Sigma(\omega)$ на нижних мацубаровских частотах $i\omega_n$ из уравнения $Z = [1 - \partial \text{Im}\Sigma(\omega)/\partial \omega]_{\omega=0}^{-1}$) и спектрального веса на уровне Ферми (см. Рисунок 5.7), 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 ($m^*/m = Z^{-1}$), в качественном согласии с моделью перехода Бринкмана-Райса [211]. Важно отметить, что данная расходимость совпадает с резким падением спектрального веса на уровне Ферми, приведенного на Рисунке 5.7.

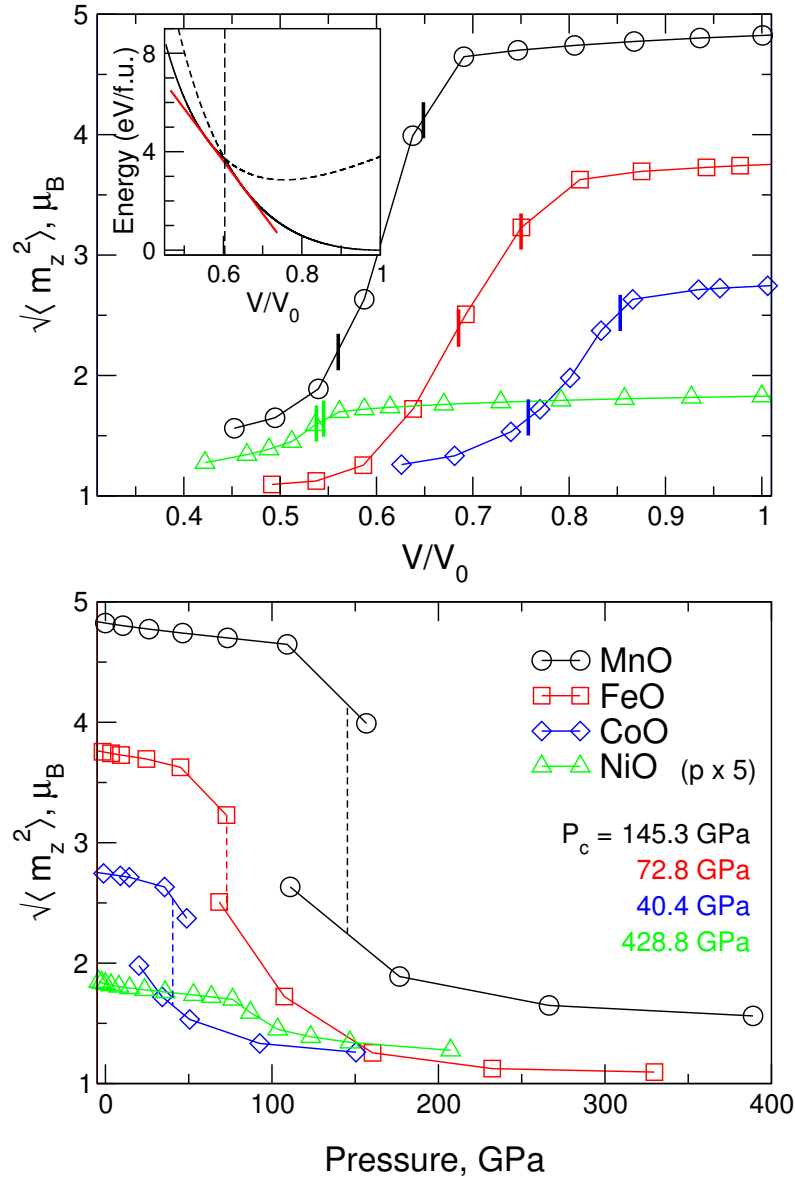


Рис. 5.6. Мгновенный локальный магнитный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ как функция объёма ячейки (верхняя панель) и давления (нижняя панель), полученные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитного состояния MnO, FeO, CoO и NiO. Давление при котором происходит переход диэлектрик-металл: $p_c = 145.3$ ГПа, 72.8 ГПа, 40.4 ГПа и 428.8 ГПа для MnO, FeO, CoO и NiO, соответственно, определялось при помощи метода общих касательных (построение Максвелла). На вставке к рисунку показана полная энергия вычисленная в рамках DFT+DMFT и построение Максвелла (метод общих касательных) для парамагнитного MnO. 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.

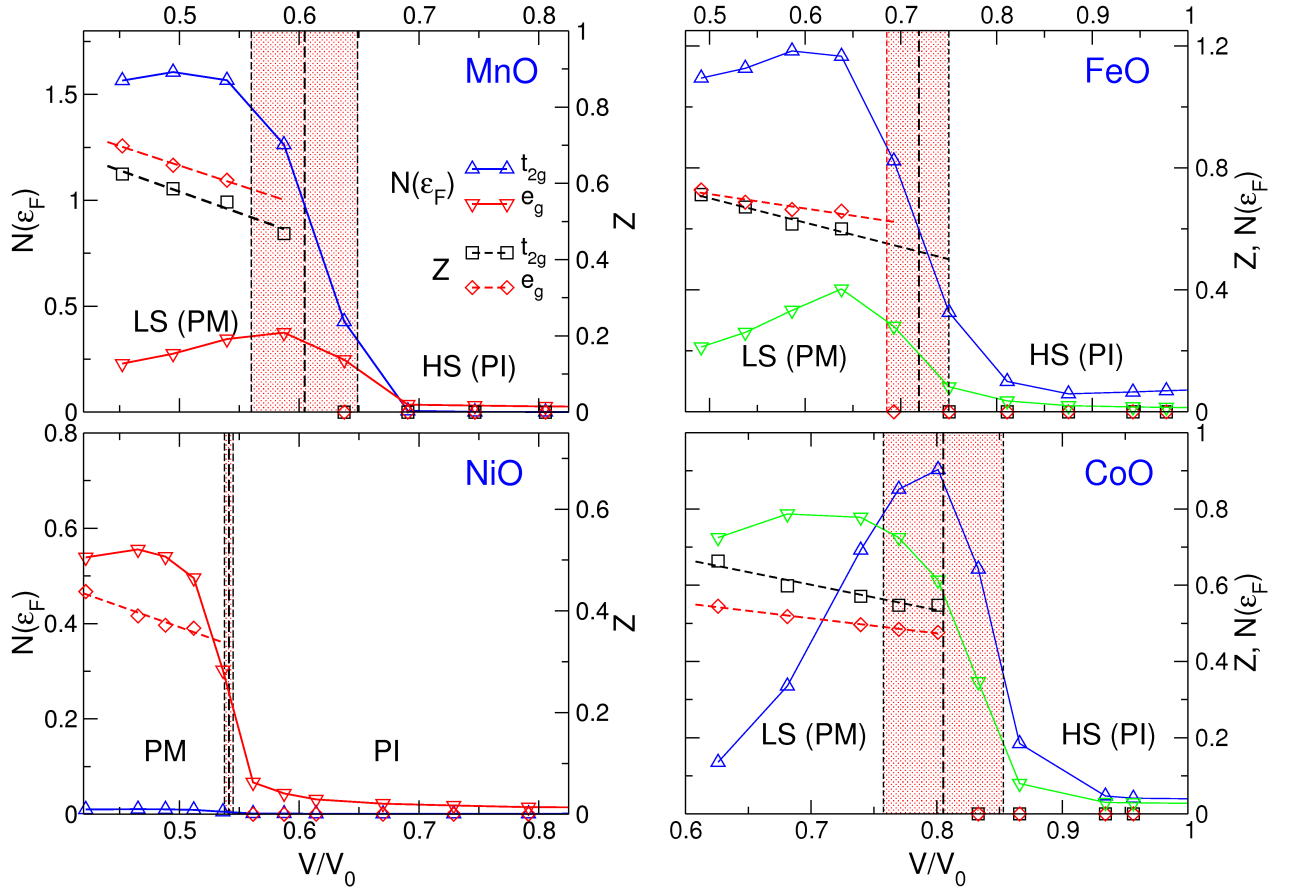


Рис. 5.7. Квазичастичный вес Z и спектральный вес ТМ t_{2g} и e_g состояний на уровне Ферми $N(\epsilon_F) = -\frac{\beta}{\pi}G(\tau = \beta/2)$, вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитного состояния MnO, FeO, CoO и NiO, в зависимости от объёма ячейки. Величина коллапса объёма решетки показана прямоугольниками, закрашенными красным. Квазичастичный вес Z вычислялся из полиномиальной подгонки мнимой части СЭЧ $Im\Sigma(\omega)$ на нижних мадубаровских частотах $i\omega_n$ из уравнения $Z = [1 - \partial Im\Sigma(\omega)/\partial\omega]_{\omega=0}^{-1}$.

5.4. Переход Мотта и коллапс объема решетки под давлением

Переход диэлектрик-металл сопровождается коллапсом (скачкообразным уменьшением) объема элементарной ячейки, что подразумевает сложное взаимодействие между электронными и решеточными степенями свободы при переходе Мотта-Хаббарда в данных соединениях [1, 3]. Изменение объема элементарной ячейки $\Delta V/V \sim 9\text{-}14\%$ для MnO-CoO. Для NiO $\Delta V/V$ существенно меньше $\sim 1.4\%$. Однако отметим, что данные значения являются верхней оценкой, т.к. в рамках регрессии полных энергий не учитываются промежуточные фазовые переходы. Важно подчеркнуть, что данный коллапс является следствием двух эффектов: различных ионных радиусов высоко- и низкоспиновых состояний (так в FeO, в низкоспиновом состоянии t_{2g} состояния заполнены, а более протяженные, направленные на ионы кислорода, e_g пустые) и переходом диэлектрик-метал, т.е. делокализацией $3d$ электронов. Действительно, при нормальных условиях $3d$ электроны сильно локализованы, как видно из Рисунка 5.8, где приведены результаты для локальной спиновой восприимчивости $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ (поведение $\chi(\tau)$ близко к константе со значением близким к максимальному, где τ мнимое время). Под давлением происходит кроссовер от локализованного к коллективному поведению $3d$ электронов, связанный с переходом Мотта [30, 44]. Как пример приведем переход Мотта в парамагнитном состоянии NiO, где данное поведение особенно выражено.

Величина критического давления перехода с изменением спинового состояния в серии оксидов MnO-NiO была оценена используя метод Максвелла (метод общих касательных для зависимости $E(V)$ – угол наклона общей касательной определяет величину критического давления). В частности было получено, что давление перехода диэлектрик-металл существенно различается для серии MnO-NiO. В MnO магнитный коллапс происходит при относительно большом

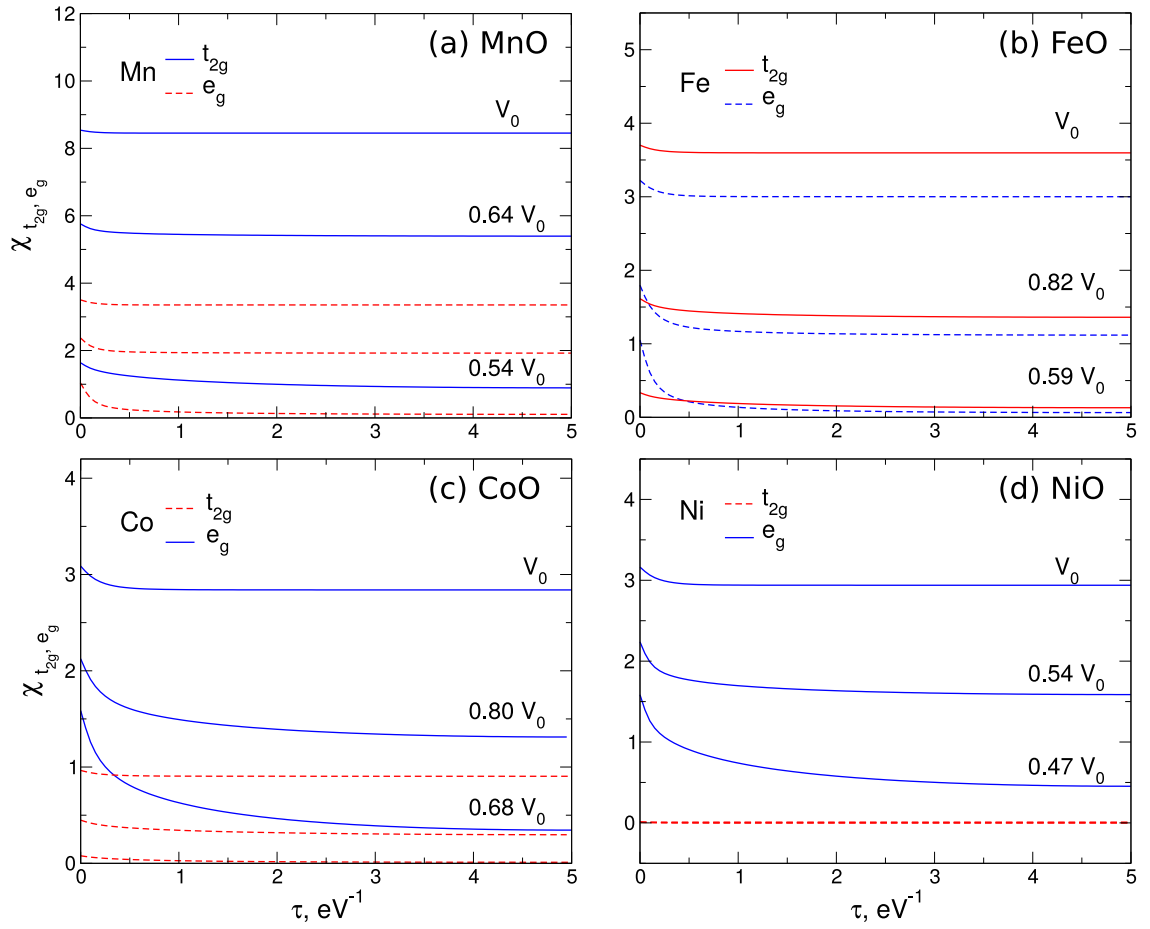


Рис. 5.8. Локальная динамическая спиновая восприимчивость $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ парамагнитного состояния MnO, FeO, CoO и NiO, вычисленная в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для разных объёмов B1 ячейки.

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 [30] как результат последовательного уменьшения эффективной силы электронных корреляций с изменением электронной конфигурации от d^5 в Mn^{2+} к d^7 в Co^{2+} . Действительно, эффективное кулоновское взаимодействие $U_{\text{eff}} = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - E(2d^n)$, где $E(d^n)$ является энергией основного состояния $3d$ оболочки с соответствующей заселенностью. Следовательно тенденция к локализации $3d$ электронов меняется с $U + 4J$ для MnO к $U - 3J$ для CoO. При переходе к NiO, происходит изменение эффективного вырождения спектра низкоэнергетических корреляций от 5-и орбитального (как в MnO, FeO и CoO) к 2-х орбитальному поведению (в NiO). Данное изменение приводит к существенному росту эффективной силы электронных корреляций и, следовательно, локализации $3d$ электронов, что и дает заметное увеличение критического давления перехода.

Отметим, что величина критического давления p_c в данных системах зависит от выбора значений параметров одноузельного кулоновского взаимодействия U и внутриатомного хундовского обмена J . В частности, для двух разных наборов параметров взаимодействий: в MnO $p_c \sim 133$ ГПа для $U = 7$ эВ и $J = 0.86$ эВ и $p_c \sim 109$ ГПа для $U = 8$ эВ и $J = 0.75$ эВ, соответственно. В FeO $p_c \sim 55$ ГПа для $U = 5$ эВ и $J = 0.89$ эВ и $p_c \sim 80$ ГПа для $U = 8$ эВ и $J = 0.89$ эВ. В NiO $p_c \sim 248$ ГПа для $U = 8$ эВ и $J = 1$ эВ. Отметим, что давление p_c заметно зависит как от U , так и от J .

В рамках DFT+DMFT подхода представлено общее описание электронный структуры, магнитных и решеточных свойств монооксидов переходных метал-

лов MnO, FeO, CoO и NiO под давлением [30, 44]. Отметим, что полученные результаты находятся в хорошем количественном согласии с экспериментом. В согласии с “классическим” случаем перехода Мотта, в данных материалах наблюдается кроссовер между локализованным и коллективным поведением $3d$ электронов. Важно подчеркнуть, что магнитный коллапс так же обнаружен в парамагнитной B1 фазе NiO, с $3d^8$ электронной конфигурацией Ni^{2+} ионов. Это позволяет предположить, что механизмом перехода является переход Мотта. Как результат, магнитный коллапс является следствием перехода в делокализованное состояние $3d$ электронов.

5.5. Теоретическая фазовая диаграмма FeO при высоких давлениях и температурах

Как было показано выше, учет корреляционных эффектов в рамках DFT+DMFT подхода дает качественно верное описание электронных, магнитных и решеточных свойств серии монооксидов MnO-NiO под давлением [30, 44]. Очевидно, что применение данного подхода открывает новые возможности в рамках моделирования свойств исследуемых материалов. Как пример, рассмотрим проблему описания сложного фазового равновесия в FeO в рамках DFT+DMFT методики. Сразу же оговоримся, что данный подход носит не полный, скорее качественный характер, т.к. не учитывает эффекта энтропии. Оценка решеточного вклада в энтропию проводилась в рамках модели Дебая-Грюнайзена [212]. Данная модель дает количественные поправки в 8-20 %, которые качественно не меняют картину. Главный эффект – положительный наклон для HS-LS линии перехода в металлической B1 фазе.

Достоверно известно, что FeO имеет комплексную фазовую диаграмму давление-температура [178, 184, 197, 213–216], схематическое изображение которой приведено на Рисунке 5.9. Многие детали данной фазовой диаграммы, особенно

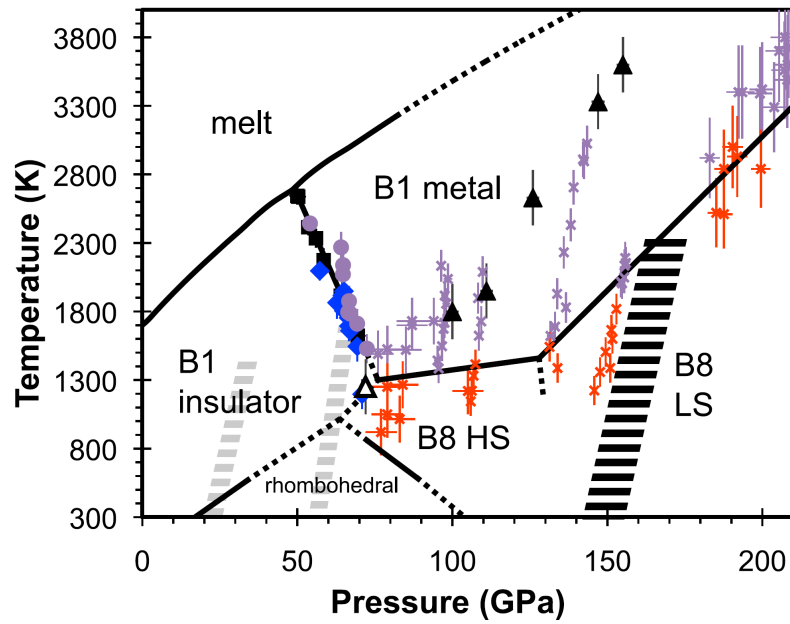


Рис. 5.9. Экспериментальная фазовая диаграмма давление-температура для оксида FeO [178].

при больших давлениях и температурах, остаются спорными и слабо изученными. В рамках развития метода DFT+DMFT, данная задача, а именно исследование сложного структурного фазового равновесия вблизи перехода Мотта диэлектрик-металл, представляет собой большой фундаментальный интерес.

В рамках DFT+DMFT подхода исследовалось фазовое равновесие для B1 (NaCl), B2 (CsCl), нормальной B8 (NiAs) и инверсной B8 (iB8, anti-NiAs с инверсией позиций Fe и O атомов) структурных фаз FeO как функции объема ячейки. Серия вычислений проводилась для температур $T = 1160$ K, 2320 K и 4640 K (обратная температура 10, 5, 2 эВ⁻¹). В данных вычислений, параметр одноузельного кулоновского взаимодействия U для данных структур оценивался в рамках constrained DFT подхода [55, 72, 73]. Полученные величины (в пределах точности метода): $U = 7.0$ эВ для B1 и iB8, $U = 9.0$ эВ для B8 и $U = 8.0$ эВ для B2 FeO. Данные параметры не менялись при изменении объема примитивной ячейки. Для всех фаз бралось $J = 0.89$ эВ.

Результат расчета структурного фазового равновесия и магнитного состояния FeO представлен на Рисунке 5.10. В согласии с экспериментом, при нор-

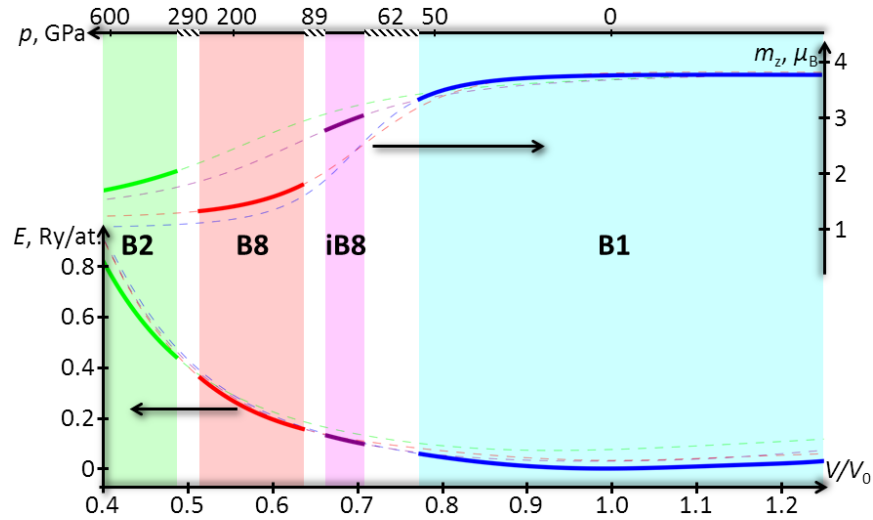


Рис. 5.10. Полная энергия и мгновенный локальный магнитный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$, полученные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитного состояния FeO как функция объёма ячейки. Последовательность структурных фазовых B1 – iB8 – B8 – B2 превращений в FeO показана разным цветом. Величина давления при котором происходят данные структурные изменения: $p_c \sim 62$ ГПа для B1-iB8, 89 ГПа для iB8-B8 и 290 ГПа для B8-B2 переходов определялась при помощи метода общих касательных (Максвелла).

малом давлении и $T = 1160$ К, FeO является диэлектриком Мотта-Хаббарда, с величиной $d-d$ запрещенной щели ~ 2.0 эВ и равновесной кристаллической решеткой B1-типа. Последующая эволюция спектральных свойств FeO под давлением приведена на Рисунке 5.11 (показаны Fe $3d$ и O $2p$ состояния). Под давлением ~ 62 ГПа, в FeO происходит B1-iB8 структурный фазовый переход. Объём решетки уменьшается скачком на ~ 11 %, модуль всестороннего сжатия $K_{0,T}$ (несколько) увеличивается с 140 до 143 ГПа. Данное поведение связано с переходом в орбитально-селективную фазу моттовского диэлектрика, см. Рисунок 5.11. Локальный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle} \sim 3 \mu_B$ при изотропном сжатии $\sim 0.7 V_0$. При нагреве выше 1500 К, происходит iB8-B1 переход, в согласии с экспериментом.

При давлении 89 ГПа и $T = 1160$ К, кристаллическая решетка iB8 переходит в нормальную B8. Фазовый переход связан с полной металлизацией FeO и коллапсом локальных моментов в низкоспиновое состояние с локальным мо-

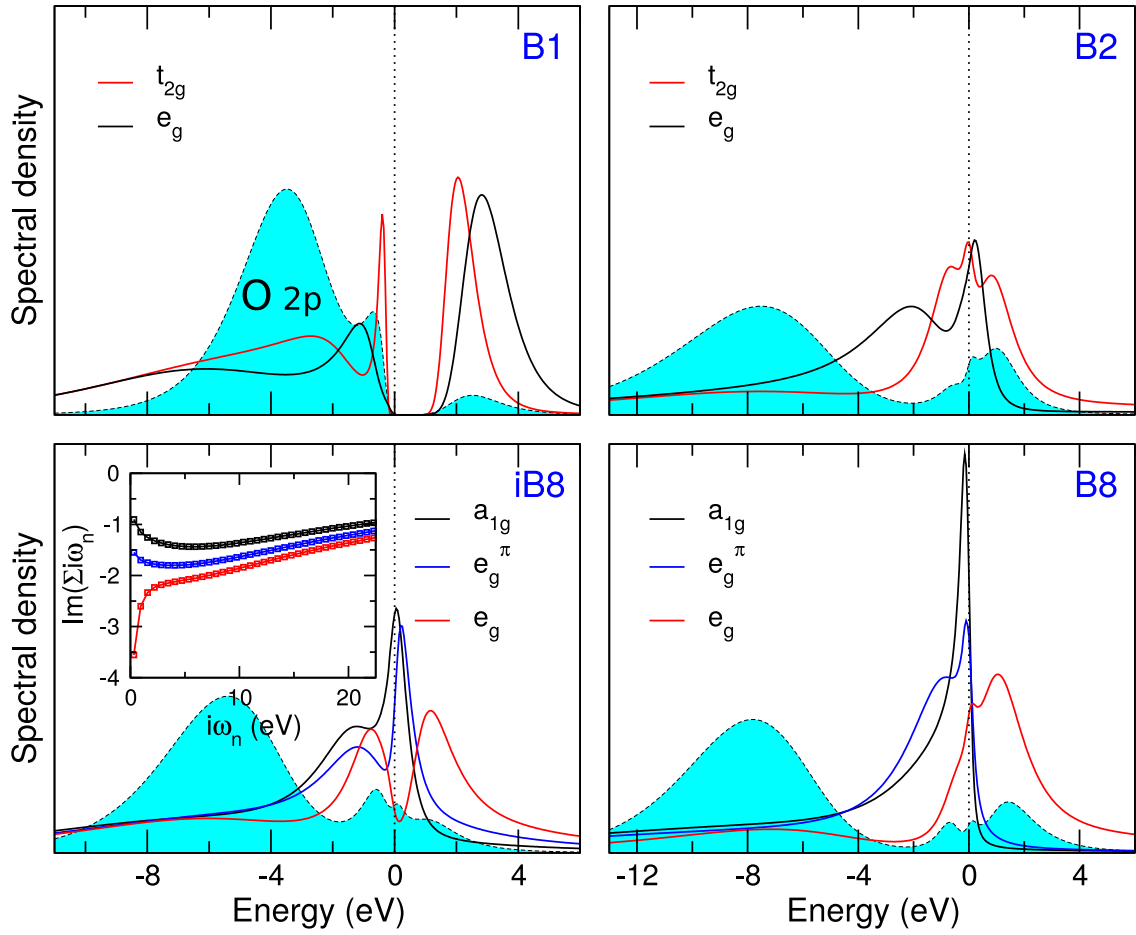


Рис. 5.11. Эволюция спектральных свойств FeO под давлением. Приведены парциальные плотности Fe 3d (t_{2g} и e_g) и O 2p состояний, вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К для парамагнитных B1, iB8, B8 и B2 структурных фаз FeO (в области их термодинамического равновесия).

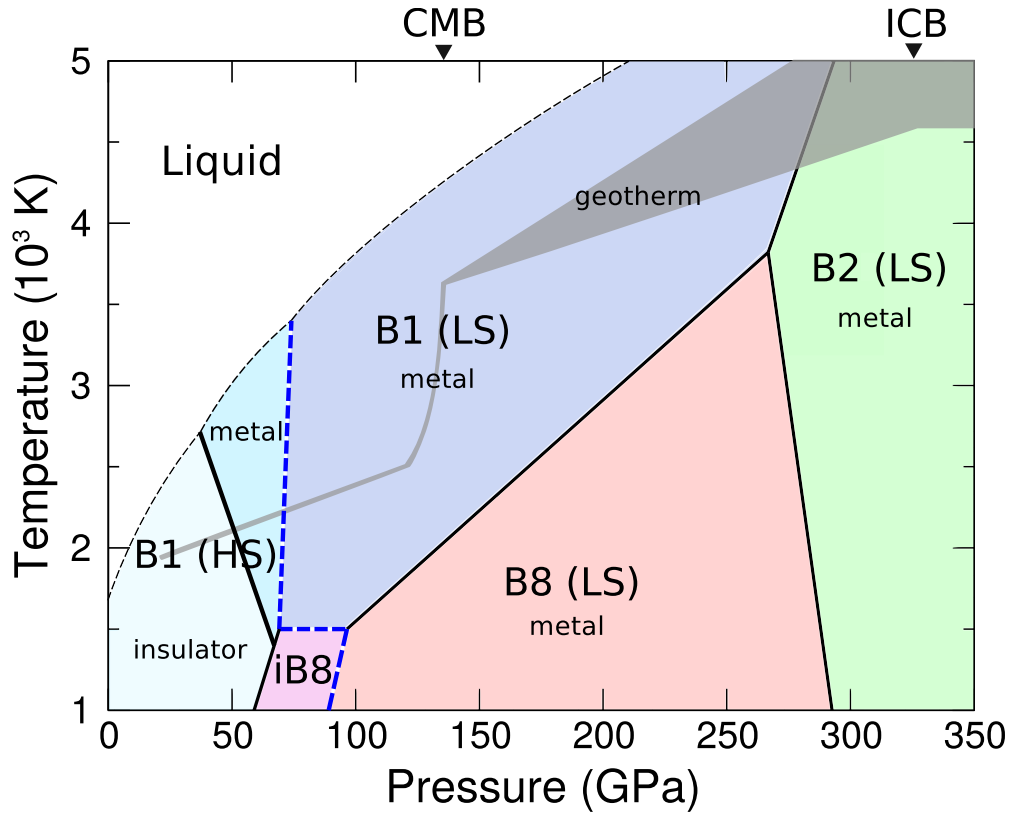


Рис. 5.12. Фазовая диаграмма давление-температура, полученная в рамках DFT+DMFT подхода для парамагнитного состояния FeO.

ментом $\sim 0.9 \mu_B$ и сопровождается уменьшением объёма решетки на $\sim 2 \%$. $K_{0,T} \sim 274$ ГПа. Структурная фаза B2 становится стабильной при ультра-высоких давлениях свыше 290 ГПа, при $T = 1160$ К. B8-B2 переход сопровождается коллапсом решетки на $\sim 4.4 \%$ и приводит к более компактному заполнению объёма ячейки. Так связь Fe-O становится длиннее на $\sim 30 \%$ и слабее в B2 структуре (за счет смены координационного числа с шести на восемь). В результате происходит заметное уменьшение модуля сжатия до $K_{0,T} \sim 256$ ГПа, т.е. на 6.6% , в то время как решетка сжимается. Интересно, что мгновенный локальный момент Fe^{2+} ионов увеличивается и равен $\sim 1.8 \mu_B$.

На Рисунке 5.12 представлена фазовая диаграмма давление-температура, полученная в рамках DFT+DMFT подхода. Важно отметить, что в согласии с экспериментом, вычисления дают отрицательный наклон (давление-температура) изоструктурного B1 перехода Мотта диэлектрик-металл (определялся из

эволюции спектральной функции под давлением). Наиболее интересно, что данные расчеты предсказывают существование металлической фазы с B1 структурой и высокоспиновым состоянием Fe^{2+} ионов. При давлении большем 70 ГПа происходит HS-LS переход в низкоспиновое состояние, который характеризуется слабой зависимостью от давления. iB8 фаза характеризуется орбитально-селективным Мотт-диэлектрическим поведением в диапазоне ее стабильности. Фазовое равновесие и эволюция электронных свойств FeO объясняется последовательным, орбитально-селективным подавлением локальных моментов Fe^{2+} ионов под давлением.

Данные результаты демонстрируют сложное взаимодействие между электронными корреляциями и решеткой в моттовских системах [1, 3], что объясняет электронную, магнитную и решеточную комплексность FeO. Важно также отметить качественное согласие полученных результатов с экспериментом. Учет эффекта энтропии остается за рамками данного исследования. Однако отметим, что учет решеточного вклада в рамках модели Дебая-Грюнайзена дает количественные поправки в 8-20 %, которые качественно не меняют картину. Главный эффект от этого вклада – положительный наклон для HS-LS линии перехода в металлической B1 фазе (т.е. существенное увеличение объема предсказанной B1 HS металлической фазы).

В настоящей главе приводится детальное исследование электронной структуры, спинового состояния и решеточных свойств коррелированных монооксидов переходных металлов MnO, FeO, CoO и NiO в парамагнитном состоянии с кристаллической структурой B1-типа под давлением. Данное исследование проводилось в рамках комбинированного, самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT метода развитого автором в работах [24, 25, 29, 30, 44]. Отметим, что описание данных систем в рамках зонных расчетов, без явного учета корреляционных эффектов в ТМ 3d оболочке, дает

качественно неверный результат, свидетельствующий о фундаментальной важности учета (динамических) одноузельных кулоновских корреляций сильно локализованных $3d$ состояний. Данная проблема была успешно решена в рамках применения $DFT+DMFT$ метода.

$DFT+DMFT$ метод дает качественно и количественно верное описание физических свойств (парамагнитного состояния) данных систем в широком интервале давлений. Показано, что под давлением в данных материалах происходит переход диэлектрик-металл Мотта-Хаббарда, сопровождающийся коллапсом (скачкообразным уменьшением) объёма элементарной ячейки. В MnO , FeO и CoO переход диэлектрик-металл Мотта сопровождается кроссовером из высоко- в низкоспиновое состояние. Полученные результаты свидетельствует о сложном взаимодействии между электронными, магнитными и решеточными степенями свободы вблизи перехода Мотта-Хаббарда.

Были проведены оценки величины критического давления перехода диэлектрик-металл и изменения объёма решетки в данных системах. Отмечено, что данный коллапс является следствием двух эффектов: различных ионных радиусов высоко- и низкоспиновых состояний (так в FeO , в низкоспиновом состоянии t_{2g} состояния заполнены, а более протяженные, направленные на ионы кислорода, e_g пустые) и переходом диэлектрик-металл, т.е. делокализацией $3d$ электронов. Показано, что под давлением происходит кроссовер от локализованного к коллективному поведению $3d$ электронов, связанный с переходом Мотта-Хаббарда.

Продемонстрировано, что величина критического давления перехода диэлектрик-металл p_c монотонно убывает (145, 73 и 40 ГПа) от MnO к CoO ; в NiO переход происходит при существенно большем давлении ~ 429 ГПа чем в MnO , FeO и CoO . Данное необычное поведение объяснено последовательным уменьшением эффективной силы электронных корреляций с изменением элек-

тронной конфигурации от d^5 в Mn^{2+} к d^7 в Co^{2+} . При этом при переходе к NiO , происходит изменение эффективного 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 рамках $DFT+DMFT$ подхода подробно исследовалась взаимосвязь между изменением электронной структуры и структурным фазовым равновесием парамагнитного состояния FeO под давлением. Полученная фазовая диаграмма давление-температура находится в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными. Показано, что фазовое равновесие FeO объясняется последовательным, орбитально-селективным подавлением локальных моментов Fe^{2+} ионов под давлением, т.е. является результатом сложного взаимодействия (конкуренции) между локальными магнитными 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, для которой требуется дальнейшая экспериментальная верификация.

Все $DFT/DFT+DMFT$ расчеты электронных, магнитных и решеточных свойств монооксидов под давлением выполнены автором лично. Анализ полученных результатов проведен автором совместно с Л. Поюровским, А. Жоржем (A. Georges) и И. А. Абрикосовым. Вычисление фазовой диаграммы давление-температура FeO проводилось совместно с Р. Назаровым и А. Ланда. Анализ данных проводился автором совместно с Р. Дженлоцем (R. Jeanloz).

Результаты данной части диссертации (частично или полностью) изложены в трех статьях в журналах *Physical Review B* и *High Pressure Research*

[30, 32, 44], доложены на следующих семинарах и международных конференциях: на семинарах кафедры теоретической физики III, университета г. Аугсбурга, (*Theoretische Physik III, Universität Augsburg*) (г. Аугсбург, Германия, июнь 2015 г., январь и ноябрь 2017 г.), Коллеж де Франс (СРНТ, *Collège de France*) (г. Париж, Франция, май 2015 г.), технического университета г. Вены (*TU Wien*) (г. Вена, Австрия, июль 2015 г.), политехнической школы (СРНТ, *École Polytechnique*) (г. Париж, Франция, май 2016 г.), университета Париж-Сакле (СПЕС, *Université Paris-Saclay, CEA Saclay*) (г. Жиф-сюр-Иветт, Франция, июнь 2016 г.) на ежегодных съездах немецкого физического сообщества, *DPG-Tagungen - Deutsche Physikalische Gesellschaft* (г. Регенсбург, март 2016 г., г. Дрезден, март 2017 г., Германия), на 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.), 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 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 3-ей международной конференции “Теория электронной структуры для ускоренной разработки материалов: новый инструмент в материаловедении” (г. Москва, октябрь 2017 г.) и международной конференции “Сильно коррелированные электронные системы”, *SCES 2017* (г. Прага, Чехия, июль 2017 г.).

Глава 6

Электронные, магнитные и решеточные свойства магнезиовюстита (Fe,Mg)O под давлением

6.1. Электронные, магнитные и решеточные свойства

В Главе 5 было дано общее описание свойств (под давлением) коррелированных монооксидов, в частности, FeO (вюстита), в рамках метода DFT+DMFT [30, 32, 44, 46, 194, 196, 197]. Данный подход остался бы неполным, без обсуждения возможности учета легирования данных соединений. Для примера рассмотрим магнезиовюстит $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, твердый раствор оксидов FeO и MgO, меняя содержание Mg x в котором, становится возможным перейти от диэлектрика Мотта-Хаббарда FeO ($x = 0$) [30, 32, 44, 178, 179, 184, 197, 213–215, 217–219], соединения с сильными кулоновскими корреляциями и магнетизмом, к зонному диэлектрику MgO ($x = 1$) – слабо коррелированной, немагнитной системе, свойства которой хорошо описываются в рамках DFT [220]. Отметим, что теоретическое описание свойств (Fe,Mg)O имеет как фундаментальный, так и большой практический интерес. Действительно, магниевый вюстит (Fe,Mg)O, является вторым по распространённости минералом недр Земли, составляя до $\sim 20\%$ от общего объема нижней мантии [221]. Следовательно, объяснение электронных, магнитных и решеточных свойств данного минерала играет важную роль для понимания многих геофизических процессов, включая химический состав и динамику земной коры [66, 67, 69, 70, 178, 179, 182, 183, 185, 215, 215, 216, 222–241]. С точки зрения практического применения, большой интерес представляет возможность (при помощи легирования и давления) манипулировать электронными и магнитными свойствами (Fe,Mg)O: 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 создания высокочувствительных датчиков, сверхбыстрых переключателей и т.д.

При нормальных условиях (Fe,Mg)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 [231]. Также достоверно известно, что в FeO и (Fe,Mg)O под давлением происходит изменение спинового состояния Fe^{2+} ионов из высокоспинового $S = 2$ в низкоспиновое состояние $S = 0$ (HS-LS переход) [178, 179, 182, 183, 215, 216, 222–232]. Данные экспериментальные результаты приведены на Рисунке 6.1. Так, с увеличением содержания Mg в (Fe,Mg)O давление перехода уменьшается [224, 229, 230]. Как следствие, происходит изменение электронных и решеточных свойств (Fe,Mg)O, что имеет прямое влияние на физические и химические свойства недр Земли. При этом очевидно, что локальные кулоновские корреляции в Fe $3d$ оболочке (Fe,Mg)O играют важную роль в формировании данных свойств [30, 32, 44, 46, 194, 196, 197].

В настоящей работе приводится детальное исследование электронных, магнитных и решеточных свойств (Fe,Mg)O (в парамагнитном состоянии) для широкого диапазона концентраций Mg $x = 0 - 0.875$ [32, 44, 46]. Все вычисления проводились в рамках самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT подхода [29, 30, 44, 84, 86, 93, 111]. В данной работе (электронная) температура $T = 1160$ К бралась заведомо выше по сравнению с температурой Нееля ($T_N \sim 198$ К в FeO). Как будет показано ниже, DFT+DMFT метод позволяет численно точно учесть вклад кулоновских корреляций и описать струк-

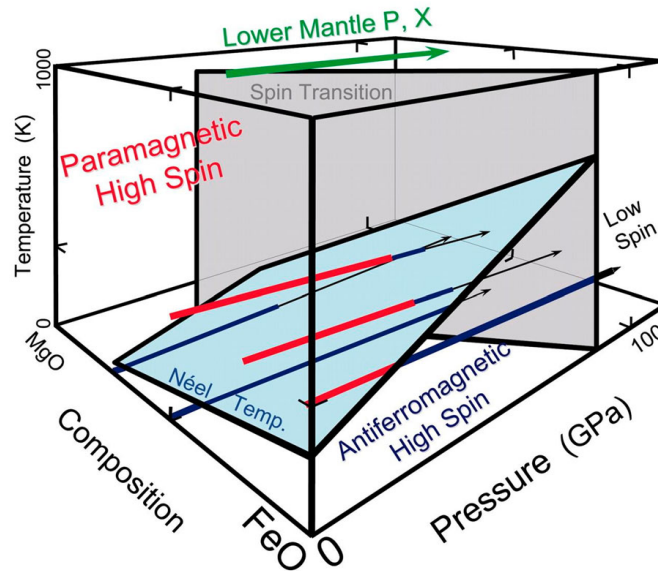


Рис. 6.1. Схематический вид экспериментальной фазовой диаграммы концентрация Mg x -давление–температура для $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$. Показаны области низкоспинового состояния (low spin), высокоспинового парамагнитного состояния (paramagnetic high spin) и антиферромагнитно упорядоченного высокоспинового состояния (antiferromagnetic high spin) [230].

турное фазовое равновесие $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ вблизи перехода Мотта под давлением [32, 46].

6.2. Детали расчетов

При расчетах электронных и магнитных свойств соединения $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ использовался метод DFT+DMFT [2, 16, 17] с учетом самосогласования по зарядовой плотности [29, 30, 44, 84, 86, 87, 93, 111]. Вычисления проводились как функция Mg x для $x = 0 - 0.875$, т.е. выше предела перколяции $\sim 12\%$ Fe для B1 (ГЦК) решетки $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ [242]. 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 [243]). От-

метим, что в данных расчётах не учитывается локальная релаксация вокруг примесных Fe/Mg атомов.

В DFT применялся метод псевдопотенциала с обменно-корреляционным потенциалом вида Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (PBE, GGA) [10]; использовались “ультрамягкие” вандербильтовские псевдопотенциалы, с нелинейной поправкой основных состояний [50, 51, 65]. Энергия отсечки по кинетической энергии для разложения электронных состояний по плоским волнам составляла 45 ридбергов. В процессе самосогласования, интегрирование в обратном пространстве проводилось по сетке с использованием 64 $\mathbf{k}$ -точек в полной зоне Бриллюэна.

В решёточной задаче DMFT, использовался модельный гамильтониан построенный для Fe $3d$ и O $2p$ состояний с применением формализма функций Ванье [43, 52–55]. Для решения примесной задачи Андерсона (для Fe $3d$ состояний) использовался континуальный по времени, сегментный метод квантового Монте-Карло с разложением по гибридизации (CT-QMC) [58, 59]. В расчетах использовались параметры кулоновского взаимодействия $U = 7.0$ эВ и обмена Хунда $J = 0.89$ эВ, взятые из литературы [30, 44, 194, 196, 197]. DFT+DMFT расчеты проводились для электронной температуры $T = 1160$ К (обратная температура 10 эВ $^{-1}$). Для моделирования химического беспорядка применялось усреднение функций Грина для Fe $3d$ состояний [141]. В вычислениях использовался одноузельный DFT+DMFT метод (пренебрегался эффект нелокальных корреляций). В данных расчетах не учитывалось спин-орбитальное взаимодействие. Аналитическое продолжение локальной функции Грина с мнимого времени на вещественные частоты проводилось с использованием метода максимальной энтропии. Для аналитического продолжения СЭЧ на вещественные частоты применялся метод Паде аппроксимантов (Pade approximants). Поправка на двойной учет проводилась в виде FLL [11, 12, 34].

Основные результаты данного исследования представлены в работах [30, 32, 44, 46].

6.3. Спиновый переход и эволюция электронных и решеточных свойств $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ для $x = 0 - 0.875$ под давлением

На Рисунке 6.2 и 6.3 представлены результаты расчетов внутренней энергии, локальных (мгновенных) магнитных моментов и Fe t_{2g}/e_g заселенностей (Fe,Mg)O выполненные методом DFT+DMFT [30, 32, 44, 46]. Данные параметры приведены как V/V_0 , где V_0 равновесный объем полученный в DFT+DMFT. Для регрессии полных энергий использовалось изотермическое уравнение состояния Бирча-Мурнагана 3-го порядка (EOS) [209, 210]. Отметим, что параметры EOS (приведены в Таблице 6.1) определялись независимо для области высоких и низких объёмов решетки (для высоко- и низко-спинового состояния).

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 [225, 227–230, 232, 244]. Спектральные функции для Fe t_{2g}/e_g и O $2p$ состояний приведены на Рисунке 6.4. 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 [30, 44, 196, 197], значение (мгновенного) локального момента $3.7 \mu_B$ (флуктуирующий момент $3.6 \mu_B$). Как показывает анализ локальной спиновой восприимчивости $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$, где τ мнимое время, при нормальном давлении Fe $3d$ электроны сильно локализованы (поведение $\chi(\tau)$ оказывается близко к константе со значением близким к максимальному).

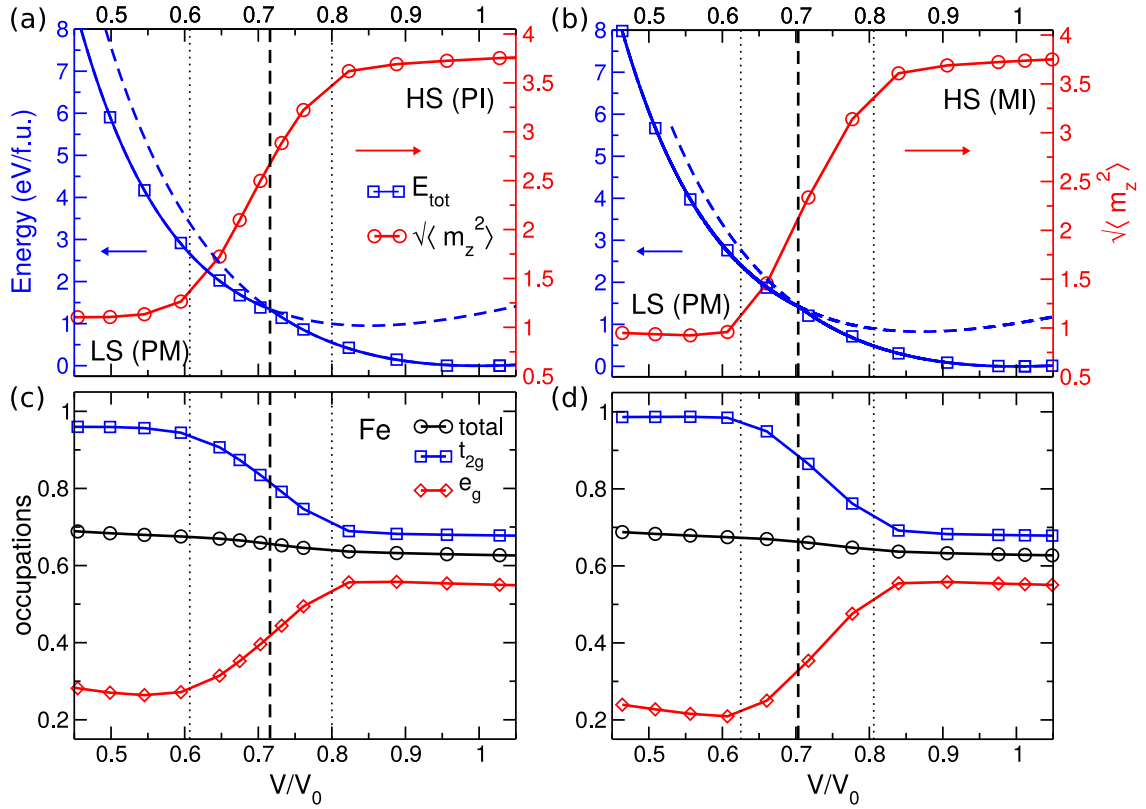


Рис. 6.2. Полная энергия и мгновенный локальный магнитный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ (a,b) и парциальные заселенности Fe 3d (t_{2g} и e_g) орбиталей (c,d) парамагнитного состояния (Fe,Mg)O с содержанием Mg $x = 0$ (a,c) и $x = 0.25$ (b,d), полученные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К как функция объёма ячейки. Переход HS-LS отмечен вертикальной пунктирной линией. Границы HS-LS перехода показаны вертикальной прерывистой линией.

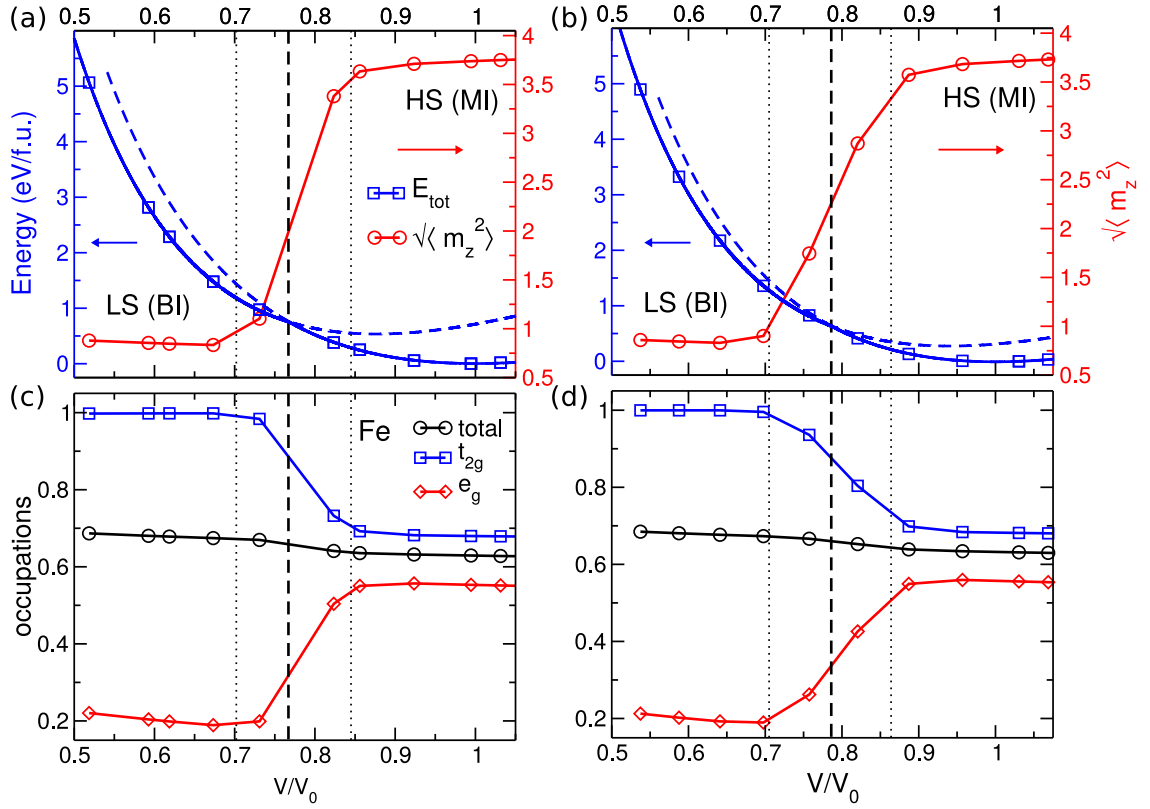


Рис. 6.3. Полная энергия и мгновенный локальный магнитный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ (a,b) и парциальные заселенности Fe 3d (t_{2g} и e_g) орбиталей (c,d) парамагнитного состояния (Fe,Mg)O с содержанием Mg $x = 0.5$ (a,c) и $x = 0.75$ (b,d), полученные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К как функция объёма ячейки.

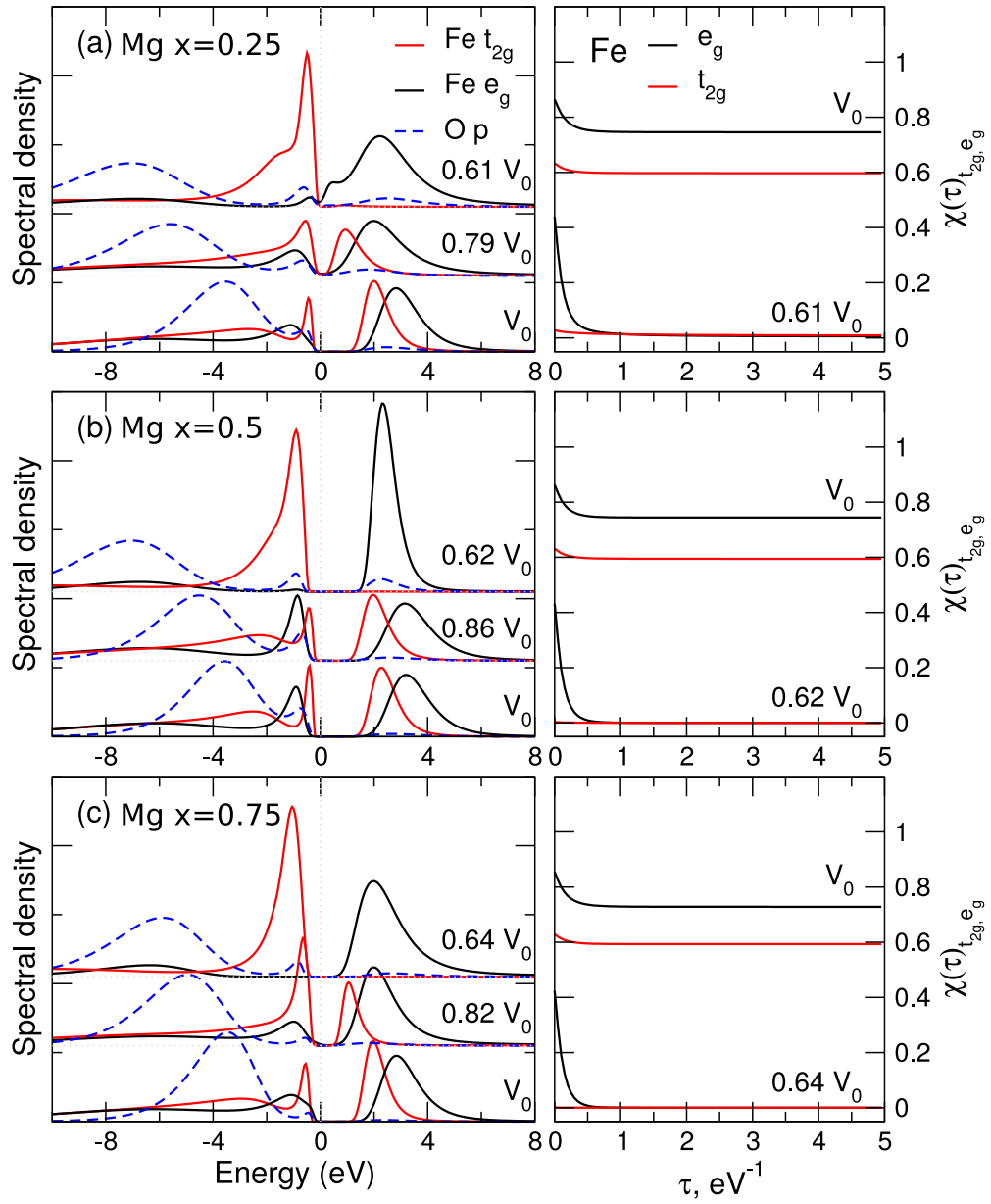


Рис. 6.4. Парциальные спектральные функции Fe $3d$ (t_{2g} и e_g) и O $2p$ (левая панель) и орбитальные вклады в локальную спиновую восприимчивость $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ (правая панель), вычисленные в рамках DFT+DMFT для разных объёмов решетки и концентраций Mg x . V_0 - равновесный объём решетки в DFT+DMFT. Под давлением в (Fe,Mg)O происходит спиновый кроссовер сопровождающийся коллапсом локальных магнитных моментов. Для Mg $x \leq 0.25$ данный переход сопровождается металлизацией системы. Для Mg $x > 0.25$ (Fe,Mg)O остается диэлектриком (под давлением происходит переход диэлектрик Мотта-зонный диэлектрик).

Таблица 6.1. Структурные параметры парамагнитной $B1$ фазы $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ как функция содержания Mg x полученные в рамках DFT+DMFT. V_0 равновесное давление, полученное в DFT+DMFT. $K_{0,T}$ параметр всестороннего сжатия для высокоспинового (HS) и низкоспинового (LS) состояния соответственно. Производная $K' \equiv dK/dP$ бралась равной $K' = 4.1$ для всех рассмотренных композиций Mg . $P_{\text{tr.}}$ - величина давления спинового (HS-LS) перехода. $|\Delta V|$ и $\Delta V/V$ абсолютное и относительное изменение объема элементарной ячейки при HS-LS переходе.

$\text{Mg } x$	V_0 (а.е. ³)	$K_{0,T}^{HS}$ (ГПа)	$K_{0,T}^{LS}$ (ГПа)	$P_{\text{tr.}}$ (ГПа)	ΔV (а.е. ³)	$\Delta V/V$ (%)
0	144.1	142	210	73	10.2	9
0.125	143.1	139	205	82	8.3	8
0.25	141.3	137	201	83	7.1	7
0.375	139.5	138	213	77	7.2	7
0.5	138.6	139	200	49	8.6	8
0.625	135.5	142	185	61	5.2	5
0.75	133.8	151	169	52	4.7	4
0.875	132.9	159	158	21	5.1	4

Под давлением, в согласии с экспериментом, в $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ происходит спиновый HS-LS переход, сопровождающийся коллапсом локальных моментов в низко-спиновое (LS) состояние [178, 197, 215, 228–230, 232]. 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 $0.7 \mu_B$ [30, 44, 46]. Также, как и в FeO, 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 $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ сопровождается существенным уменьшени-

ем объёма (скачком) 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. Действительно, в то время как для (Fe,Mg)O с Mg $x < 0.5$, давление перехода ~ 80 ГПа и достаточно слабо зависит от Mg x , для $x > 0.5$ оно существенно снижается. Так, к примеру, для $x = 0.75$ критическое давление 52 ГПа, на 35 % ниже. Это согласуется с заметным увеличением модуля всестороннего сжатия для HS (Fe,Mg)O, с ~ 140 до 160 ГПа, т.е. на 12 %. Отметим, что данное поведение сопровождается постепенным уменьшением равновесного объёма элементарной ячейки. Так же, происходит заметное изменение границы HS-LS перехода, с 50-140 ГПа в FeO до 30-88 ГПа в (Fe,Mg)O с Mg $x = 0.75$. Отметим, что данное поведение хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями [229, 244].

Данные результаты для электронных свойств, равновесного объёма и фазового равновесия полученные в рамках DFT+DMFT подхода находятся в хорошем количественном согласии с доступными экспериментальными данными [178, 197, 215, 216, 224, 228–230, 244]. Отметим, что свойства (Fe,Mg)O под давлением (качественно) согласуются с поведением чистого FeO. В обеих системах происходит существенное изменение в поведении Fe $3d$ электронов, переход от локализованного к итинерантному (коллективизированному) состоянию. Важно отметить, что HS-LS переход в (Fe,Mg)O сопровождается сильным увеличением модуля всестороннего сжатия, кроме случая $x = 0.875$, где $K_{0,T}$ остается без (заметных) изменений (158-159 ГПа).

Несмотря на то, что в обоих пределах, с большим и малым содержанием Fe, (Fe,Mg)O испытывает HS-LS переход, данные системы имеют существенно разные электронные свойства при высоких давлениях. В частности для (Fe,Mg)O

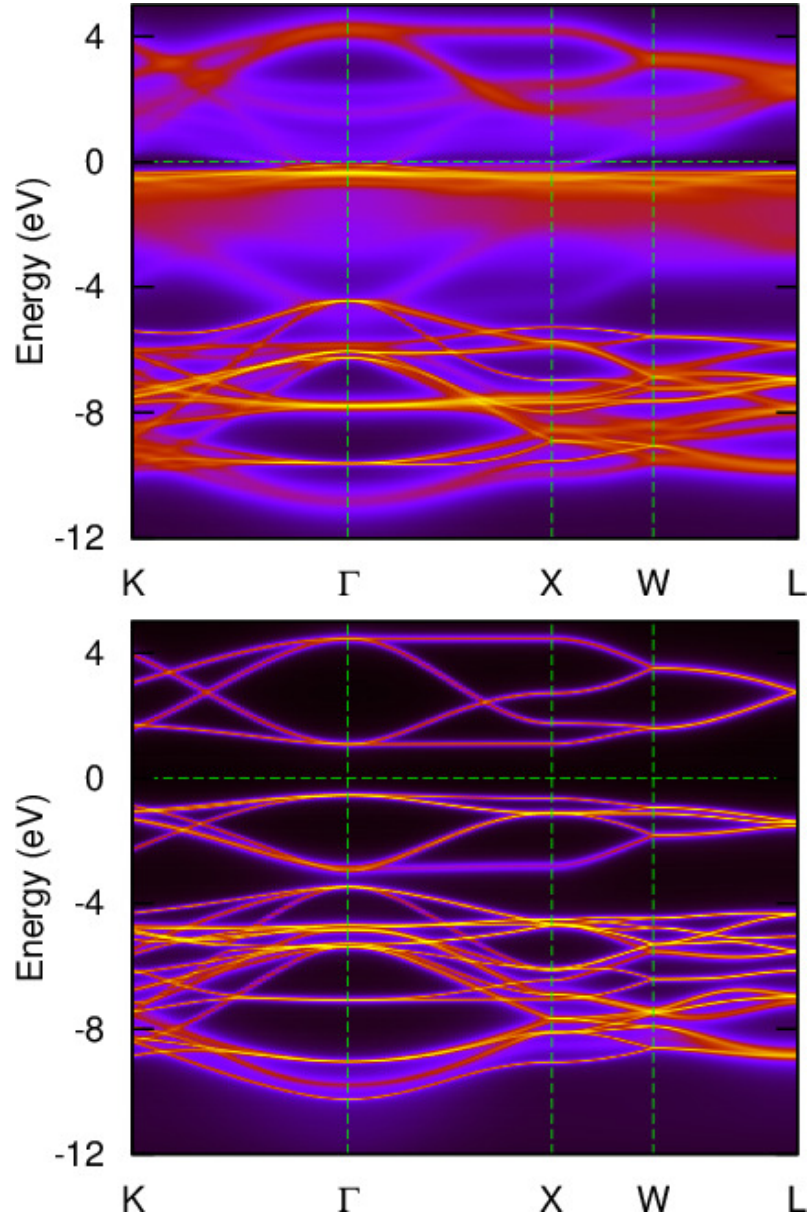


Рис. 6.5. $\mathbf{k}$ -разрешенные Fe 3d и O 2p спектральные функции парамагнитного низкоспинового (LS) состояния (Fe,Mg)O вычисленные в DFT+DMFT для концентрации Mg $x = 0.25$ и объема решетки $V \sim 0.61 V_0$ (верхняя панель) и для $x = 0.75$ и объема решетки $V \sim 0.64 V_0$ (нижняя панель). V_0 - равновесный объем решетки полученный в DFT+DMFT.

с большим содержанием Fe (содержание Mg $x < 0.25$), переход HS-LS в B1 структуре сопровождается моттовским переходом в металлическое состояние. (Fe,Mg)O с $x = 0.25$ показывает семи-металлическое поведение, с наличием существенного размытия электронных состояний вблизи уровня Ферми (некогерентные состояния с конечным временем жизни квазичастиц) за счет эффекта электрон-электронных корреляций. В противоположность этому, в (Fe,Mg)O с содержанием Mg $x > 0.25$, фаза высокого давления остается изоляторной. Более того, для случая Mg $x > 0.25$ запрещенная энергетическая щель увеличивается выше HS-LS перехода. Детальный анализ поведения СЭЧ с давлением в Fe-бедном (Fe,Mg)O позволяет предположить, что спиновой переход сопровождается переходом из фазы мотовского в фазу зонного изолятора. В последнем случае, для Mg $x = 0.75$, электронные состояния остаются высоко когерентными, без наличия существенного размытия. Последнее, как правило, определяется конечным временем жизни возбуждений, вызванного эффектом электрон-электронных корреляций. Данное наблюдение позволяет заключить, что эффект динамических электронных корреляций в Fe-бедном (Fe,Mg)O не является определяющим, предполагается важность эффектов расщепления кристаллическим полем и их усиление за счет статических корреляций.

На Рисунке 6.6 приведен результат поведения магнитных и решеточных свойств (Fe,Mg)O как функции содержания Mg x , полученный в рамках DFT+DMFT. Под давлением в системе (Fe,Mg)O происходит коллапс локальных моментов в низко-спиновое состояние. Рассчитанная 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 [224, 229, 230]. Это приводит к существенному уменьшению равновесного объёма решетки HS (Fe,Mg)O на $\sim 9\%$ при движении от FeO к MgO. Для (Fe,Mg)O с Mg $x < 0.5$ (при нормальном давлении) модуль всесто-

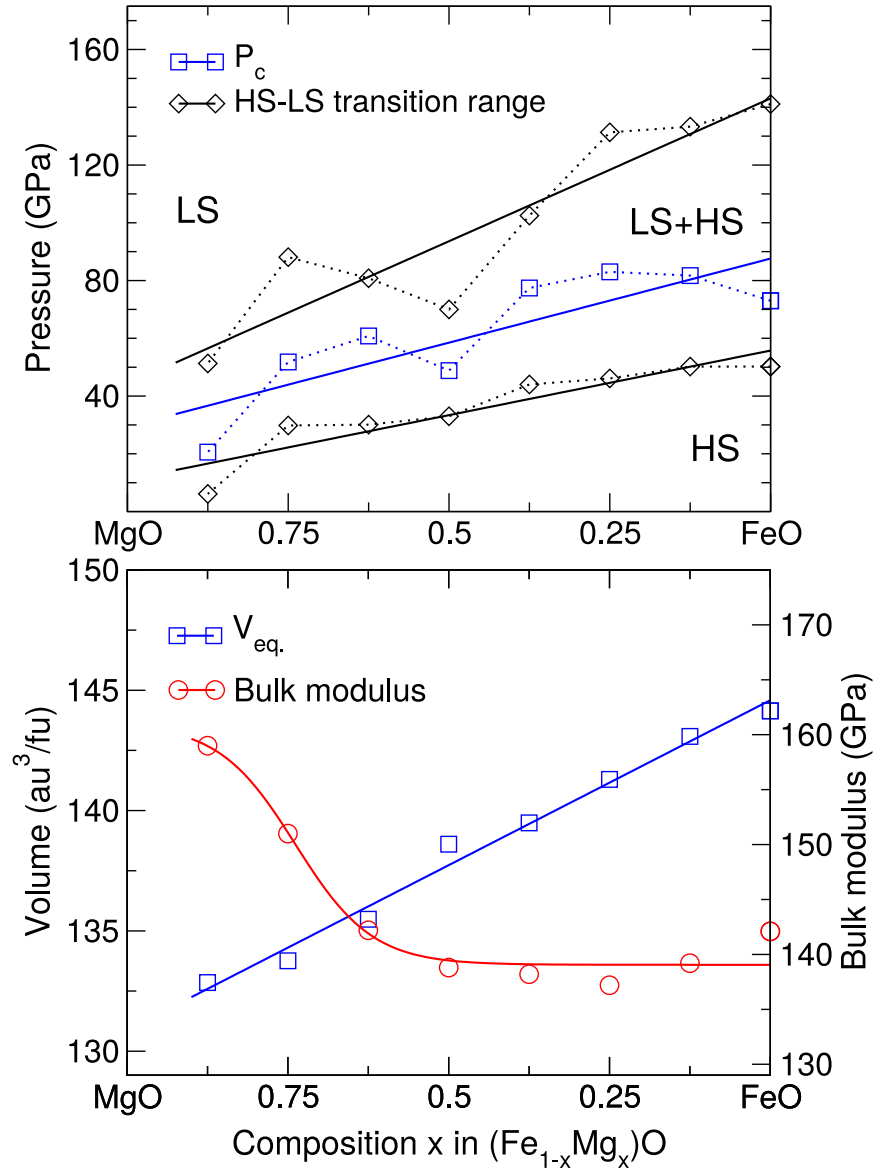


Рис. 6.6. Критическое давление перехода p_c (верхняя панель) и величина равновесного объёма и модуля всестороннего сжатия (нижняя панель), вычисленные в рамках DFT+DMFT при $T = 1160$ К как функция содержания Mg x . HS и LS - высокоспиновое и низкоспиновое состояния соответственно. Для Mg x приведены оценки границы HS-LS перехода.

ронного 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 %. Важно отметить, что добавление Mg может интерпретироваться как эффективное химическое давление, действующее на высоко-спиновое состояние Fe^{2+} иона, что приводит к изменению отношения эффективного кулоновского взаимодействия к ширине Fe $3d$ зоны. В рамках общей фазовой диаграммы HS-LS перехода в двух-орбитальной модели Хаббарда [245], это может приводить к переходу из фазы высокоспинового (HS) моттовского диэлектрика в фазу низкоспинового (LS) зонного диэлектрика (при увеличении расщепления кристаллическим полем под давлением), т.е. без металлизации системы.

Результаты полученные в рамках DFT+DMFT подхода находятся в хорошем согласии с экспериментом и дают целостную картину поведения (Fe,Mg)O под давлением. В то время как электронные и решеточные свойства в (Fe,Mg)O слабо меняются для Mg $x < 0.5$, для $x > 0.5$ они существенно отличны. Данное поведение объясняется более локальной природой магнитных взаимодействий Fe^{2+} ионов в Fe-бедных композициях (Fe,Mg)O. Действительно, известно, что вклад межузельного обменного Fe-Fe взаимодействия имеет тенденцию к стабилизации высоко-спинового состояния Fe^{2+} ионов для более высоких давлений. Это предполагает важность учета эффекта перколяции для понимания магнитных и решеточных свойств (Fe,Mg)O с Mg $x > 0.88$. 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 [230]. Важно отметить принципиальную важность дальнейших теоретических и экспериментальных исследований поведения (Fe,Mg)O при высоких давлениях и температурах, изучении влияния ближнего порядка и кластеризации (образования кластеров Fe) [243] и возможного распада (Fe,Mg)O [216, 246], для лучшего понимания физических

и химических процессов протекающих в нижней мантии и внешнем ядре нашей планеты.

В данной главе было представлено исследование электронной структуры, спинового состояния Fe^{2+} ионов и решеточных свойств оксида FeO легированного Mg – магнезиовюстита $(Fe_{1-x}Mg_x)O$. Данное исследование проводилось для $(Fe,Mg)O$ в парамагнитном состоянии с кристаллической структурой $B1$ -типа под давлением в рамках комбинированного, самосогласованного по зарядовой плотности $DFT+DMFT$ метода.

$DFT+DMFT$ метод дает качественно и количественно верное описание физических свойств парамагнитного состояния $(Fe,Mg)O$ в широком интервале давлений и концентраций Mg $x = 0 - 0.875$. Показано, что электронные и решеточные свойства $(Fe,Mg)O$ сильно зависят от величины содержания Mg .

Проведен анализ поведения магнитных и решеточных свойств $(Fe,Mg)O$ как функции содержания Mg x . Показано, что под давлением в $(Fe,Mg)O$ происходит переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние, сопровождающийся коллапсом (скачкообразным уменьшением) объёма элементарной ячейки. Были проведены оценки величины критического давления $HS-LS$ перехода, величина равновесного объёма и модуля всестороннего сжатия как функции содержания Mg x .

Показано, что спиновый переход сопровождающийся коллапсом локальных магнитных моментов. Для Mg $x \leq 0.25$ данный переход сопровождается металлизацией системы. Для Mg $x > 0.25$ $(Fe,Mg)O$ остается диэлектриком – под давлением происходит переход диэлектрик Мотта-зонный диэлектрик.

Результаты для электронных свойств, равновесного объёма и фазового равновесия полученные в рамках $DFT+DMFT$ подхода находятся в хорошем количественном согласии с доступными экспериментальными данными. От-

мечено, что добавление Mg может интерпретироваться как эффективное химическое давление, действующее на высоко-спиновое состояние Fe^{2+} иона.

Полученные 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 низкоспиновом состоянии.

$DFT+DMFT$ расчеты электронных, магнитных и решеточных свойств серии оксидов $(Fe,Mg)O$ под давлением выполнены автором совместно с Р. Назаровым. Анализ полученных результатов проведен автором совместно А. Пономаревой и И. А. Абрикосовым.

Результаты данной части диссертации (частично или полностью) изложены в трех статьях в журналах *Physical Review B* и *High Pressure Research* [32, 44, 46], доложены на следующих семинарах и международных конференциях: на семинарах кафедры теоретической физики III, университета г. Аугсбурга, (*Theoretische Physik III, Universität Augsburg*) (г. Аугсбург, Германия, июнь 2015 г., январь и ноябрь 2017 г.), Коллеж де Франс (СРНТ, *Collège de France*) (г. Париж, Франция, май 2015 г.), технического университета г. Вены (*TU Wien*) (г. Вена, Австрия, июль 2015 г.), политехнической школы (СРНТ, *École Polytechnique*) (г. Париж, Франция, май 2016 г.), университета Париж-Сакле (*SPEC, Université Paris-Saclay, CEA Saclay*) (г. Жифф-сюр-Иветт, Франция, июнь 2016 г.) на ежегодных съездах немецкого физического сообщества, *DPG-Tagungen - Deutsche Physikalische Gesellschaft* (г. Регенсбург, март 2016 г., г. Дрезден, март 2017 г., Германия), на 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.), на 54-ой международной конференции по науке и технологиям высокого давления, *EHPRG* (г. Байройт, Германия, сентябрь 2016 г.), на сателлит-

ной 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 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 3-ей международной конференции “Теория электронной структуры для ускоренной разработки материалов: новый инструмент в материаловедении” (г. Москва, октябрь 2017 г.) и международной конференции “Сильно коррелированные электронные системы”, SCES 2017 (г. Прага, Чехия, июль 2017 г.).

Глава 7

Переход Мотта металл-диэлектрик и решеточная стабильность V_2O_3

7.1. Кристаллическая структура и физические свойства

Теоретическое описание фазового перехода Мотта металл-диэлектрик – перехода между парамагнитным металлом и парамагнитным диэлектриком в сильно коррелированных электронных системах – является одной из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния [1, 3–6]. Данное явление обычно наблюдается в оксидах переходных металлов с частично заполненными d и f зонами вблизи уровня Ферми. Оксид V_2O_3 допированный Cr, $(V_{1-x},Cr_x)_2O_3$, по всей видимости, является одним из наиболее известных и хорошо изученных примеров данного класса материалов [26, 29, 191, 191, 247–262]. При обычных условиях, V_2O_3 является парамагнитным металлом с тригональной корундовой кристаллической структурой (пространственная группа симметрии $R\bar{3}c$) [247–250]. Экспериментальная фазовая диаграмма (температура-давление) для V_2O_3 приведена на Рисунке 7.1. 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

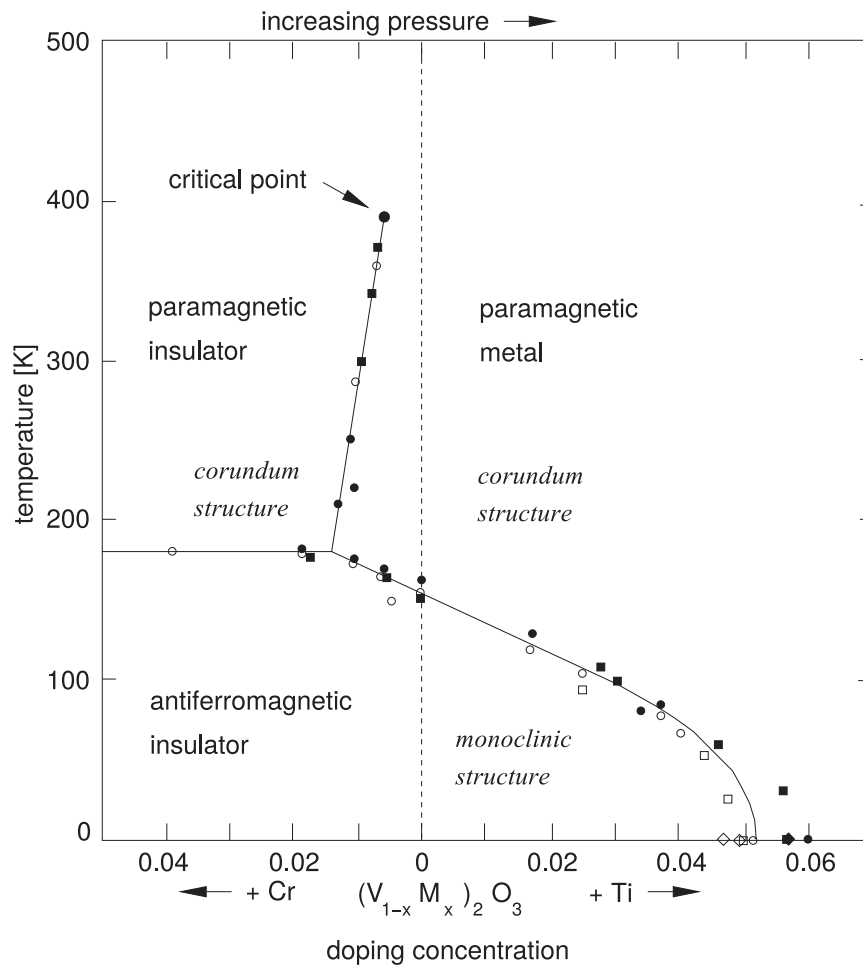


Рис. 7.1. Экспериментальная фазовая диаграмма оксида V_2O_3 при допировании Cr/Ti (химическое давление) от температуры. Показан переход Мотта металл-диэлектрик как функция давления и допирования Cr/Ti [248].

при допировании Cr. На Рисунке 7.2 представлен пример такого перехода под давлением для V_2O_3 с содержанием Cr 3.75 %, как функции температуры. Отдельно отметим, что симметрия решетки ($R\bar{3}c$) при данном переходе не меняется, т.е. переход является изоструктурным. Однако, наблюдается скачек объема $\Delta V/V \sim 1.3$ % (объем решетки увеличивается), а так же скачком уменьшается отношение решеточных параметров c/a [248]. 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 $(V, Cr)_2O_3$ рассматривается как классический пример перехода металл-диэлектрик мотт-хаббардовского 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 переходу Мотта [247–250]

Свойства V_2O_3 интенсивно исследовались последние несколько десятилетий [26, 29, 191, 247–250, 252–258]. Тем не менее, до сих пор не получено детального микроскопического понимания взаимного влияния изменений электронной структуры и решеточных свойств парамагнитного состояния V_2O_3 вблизи перехода Мотта. Отметим что, анализ спектров поглощения рентгеновской спектроскопии (x-ray absorption spectroscopy, XAS) показывает сложное поведение решетки вблизи MIT [264–266]. Так, было обнаружено появление локальных моноклинных искажений в металлической фазе V_2O_3 (допированного Al), в непосредственной близости от MIT перехода. Данное поведение может быть интерпретировано как структурный прекурсор-эффект MIT перехода в V_2O_3 .

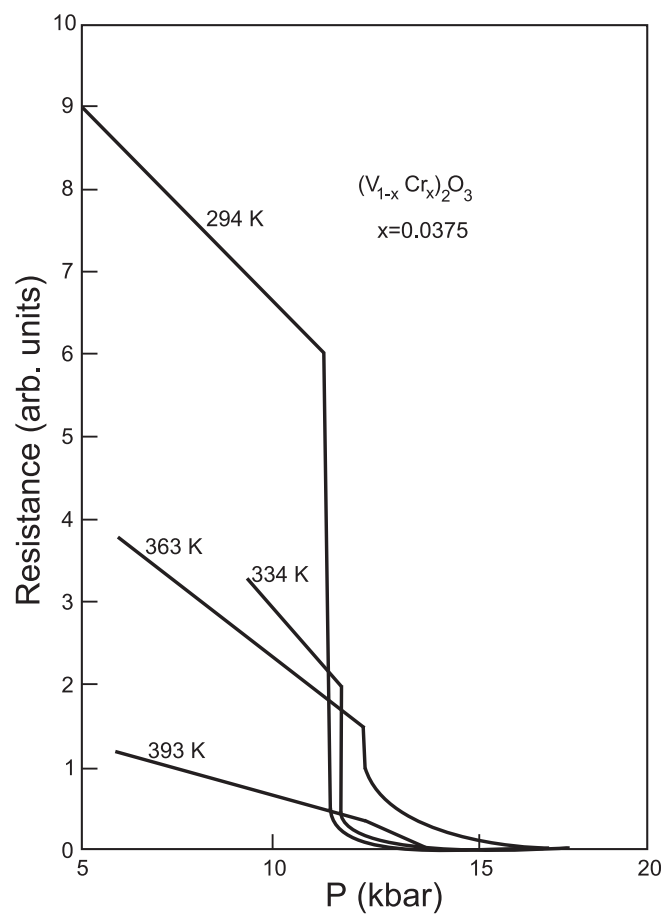


Рис. 7.2. Переход Мотта металл-диэлектрик в парамагнитной фазе V_2O_3 , допированном Cr ($x = 0.0375$) [263].

Очевидно, что для описания электронных и решеточных свойств V_2O_3 требуется подход позволяющий учесть взаимодействие сильных кулоновских корреляций с решёточными степенями свободы [26, 29, 255]. Важно отметить, что современные *ab initio* методы, такие как LDA/GGA+ U , основаны на статическом приближении эффекта одноузельных кулоновских корреляций, и следовательно, имеют лишь ограниченную применимость [11–14]. Данные методы, благодаря пренебрежению влиянием сильных (динамических) корреляций локализованных $V\ 3d$ электронов, не позволяют описать такие основные аспекты перехода Мотта в парамагнетиках, как формирование хаббардовских подзон, когерентное поведение квазичастиц, сильную перенормировку эффективной электронной массы в металлической фазе вблизи перехода Мотта. Данная проблема была решена 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 V_2O_3 [29].

Вычисление спектральных свойств в рамках DFT+DMFT подхода дает хорошее количественное согласие с фотоэмиссионными, рентгеновскими измерениями, а так же с измерениями оптической проводимости вблизи MIT [26, 29, 191, 253, 255, 256, 258, 262]. В частности было продемонстрировано, что во всех фазах V^{3+} (электронная конфигурация $3d^2$) находятся в состоянии $S = 1$, со смешанной (a_{1g}, e_g^π) и (e_g^π, e_g^π) орбитальной заселенностью ($V\ 3d$ состояния расщепляются в октаэдрическом поле кислорода на t_{2g} и e_g^σ зоны; благодаря тригональному искажению VO_6 октаэдров, t_{2g} зона далее расщепляется на однократно вырожденную a_{1g} и двукратно e_g^π). Вблизи MIT, DFT+DMFT вычисления предсказывают сильное орбитально-селективное поведение электронной когерентности, вызванное эффектом электронных корреляций. Как показано в [29], DFT+DMFT метод (с учетом полного согласования по зарядовой плотно-

сти) дает качественно верное описание электронных, спектральных и решеточных свойств V_2O_3 . Более того, показано, что механизм MIT перехода связан с сильной орбитально-селективной перенормировкой $V t_{2g}$ состояний [29]. Так, эффективная электронная масса $V e_g^\pi$ состояний расходится, в согласии с моделью перехода Бринкмана-Райса [211]. В дополнение к этому, DFT+DMFT вычисления показывают возможное расслоение (decoupling) структурного превращения (в данном случае изменение параметра c/a) и электронного перехода Мотта, вблизи MIT.

7.2. Детали расчетов

В настоящей главе представлены результаты исследования электронной структуры, магнитных и решёточных свойств оксида V_2O_3 в парамагнитном состоянии в рамках DFT+DMFT метода [2, 16, 29, 30, 44, 84, 86, 87, 93, 111]. В DFT использовался метод псевдопотенциала с обменно-корреляционным потенциалом вида Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (PBE, GGA) [10]. В расчетах применялись “ультрамягкие” вандербильтовские псевдо-потенциалы, с нелинейной поправкой остовных состояний [50, 51, 65]. Энергия отсечки по кинетической энергии для разложения электронных состояний по плоским волнам составляла 45 ридбергов. В процессе самосогласования, интегрирование в обратном пространстве проводилось по сетке с использованием 512 $\mathbf{k}$ -точек в полной зоне Бриллюэна. В данной работе был проведен учет полного самосогласования по зарядовой плотности в комбинированном методе DFT+DMFT (использовалась сетка из 64 $\mathbf{k}$ -точек).

В рамках решения решёточной задачи DMFT, использовался модельный гамильтониан построенный для $V t_{2g}$ состояний с использованием формализма функций Ванье [43, 52–55]. Для решения примесной задачи Андерсона (для коррелированных $V t_{2g}$ состояний) использовался континуальный по времени

сегментный метод квантового Монте Карло с разложением по гибридизации (СТ-QMC) [58, 59]. Параметры кулоновского взаимодействия $U = 5.0$ эВ и обмена Хунда $J = 0.93$ эВ брались из литературы [26, 29, 191, 253, 255, 256, 258, 262]. DFT+DMFT расчеты проводились для электронной температуры $T = 390$ К (обратная температура 30 эВ $^{-1}$), ниже критической точки $T_c \sim 458$ К. Аналитическое продолжение локальной функции Грина с мнимого времени на вещественные частоты проводилось с использованием метода максимальной энтропии. Поправка на двойной учет проводилась в виде FLL [11, 12, 34].

Основные результаты данного исследования представлены в работах [29, 43].

7.3. Переход Мотта металл-диэлектрик без учета переноса заряда

В данной работе, в рамках DFT+DMFT подхода, проводилось исследование структурной фазовой стабильности парамагнитного оксида V_2O_3 , изучалось влияние электронных корреляций на кристаллическую структуру V_2O_3 вблизи перехода Мотта [29]. В рамках исследования фазовой стабильности, использовались атомные позиции и отношение параметров решетки c/a , взятые из эксперимента [247, 248, 250]. Для этого брались структурные параметры парамагнитного металла V_2O_3 (PM) и диэлектрика $(V_{0.962}Cr_{0.038})_2O_3$ (PI), и вычислялась полная энергия системы как функция объёма.

На Рисунке 7.3 приведены результаты расчетов внутренней энергии V_2O_3 в рамках nm-GGA и DFT+DMFT методов. nm-GGA не дает качественно верного описания свойств V_2O_3 – предсказывает металл для всех значений объёма, без структурного перехода PM-PI. Равновесные параметры решетки $a = 4.923$ Å и $a = 4.955$ Å для PM и PI V_2O_3 , соответственно, существенно ниже экспериментальных значений. Модуль всестороннего сжатия $K_{0,T} \sim 252$ ГПа в обеих

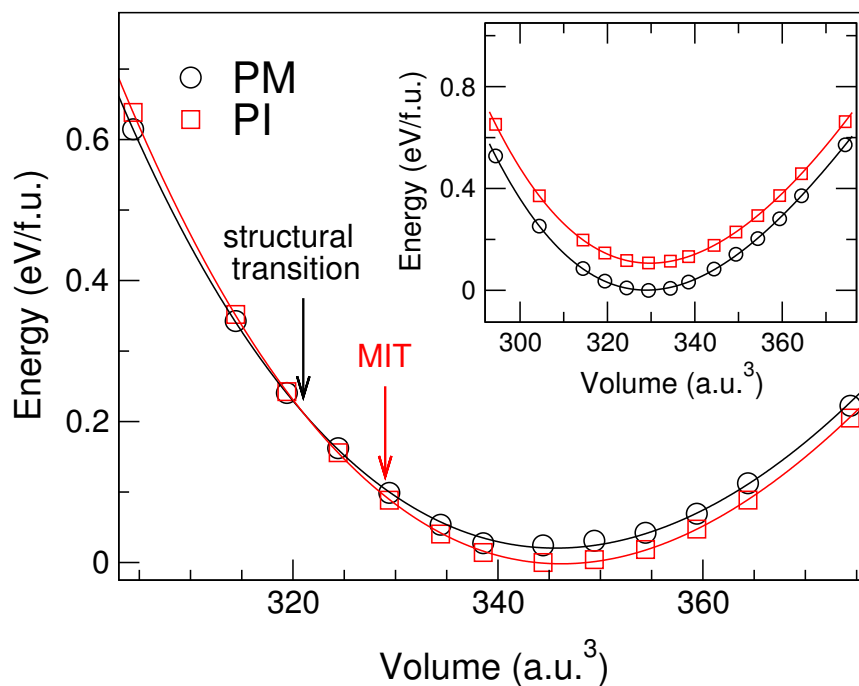


Рис. 7.3. Полная энергия V_2O_3 в парамагнитной структурной фазе металла (PM) и диэлектрика (PI), вычисленная в DFT+DMFT без зарядового самосогласования при $T = 390$ K как функция объёма ячейки. При атмосферном давлении стабильна PI V_2O_3 фаза диэлектрика. В области положительных давлений отмечены два перехода: переход диэлектрик-металл при ~ 125 кбар и структурный PI-PM при ~ 186 кбар. В ставке к рисунку приведены результаты nm-GGA вычислений полной энергии PM и PI структурных фаз V_2O_3 . nm-GGA дает металл с кристаллической структурой PI, без каких либо признаков перехода металл-диэлектрик под давлением, в качественном противоречии с экспериментом.

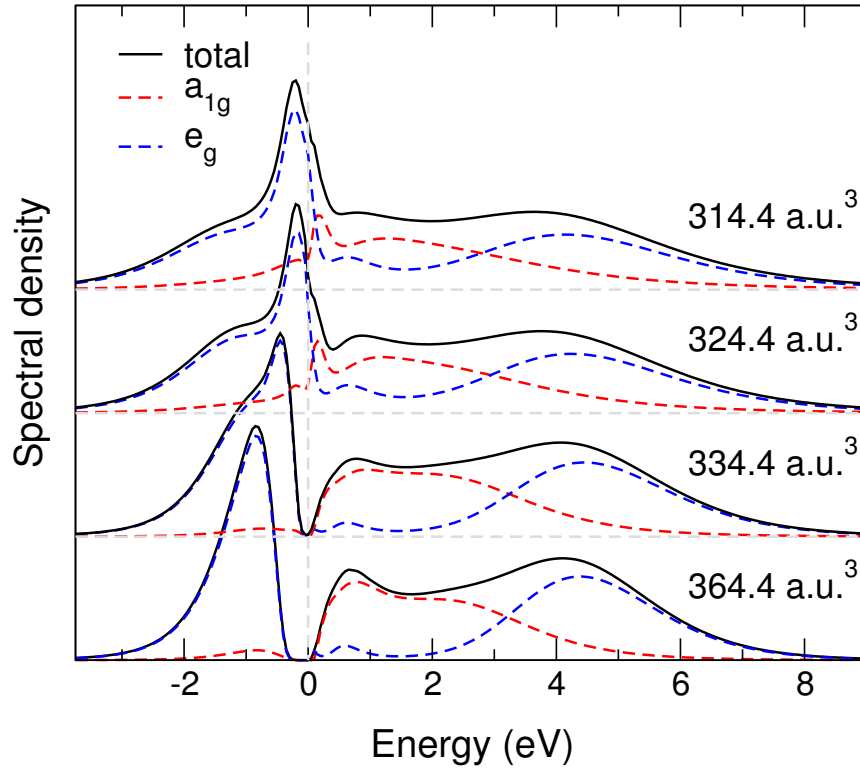


Рис. 7.4. Эволюция спектральных свойств парамагнитного состояния V_2O_3 под давлением. Полные и парциальные плотности $V t_{2g}$ (a_{1g} и e_g^π) состояний вычислены в DFT+DMFT (без самосогласования по зарядовой плотности) для $T = 390$ К. При расширении элементарной ячейки (в области положительного давления) между 324.4-334.4 а.е.³ происходит переход Мотта диэлектрик-металл.

фазах.

В отличие от nm-GGA, учет эффекта локальных кулоновских корреляций в рамках DFT+DMFT подхода, дает количественно верное описание равновесных параметров решетки и модулей всестороннего сжатия: $a = 5.005/5.035$ Å и $K_{0,T} = 202/222$ ГПа для РМ/РІ фаз соответственно. Важно отметить, что в данных DFT+DMFT расчетах не учитывался перенос заряда за счет корреляционных эффектов. В согласии с ранее опубликованными расчетами [191, 253, 254, 256–258, 262], 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 $T = 390$ К.

Эволюция спектральных функций с объёмом решетки приведена на Рисунке 7.4. Отметим, что в рамках DFT+DMFT подхода, в отличие от nm-GGA, удаётся получить как переход диэлектрик-металл (при положительном давлении $p_{el.} \sim 125$ кбар), так и структурный переход ($p_c \sim 186$ кбар). Данное DFT+DMFT решение, однако, обладает серией существенных недостатков, которые находятся в качественном противоречии с экспериментом [247–250, 263]. Во первых, в противоречии с экспериментом, термодинамическим равновесием при нормальных условиях обладает PI V_2O_3 фаза (выигрыш в полной энергии $\Delta E = E_{PM} - E_{PI} \sim 20$ мэВ/ф.е.), которая является мотт-хаббардовским изолятором при давлениях $p < p_{el.} = 125$ кбар ($p_{el.}$ соответствует уменьшению объёма решетки на $\Delta V/V_0 \sim 5$ %). Во вторых, структурное PM-PI превращение происходит при значительном положительном давлении $p_c \sim 186$ кбар, что подразумевает уменьшение объёма 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 [267, 268]. 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 [191, 253].

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 [84, 86, 93, 111]. Действительно, сильное расщепление a_{1g} - e_g^π 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 (как правило) не вызывает качественных затруднений в описании свойств металлических магнетиков и мотт-хаббардовских 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, 4 приведены соответствующие сравнения.

7.4. Электронные и решеточные свойства V_2O_3 вблизи перехода Мотта

Как было показано выше, учет корреляционных эффектов в рамках DFT+DMFT подхода без полного зарядового согласования не дает корректного описания фазового равновесия V_2O_3 . Так, при $p = 0$ Па стабильна диэлектрическая фаза PI V_2O_3 , с сильной орбитальной поляризацией, что явно противоречит эксперименту. Данная проблема была успешно решена в [29], в рамках самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT подхода. Результаты для структурного фазового равновесия V_2O_3 , полученные с учетом перераспределение зарядовой плотности, приведены на Рисунке 7.5. 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 объёма решетки, на $\Delta V/V_0 \sim 1.5$ %, при отрицательном давлении $p_c \sim -28$ кбар, в качественном согласии с экспериментом [247, 250, 263]. Фазовый переход сопровождается резким увеличением объёма на ~ 0.5 % и одновременным уменьшением отношения c/a на 1.5%. Данный результат качественно отличается от результатов DFT+DMFT подхода без полного зарядового согласования (см. §7.3), что еще раз подтверждает важность учета

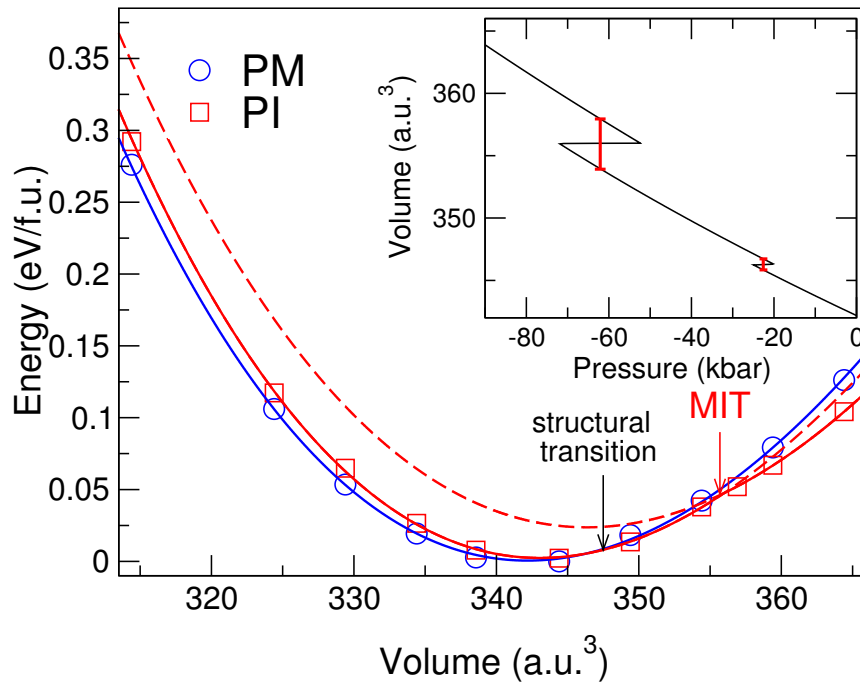


Рис. 7.5. Полная энергия V_2O_3 в парамагнитной структурной фазе металла (PM) и диэлектрика (PI), вычисленная в самосогласованном по зарядовой плотности DFT+DMFT методе при $T = 390$ К как функция объёма ячейки. При атмосферном давлении стабильна PM V_2O_3 фаза металла. В ставке к рисунку приведено полученное в DFT+DMFT уравнение состояния V_2O_3 . Отмечены два перехода: структурный PM-PI при ~ -28 кбар и металл-диэлектрик при ~ -68 кбар.

переноса заряда в V_2O_3 при переходе Мотта. 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). Интересно, что модуль сжатия в PM V_2O_3 ($K_{0,T} = 219$ ГПа) заметно выше чем в PI (204 ГПа), что подразумевает увеличение сжимаемости при фазовом переходе. Важно отметить, что полная энергия системы имеет anomalous поведение при MIT, (по всей видимости) связанное с расходимостью сжимаемости, в согласии модельными вычислениями [269, 270]. Более детальный анализ показывает скачек объёма на ~ 1 %.

На Рисунке 7.6 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 объёма решетки (отклонения $< 5\%$), несколько уменьшается при структурном РМ-РІ превращении (т.к. при переходе усиливается орбитальная поляризация). Результат для (a_{1g}, e_g^π) орбитальных заселенностей (0.44, 0.78) для РМ и (0.42, 0.79) для РІ V_2O_3 находится в хорошем согласии с оценками в [251]. Важно отметить, что 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.

Данный подход в рамках самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT метода позволяет по новому интерпретировать механизм MIT перехода в V_2O_3 . На Рисунке 7.7 представлен детальный анализ квазичастичного веса (Z) a_{1g} и e_g^π орбиталей в РІ фазе V_2O_3 . Используя полиномиальную регрессию мнимой части собственной энергии $Im\Sigma(\omega)$ на нижних мацубаровских частотах $i\omega_n$, квазичастичный вес определяется как $Z = [1 - \partial Im\Sigma(\omega)/\partial\omega]_{\omega=0}^{-1}$. При увеличении объёма решетки квазичастичный вес a_{1g} и e_g^π орбиталей монотонно спадает. Вблизи точки MIT перехода $Z = 0$ для “заполненных” e_g^π орбиталей, т.е. $Im\Sigma(\omega)$ расходится при $\omega = 0$, в то время как для a_{1g} орбиталей квазичастичный вес остается конечным. Это подразумевает, что эффективная электронная масса e_g^π состояний расходится в точке перехода металл-диэлектрик, в качественном согласии с термодинамическими измерениями V_2O_3 [267, 268].

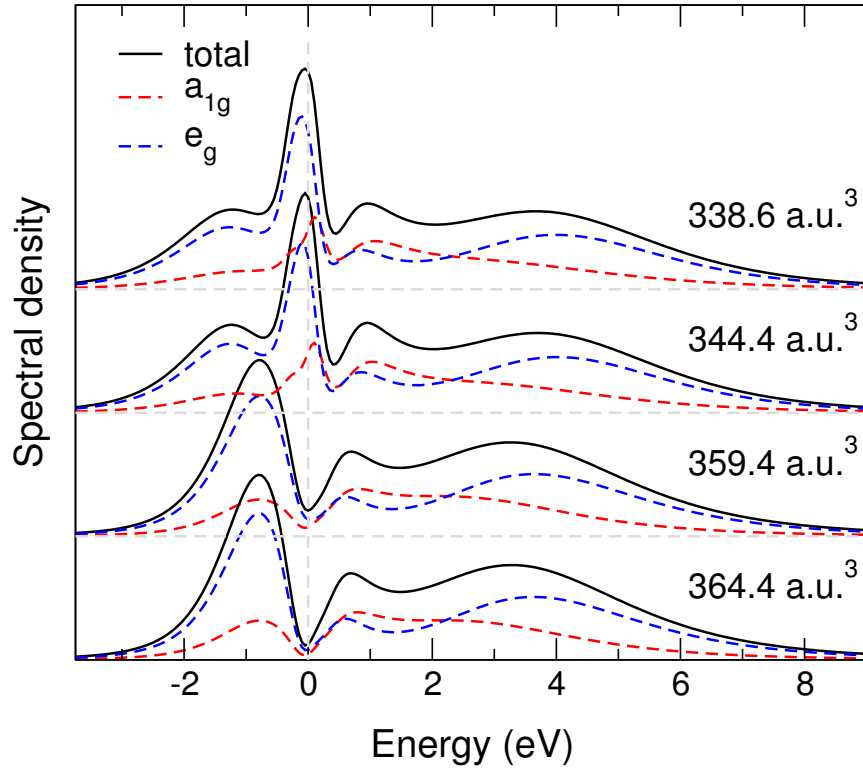


Рис. 7.6. Эволюция спектральных свойств парамагнитного состояния V_2O_3 под давлением. Полные и парциальные плотности $V t_{2g}$ (a_{1g} и e_g^π) состояний вычислены в DFT+DMFT для $T = 390$ К. При расширении элементарной ячейки (в области отрицательного химического давления) между 344.4-359.4 а.е.³ происходит переход Мотта металл-диэлектрик.

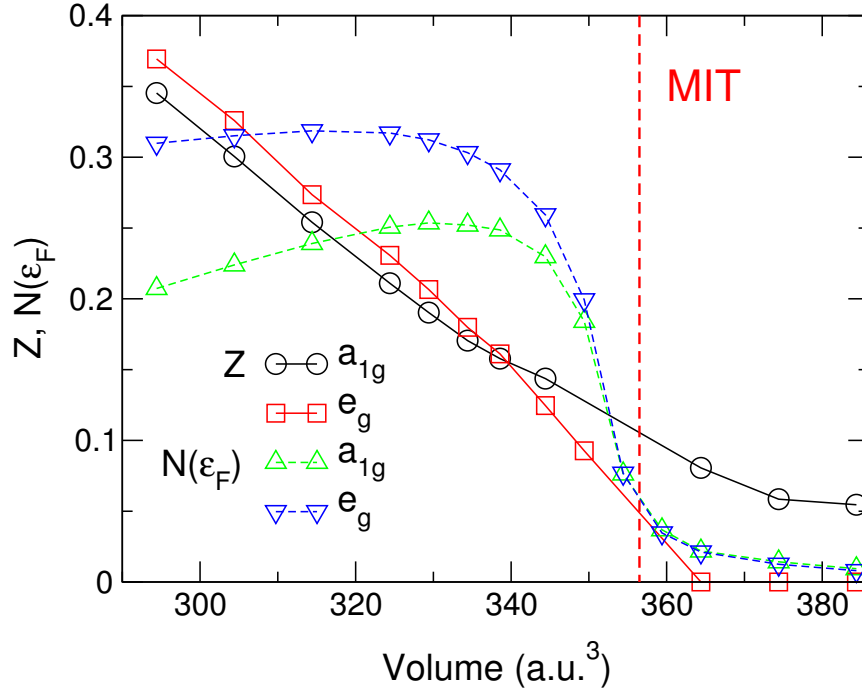


Рис. 7.7. Квазичастичный вес Z и спектральный вес $V t_{2g}$ (a_{1g} и e_g^π) состояний на уровне Ферми $N(E_F) = -\frac{\beta}{2}G(\tau = \frac{\beta}{2})$, вычисленные в DFT+DMFT при $T = 390$ К для парамагнитного состояния структурной фазы PI V_2O_3 , в зависимости от объёма ячейки. Квазичастичный вес Z вычислялся из полиномиальной подгонки мнимой части СЭЧ $Im\Sigma(\omega)$ на нижних мацубаровских частотах $i\omega_n$ из уравнения $Z = [1 - \partial Im\Sigma(\omega)/\partial\omega]_{\omega=0}^{-1}$. Переход металл-диэлектрик Мотта показан вертикальной пунктирной линией.

Важно отметить, что данная расходимость совпадает с резким падением спектрального веса a_{1g} и e_g^π орбиталей на уровне Ферми, приведенного на Рисунке 7.7. 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 [29]. Отметим, что данное объяснение находится в качественном согласии с моделью MIT перехода Бринкмана-Райса [211].

В заключении еще раз подчеркнём, что результаты расчетов электронной структуры, равновесных параметров решетки и структурной фазовой стабильности V_2O_3 , полученные в рамках полностью самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT метода, находятся в хорошем согласии с экспери-

ментальными данными. Данные вычисления демонстрируют критическую важность учета кулоновских корреляций и эффекта переноса заряда для объяснения фазового равновесия V_2O_3 вблизи MIT [29].

В данной главе представлены результаты исследования электронных свойств и структурного фазового равновесия соединения V_2O_3 вблизи перехода Мотта, индуцированного давлением. Вычисления проводились в рамках комбинированного DFT+DMFT подхода развитого автором в работах [24, 29, 32, 44, 48], с учетом полного самосогласования по зарядовой плотности.

В рамках DFT+DMFT подхода подробно исследовалась взаимосвязь между изменением электронной структуры и структурного фазового равновесия парамагнитного состояния V_2O_3 под давлением. DFT+DMFT метод (с учетом зарядового самосогласования) дает качественно и количественно верное описание физических свойств парамагнитного состояния V_2O_3 . Полученные результаты находятся в хорошем количественном согласии с данными экспериментов.

Показана критическая важность как учета кулоновских корреляций, так и эффекта переноса заряда (в рамках зарядового самосогласования) для объяснения спектральных свойств и структурного фазового равновесия V_2O_3 вблизи MIT.

Для всех фаз показано, что V^{3+} ионы имеют $S = 1$ спиновую конфигурацию, с большой заселенностью e_g^π состояний и, меньшим, но существенным вкладом от a_{1g} орбитали. 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 свидетельствует об отсутствии (существенного) изменения орбитальной поляризации при переходе Мотта металл-диэлектрик, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Показано, что при давлении ~ -28 кбар (при расширении решетки) в системе происходит структурный фазовый РМ-РІ переход, сопровождающийся уменьшением отношения параметров решетки c/a на 1.5 % и увеличением (скачком) объёма ячейки на ~ 0.5 %.

Переход Мотта металл-диэлектрик происходит при $p_{el.} \sim -66$ кбар, т.е. при расширении решетки на 2 % выше структурного перехода. Данное наблюдение предполагает, что структурный и электронный переходы в V_2O_3 разнесены – структурное превращение является прекурсором перехода металл-диэлектрик Мотта-Хаббарда. Данный результат свидетельствует о сложном взаимодействии между электронными и решеточными степенями свободы вблизи МІТ в V_2O_3 .

В рамках данной работы, предложено новое объяснение механизма перехода Мотта в V_2O_3 , как электронного перехода связанного с сильной орбитально-селективной перенормировкой $V t_{2g}$ орбиталей: в то время как квази-частичный вес a_{1g} орбиталей при переходе остается конечным, эффективная электронная масса e_g^π состояний расходится в точке перехода металл-диэлектрик, в качественном согласии с термодинамическими измерениями и в согласии с моделью МІТ перехода Бринкмана-Райса.

Все DFT+DMFT расчеты электронных и решеточных свойств V_2O_3 под давлением, равно как и анализ полученных результатов выполнены автором лично.

Результаты данной части диссертации изложены в двух статьях в журналах *Physical Review B* и *Journal of Physics: Condensed Matter* [29, 43], доложены на следующих семинарах и международных конференциях: на семинаре кафедры теоретической физики III, университета г. Аугсбурга, (*Theoretische Physik III, Universität Augsburg*) (г. Аугсбург, Германия, июнь 2014 г.), лаборатории оптики металлов, ИФМ, УрО РАН, (г. Екатеринбург,

ноябрь 2014 г.), Коллеж де Франс (СРНТ, Collège de France) (г. Париж, Франция, май 2015 г.), технического университета г. Вены (TU Wien) (г. Вена, Австрия, июль 2015 г.), университета Париж-Сакле (SPEC, Université Paris-Saclay, CEA Saclay) (г. Жиф-сюр-Иветт, Франция, июнь 2016 г.), на ежегодных съездах немецкого физического сообщества, DPG-Tagungen - Deutsche Physikalische Gesellschaft (г. Дрезден, март 2014 г., г. Берлин, март 2015 г., г. Регенсбург, март 2016 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.), на 18-ой международной конференции по вычислительной физике и материаловедению: методы полных энергий и сил (г. Триест, Италия, январь 2015 г.), на внутренней встрече FOR 1346: “DMFT подход с возможностью прогноза свойств сильно коррелированных материалов” (г. Вюрцбург, Германия, февраль 2015 г.), СЕСАМ-конференции “Перспектива многочастичных методов: полная энергия, спектроскопия и зависящая от времени динамика” (г. Бремен, Германия, апрель 2015 г.), на 2-ой международной конференции по DMFT методу для сильно коррелированных материалов (г. Дрезден, Германия, октябрь 2015 г.), АММ-2016, в рамках XX-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 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.).

Глава 8

Электронные, магнитные и решеточные превращения в гематите ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) вблизи перехода Мотта под давлением

8.1. Электронные, магнитные и решеточные свойства

Экспериментальное и теоретическое исследование различных аспектов взаимодействия электронов с решеткой в соединениях с сильными кулоновскими корреляциями довольно широко представлено в литературе. Данный вопрос подробно обсуждался в Главах 5 и 7 в контексте описания электронных, магнитных и решеточных свойств (парамагнитных фаз) оксидов переходных металлов, таких как серии монооксидов MnO , FeO , CoO и NiO , и оксида V_2O_3 , в рамках DFT+DMFT метода [2, 15, 16, 29, 30, 44, 84, 86, 87, 93, 111]. Как было показано, сложное взаимодействие между электронной структурой и решеткой вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик (MIT) приводит к различным аномалиям электронных, магнитных и решеточных свойств данных соединений.

В данной главе мы рассмотрим минерал гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), который также является одним из классических примеров коррелированного диэлектрика мотт-хаббардовского типа с широкой запрещенной энергетической щелью ~ 2.5 эВ [271–274]. При атмосферном давлении соединение Fe_2O_3 кристаллизуется в тригональной корундовой кристаллической структуре, с пространственной группой симметрии $R\text{-}\bar{3}c$ [275, 276]. 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 $R\text{-}\bar{3}c$ фазе Fe_2O_3 эквивалентны. Согласно данным магнитных измерений, ниже температуры Нее-

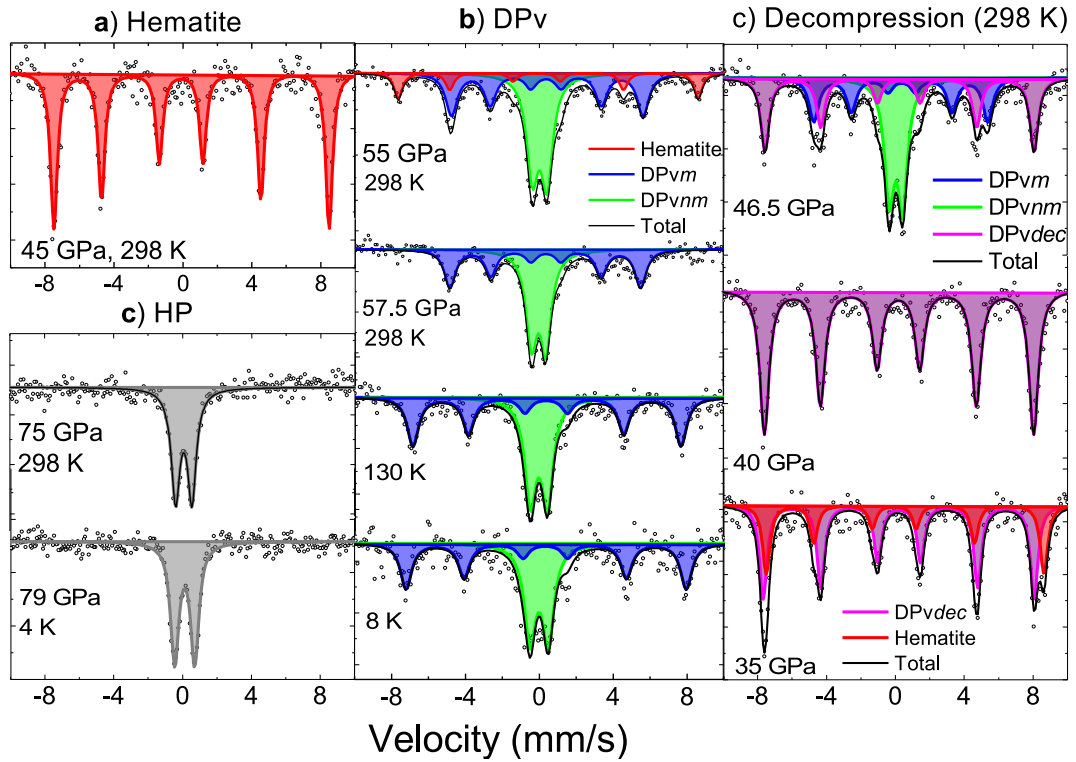


Рис. 8.1. ^{57}Fe мёссбауэровские спектры Fe_2O_3 при различных давлениях и температурах: при комнатной температуре (a, d), для различных температур (b, c), под давлением (a, b, c) и на декомпрессии (d). Красные, синие, зеленые и пурпурные линии и заштрихованные области представляют собой фазу гематита, магнитную (DPvm) и немагнитную компоненту (DPvnm) DPv фазы, и DPv фазу на декомпрессии (DPvdec), соответственно. Черная сплошная линия равна сумме всех компонент. Фаза высокого давления (HP) показана сплошным серым цветом.

для $T_N \sim 956 \text{ K}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является “скошенным” антиферромагнетиком (обладает слабым ферромагнетизмом), с магнитными моментами Fe^{3+} ионов лежащими в базисной плоскости (111) (перпендикулярно оси c) [275, 276]. Величина слабоферромагнитного момента ($\sim 1 \times 10^{-3} \mu_B$) существенно мала по сравнению с атомным магнитным моментом иона Fe^{3+} (равным $5 \mu_B$). Ниже температуры Морина $\sim 260 \text{ K}$, происходит переориентация спинов Fe^{3+} ионов вдоль тригональной оси [111] и кристалл становится чистым антиферромагнетиком.

Под давлением в Fe_2O_3 происходит мотт-хаббардовский переход в металлическое состояние при $\sim 50 \text{ ГПа}$, который приводит к резкому падению элект-

трического сопротивления на $\sim 4-6$ порядков [277–285]. При этом наблюдается существенное уменьшение (скачком) объёма элементарной ячейки на $\sim 10\%$. 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 [286]. Отметим, что при данном переходе, из анализа спектров мёссбауэровской спектроскопии и рентгеноспектральной эмиссии и поглощения, в диапазоне $\sim 50-70$ ГПа наблюдается необычное сосуществование HS и LS Fe^{3+} ионов с равным удельным вкладом от HS и LS состояний (см. Рисунок 8.1 на котором приведены ^{57}Fe мёссбауэровские спектры Fe_2O_3 для различных давлений и температур) [33, 287, 288]. 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 [33, 288], 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 получены в рамках моноклинной $P2_1/n$ модели; симметрия является триклинной $P-1$). Данная структура характеризуется химической формулой $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$, при этом Fe^{3+} ионы в B' и B'' позициях имеют

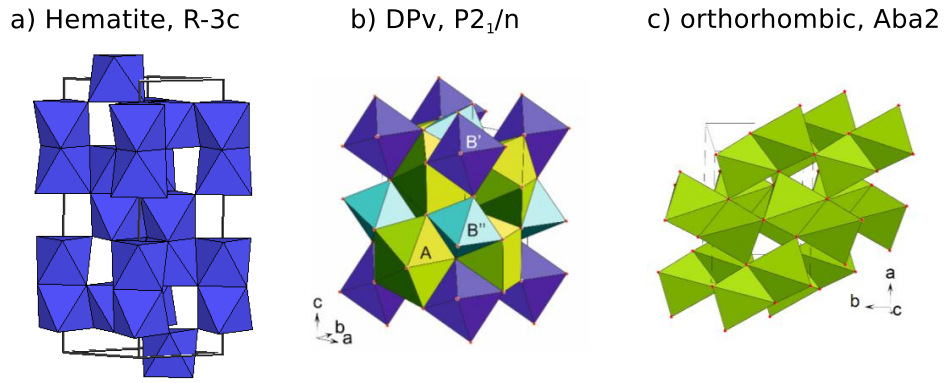


Рис. 8.2. Кристаллическая структура (а) фазы гематита (корунд $R\text{-}3c$, с параметрами решетки $a = 5.035 \text{ \AA}$ и $c = 13.747 \text{ \AA}$ при атмосферном давлении), промежуточной фазы двойного перовскита (моноклинная $P2_1/n$, $a = 4.576 \text{ \AA}$, $b = 4.944 \text{ \AA}$, $c = 6.79 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.33^\circ$ и $\beta = 90.08^\circ$ 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 $Aba2$, с параметрами $a = 6.524 \text{ \AA}$, $b = 4.702 \text{ \AA}$, $c = 4.603 \text{ \AA}$ при 73.8 ГПа; предположительно метастабильна) [33, 288].

октаэдрическое окружение кислородом (Fe_BO_6), а Fe^{3+} ионы A-типа – тригонально-призматическое (Fe_AO_8), см. Рисунок 8.2. 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. Рисунок 8.3).

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 корреляций [11, 13, 14], удастся количественно верно описать электронные и решеточные свойства магнитно-упорядоченной $R\text{-}3c$ фазы [289]. Однако данный подход не позволяет описать основные аспекты пе-

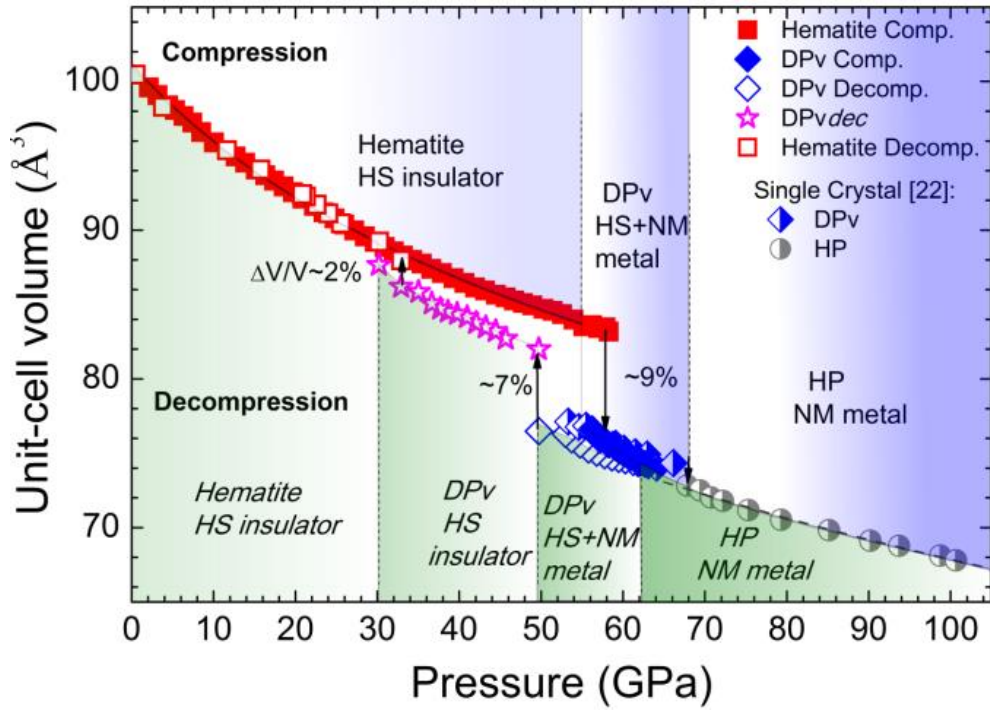


Рис. 8.3. Уравнение состояния Fe_2O_3 при $T = 298 \text{ K}$. Показана фаза гематита (hematite, пространственная группа $R\bar{3}c$), промежуточная фаза двойного перовскита DPv (моноклинная, $P2_1/n$) и фаза высокого давления HP (орторомбическая, $Aba2$). HS – высокоспиновое состояние. NM – немагнитное, низкоспиновое состояние [33].

перехода Мотта диэлектрик-металл под давлением в парамагнитном состоянии, т.к. пренебрегает влиянием динамических кулоновских корреляций сильно локализованных Fe $3d$ электронов. Данная проблема подробно исследовалась в рамках развития и применения комбинированного подхода DFT+DMFT в Главах 5 и 7. Как показано в работе [33], 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) 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.

8.2. Детали расчетов

В настоящей главе представлены результаты исследования электронных, магнитных и решеточных свойств соединения Fe_2O_3 под давлением в парамагнитном состоянии. При расчетах электронной структуры, спинового состояния Fe^{3+} ионов и фазового равновесия Fe_2O_3 использовался самосогласованный по зарядовой плотности DFT+DMFT метод [2, 16, 29, 30, 44, 84, 86, 87, 93, 111]. В DFT применялся метод псевдопотенциала с обменно-корреляционным потенци-

алом вида Пердью-Бурке-Эрнцехофа (PBE, GGA)[10]; использовались “ультра-мягкие” вандербильтовские псевдопотенциалы, с нелинейной поправкой остовных состояний [50, 51, 65]. Энергия отсечки по кинетической энергии для разложения электронных состояний по плоским волнам составляла 45 ридбергов. В процессе самосогласования, интегрирование в обратном пространстве проводилось по сетке с использованием 64 $\mathbf{k}$ -точек в полной зоне Бриллюэна.

В решёточной задаче DMFT, использовался модельный гамильтониан построенный для Fe $3d$ и O $2p$ состояний с применением формализма функций Ванье [43, 52–55]. Для решения примесной задачи Андерсона (для Fe $3d$ состояний) использовался континуальный по времени, сегментный метод квантового Монте Карло с разложением по гибридизации (CT-QMC) [58, 59]. В расчетах использовались параметры кулоновского взаимодействия $U = 6.0$ эВ и обмена Хунда $J = 0.86$ эВ, взятые из литературы [286]. DFT+DMFT расчеты фазового равновесия проводились для электронной температуры $T \sim 1160$ К (обратная температура $\beta = 10$ эВ $^{-1}$); спектральные свойства и магнитная восприимчивость вычислялись при $T \sim 390$ К (30 эВ $^{-1}$). В данных вычислениях не учитывалось спин-орбитальное взаимодействие. Аналитическое продолжение локальной функции Грина с мнимого времени на вещественные частоты проводилось с использованием метода максимальной энтропии. Поправка на двойной учет проводилась в виде FLL [11, 12, 34].

Основные результаты данного исследования представлены в работе [33].

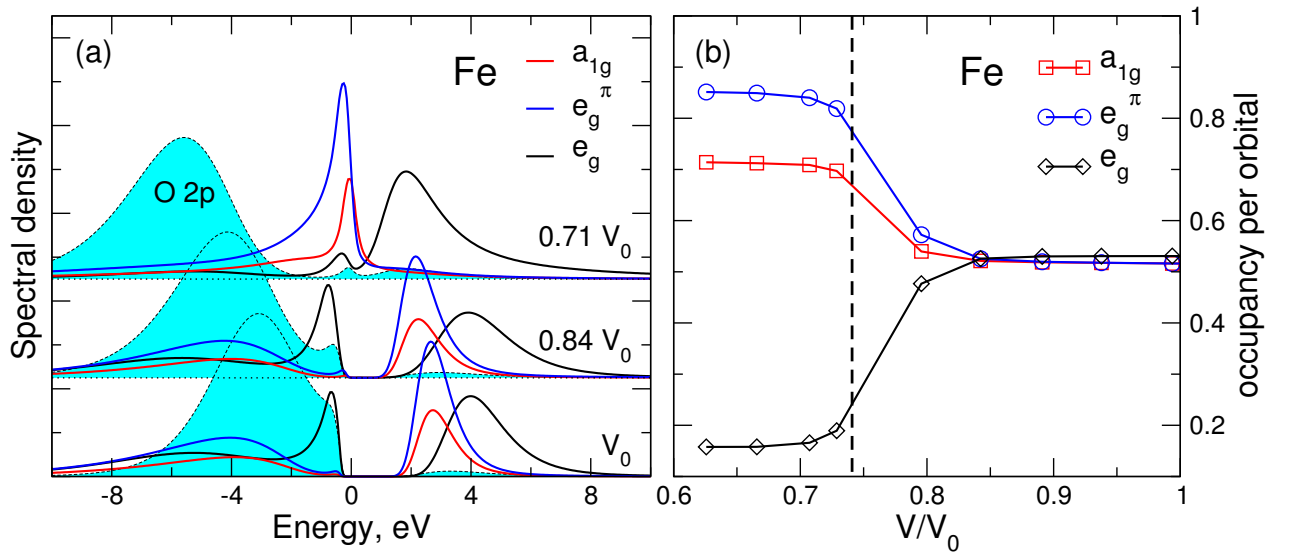


Рис. 8.4. Парциальные плотности состояний (а) и орбитальные заселенности Fe 3d состояний (b) парамагнитной $R\text{-}3c$ фазы Fe_2O_3 . Переход диэлектрик-металл Мотта при $V \sim 0.74 V_0$ (~ 72 ГПа), сопровождающийся магнитным коллапсом и переносом заряда между Fe t_{2g} и e_g состояниями, отмечен пунктирной линией.

8.3. Спиновый переход, коллапс локального момента и структурное фазовое равновесие в Fe_2O_3 вблизи перехода Мотта под давлением

В начале остановимся на анализе результатов DFT+DMFT расчетов электронной структуры, спинового состояния и решеточных свойств парамагнитной $R\text{-}3c$ фазы Fe_2O_3 . Важно отметить, что в nm-GGA, т.е. без явного учета корреляционных эффектов, не удастся (даже качественно) описать диэлектрическое, парамагнитное состояние Fe_2O_3 : nm-GGA дает металлическое решение, существенно недооценивает равновесный объем решетки и (как следствие) модуль всестороннего сжатия [289]. Данный результат свидетельствует о важности учета динамических корреляций сильно локализованных Fe 3d состояний для описания свойств Fe_2O_3 .

На Рисунке 8.4 (а) приведены результаты расчета в рамках DFT+DMFT подхода спектральных свойств Fe_2O_3 , а именно парциальные Fe 3d (t_{2g} и e_g^σ со-

стояния) и O $2p$ орбитальные вклады, для различных объёмов элементарной ячейки; парциальные заселенности Fe $3d\ t_{2g}$ (a_{1g} и e_g^π) и e_g^σ Ваннье орбиталей показаны на Рисунке 8.4 (b). Отметим, что данные результаты находятся в хорошем количественном согласии с данными фотоэмиссионных и оптических измерений [271–274]. При атмосферном давлении, соединение Fe_2O_3 является мотт-хаббардовским диэлектриком (с переносом заряда) с большой величиной запрещенной $d-d$ щели ~ 2.5 эВ. Валентная зона формируется Fe $3d$ состояниями, сильно гибридизованными с O $2p$. Fe e_g^σ состояния имеют доминирующий вклад вблизи уровня Ферми на ~ -0.5 эВ, дно зоны проводимости формируется Fe t_{2g} (a_{1g} и e_g^π) орбиталями. Под давлением величина запрещенной щели постепенно уменьшается, ширина O $2p$ зоны заметно увеличивается и ее центр тяжести сдвигается на ~ -6 эВ, вглубь зоны проводимости. При давлении выше критического ~ 72 ГПа (вблизи объёма ячейки $\sim 0.74 V_0$, где V_0 - равновесный объём, полученный в DFT+DMFT) в Fe_2O_3 происходит переход диэлектрик-металл Мотта-Хаббарда, сопровождающийся полной перестройкой энергетического спектра и переносом заряда между Fe t_{2g} и e_g^σ состояниями [286]. Полученное металлическое состояние вблизи перехода диэлектрик-металл обладает ярко-выраженными чертами коррелированного металла, с наличием хаббардовских подзон и квазичастичным пиком на уровне Ферми. Отметим, что данный переход сопровождается существенным увеличением заселенности Fe t_{2g} и депопуляцией e_g^σ состояний. В частности для $V < 0.7 V_0$ t_{2g} заселенности составляют 0.7 и 0.85 для a_{1g} и e_g^π орбиталей соответственно; заселенность e_g^σ состояний ниже 0.2 электронов.

На Рисунке 8.5 приведены результаты DFT+DMFT расчетов внутренней энергии и (мгновенных) локальных магнитных моментов парамагнитной R -3с фазы Fe_2O_3 как функции объёма решетки. Для построения уравнения состояния использовалось изотермическое уравнение состояния Бирча-Мурнагана

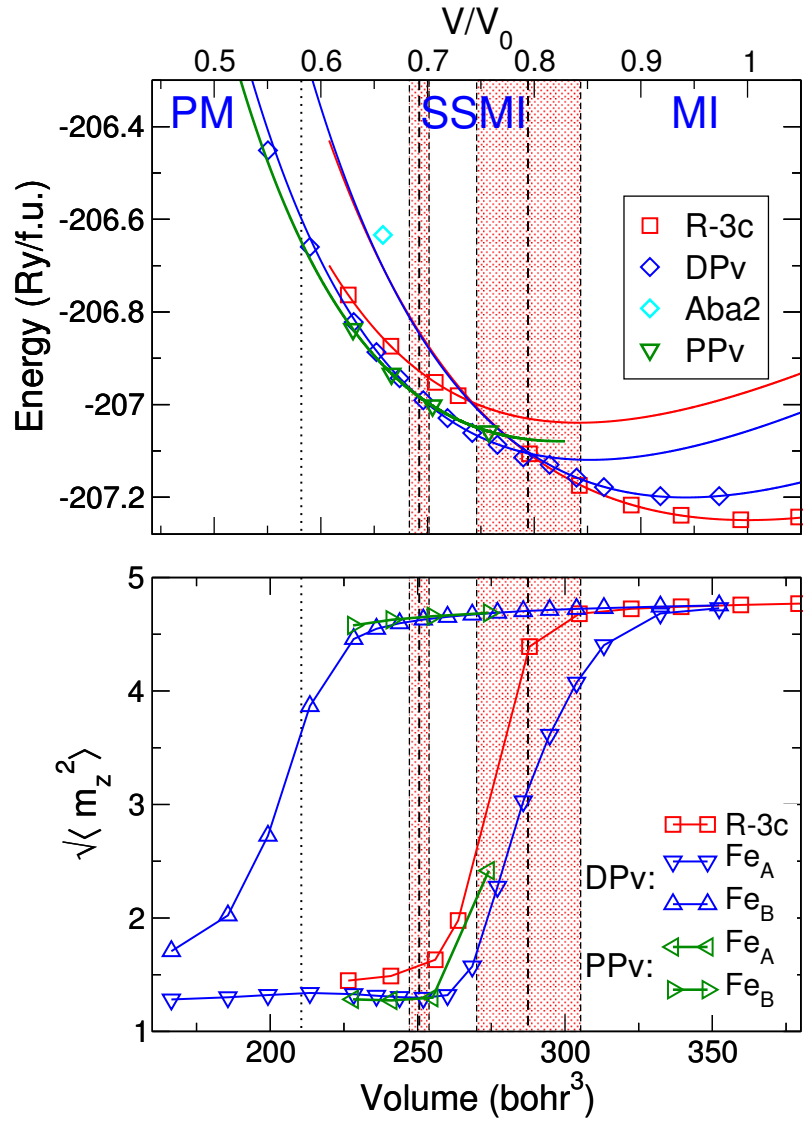


Рис. 8.5. Полная энергия и мгновенный локальный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ парамагнитного состояния Fe_2O_3 как функция объёма решетки, вычисленные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К. Фазовые переходы $R\text{-}3c$ – PDv при $V \sim 0.8 V_0$ (~ 45 ГПа) и PDv – PPv при $V \sim 0.69 V_0$ (~ 75 ГПа), сопровождающиеся спиновым кроссовером и коллапсом объёма решетки, показаны прямоугольниками, закрашенными розовым цветом. Величина коллапса объёма решетки показана прямоугольниками, закрашенными красным: $\Delta V/V \sim 11.6\%$ для $R\text{-}3c$ – PDv и 2.6% для PDv – PPv перехода. Полная металлизация DPv Fe_2O_3 на $V \sim 0.58 V_0$ (~ 192 ГПа) отмечена вертикальной прерывистой линией.

Таблица 8.1. Структурные параметры $R\text{-}3c$ и $\text{DPv Fe}_2\text{O}_3$ вычисленные в рамках DFT+DMFT подхода при $T = 1160$ К (без учета $R\text{-}3c\text{-DPv}$ структурного фазового превращения при 45 ГПа). V_0 - вычисленный равновесный объём ячейки. V_{tr} величина изменения объёма решетки в точке MIT перехода. $K_{0,T}$ модуль всестороннего сжатия для высоко- /низкоспинового состояния. Производная $K' \equiv dK/dP$ бралась равной 4.1.

фаза	P_c (ГПа)	V_0 (а.е. ³)	V_{tr} (а.е. ³)	$\Delta V/V$ (%)	$K_{0,T}$ (ГПа)
$R\text{-}3c$	72	362	286 / 250.4	12	187 / 245
DPv	40.2	341	302 / 273.3	9.5	258 / 259

3-го порядка (EOS) [209, 210]. Параметры EOS определялись независимо для области больших и малых объёмов решетки (для высоко- и низко-спинового состояния соответственно); приведены в Таблице 8.1. 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 $\sim 4.76 \mu_B$. Очевидно, что в соответствии с первым правилом Хунда, Fe^{3+} ион находится в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$ (в атомном пределе, с электронной конфигурацией $3d^5$ с тремя электронами в t_{2g} и двумя в e_g^σ оболочке, локальный момент $\text{Fe}^{3+} 3d^5$ иона составляет $5 \mu_B$). Согласно анализу результатов локальной спиновой восприимчивости $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ в [33], 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) [33]. Действитель-

но, вплоть до $V \sim 0.74 V_0$ Fe^{3+} ионы находятся в высокоспиновом состоянии, в то время как при дальнейшем сжатии происходит переход в низко-спиновое состояние, с величиной мгновенного локального момента $\sim 1.5 \mu_B$. Данный переход сопровождается коллапсом (скачкообразным уменьшением) объёма элементарной ячейки парамагнитной $R\text{-}3c$ фазы Fe_2O_3 на $\sim 12\%$ (эта величина является верхней оценкой, т.к. при регрессии полных энергий не учитываются промежуточные фазовые превращения). Величина модуля всестороннего сжатия в высокоспиновом состоянии (187 ГПа) существенно ниже чем в низкоспиновом (245 ГПа).

На основании проведённого выше анализа можно сделать вывод, что аномальное поведение электронных, магнитных и решеточных свойств парамагнитной $R\text{-}3c$ фазы Fe_2O_3 сопровождается кроссовером от локализованного к коллективному поведению $\text{Fe } 3d$ электронов, связанным с переходом Мотта-Хаббарда под давлением. Однако отметим, что оценка величины критического давления p_c , при котором происходит одномоментный (изоструктурный) переход диэлектрик-металл и магнитный коллапс в $R\text{-}3c$ Fe_2O_3 , полученная в рамках DFT+DMFT подхода, $p_c \sim 72$ ГПа, существенно, на $\sim 40\%$ выше экспериментального значения ~ 50 ГПа [33, 287, 288]. 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 (DPv, $P2_1/n$), вблизи перехода диэлектрик-металл Мотта-Хаббарда.

8.4. Пространственно-селективный переход Мотта в Fe_2O_3 под давлением

Согласно данным рентгеновской дифракции, переход диэлектрик-металл при ~ 50 ГПа сопровождается структурным фазовым переходом в фазу двойного перовскита (DPv) [33, 287, 288]. 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 [38, 39] (т.о. эффект электронных корреляций в 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 $\sim 54.3 \text{ ГПа}$ [33]. На Рисунке 8.5 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, $U = 6 \text{ эВ}$ и $J = 0.86 \text{ эВ}$). Спектральные свойства DPv фазы вычисленные в DFT+DMFT при $T = 390 \text{ К}$ показаны на Рисунке 8.6. В количественном согласии с экспериментом, данные вычисления предсказывают, что при $\sim 45 \text{ ГПа}$ (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 DPv. Данный MI-SSMI переход характеризуется коллапсом локальных магнитных моментов и формированием металлического состояния только для части (половины) Fe^{3+} ионов. Так, Fe^{3+} ионы с тригонально-призматическим окружением кислородом (Fe A подрешетка) остаются в диэлектрическом состоянии, а октаэдрические Fe^{3+} B ионы формируют металлическое состояние, см. Рисунок 8.6. Стоит подчеркнуть важное отличие SSMI фазы от орбитально-селективной мотовской фазы (OSMI: orbital-selective Mott insulator) [290, 291]. 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+} B 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 (полученные путем полиномиальной подгонки мнимой части СЭЧ на нижних мацубаровских частотах $i\omega_n$, из уравнения $m^*/m = [1 - \partial \text{Im}\Sigma(\omega)/\partial\omega]_{\omega=0}$), перенормировка эффективной электронной массы составляет ~ 6 для Fe B a_{1g} и 4 для e_g^π орбиталей при температуре 390 K.

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 мёссбауэровской спектроскопии и в спектрах рентгеновской эмиссии и поглощения в диапазоне $\sim 50\text{-}70$ ГПа [33, 287, 288]. Так, 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 (см. Рисунок 8.7) 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 DPv Fe_2O_3 . Данное поведение связано с коллапсом локальных моментов и переходом в низкоспиновое состояние $3d$ электронов на октаэдрической Fe B подрешетке DPv фазы. Действительно, под давлением заселенности Fe B t_{2g} (a_{1g} и e_g^π) орбиталей существенно увеличиваются, а 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 засе-

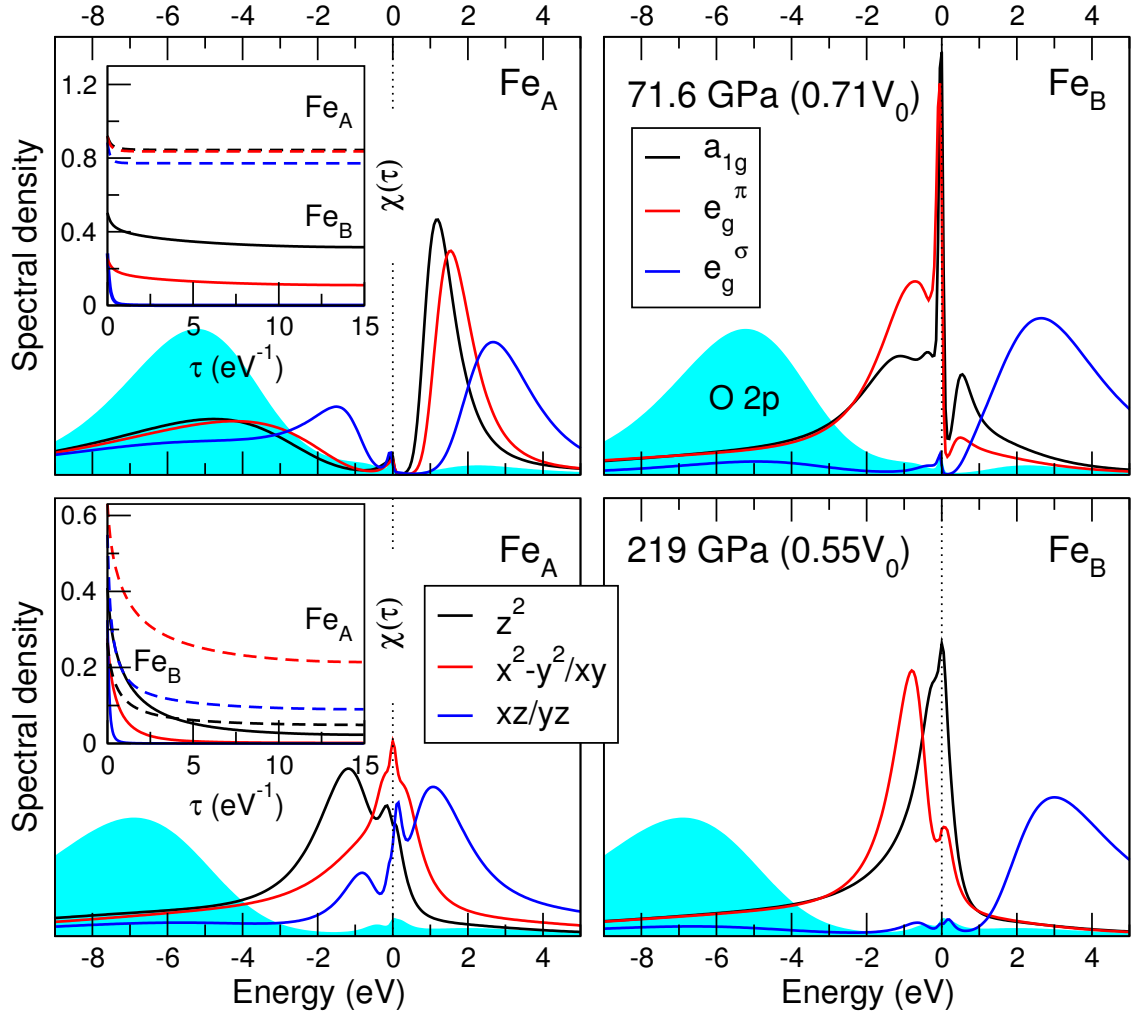


Рис. 8.6. Спектральные функции парамагнитной DPv фазы Fe_2O_3 полученные в DFT+DMFT при $T = 390$ К. Верхняя панель: парциальные спектральные функции Fe A и B катионов для $V \sim 0.71 V_0$ (соответствует давлению ~ 72 ГПа, полученному в DFT+DMFT). Нижняя панель: Fe A и B спектральные функции для $V \sim 0.55 V_0$ (~ 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 объемов DPv решетки.

ленности фактически не меняются (вплоть до $V \sim 0.6 V_0$). Это подтверждает, что в SSMI Fe^{3+} А ионы остаются в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$, в то время как в октаэдрической В подрешетке происходит магнитный коллапс в низкоспиновое состояние ($S = 1/2$). Более того, анализ локальной (динамической) спиновой восприимчивости $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ (см. Рисунок 8.6), позволяет заключить, что Fe А $3d$ электроны сильно локализованы, формируют флуктуирующие локальные моменты, в то время как Fe В 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 DРv. Отметим, что похожее поведение, связанное с переходом от локализованного к итинерантному состоянию носителей, проявляется при переходе Мотта под давлением в серии коррелированных монооксидов MnO , FeO , CoO и NiO (см. Главу 5).

Отметим, что магнитный коллапс подрешетки Fe А-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 DРv Fe_2O_3 фазы. Данный результат хорошо согласуется с анализом зависимости парциальных плотностей состояния на уровне Ферми $N(\varepsilon_F) = -\frac{\beta}{\pi} G(\tau = \beta/2)$ под давлением (V/V_0), см. Рисунок 8.7 (правая панель). $N(\varepsilon_F)$ показывает два перехода, связанных с последовательной металлизацией Fe А и В подрешеток. Металлизация Fe В и А подрешеток происходит при ~ 45 ГПа и 192 ГПа, соответственно. Кроме того, результаты для DРv фазы Fe_2O_3 предсказывают формирование зарядовой диспропорциональности между Fe А и В подрешетками. На Рисунке 8.8 представлены полные Fe $3d$ заселенности (на узел) Fe А и В подрешеток и их разница $\delta \equiv \langle \hat{n}_B - \hat{n}_A \rangle$ как функция объёма. Важно отметить, что величина δ пренебрежимо мала в области обычного мот-

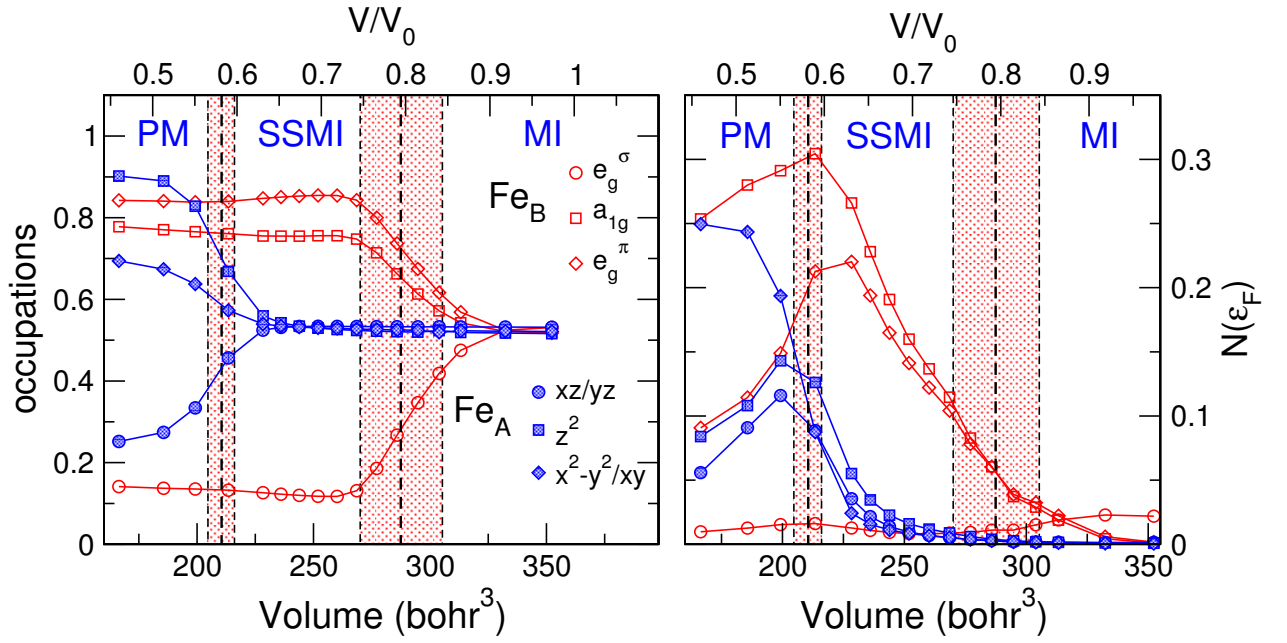


Рис. 8.7. Парциальные Fe 3d числа заполнения и плотности состояния на уровне Ферми $N(\epsilon_F) = -\frac{\beta}{\pi}G(\tau = \beta/2)$ для парамагнитной DPv фазы Fe_2O_3 под давлением, полученные в DFT+DMFT при $T = 1160$ К. Переход диэлектрик-металл для Fe A и B подрешеток происходит при ~ 45 ГПа (MI-SSMI, $V \sim 0.8 V_0$) и при 192 ГПа (SSMI-PM, $V \sim 0.58 V_0$). MI – фаза моттовского изолятора; SSMI – пространственно-селективного (неоднородного) моттовского изолятора; PM – фаза парамагнитного металла.

товского изолятора, для $V > 0.85 V_0$, затем существенно возрастает при переходе под давлением в неоднородное мотовское состояние (SSMI). При этом знак δ противоположен ожидаемому: октаэдрические Fe В катионы несут бóльший заряд ($3d$ Ванье состояний) по сравнению с Fe А, притом, что средние Fe-О расстояния существенно меньше для Fe В чем для А-узлов. Это объясняется опустошением анти-связывающих e_g^σ орбиталей октаэдрических Fe В катионов при переходе MI-SSMI, что приводит к разной по силе ковалентной $p-d$ связи для Fe А и В 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.

8.5. Структурное фазовое равновесие Fe_2O_3 под давлением

Отдельно рассмотрим структурное фазовое равновесие парамагнитного состояния Fe_2O_3 под давлением. В согласии с экспериментом, фаза гематита ($R\text{-}3c$) является энергетически выгодной при нормальном давлении, с разницей внутренней энергии между $R\text{-}3c$ и DPv фазами ~ 0.67 эВ на формульную единицу. Под давлением ~ 45 ГПа, при $V \sim 0.8 V_0$, происходит структурный фазовый переход с изменением $R\text{-}3c$ кристаллической решетки в DPv (DPv становится энергетически более выгодной). Данный переход сопровождается коллапсом объёма ячейки $\Delta V/V \sim 11.6$ %. Важно отметить, что полученное в DFT+DMFT значение давление перехода $p_c \sim 45$ ГПа находится в хорошем количественном согласии с экспериментальной величиной ~ 50 ГПа. Данный факт подчеркивает критическую важность учета электрон-решеточного взаимодействия для объяснения фазового равновесия Fe_2O_3 вблизи перехода Мотта под давлением. Так, напомним, что в $R\text{-}3c$ Fe_2O_3 данный переход сопровождается магнитным коллапсом и происходит при ~ 72 ГПа. Более того, полученное в

DFT+DMFT фазовое равновесие подтверждает, что переход мотт-диэлектрик — пространственно-неоднородный мотт-диэлектрик (MI-SSMI) сопровождается структурным $R\text{-}3c\text{-}v\text{-}DPv$ переходом, приводящим к коллапсу объёма решетки на $\sim 11.6\%$. Вычисленный модуль всестороннего сжатия в SSMI фазе ~ 259 ГПа заметно больше чем в $R\text{-}3c$ (187 ГПа). Важно отметить, что при увеличении объёма DPv элементарной ячейки (на декомпрессии) выше $V \sim 0.8 V_0$, т.е. для $p < 45$ ГПа, DFT+DMFT расчёты предсказывают электронный, изоструктурный (в DPv структуре) переход от фазы пространственно-неоднородного мотт-диэлектрика (SSMI) в фазу обычного мотт-диэлектрика (MI). Данный (возможный) переход на декомпрессии сопровождается изменением объёма кристаллической решетки на $\sim 7\%$ и приводит к незначительному уменьшению модуля сжатия до $K_{0,T} = 258$ ГПа. Последний сравним со значением $K_{0,T}$ в LS $R\text{-}3c$ фазе (245 ГПа). Данное поведение объясняет расслоение (decoupling) электронных и решеточных степеней свободы, которое наблюдается экспериментально в Fe_2O_3 на декомпрессии вблизи перехода Мотта, см. Рисунок 8.3.

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 [33, 287, 288]. В рамках DFT+DMFT вычислений $Aba2$ фаза является энергетически невыгодной, что предполагает ее метастабильность в области сверхвысоких давлений, см. Рисунок 8.5. 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 $\sim 2.6\%$ и связан с металлизацией кристалла. Более того, вычисление локальных магнитных моментов в PPv Fe_2O_3 предполагает пространственно-селективное поведение последних (с сохра-

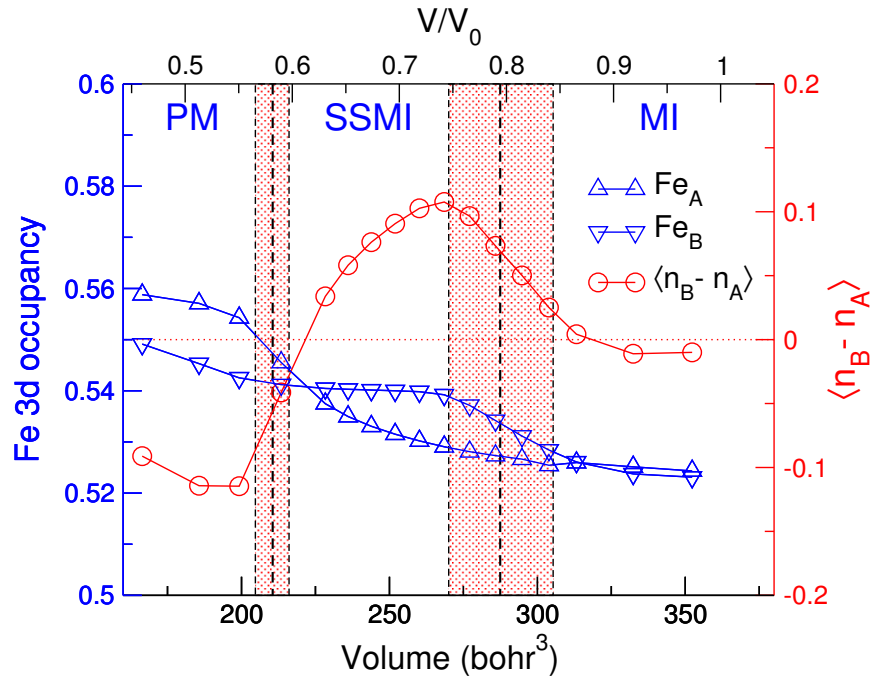


Рис. 8.8. Полные Fe 3d заселенности Fe A и B подрешеток и их разница $\delta \equiv \langle \hat{n}_B - \hat{n}_A \rangle$ (зарядовая диспропорциональность) полученные в DFT+DMFT для парамагнитной DPv фазы Fe_2O_3 при $T = 1160$ К как функция объёма.

нением 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 $\sim 100\text{-}120$ ГПа.

На основании проведенного выше анализа можно сделать вывод, что DFT+DMFT метод дает качественно и количественно верное описание электронной структуры, магнитных и решеточных свойств Fe_2O_3 под давлением. Последовательность фазовых превращений в Fe_2O_3 под давлением представляется в виде $(\text{VI-Fe}^{3+\text{HS}})_2\text{O}_3$ [*R-3c*, структура корунда] $\xrightarrow{45 \text{ GPa}}$ $(\text{VIII-Fe}^{3+\text{HS}} \text{ VI-Fe}^{\text{M}})_2\text{O}_3$ [*P2₁/n*, DPv] $\xrightarrow{75 \text{ GPa}}$ $(\text{VIII-Fe}^{3+\text{HS}} \text{ VI-Fe}^{\text{M}})_2\text{O}_3$ [*Cmcm*, PPv]. В *P2₁/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 (Fe^{M}).

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. Решеточный вклад очевидно располагает к формированию более плотноупакованной фазы под давлением (к примеру, такой как Aba2), в то время как вклад локальных моментов стабилизирует $R\text{-3c}$ фазу корунда, которая имеет наибольшее значение локального магнитного момента. Как результат данной конкуренции, при ~ 50 ГПа стабилизируется промежуточная DPv фаза, которая обладает крайне необычными (пространственно-селективными) электронными и магнитными свойствами. На основании данного анализа можно предположить, что концепция неоднородного моттовского перехода (site-selective Mott) предложенная в [33] является общей и широко применимой для описания свойств коррелированных систем вблизи перехода диэлектрик-металл Мотта под давлением. В частности предполагается широкая применимость данного подхода для описания свойств материалов со структурой корунда.

В данной главе приведены результаты исследования электронной структуры, магнитных свойств и фазового равновесия минерала гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) вблизи перехода Мотта под давлением. Данное исследование проводилось в рамках комбинированного $\text{DFT}+\text{DMFT}$ подхода развитого автором в работах [23, 24, 29, 32, 43, 44, 47, 48].

Как показано выше, описание данной системы в рамках зонных расчетов без явного учета корреляционных эффектов в $\text{Fe } 3d$ оболочке Fe_2O_3 дает качественно неверный результат, что свидетельствует о фундаментальной важности учета (динамических) одноузельных кулоновских корреляций сильно локализованных $\text{Fe } 3d$ состояний. Данная проблема успешно решена в рамках применения $\text{DFT}+\text{DMFT}$ подхода, с учетом полного согласования по за-

рядовой плотности [33].

DFT+DMFT метод дает качественно и количественно верное описание физических свойств (парамагнитного состояния) Fe_2O_3 в широком интервале давлений. Впервые дано теоретическое описание электронных свойств и магнитного состояния промежуточной фазы двойного перовскита DPv , показана термодинамическая неустойчивость фазы высокого давления $Aba2$, дано теоретическое описание свойств пост-перовскитной PPv фазы высокого давления для давлений $p > 75$ ГПа.

В рамках данной работы, впервые был предложен и описан новый тип (электронного) перехода Мотта диэлектрик-металл (MI: Mott insulator) – неоднородный (пространственно-селективный) переход Мотта (SSMI: site-selective Mott transition), связанный с коллапсом локальных моментов и металлизацией (делокализацией) $3d$ электронов только части (половины) Fe^{3+} ионов. Данный переход приводит к появлению (по крайней мере двух) неэквивалентных подрешеток ионов Fe^{3+} с разными электронными/магнитными свойствами, и как следствие к изменению структуры кристалла, благодаря электрон-решеточному взаимодействию. Последнее свидетельствует о сильной связи между электронными, магнитными и решеточными степенями свободы в Fe_2O_3 вблизи перехода диэлектрик-металл Мотта под давлением.

В рамках *DFT+DMFT* подхода подробно исследовалась взаимосвязь между изменением электронной структуры и структурного фазового равновесия парамагнитного состояния Fe_2O_3 под давлением. Полученные результаты находятся в хорошем количественном согласии с данными рентгеновской дифракции. Показано, что при давлении ~ 45 ГПа в системе происходит структурный фазовый переход из R -Зс в промежуточную DPv фазу, сопровождающийся скачкообразным уменьшением объёма ячейки на $\Delta V/V \sim 11.6$ %. Данный переход связан с полной перестройкой электронной структуры (MI-SSMI

переходом) и приводит к резкому изменению магнитных свойств (коллапсу локальных магнитных моментов (делокализации) Fe 3d электронов на октаэдрической Fe B подрешетке) Fe₂O₃.

В рамках данной работы, было продемонстрировано, что MI-SSMI переход в промежуточную DPrv фазу сопровождается формированием зарядовой диспропорциональности $\delta \equiv \langle \hat{n}_B - \hat{n}_A \rangle$ между структурно неэквивалентными Fe A и B подрешетками. Данное поведение обусловлено опустошением анти-связывающих e_g^σ орбиталей октаэдрических Fe B катионов при MI-SSMI переходе, что приводит к разной по силе ковалентной p-d связи для Fe A и B катионов. При дальнейшем сжатии, при $V < 0.6 V_0$ δ меняет знак и далее затухает, что связано с переходом в металлическое состояние.

Показано, что при давлении ~ 75 ГПа в системе происходит структурный фазовый переход из DPrv в пост-перовскитную фазу высокого давления PPrv, сопровождающийся скачкообразным уменьшением объёма ячейки на $\Delta V/V \sim 2.6$ %. Показано, что Aba2 фаза метастабильна, что находит подтверждения в [288].

Дано теоретическое описание фазового равновесия промежуточной DPrv фазы Fe₂O₃ как результата сложного взаимодействия (конкуренции) между локальными магнитными моментами и решеточным вкладом в полную энергию. Это позволяет предположить, что концепция неоднородного моттовского перехода является общей и широко применимой для описания свойств коррелированных систем вблизи перехода диэлектрик-металл Мотта под давлением.

Все DFT/DFT+DMFT расчеты электронных, магнитных и решеточных свойств Fe₂O₃ под давлением, ровно как и анализ полученных результатов выполнены автором лично. Модель неоднородного перехода Мотта предложена на основе анализа результатов DFT+DMFT расчетов и экспериментальных

данных (выполнены группой Г.Х. Розенберга) совместно с И.А. Абрикосовым и Г.Х. Розенбергом. Теоретическая модель фазового равновесия промежуточное DPv фазы Fe_2O_3 предложена автором.

Результаты данной части диссертации изложены в препринте [33], доложены на следующих семинарах и международных конференциях: на семинарах кафедры теоретической физики III, университета г. Аугсбурга, (*Theoretische Physik III, Universität Augsburg*) (г. Аугсбург, Германия, январь 2017 г.; ноябрь 2017 г.), политехнической школы (CPHT, *École Polytechnique*) (г. Париж, Франция, май 2016 г.), университета Париж-Сакле (SPEC, *Université Paris-Saclay, CEA Saclay*) (г. Жиф-сюр-Иветт, Франция, июнь 2016 г.), на ежегодных съездах немецкого физического сообщества, *DPG-Tagungen – Deutsche Physikalische Gesellschaft* (г. Регенсбург, март 2016 г., г. Дрезден, март 2017 г., Германия), 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 18-ой международной конференции по вычислительной физике и материаловедению: методы полных энергий и сил (г. Триест, Италия, январь 2017 г.), на международной конференции “Сильно коррелированные электронные системы”, *SCES* (г. Прага, Чехия, июль 2017 г.) на 3-ей международной конференции по *DMFT* методу для сильно коррелированных материалов (г. Дрезден, Германия, сентябрь 2017 г.), на 3-ей международной конференции “Теория электронной структуры для ускоренной разработки материалов: новый инструмент в материаловедении” (г. Москва, октябрь 2017 г.).

Глава 9

Электронная структура и решеточные свойства ВТСП систем на основе железа: Переход Лифшица в FeSe

9.1. Кристаллическая структура и физические свойства

В рамках данной диссертации, подробно обсуждался вопрос о роли эффекта кулоновских (динамических) корреляций для описания свойств оксидов (см. Главы 5–8). Как было показано, под давлением данные соединения демонстрируют сложное, непертурбативное взаимодействие между электронными и решеточными степенями свободы вблизи перехода Мотта [29, 30, 32, 33, 44, 46]. При этом, определяющим фактором является изменение характера ТМ $3d$ электронов – переход от (сильно) локализованного к коллективизированному состоянию, сопровождающийся коллапсом локального момента.

Важно отметить, что данное поведение, коллапс/формирование локального момента, так же широко встречается в соединениях ВТСП систем на основе железа – пниктидах и халкогенидах [292–298]. Для примера, рассмотрим свойства халкогенида FeSe (в тетрагональной фазе, пространственная группа $P4/nmm$), структурно самого простого из семейства сверхпроводников на основе железа (см. Рисунок 9.1). Достоверно известно, что в соединении FeSe (с составом близким к стехиометрическому) при нормальном давлении наблюдается сверхпроводимость с критической температурой $T_c \sim 8$ К [299–301]. 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 [302–306]. Отметим, что замещение в силу изовалентности, может

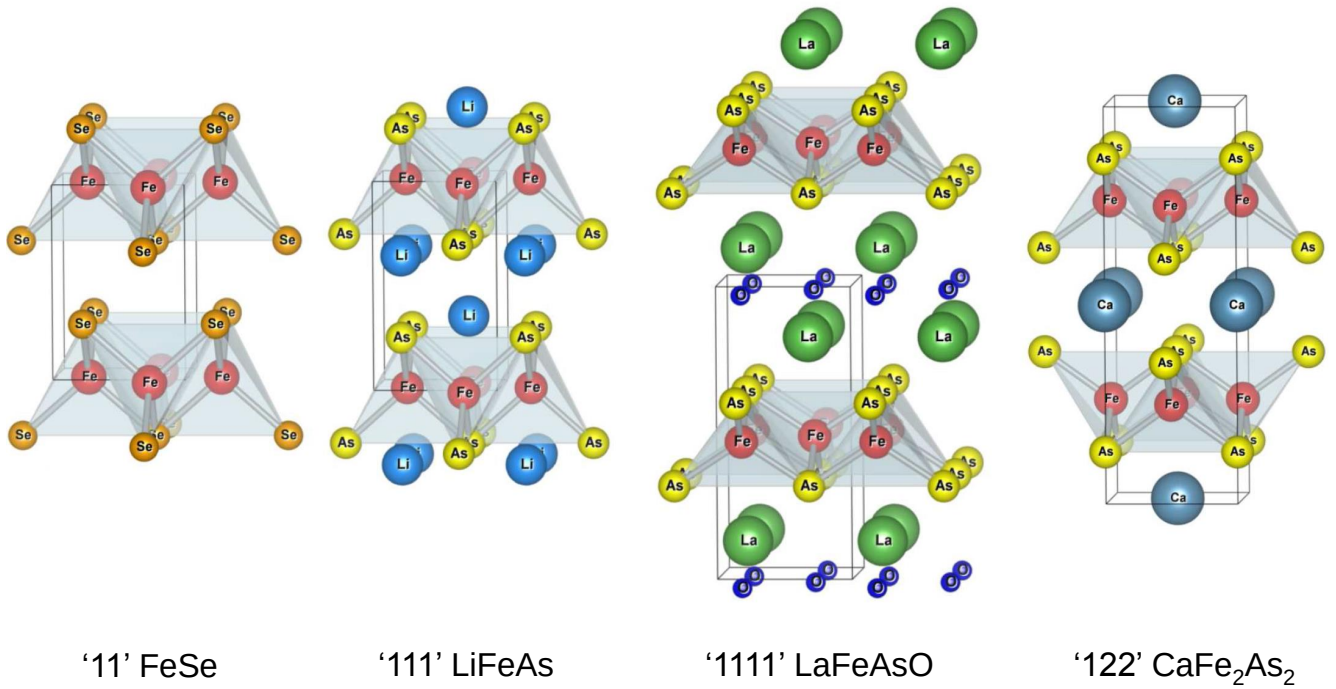


Рис. 9.1. Кристаллическая структура семейства ВТСП систем на основе железа [292].

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 [304, 307–312]. Отметим, что данное поведение встречается как в пниктидах, так и в халкогенидах, что предполагает общий механизм возникновения сверхпроводимости, предположительно связанный со спариванием электронов через спиновые флуктуации [313, 314]. Ниже 90 К, в FeSe наблюдается переход в нематическую фазу, в которой спонтанно нарушается C_4 ротационная симметрия [315–319]. В Fe(Se,Te) так же наблюдаются (из PES и ARPES спектров) большие перенормировки эффективной квазичастичной массы ~ 3 –20, что указывает на критическую важность корреляционных эффектов [45, 320–332].

Важно отметить, что в системе изоэлектронной FeSe, FeTe, наблюдает-

ся антиферромагнитное упорядочение с формированием двойных полосчатых (страйповых) структур (double-stripe), с температурой Нееля $T_N \sim 70$ К и вектором $(\pi, 0)$ [310–312]. Так же, в FeTe под давлением происходит изоструктурный переход (в тетрагональной кристаллической решетке), при котором происходит коллапс магнитных моментов [333, 334]. Данное поведение, как было показано в [45, 332], предполагает наличие перехода связанного с изменением электронной структуры (перехода Лифшица) в Fe(Se,Te). Детальное обсуждение данной проблемы, в рамках микроскопической теории объясняющей поведение электронных и решеточных свойств FeSe на основе DFT+DMFT вычислений, приведено ниже.

9.2. Детали расчетов

В настоящей главе представлены результаты расчетов электронных и решеточных свойств халкогенида FeSe (в парамагнитной тетрагональной $P4/nmm$ фазе). Расчеты проводились в рамках самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT подхода [2, 16, 29, 30, 44, 84, 86, 87, 93, 111], основанного на использовании метода псевдопотенциала для DFT [50, 51, 65]. Обменно-корреляционный потенциал брался в виде Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (PBE, GGA) [10]; применялись “ультрамягкие” вандербильтовские псевдо-потенциалы, с нелинейной поправкой остовных состояний. Энергия отсечки по кинетической энергии для разложения электронных состояний по плоским волнам составляла 45 ридбергов. В процессе самосогласования, интегрирование в обратном пространстве проводилось по сетке с использованием 512 $\mathbf{k}$ -точек в полной зоне Бриллюэна.

В решёточной задаче DMFT, использовался модельный гамильтониан построенный для Fe $3d$ и Se $4p$ состояний с применением формализма функций Ванье [43, 52–55]. Для решения примесной задачи Андерсона (для коррелированных Fe $3d$ состояний) использовался континуальный по времени, сегмент-

ный метод квантового Монте-Карло с разложением по гибридизации (СТ-QMC) [58, 59]. Спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось. Параметры кулоновского взаимодействия $U = 3.5$ эВ и внутриатомного обмена Хунда $J = 0.85$ эВ брались из литературы [45, 85, 331, 335–348]. DFT+DMFT расчеты проводились для электронной температуры $T = 390$ К и 1160 К (обратная температура 30 и 10 эВ⁻¹). Аналитическое продолжение локальной функции Грина с мнимого времени на вещественные частоты проводилось с использованием метода максимальной энтропии. Для аналитического продолжения СЭЧ на вещественные частоты применялся метод Паде аппроксимантов (Pade approximants). Поправка на двойной учет проводилась в виде FLL [11, 12, 34].

Основные результаты данного исследования представлены в работах [45, 48].

9.3. Электронные и решеточные превращения в FeSe при изотропном расширении решетки: переход Лифшица.

На Рисунке 9.2 приведены результаты расчета внутренней энергии FeSe как функции параметра решетки a . Для регрессии полных энергий использовалось изотермическое уравнение состояния Бирча-Мурнагана 3-го порядка (EOS) [209, 210]. Отметим, что параметры EOS определялись независимо для области высоких и низких объёмов решетки (для равновесного состояния и для состояния с большим объёмом). Отметим, что 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 [300, 301]. 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 хо-

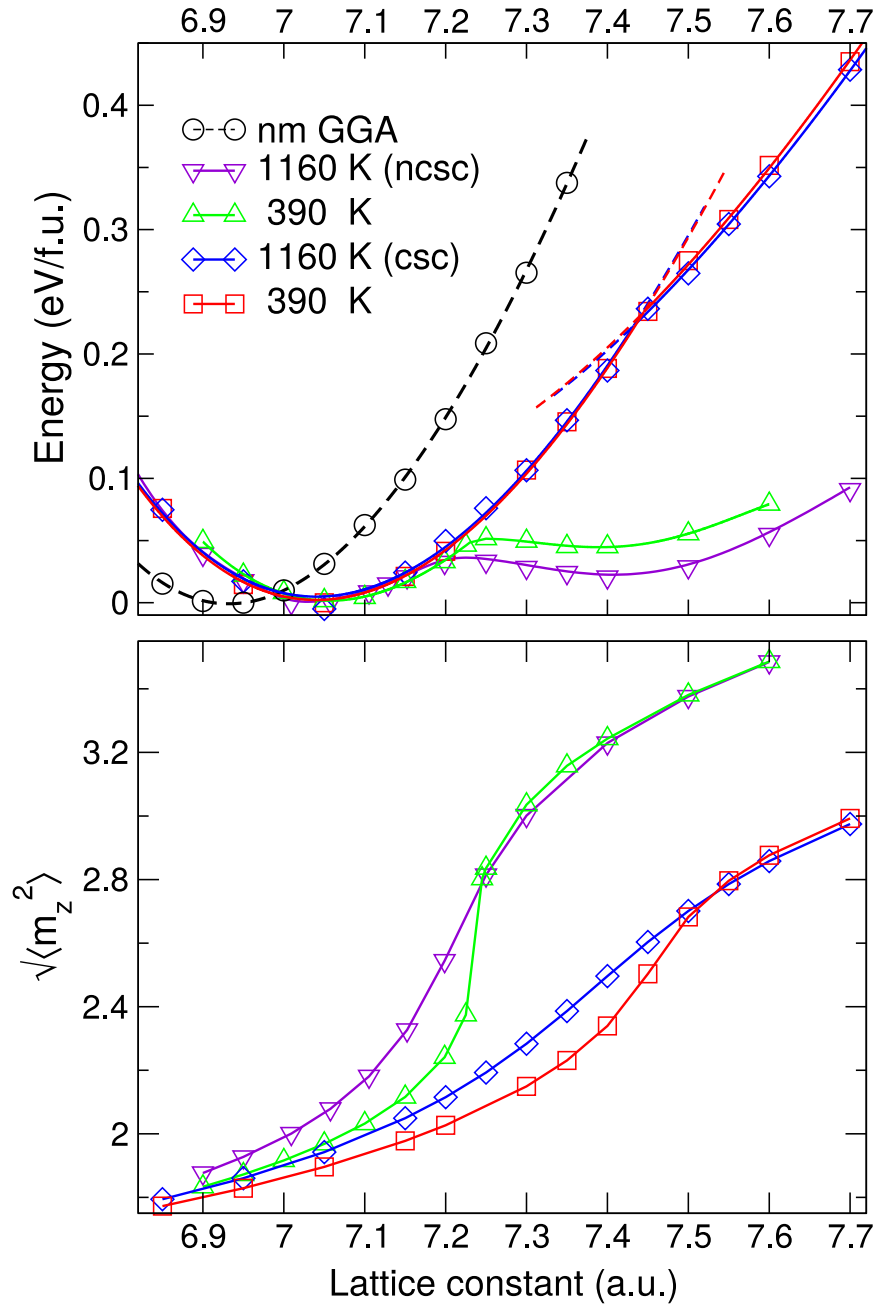


Рис. 9.2. Полная энергия (верхняя панель) и мгновенный локальный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ (нижняя панель) вычисленные в рамках DFT+DMFT для разных температур как функция параметра решетки a (отношение c/a фиксировано). Для сравнения приведены результаты DFT+DMFT расчетов с учетом полного зарядового согласования (charge self-consistent, csc) и без (non-charge self-consistent calculations, ncsc). nm-GGA: полные энергии FeSe вычисленные в немагнитном GGA приближении.

рошее количественное согласие для равновесного параметра решетки $a = 7.05$ а.е. [45, 332]. Модуль всестороннего 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 nm-GGA приближении равновесный объём ($a = 6.92$ а.е.) заметно ниже экспериментального на $\sim 3 \%$.

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 $\Delta V/V \sim 11 \%$ (между $a = 7.35$ а.е. и 7.6 а.е.) 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 [333, 334]. 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. На Рисунке 9.3 приведен результат данных вычислений для равновесного объёма ячейки ($a = 7.05$ а.е.) и для объёма ячейки выше перехода ($a = 7.6$ а.е.). Данные результаты показывают, что Fe $3d$ состояния существенно перенормированы по сравнению с nm-GGA результатом. При

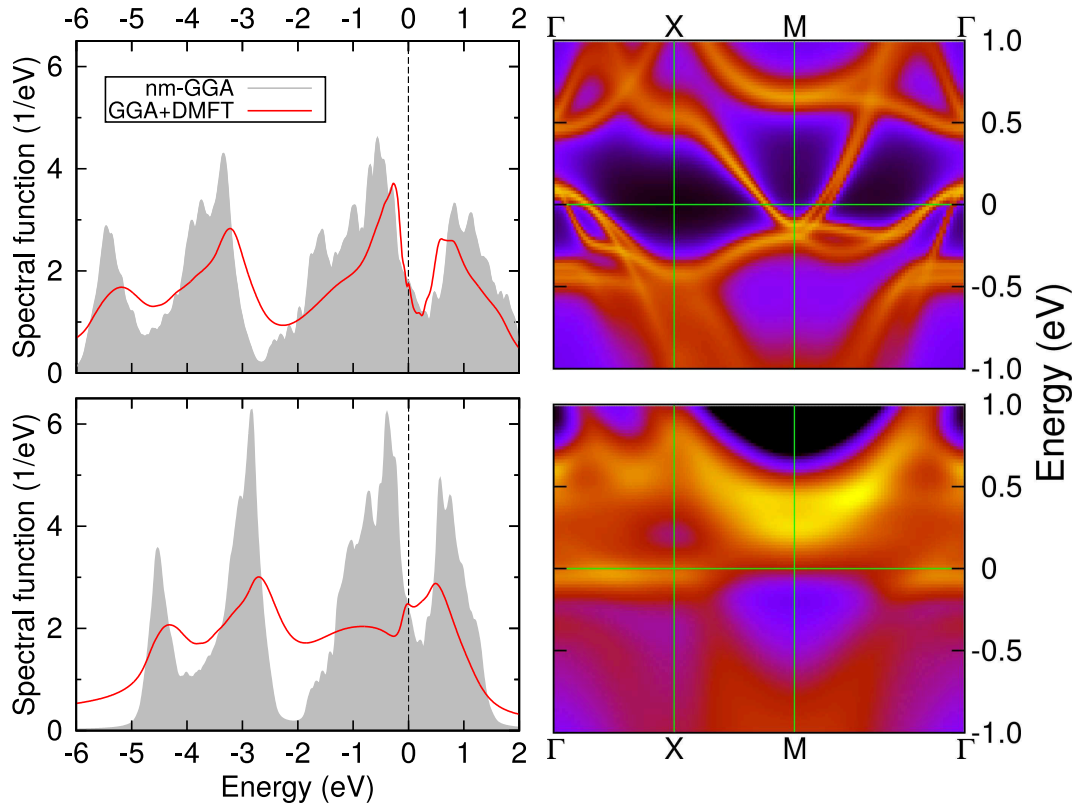


Рис. 9.3. Спектральные свойства FeSe в парамагнитном состоянии. Левая панель: спектральные функции вычисленные в рамках nm-GGA и DFT+DMFT подходов для параметров решетки $a = 7.05$ а.е. (верхняя панель) и $a = 7.6$ а.е. (нижняя панель). DFT+DMFT расчеты проводились при $T = 390$ К. Правая панель: $\mathbf{k}$ -разрешенные спектральные функции FeSe полученные в DFT+DMFT для $a = 7.05$ а.е. (верхняя панель) и $a = 7.6$ а.е. (нижняя панель).

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. В работе [45, 331, 332] было показано, что 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 [45, 330–332]. Отметим качественное согласие поведения спектральной функции при увеличении объёма решетки с эволюцией фотоэмиссионных спектров серии Fe(Se,Te), полученных с увеличением содержания Te [320–330, 349].

Важно отметить, что при расширении объёма ячейки происходит существенная перестройка электронной структуры FeSe, которая не может быть описана простой перенормировкой или сдвигом не коррелированных DFT зон. Так, часть спектрального веса (вблизи E_F) в точке M сдвигается выше уровня Ферми, спектральный вес вблизи Γ -точки остается без существенных изменений. Данное качественное изменение электронной структуры (переход Лифшица) связано со сдвигом особенности ван Хова в точке M выше уровня Ферми за счет корреляционных эффектов, что подразумевает усиление эффекта корреляций при расширении элементарной ячейки FeSe.

Действительно, детальный анализ эффективной квазичастичной массы $m^*/m = [1 - \partial \text{Im}\Sigma(\omega)/\partial\omega]|_{\omega=0}$ (где $\text{Im}\Sigma(\omega)$ – мнимая часть СЭЧ на мацубаровских частотах $i\omega_n$) 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 фермижидкостное поведение со слабым затуханием квазичастиц (см. Рисунок 9.4).

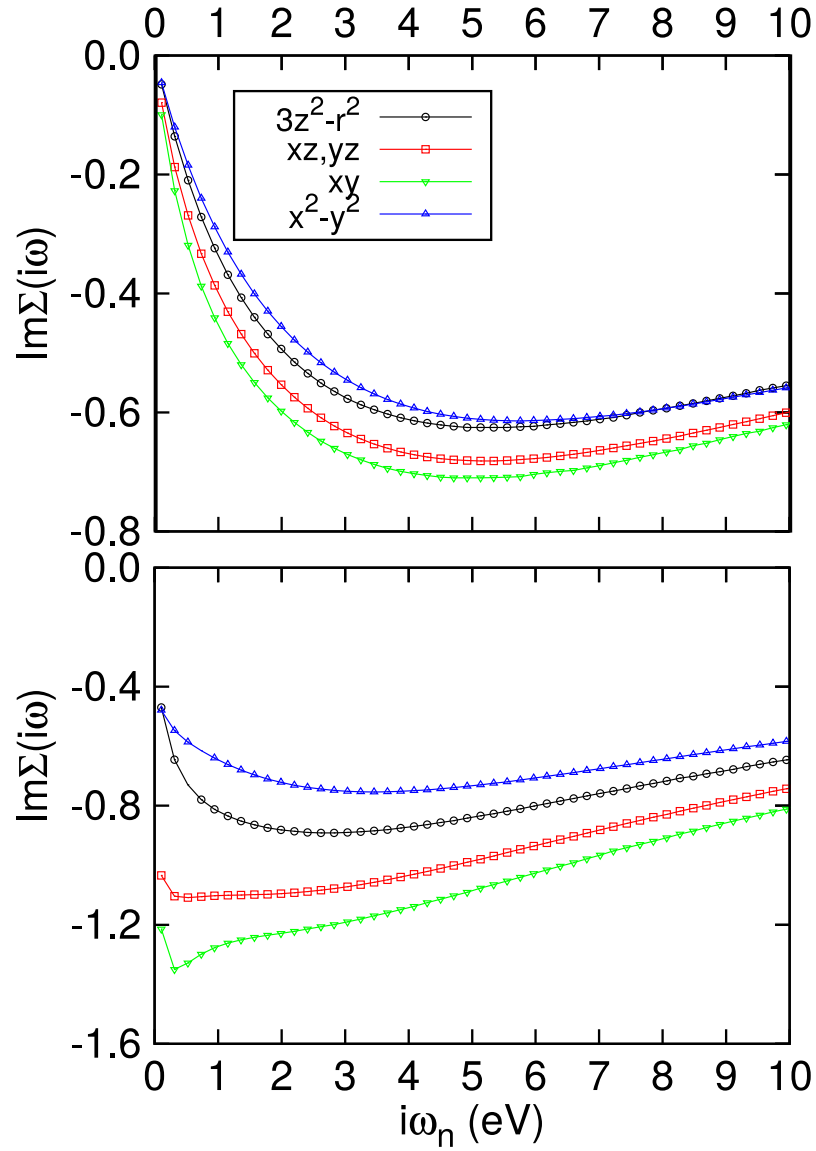


Рис. 9.4. Орбитальные вклады СЭЧ на нижних мацубаровских частотах для FeSe в парамагнитном состоянии, вычисленные в DFT+DMFT для $a = 7.05$ а.е. (верхняя панель) и $a = 7.6$ а.е. (нижняя панель). Расширение ячейки приводит к существенной орбитально-селективной перенормировке Fe $3d$ состояний.

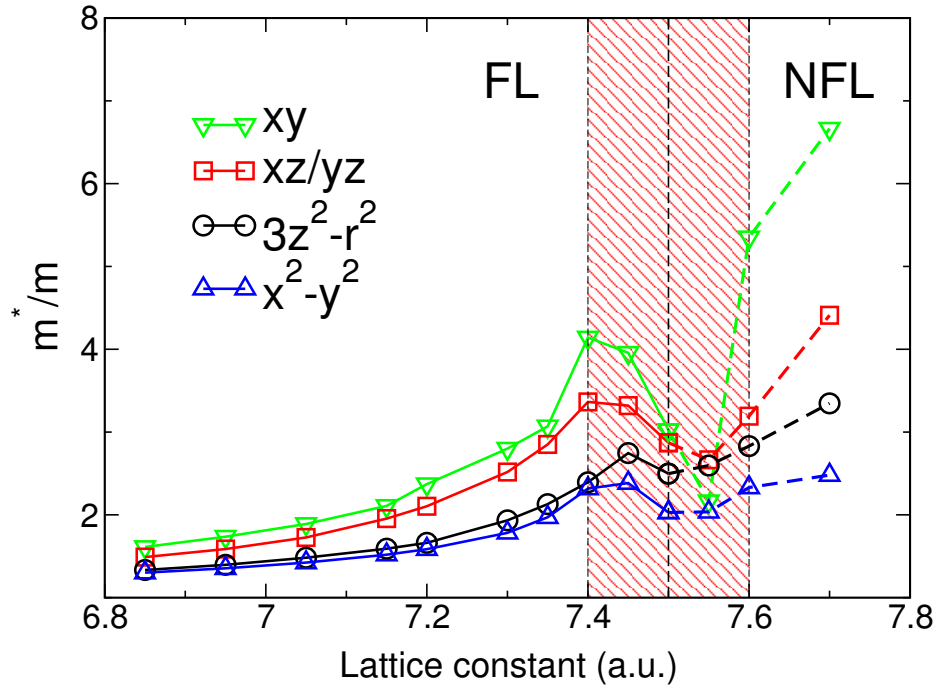


Рис. 9.5. Орбитально-разрешенная эффективная квазичастичная масса Fe $3d$ состояний FeSe вычисленная в DFT+DMFT как функция объёма ячейки при $T = 390$ К. Переход Лифшица связанный с режимом формирования локального момента Fe $3d$ электронов показан прямоугольником, закрашенным розовым цветом. Величина коллапса объёма решётки при данном переходе равна ширине прямоугольника. Области параметров (объёма) решетки с преимущественно ферми-жидкостным и не-ферми-жидкостным поведением отмечены FL и NFL соответственно (FL: Fermi liquid; NFL: non-Fermi-liquid behavior).

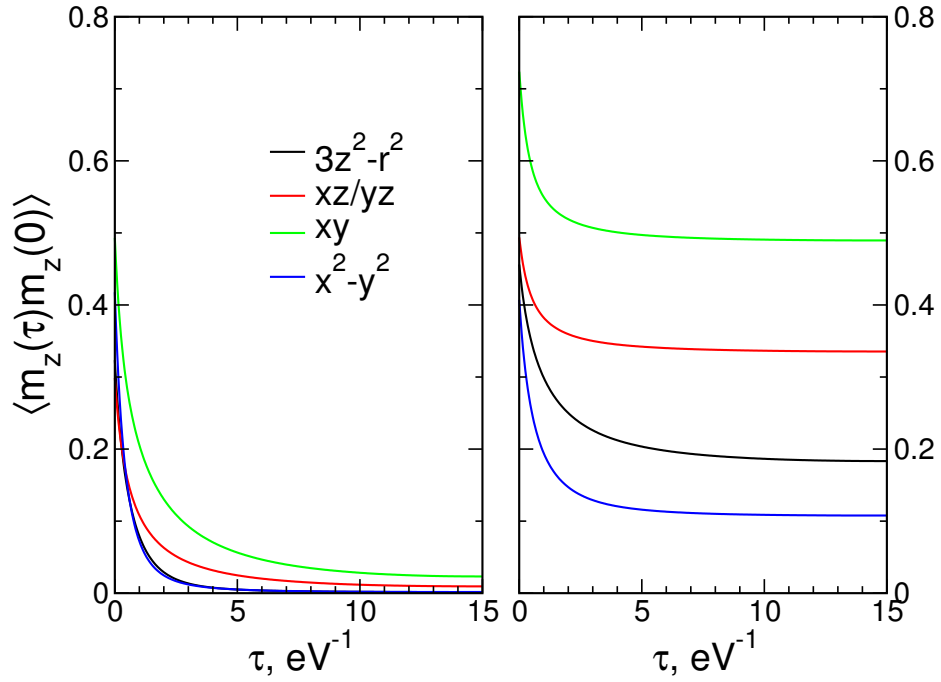


Рис. 9.6. Локальная динамическая спиновая восприимчивость $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ Fe 3d состояний вычисленная в DFT+DMFT для параметров решетки $a = 7.05$ а.е. (левая панель) и $a = 7.05$ а.е. (правая панель). DFT+DMFT расчеты проводились при $T = 390$ К (обратная температура $\beta = 30$ эВ $^{-1}$) для FeSe в парамагнитном состоянии. τ мнимое время. При расширении решетки FeSe демонстрирует сильную орбитально-селективную зависимость, связанную с (орбитально-селективным) формированием локального момента.

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. Действительно, 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. Как видно из результатов для локальной спиновой восприимчивости $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ данный переход приводит к формированию локального момента (кроссоверу между итинерантным и локализованным состоянием) Fe $3d$ электронов. Результат для разных орбитальных вкладов в $\chi(\tau)$ приведен на Рисунке 9.6. Данное поведение согласуется со сценарием перехода из когерентного в некогерентное состояние Fe $3d$ электронов, предложенного из анализа экспериментальных данных Fe(Se,Te) [326, 329]. В дополнении к этому, данный результат показывает сильную орбитально-селективную зависимость в формировании локального момента при расширении решетки FeSe. Так, 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 итинерантному состоянию.

Важно отметить, что учет (динамических) корреляционных эффектов в Fe $3d$ оболочке является критически важным для объяснения свойств Fe(Se,Te) [45, 330–332]. Полученные результаты свидетельствуют о сильной связи между электронными и решеточными степенями свободы в Fe(Se,Te). Особенно сильно это проявляется при расширении элементарной ячейки, вблизи перехода Лифшица связанного с формированием локального магнитного момента [45, 332]. В рамках nm-GGA вычислений данное сложное взаимодействие электронной структуры и решетки в FeSe не наблюдается. В то же время, учет полного зарядового самосогласования в комбинированном методе DFT+DMFT, который позволяет рассмотреть влияние корреляций на перераспределение зарядовой плотности, не дает качественно значимых поправок для FeSe. Особо отметим,

В заключении еще раз подчеркнём, что результаты расчетов электронных и решеточных свойств FeSe, полученные в рамках полностью самосогласованного по зарядовой плотности DFT+DMFT метода, находятся в хорошем согласии

с экспериментальными данными. Данные вычисления демонстрируют критическую важность учета кулоновских корреляций для объяснения свойств FeSe.

В данной главе представлены результаты DFT+DMFT расчетов электронных, магнитных и решеточных свойства халькогенида FeSe – соединения, являющегося родительским для ВТСП систем на основе железа. 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).

Показано, 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 (отрицательном) давлении ~ -7.6 ГПа.

Детальный анализ спектральных свойств FeSe позволяет утверждать, что данное аномальное поведение сопровождается переходом Лифшица – полной перестройкой спектра низкоэнергетических возбуждений. Показано, что данное поведение связано со сдвигом особенности ван Хова в M-точке зоны Бриллюэна выше уровня Ферми, за счет корреляционных эффектов.

При увеличении объёма ячейки происходит сильное перераспределение спектрального веса вблизи уровня Ферми. В спектрах (выше и ниже перехода) присутствует широкая особенность при -1.2 эВ, которая, как предполагается, связана с нижней хаббардовской подзоной. Спектральные свойства при увеличении объёма решетки FeSe находятся в согласии с эволюцией фотоэмиссионных спектров серии Fe(Se, Te), полученных с увеличением содержания Te.

Переход Лифшица связан с изоструктурным фазовым переходом в тетрагональной ячейке из коллапсированной-тетрагональной в тетрагональную, при увеличении объёма решетки, который сопровождается существенным ро-

стом локального магнитного момента и приводит к увеличению (скачком) объёма решетки на ~ 11 %. Модуль упругого сжатия падает на 38 % ($K_{0,T} \sim 79$ до 49 ГПа).

Показано, что переход Лифшица сопровождается существенной орбитально-селективной перенормировкой $Fe\ t_2$ состояний $FeSe$. Полученные результаты согласуются со сценарием перехода из когерентного в некогерентное состояние $3d$ электронов, связанного с формированием локального магнитного момента.

$DFT+DMFT$ результаты показывает сильную орбитально-селективную зависимость в формировании локального момента при расширении решетки $FeSe$: xz орбиталь играет доминирующую роль, в то время как вклад xz/yz орбиталей существенно слабее. В то же самое время, e орбитали близки к коллективному (немагнитному) состоянию.

Дано качественное объяснение изменений электронной структуры при увеличении объёма ячейки $FeSe$ в рамках модели изоэлектронного замещения Se на Te .

Все $DFT+DMFT$ расчеты электронных, магнитных и решеточных свойств $FeSe$ выполнены автором совместно с С. Л. Скорняковым. Анализ полученных результатов проведен автором совместно с С. Л. Скорняковым, В. И. Анисимовым и Д. Вольхардтом (D. Vollhardt).

Результаты данной части диссертации изложены в двух статьях в журналах *Physical Review Letters* и *European Physical Journal* [45], доложены на следующих семинарах и международных конференциях: на семинаре кафедры теоретической физики III, университета г. Аугсбурга, (*Theoretische Physik III, Universität Augsburg*) (г. Аугсбург, Германия, июнь 2014 г.), лаборатории оптики металлов, ИФМ, УрО РАН, (г. Екатеринбург, ноябрь 2014 г.), Коллеж де Франс (CPHT, Collège de France) (г. Париж, Франция, май 2015 г.),

технического университета г. Вены (TU Wien) (г. Вена, Австрия, июль 2015 г.), университета Париж-Сакле (SPEC, Université Paris-Saclay, CEA Saclay) (г. Жиф-сюр-Иветт, Франция, июнь 2016 г.), на 1-ой и 2-ой международной конференции "Теория электронной структуры для ускоренной разработки материалов: новый инструмент в материаловедении" (г. Москва, декабрь 2014 г., октябрь 2015 г.) на ежегодных съездах немецкого физического сообщества, DPG-Tagungen - Deutsche Physikalische Gesellschaft (г. Берлин, март 2015 г., г. Регенсбург, март 2016 г.), CECAM- 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 2-ой международной конференции по DMFT методу для сильно коррелированных материалов (г. Дрезден, Германия, октябрь 2015 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.).

Глава 10

Заключение

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-хаббардовские 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 $(\text{Fe,Mg})\text{O}$, 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 $\text{DFT}+U$, 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 $\text{Fe } 3d$ 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 T_1 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 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.
- 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.
- Дано подробное описание электронной структуры, спинового состояния и решеточных свойств оксида FeO легированного Mg – магниевюсти-

та $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$ 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 $\text{Mg } x$.

- 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 объёма 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 Хова в M -точке зоны Бриллюэна выше уровня Ферми, за счет корре-

ляционных эффектов. Переход Лифшица сопровождается существенной орбитально-селективной перенормировкой Fe $3d$ состояний и связан с формированием локального магнитного момента.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации грант № 14.Y26.31.0005.

Список сокращений и условных обозначений

а.е. - атомная единица

ф.е. - формульная единица

DFT - теория функционала плотности (density functional theory)

LDA - приближение локальной плотности (local density approximation)

LSDA - приближение локальной спиновой плотности (local spin density approximation)

GGA - приближение обобщенного градиента (generalized gradient approximation)

KS - Кон-Шэм

AIM - примесная модель Андерсона (Anderson impurity model)

DMFT - теория динамического среднего поля (dynamical mean-field theory)

FLL - поправка на двойное взаимодействие в атомном пределе (fully localized limit)

AMF - поправка на двойное взаимодействие в рамках теории среднего поля (around mean-field)

СЭЧ - собственно-энергетическая часть

DCA - динамическое кластерное приближение (dynamical cluster approximation)

CDMFT - кластерная теория динамического среднего поля (cellular dynamical mean-field theory)

QMC - квантовый метод Монте-Карло

HF-QMC - квантовый метод Монте-Карло Хирша-Фая со вспомогательными псевдо-изинговыми полями (Hirsch-Fye quantum Monte-Carlo)

СТ-QMC - квантовый метод Монте-Карло с непрерывным временем (continues-time quantum Monte-Carlo)

ЯТ - Ян-Теллер

ОЦК - объёмно-центрированная кубическая решетка

ГЦК - гранецентрированная кубическая решетка

ГПУ - гексагональная плотноупакованная решетка

HS - высокоспиновое состояние (high spin)

LS - низкоспиновое состояние (low spin)

NM - немагнитное состояние (non-magnetic)

PI - парамагнитный диэлектрик (paramagnetic insulator)

PM - парамагнитный металл (paramagnetic metal)

MIT - переход металл-диэлектрик (metal-insulator transition)

TM - переходные металлы (transition metals)

ВТСП - высокотемпературные сверхпроводники

PES - фотоэмиссионная спектроскопия (photoemission spectroscopy)

ARPES - фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением (angle-resolved photoemission spectroscopy)

EOS - уравнение состояния (equation of state)

FL - ферми жидкость (Fermi liquid)

NFL - не ферми жидкость (non-Fermi liquid)

Благодарности

В заключение автор хотел бы выразить глубокую благодарность и признательность своим родителям и своей семье – их понимание, чуткая и всесторонняя поддержка и забота были основным стимулом для написания данной работы.

Автор сердечно благодарит своих учителей: проф. др. Дитера Вольхардта и проф. д.ф.-м.н. Владимира Ильича Анисимова за их вклад в становление и формирование научных взглядов автора – их прямое влияние во многом определили круг моих научных и личных интересов.

Хочу выразить искреннюю благодарность сотрудникам кафедры теоретической физики III, университета г. Аугсбурга, лаборатории оптики металлов и рентгеновской спектроскопии ИФМ УрО РАН, своим друзьям, коллегам и соавторам, с кем меня связывает не только долгосрочное сотрудничество, но и длительная дружба, за их поддержку и всестороннюю помощь.

Отдельно хотелось бы сказать спасибо проф. д.ф.-м.н. Игорю Анатольевичу Абрикосову и доценту к.т.н. Дмитрию Александровичу Шулятеву, заведующему лабораторией моделирования и разработки материалов НИТУ “МИСиС”, а так же всем сотрудникам данной лаборатории – без их поддержки и всесторонней помощи написание данной работы было бы невозможно.

Отдельная благодарность др. Михаилу Секания за его прямое участие как в научной, так и в повседневной жизни автора и его семьи, искреннюю поддержку и готовность в любой момент прийти на помощь.

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность и признательность супруге Кате и сыну Саше, за их терпение, бескорыстную и искреннюю любовь.

Список публикаций

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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).
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Leonov, I. Metal-insulator transition and local-moment collapse in FeO under pressure / I. Leonov // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92. – P. 085142.

15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. Leonov, I. Pressure-induced spin-state transition of iron in magnesiowustite (Fe,Mg)O / I. Leonov, A. Ponomareva, R. Nazarov, I. A. Abrikosov // Phys. Rev. B. – 2017. – Vol. 96. – P. 075136.
19. 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.
20. 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. Mott, N. F. Metal-Insulator Transition / N. F. Mott // Rev. Mod. Phys. — 1968. — Vol. 40. — Pp. 677–683.
2. 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.
3. Imada, M. Metal-insulator transitions / M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura // Rev. Mod. Phys. — 1998. — Vol. 70. — Pp. 1039–1263.
4. Eschrig, H. N. F. Mott Metal-insulator transition / H. Eschrig // Crystal Research and Technology, Wiley-VCH Verlag. — 1991.
5. Tokura, Y. Orbital Physics in Transition-Metal Oxides / Y. Tokura, N. Nagaoosa // Science. — 2000. — Vol. 288, no. 5465. — Pp. 462–468.
6. Tokura, Y. Colossal Magnetoresistive Oxides / Y. Tokura // New York: Gordon and Breach Science. — 2000.
7. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — Pp. B864–B871.
8. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 140. — Pp. A1133–A1138.
9. 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.
10. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77. — Pp. 3865–3868.
11. 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.

12. Anisimov, V. I. Density-functional theory and NiO photoemission spectra / V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48. — Pp. 16929–16934.
13. Liechtenstein, A. I. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators / A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 52. — Pp. R5467–R5470.
14. Anisimov, V. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method / V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Liechtenstein // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9. — Pp. 767–808.
15. Anisimov, V. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: dynamical mean-field theory / V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin, G. Kotliar // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9, no. 35. — P. 7359.
16. 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.
17. Kotliar, G. Strongly Correlated Materials: Insights From Dynamical Mean-Field Theory / G. Kotliar, D. Vollhardt // Phys. Today. — 2004. — Vol. 57. — Pp. 53–59.
18. Metzner, W. Correlated Lattice Fermions in $d = \infty$ Dimensions / W. Metzner, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. — 1989. — Vol. 62. — Pp. 324–327.
19. Metzner, W. Ground-state energy of the $d=1,2,3$ dimensional Hubbard model in the weak-coupling limit / W. Metzner, D. Vollhardt // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 39. — Pp. 4462–4466.
20. Held, K. Cerium Volume Collapse: Results from the Merger of Dynamical Mean-Field Theory and Local Density Approximation / K. Held, A. K. McMahan,

- R. T. Scalettar // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 87. — P. 276404.
21. McMahan, A. K. Thermodynamic and spectral properties of compressed Ce calculated using a combined local-density approximation and dynamical mean-field theory / A. K. McMahan, K. Held, R. T. Scalettar // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 67. — P. 075108.
 22. 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.
 23. 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.
 24. 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.
 25. 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.
 26. Grieger, D. Approaching finite-temperature phase diagrams of strongly correlated materials: A case study for V_2O_3 / D. Grieger, Ch. Piefke, O. E. Peil, F. Lechermann // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 86. — P. 155121.
 27. 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.
 28. 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.
29. 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.
 30. 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.
 31. 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.
 32. Leonov, I. Mott transition and magnetic collapse in iron-bearing compounds under high pressure / I. Leonov, E. Greenberg, M. P. Belov, G. Kh. Rozenberg, I. A. Abrikosov // High Press. Res. — 2017. — Vol. 37. — P. 96.
 33. 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. — 2017.
 34. Czyżyk, M. T. Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and $LaCuO_3$ / M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 49. — Pp. 14211–14228.
 35. Karolak, M. Double counting in LDA+DMFT—The example of NiO / M. Karolak, G. Ulm, T. Wehling, V. Mazurenko, A. Poteryaev, A. Lichtenstein // J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. — 2010. — Vol. 181, no. 1. — Pp. 11–15. — Proceedings of International Workshop on Strong Correlations and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy 2009.
 36. 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.
37. Lichtenstein, A. I. Antiferromagnetism and d-wave superconductivity in cuprates: A cluster dynamical mean-field theory / A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 62. — Pp. R9283–R9286.
 38. Kotliar, G. Cellular Dynamical Mean Field Approach to Strongly Correlated Systems / G. Kotliar, S. Y. Savrasov, G. Pálsson, G. Biroli // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 87. — P. 186401.
 39. Maier, Th. Quantum cluster theories / Th. Maier, M. Jarrell, Th. Pruschke, M. H. Hettler // Rev. Mod. Phys. — 2005. — Vol. 77. — Pp. 1027–1080.
 40. 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.
 41. 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.
 42. Hafermann, H. Efficient Perturbation Theory for Quantum Lattice Models / H. Hafermann, G. Li, A. N. Rubtsov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, H. Monien // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 206401.
 43. Trimarchi, G. LDA+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.
 44. Leonov, I. Metal-insulator transition and local-moment collapse in FeO under pressure / I. Leonov // Phys. Rev. B. — 2015. — Vol. 92. — P. 085142.
 45. 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.
46. Leonov, I. Pressure-induced spin-state transition of iron in magnesiowüstite (Fe,Mg)O / I. Leonov, A. V. Ponomareva, R. Nazarov, I. A. Abrikosov // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 96. — P. 075136.
 47. 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. Special Topics. — 2009. — Vol. 180, no. 1. — Pp. 5–28.
 48. Kuneš, J. LDA+DMFT approach to ordering phenomena and the structural stability of correlated materials / J. Kuneš, I. Leonov, P. Augustinský, V. Křápek, M. Kollar, D. Vollhardt // Eur. Phys. J. Special Topics. — 2017. — Vol. 226, no. 11. — Pp. 2641–2675.
 49. Lichtenstein, A. I. *Ab initio* calculations of quasiparticle band structure in correlated systems: LDA++ approach / A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 57. — Pp. 6884–6895.
 50. 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.
 51. 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.
 52. Marzari, N. Maximally localized generalized Wannier functions for composite

- energy bands / N. Marzari, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 56. — Pp. 12847–12865.
53. 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.
 54. 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.
 55. 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.
 56. Hirsch, J. E. Discrete Hubbard-Stratonovich transformation for fermion lattice models / J. E. Hirsch // *Phys. Rev. B.* — 1983. — Vol. 28. — Pp. 4059–4061.
 57. 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.
 58. Werner, P. Continuous-Time Solver for Quantum Impurity Models / P. Werner, A. Comanac, L. de' Medici, M. Troyer, A. J. Millis // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97. — P. 076405.
 59. 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.
 60. Andersen, O. K. Linear methods in band theory / O. K. Andersen // *Phys. Rev. B.* — 1975. — Vol. 12. — Pp. 3060–3083.

61. 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.
62. Deisenhofer, J. Optical Evidence for Symmetry Changes above the Néel Tem-
perature of KCuF_3 / J. Deisenhofer, I. Leonov, M. V. Eremin, Ch. Kant,
P. Ghigna, F. Mayr, V. V. Igiamov, V. I. Anisimov, D. van der Marel //
Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 157406.
63. Jones, R. O. The density functional formalism, its applications and prospects /
R. O. Jones, O. Gunnarsson // Rev. Mod. Phys. — 1989. — Vol. 61. —
Pp. 689–746.
64. Held, K. Realistic investigations of correlated electron systems with
LDA+DMFT / K. Held, I. A. Nekrasov, G. Keller, V. Eyert, N. Blümer,
A. K. McMahan, R. T. Scalettar, Th. Pruschke, V. I. Anisimov, D. Vollhardt //
Psi-k Newsl. — 2003. — Vol. 56. — P. 65.
65. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenval-
ue formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. — 1990. — Vol. 41. —
Pp. 7892–7895.
66. Isaak, D. G. Phase stability of wüstite at high pressure from first-principles
linearized augmented plane-wave calculations / D. G. Isaak, R. E. Cohen,
M. J. Mehl, D. J. Singh // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 47. — Pp. 7720–7731.
67. Cohen, R. E. Magnetic Collapse in Transition Metal Oxides at High Pressure:
Implications for the Earth / R. E. Cohen, I. I. Mazin, D. G. Isaak // Science.
— 1997. — Vol. 275. — Pp. 654–657.
68. Terakura, K. Band theory of insulating transition-metal monoxides:
Band-structure calculations / K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams,
J. Kübler // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 30. — Pp. 4734–4747.
69. 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.
70. 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.
 71. Hubbard, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands / J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. (London). — 1963. — Vol. A276. — P. 238.
 72. Anisimov, V. I. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals / V. I. Anisimov, O. Gunnarsson // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 43. — Pp. 7570–7574.
 73. Cococcioni, M. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method / M. Cococcioni, S. de Gironcoli // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71. — P. 035105.
 74. Dal Corso, A. *Ab initio* phonon dispersions of Fe and Ni / A. Dal Corso, S. de Gironcoli // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 62. — Pp. 273–277.
 75. Стрельцов, С. В. Влияние орбитального и спинового упорядочения на магнитные свойства и кристаллическую структуру многокомпонентных соединений переходных металлов / С. В. Стрельцов // Диссертация на соискание учёной степени д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07, г. Екатеринбург. — 2014.
 76. Georges, A. Hubbard model in infinite dimensions / A. Georges, G. Kotliar // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 45. — Pp. 6479–6483.
 77. van Dongen, P. G. J. Variational evaluation of correlation functions for lattice electrons in high dimensions / P. G. J. van Dongen, F. Gebhard, D. Vollhardt // Z. Phys. B Condens. Matter. — 1989. — Vol. 76, no. 2. — Pp. 199–210.
 78. Metzner, W. Variational theory for correlated lattice fermions in high dimensions / W. Metzner // Z. Phys. B Condens. Matter. — 1989. — Vol. 77, no. 2. — Pp. 253–266.

79. van Dongen, P. G. J. Exact mean-field Hamiltonian for fermionic lattice models in high dimensions / P. G. J. van Dongen, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. — 1990. — Vol. 65. — Pp. 1663–1666.
80. Rubtsov, A. N. Continuous-time quantum Monte Carlo method for fermions / A. N. Rubtsov, V. V. Savkin, A. I. Lichtenstein // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 035122.
81. Trotter, H. F. On the product of semigroups of operators / H. F. Trotter // Proc. Am. Math. Soc. — 1959. — Vol. 10. — P. 545.
82. Suzuki, M. Relationship between d-dimensional quantal spin systems and (d+1)-dimensional Ising systems. equivalence, critical exponents and systematic approximants of the partition function and spin correlations / M. Suzuki // Prog. Theor. Phys. — 1976. — Vol. 56. — P. 1454.
83. 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.
84. 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.
85. Aichhorn, M. Dynamical mean-field theory within an augmented plane-wave framework: Assessing electronic correlations in the iron pnictide LaFeAsO / M. Aichhorn, L. Pourovskii, V. Vildosola, M. Ferrero, O. Parcollet, T. Miyake, A. Georges, S. Biermann // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 085101.
86. 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.

87. Amadon, B. A self-consistent DFT+DMFT scheme in the projector augmented wave method: applications to cerium, Ce_2O_3 and Pu_2O_3 with the Hubbard I solver and comparison to DFT + U / B. Amadon // J. Phys.: Condens. Matt. — 2012. — Vol. 24, no. 7. — P. 075604.
88. Galitskii, V. Application of Quantum Field Theory Methods to the Many Body Problem / V. Galitskii, A. Migdal // Sov. Phys. JETP. — 1958. — Vol. 7. — P. 96.
89. Di Marco, I. Correlation effects in the total energy, the bulk modulus, and the lattice constant of a transition metal: Combined local-density approximation and dynamical mean-field theory applied to Ni and Mn / I. Di Marco, J. Minár, S. Chadov, M. I. Katsnelson, H. Ebert, A. I. Lichtenstein // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79. — P. 115111.
90. Shein, I. R. First-principles calculations of the elastic and electronic properties of the cubic perovskites SrMO_3 (M=Ti, V, Zr and Nb) in comparison with SrSnO_3 / I. R. Shein, V. L. Kozhevnikov, A. L. Ivanovskii // Solid State Sci. — 2008. — Vol. 10, no. 2. — Pp. 217–225.
91. Sekiyama, A. Mutual Experimental and Theoretical Validation of Bulk Photoemission Spectra of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ / A. Sekiyama, H. Fujiwara, S. Imada, S. Suga, H. Eisaki, S. I. Uchida, K. Takegahara, H. Harima, Y. Saitoh, I. A. Nekrasov, G. Keller, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, Th. Pruschke, K. Held, D. Vollhardt, V. I. Anisimov // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93. — P. 156402.
92. Nekrasov, I. A. Comparative study of correlation effects in CaVO_3 and SrVO_3 / I. A. Nekrasov, G. Keller, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, Th. Pruschke, K. Held, D. Vollhardt, V. I. Anisimov // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 155106.
93. Amadon, B. Plane-wave based electronic structure calculations for correlat-

- ed materials using dynamical mean-field theory and projected local orbitals / B. Amadon, F. Lechermann, A. Georges, F. Jollet, T. O. Wehling, A. I. Liechtenstein // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 77. — P. 205112.
94. Khomskii, D. I. Orbital and magnetic structure of two-dimensional ferromagnets with Jahn-Teller ions / D. I. Khomskii, K. I. Kugel // Solid State Commun. — 1973. — Vol. 13, no. 7. — Pp. 763–766.
 95. Kugel, K. I. Crystal structure and magnetic properties of substances with orbital degeneracy / K. I. Kugel, D. I. Khomskii // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1973. — Vol. 64. — Pp. 1429–1439.
 96. 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.
 97. Jahn, H. A. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy / H. A. Jahn, E. Teller // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1937. — Vol. 161. — P. 220.
 98. Okazaki, A. The Polytype Structures of KCuF_3 / A. Okazaki // J. Phys. Soc. Jpn. — 1969. — Vol. 26, no. 3. — Pp. 870–870.
 99. Okazaki, A. Erratum: “The Polytype Structures of KCuF_3 ” / A. Okazaki // J. Phys. Soc. Japan. — 1969. — Vol. 27, no. 2. — Pp. 518B–518B.
 100. Anderson, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction / P. W. Anderson // Phys. Rev. — 1950. — Vol. 79. — Pp. 350–356.
 101. Goodenough, J. B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ / J. B. Goodenough // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 100. — Pp. 564–573.
 102. Goodenough, J. B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ / J. B. Goodenough // J. Phys. Chem. Solids. — 1958. — Vol. 6, no. 2. — Pp. 287–297.

103. Kanamori, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / J. Kanamori // J. Phys. Chem. Solids. — 1959. — Vol. 10, no. 2. — Pp. 87–98.
104. 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.
105. Medvedeva, J. E. Orbital ordering in paramagnetic LaMnO_3 and KCuF_3 / J. E. Medvedeva, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, A. J. Freeman // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 65. — P. 172413.
106. Pavarini, E. Mechanism for Orbital Ordering in KCuF_3 / E. Pavarini, E. Koch, A. I. Lichtenstein // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 266405.
107. Pavarini, E. Origin of Jahn-Teller Distortion and Orbital Order in LaMnO_3 / E. Pavarini, E. Koch // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 104. — P. 086402.
108. Towler, M. D. Magnetic interactions and the cooperative Jahn-Teller effect in KCuF_3 / M. D. Towler, R. Dovesi, V. R. Saunders // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 52. — Pp. 10150–10159.
109. Caciuffo, R. Resonant x-ray scattering study of magnetic and orbital order in KCuF_3 / R. Caciuffo, L. Paolasini, A. Sollier, P. Ghigna, E. Pavarini, J. van den Brink, M. Altarelli // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 65. — P. 174425.
110. Goodenough, J. B. Magnetism and Chemical Bond / J. B. Goodenough // Interscience, New York & London. — 1963.
111. Park, H. Computing total energies in complex materials using charge self-consistent DFT+DMFT / H. Park, A. J. Millis, Ch. A. Marianetti // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 90. — P. 235103.
112. Hutchings, M. T. Neutron-Diffraction Determination of the Antiferromagnetic Structure of KCuF_3 / M. T. Hutchings, E. J. Samuelsen, G. Shirane, K. Hirakawa // Phys. Rev. — 1969. — Vol. 188. — Pp. 919–923.

113. Buttner, R. H. Structure, electron density and thermal motion of KCuF_3 / R. H. Buttner, E. N. Maslen, N. Spadaccini // Acta Crystallogr. Sect. B. — 1990. — Vol. 46, no. 2. — Pp. 131–138.
114. Streltsov, S. V. Crystal-field splitting for low symmetry systems in *ab initio* calculations / S. V. Streltsov, A. S. Mylnikova, A. O. Shorikov, Z. V. Pchelkina, D. I. Khomskii, V. I. Anisimov // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71. — P. 245114.
115. Ramirez, A. P. Colossal magnetoresistance / A. P. Ramirez // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9, no. 39. — P. 8171.
116. Nagaev, E. L. Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors / E. L. Nagaev // Phys. Usp. — 1996. — Vol. 39. — 781–805 pp.
117. Loa, I. Pressure-induced Quenching of the Jahn-Teller Distortion and Insulator-Metal Transition in LaMnO_3 / I. Loa, P. Adler, A. Grzechnik, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, G. Kh. Rozenberg, P. Gorodetsky, M. P. Pasternak // ESRF Highlights (2001). — 2001. — Pp. 85–87.
118. Elemans, J. B. A. A. The crystallographic and magnetic structures of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$ (Me = Mn or Ti) / J. B. A. A. Elemans, B. Van Laar, K.R. Van Der Veen, B. O. Loopstra // J. Solid State Chem. — 1971. — Vol. 3, no. 2. — Pp. 238–242.
119. Rodríguez-Carvajal, J. Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3 / J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 57. — Pp. R3189–R3192.
120. Chatterji, T. Volume collapse in LaMnO_3 caused by an orbital order-disorder transition / T. Chatterji, F. Fauth, B. Ouladdiaf, P. Mandal, B. Ghosh // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 68. — P. 052406.
121. Loa, I. Pressure-Induced Quenching of the Jahn-Teller Distortion and Insulator-

- to-Metal Transition in LaMnO_3 / I. Loa, P. Adler, A. Grzechnik, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, G. Kh. Rozenberg, P. Gorodetsky, M. P. Pasternak // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 87. — P. 125501.
122. Ravindran, P. Ground-state and excited-state properties of LaMnO_3 from full-potential calculations / P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, A. Delin, O. Eriksson // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 65. — P. 064445.
123. Sawada, H. Jahn-Teller distortion and magnetic structures in LaMnO_3 / H. Sawada, Y. Morikawa, K. Terakura, N. Hamada // Phys. Rev. B. — 1997. — Vol. 56. — Pp. 12154–12160.
124. 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.
125. Millis, A. J. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. J. Millis, Boris I. Shraiman, R. Mueller // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77. — Pp. 175–178.
126. Held, K. Electronic Correlations in Manganites / K. Held, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. — 2000. — Vol. 84. — Pp. 5168–5171.
127. Yamasaki, A. Pressure-Induced Metal-Insulator Transition in LaMnO_3 Is Not of Mott-Hubbard Type / A. Yamasaki, M. Feldbacher, Y.-F. Yang, O. K. Andersen, K. Held // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 96. — P. 166401.
128. Held, K. Bandstructure meets many-body theory: the LDA+DMFT method / K. Held, O. K. Andersen, M. Feldbacher, A. Yamasaki, Y.-F. Yang // J. Phys.: Condens. Matter. — 2008. — Vol. 20, no. 6. — P. 064202.
129. Honeycombe, R. W. K. Microstructure and Properties / R. W. K. Honeycombe, H. K. D. H. Bhadeshia // Butterworth-Heinemann, Oxford. — 1995.
130. Wang, C. S. Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron / C. S. Wang, B. M. Klein, H. Krakauer // Phys. Rev. Lett. — 1985. — Vol. 54. —

- Pp. 1852–1855.
131. Krasko, G. L. Energetics of bcc-fcc lattice deformation in iron / G. L. Krasko, G. B. Olson // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 40. — Pp. 11536–11545.
 132. MacLaren, J. M. Local-spin-density calculations for iron: Effect of spin interpolation on ground-state properties / J. M. MacLaren, D. P. Clougherty, R. C. Albers // Phys. Rev. B. — 1990. — Vol. 42. — Pp. 3205–3208.
 133. Singh, D. Influence of the local-spin-density correlation functional on the stability of bcc ferromagnetic iron / D. Singh, D. P. Clougherty, J. M. MacLaren, R. C. Albers, C. S. Wang // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 44. — Pp. 7701–7703.
 134. Savrasov, S. Y. Linear Response Calculations of Spin Fluctuations / S. Y. Savrasov // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 81. — Pp. 2570–2573.
 135. Singh, D. J. Gradient-corrected density functionals: Full-potential calculations for iron / D. J. Singh, W. E. Pickett, H. Krakauer // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 43. — Pp. 11628–11634.
 136. Stixrude, L. Iron at high pressure: Linearized-augmented-plane-wave computations in the generalized-gradient approximation / L. Stixrude, R. E. Cohen, D. J. Singh // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50. — Pp. 6442–6445.
 137. Stoner, E. C. Collective electron ferromagnetism II. Energy and specific heat / E. C. Stoner // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 1939. — Vol. 169, no. 938. — Pp. 339–371.
 138. Hasegawa, H. Single-Site Spin Fluctuation Theory of Itinerant-Electron Systems with Narrow Bands. II. Iron and Nickel / H. Hasegawa // J. Phys. Soc. Japan. — 1980. — Vol. 49, no. 3. — Pp. 963–971.
 139. Hasegawa, H. Microscopic Theory of the Temperature-Pressure Phase Diagram of Iron / H. Hasegawa, D. G. Pettifor // Phys. Rev. Lett. — 1983. — Vol. 50. — Pp. 130–133.
 140. Gyorffy, B. L. A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in

- metals / B. L. Gyorffy, A. J. Pindor, J. Staunton, G. M. Stocks, H. Winter // J. Phys. F: Metal Phys. — 1985. — Vol. 15, no. 6. — P. 1337.
141. Ruban, A. V. Configurational thermodynamics of alloys from first principles: effective cluster interactions / A. V. Ruban, I. A. Abrikosov // Rep. Prog. Phys. — 2008. — Vol. 71, no. 4. — P. 046501.
 142. Lavrentiev, M. Yu. Magnetic cluster expansion model for bcc-fcc transitions in Fe and Fe-Cr alloys / M. Yu. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh, S. L. Dudarev // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 184202.
 143. Dick, A. *Ab initio* based determination of thermodynamic properties of cementite including vibronic, magnetic, and electronic excitations / A. Dick, F. Körmann, T. Hickel, J. Neugebauer // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84. — P. 125101.
 144. Ruban, A. V. Spin-wave method for the total energy of paramagnetic state / A. V. Ruban, V. I. Razumovskiy // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 85. — P. 174407.
 145. Körmann, F. Atomic forces at finite magnetic temperatures: Phonons in paramagnetic iron / F. Körmann, A. Dick, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 85. — P. 125104.
 146. Bleskov, I. Impact of local magnetism on stacking fault energies: A first-principles investigation for fcc iron / I. Bleskov, T. Hickel, J. Neugebauer, A. Ruban // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 93. — P. 214115.
 147. Alling, B. Strong impact of lattice vibrations on electronic and magnetic properties of paramagnetic Fe revealed by disordered local moments molecular dynamics / B. Alling, F. Körmann, B. Grabowski, A. Glensk, I. A. Abrikosov, J. Neugebauer // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 93. — P. 224411.
 148. Abrikosov, I. A. Recent progress in simulations of the paramagnetic state of magnetic materials / I. A. Abrikosov, A. V. Ponomareva, P. Steneteg,

- S. A. Barannikova, B. Alling // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. — 2016. — Vol. 20. — Pp. 85–106.
149. Vekilova, O. Yu. Electronic correlations in Fe at Earth's inner core conditions: Effects of alloying with Ni / O. Yu. Vekilova, L. V. Pourovskii, I. A. Abrikosov, S. I. Simak // Phys. Rev. B. — 2015. — Vol. 91. — P. 245116.
 150. Pourovskii, L. V. Impact of electronic correlations on the equation of state and transport in ϵ -Fe / L. V. Pourovskii, J. Mravlje, M. Ferrero, O. Parcollet, I. A. Abrikosov // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 90. — P. 155120.
 151. Glazyrin, K. Importance of Correlation Effects in hcp Iron Revealed by a Pressure-Induced Electronic Topological Transition / K. Glazyrin, L. V. Pourovskii, L. Dubrovinsky, O. Narygina, C. McCammon, B. Hewener, V. Schünemann, J. Wolny, K. Muffler, A. I. Chumakov, W. Crichton, M. Hanfland, V. B. Prakapenka, F. Tasnádi, M. Ekholm, M. Aichhorn, V. Vildosola, A. V. Ruban, M. I. Katsnelson, I. A. Abrikosov // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 110. — P. 117206.
 152. Pourovskii, L. V. Electronic properties and magnetism of iron at the Earth's inner core conditions / L. V. Pourovskii, T. Miyake, S. I. Simak, A. V. Ruban, L. Dubrovinsky, I. A. Abrikosov // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87. — P. 115130.
 153. Steiner, M. M. Quasiparticle properties of Fe, Co, and Ni / M. M. Steiner, R. C. Albers, L. J. Sham // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 45. — Pp. 13272–13284.
 154. Lichtenstein, A. I. Finite-Temperature Magnetism of Transition Metals: An *ab initio* Dynamical Mean-Field Theory / A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, G. Kotliar // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 87. — P. 067205.
 155. Yang, I. Importance of Correlation Effects on Magnetic Anisotropy in Fe and Ni / I. Yang, S. Y. Savrasov, G. Kotliar // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 87.

- P. 216405.
- 156. Sánchez-Barriga, J. Strength of Correlation Effects in the Electronic Structure of Iron / J. Sánchez-Barriga, J. Fink, V. Boni, I. Di Marco, J. Braun, J. Minár, A. Varykhalov, O. Rader, V. Bellini, F. Manghi, H. Ebert, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, O. Eriksson, W. Eberhardt, H. A. Dürr // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — P. 267203.
- 157. Stojic, N.L. Phase stability of Fe and Mn within density-functional theory plus on-site Coulomb interaction approaches / N.L Stojic, N.L Binggeli // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2008. — Vol. 320, no. 3. — Pp. 100–106.
- 158. Belozarov, A. S. Magnetism of iron and nickel from rotationally invariant Hirsch-Fye quantum Monte Carlo calculations / A. S. Belozarov, I. Leonov, V. I. Anisimov // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87. — P. 125138.
- 159. Hausoel, A. Local magnetic moments in iron and nickel at ambient and Earth's core conditions / A. Hausoel, M. Karolak, E. Şaşoğlu, A. Lichtenstein, K. Held, A. Katanin, A. Toschi, G. Sangiovanni // *Nat. Commun.* — 2017. — Vol. 8. — P. 16062.
- 160. Stokes, H. T. ISOTROPY / H. T. Stokes, D. M. Hatch, B. J. Campbell // [stokes.byu.edu/isotropy.html]. — 2007.
- 161. Basinski, Z. S. The lattice expansion of iron / Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery, F. R. S., A. L. Sutton // *Proc. R. Soc. A.* — 1955. — Vol. 229, no. 1179. — Pp. 459–467.
- 162. Wyckoff, R. W. G. Crystal Structure / R. W. G. Wyckoff // Wiley, New York. — 1963. — Vol. 1.
- 163. Anisimov, V. I. Rotationally invariant exchange interaction: The case of paramagnetic iron / V. I. Anisimov, A. S. Belozarov, A. I. Poteryaev, I. Leonov // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 035152.
- 164. Neuhaus, J. Phonon softening and martensitic transformation in α -Fe /

- J. Neuhaus, W. Petry, A. Krimmel // *Physica B: Condensed Matter*. — 1997. — Vol. 234-236. — Pp. 897–899.
165. Neuhaus, J. Role of vibrational entropy in the stabilization of the high-temperature phases of iron / J. Neuhaus, M. Leitner, K. Nicolaus, W. Petry, B. Hennion, A. Hiess // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Vol. 89. — P. 184302.
 166. Zarestky, J. Lattice dynamics of γ -Fe / J. Zarestky, C. Stassis // *Phys. Rev. B*. — 1987. — Vol. 35. — Pp. 4500–4502.
 167. Klotz, S. Phonon Dispersion of bcc Iron to 10 GPa / S. Klotz, M. Braden // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85. — Pp. 3209–3212.
 168. Luo, W. Dynamical stability of body center cubic iron at the Earth's core conditions / W. Luo, B. Johansson, O. Eriksson, S. Arapan, P. Souvatzis, M. I. Katsnelson, R. Ahuja // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. — 2010. — Vol. 107, no. 22. — Pp. 9962–9964.
 169. Petry, W. Dynamical precursors of martensitic transitions / W. Petry // *J. Phys. IV*. — 1995. — Vol. 5. — Pp. 2–15.
 170. Chen, Y. Calculations for the transverse N-point phonons in bcc Zr, Nb, and Mo / Y. Chen, C.-L. Fu, K.-M. Ho, B. N. Harmon // *Phys. Rev. B*. — 1985. — Vol. 31. — Pp. 6775–6778.
 171. Zener, C. *Elasticity and Anelasticity* / C. Zener // University of Chicago Press, Chicago. — 1952.
 172. Dai, X. Calculated Phonon Spectra of Plutonium at High Temperatures / X. Dai, S. Y. Savrasov, G. Kotliar, A. Migliori, H. Ledbetter, E. Abrahams // *Science*. — 2003. — Vol. 300. — Pp. 953–955.
 173. Souvatzis, P. Entropy Driven Stabilization of Energetically Unstable Crystal Structures Explained from First Principles Theory / P. Souvatzis, O. Eriksson, M. I. Katsnelson, S. P. Rudin // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 100. — P. 095901.

174. Drummond, N. D. *Ab initio* quasi-harmonic equations of state for dynamically stabilized soft-mode materials / N. D. Drummond, G. J. Ackland // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 65. — P. 184104.
175. Rozenberg, G. Kh. The Mott insulators at extreme conditions; structural consequences of pressure-induced electronic transitions / G. Kh. Rozenberg, W. Xu, M. P. Pasternak // Z. Kristallogr. — 2014. — Vol. 229. — P. 210.
176. Yoo, C. S. First-Order Isostructural Mott Transition in Highly Compressed MnO / C. S. Yoo, B. Maddox, J.-H. P. Klepeis, V. Iota, W. Evans, A. McMahon, M. Y. Hu, P. Chow, M. Somayazulu, D. Häusermann, R. T. Scalettar, W. E. Pickett // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 94. — P. 115502.
177. Kuneš J. Collapse of magnetic moment drives the Mott transition in MnO / Kuneš J., Lukoyanov A. V., Anisimov V. I., Scalettar R. T., Pickett W. E. // Nat. Mater. — 2008. — Vol. 7, no. 3. — P. 198.
178. Fischer, R. A. Phase transition and metallization of FeO at high pressures and temperatures / R. A. Fischer, A. J. Campbell, O. T. Lord, G. A. Shofner, P. Dera, V. B. Prakapenka // Geophys. Res. Lett. — 2011. — Vol. 38, no. 24. — P. L24301.
179. Pasternak, M. P. High Pressure Collapse of Magnetism in Fe_{0.94}O: Mössbauer Spectroscopy Beyond 100 GPa / M. P. Pasternak, R. D. Taylor, R. Jeanloz, X. Li, J. H. Nguyen, C. A. McCammon // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Vol. 79. — Pp. 5046–5049.
180. Gavriliuk, A. G. Insulator-Metal Transition in Highly Compressed NiO / A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, V. V. Struzhkin // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 109. — P. 086402.
181. Potapkin, V. Magnetic interactions in NiO at ultrahigh pressure / V. Potapkin, L. Dubrovinsky, I. Sergueev, M. Ekholm, I. Kantor, D. Bessas, E. Bykova, V. Prakapenka, R. P. Hermann, R. Rüffer, V. Cerantola, H. J. M. Jönsson,

- W. Olovsson, S. Mankovsky, H. Ebert, I. A. Abrikosov // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 93. — P. 201110.
182. Goncharov, A. F. Reduced Radiative Conductivity of Low-Spin (Mg,Fe)O in the Lower Mantle / A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen // Science. — 2006. — Vol. 312. — Pp. 1205–1208.
 183. Lin, J.-F. Spin Transition Zone in Earth's Lower Mantle / J.-F. Lin, G. Vankó, S. D. Jacobsen, V. Iota, V. V. Struzhkin, V. B. Prakapenka, A. Kuznetsov, C.-S. Yoo // Science. — 2007. — Vol. 317. — P. 1740.
 184. Ozawa, H. Phase Transition of FeO and Stratification in Earth's Outer Core / H. Ozawa, F. Takahashi, K. Hirose, Y. Ohishi, N. Hirao // Science. — 2011. — Vol. 334. — P. 792.
 185. Fang, Z. Inverse versus Normal NiAs Structures as High-Pressure Phases of FeO and MnO / Z. Fang, K. Terakura, H. Sawada, T. Miyazaki, I. Solovyev // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 81. — Pp. 1027–1030.
 186. Shen, Z.-X. Electronic structure and photoemission studies of late transition-metal oxides – Mott insulators and high-temperature superconductors / Z.-X. Shen, D. S. Dessau // Phys. Rep. — 1995. — Vol. 253. — Pp. 1–162.
 187. Fujimori, A. Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds / A. Fujimori, F. Minami // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 30. — Pp. 957–971.
 188. Sawatzky, G. A. Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO / G. A. Sawatzky, J. W. Allen // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 53. — Pp. 2339–2342.
 189. Zaanen, J. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds / J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen // Phys. Rev. Lett. — 1985. — Vol. 55. — Pp. 418–421.
 190. Savrasov, S. Y. Correlated electrons in δ -plutonium within a dynamical mean-

- field picture / S. Y. Savrasov, G. Kotliar, E. Abrahams // *Nature (London)*. — 2001. — Vol. 410. — P. 793.
191. 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.
 192. Bieder, J. Thermodynamics of the α - γ transition in cerium from first principles / J. Bieder, B. Amadon // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Vol. 89. — P. 195132.
 193. Delange, P. Large effects of subtle electronic correlations on the energetics of vacancies in α -Fe / P. Delange, Th. Ayrat, S. I. Simak, M. Ferrero, O. Parcollet, S. Biermann, L. Pourovskii // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Vol. 94. — P. 100102.
 194. Skorikov, N. A. Mechanism of magnetic moment collapse under pressure in ferropentachloride / N. A. Skorikov, A. O. Shorikov, S. L. Skornyakov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov // *J. Phys. Condens. Matter*. — 2015. — Vol. 27, no. 27. — P. 275501.
 195. Park, H. Total energy calculations using DFT+DMFT: Computing the pressure phase diagram of the rare earth nickelates / H. Park, A. J. Millis, Ch. A. Marianetti // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Vol. 89. — P. 245133.
 196. Shorikov, A. O. Orbital-selective pressure-driven metal to insulator transition in FeO from dynamical mean-field theory / A. O. Shorikov, Z. V. Pchelkina, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, M. A. Korotin // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 195101.
 197. Ohta, K. Experimental and Theoretical Evidence for Pressure-Induced Metalization in FeO with Rocksalt-Type Structure / K. Ohta, R. E. Cohen, K. Hirose, K. Haule, K. Shimizu, Y. Ohishi // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108. — P. 026403.
 198. Huang, L. Pressure-driven orbital selective insulator-to-metal transition and spin-state crossover in cubic CoO / L. Huang, Y. Wang, X. Dai // *Phys. Rev.*

- B. — 2012. — Vol. 85. — P. 245110.
199. Kuneš, J. Local correlations and hole doping in NiO: A dynamical mean-field study / J. Kuneš, V. I. Anisimov, A. V. Lukoyanov, D. Vollhardt // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 75. — P. 165115.
 200. Kuneš, J. NiO: Correlated Band Structure of a Charge-Transfer Insulator / J. Kuneš, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, A. V. Lukoyanov, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 99. — P. 156404.
 201. Byczuk, K. Quantification of Correlations in Quantum Many-Particle Systems / K. Byczuk, J. Kuneš, W. Hofstetter, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 108. — P. 087004.
 202. Thunström, P. Electronic Entanglement in Late Transition Metal Oxides / P. Thunström, I. Di Marco, O. Eriksson // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 109. — P. 186401.
 203. Nekrasov, I. A. Consistent LDA'+DMFT—an unambiguous way to avoid double counting problem: NiO test / I. A. Nekrasov, V. S. Pavlov, M. V. Sadovskii // JETP Letters. — 2012. — Vol. 95, no. 11. — Pp. 581–585.
 204. Nekrasov, I. A. Consistent LDA'+DMFT approach to the electronic structure of transition metal oxides: Charge transfer insulators and correlated metals / I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, M. V. Sadovskii // J. Exp. Theor. Phys. — 2013. — Vol. 116, no. 4. — Pp. 620–634.
 205. Tomczak, J. M. Realistic many-body models for manganese monoxide under pressure / J. M. Tomczak, T. Miyake, F. Aryasetiawan // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 115116.
 206. Karlsson, K. Method for calculating the electronic structure of correlated materials from a truly first-principles LDA+ U scheme / K. Karlsson, F. Aryasetiawan, O. Jepsen // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 245113.
 207. Sakuma, R. First-principles calculations of dynamical screened interactions for

- the transition metal oxides MO (M=Mn, Fe, Co, Ni) / R. Sakuma, F. Aryasetiawan // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87. — P. 165118.
208. Zhang, F. C. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides / F. C. Zhang, T. M. Rice // Phys. Rev. B. — 1988. — Vol. 37. — Pp. 3759–3761.
209. Murnaghan, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures / F. D. Murnaghan // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 1944. — Vol. 30. — Pp. 244–247.
210. Birch, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals / F. Birch // Phys. Rev. — 1947. — Vol. 71. — Pp. 809–824.
211. 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.
212. Moruzzi, V. L. Calculated thermal properties of metals / V. L. Moruzzi, J. F. Janak, K. Schwarz // Phys. Rev. B. — 1988. — Vol. 37. — Pp. 790–799.
213. Knittle, E. The high-pressure phase diagram of $\text{Fe}_{0.94}\text{O}$: A possible constituent of the Earth's core / E. Knittle, R. Jeanloz // J. Geophys. Res.: Solid Earth. — 1991. — Vol. 96, no. B10. — Pp. 16169–16180.
214. Fei, Y. In Situ Determination of the NiAs Phase of FeO at High Pressure and Temperature / Y. Fei, H.-K. Mao // Science. — 1994. — Vol. 266, no. 5191. — Pp. 1678–1680.
215. Fischer, R. A. Equation of state and phase diagram of FeO / R. A. Fischer, A. J. Campbell, G. A. Shofner, O. T. Lord, P. Dera, V. B. Prakapenka // Earth and Plan. Sci. Lett. — 2011. — Vol. 304, no. 3–4. — Pp. 496–502.
216. Ohta, K. Highly conductive iron-rich (Mg,Fe)O magnesiowüstite and its stability in the Earth's lower mantle / K. Ohta, K. Fujino, Y. Kuwayama, T. Kondo, K. Shimizu, Y. Ohishi // J. Geophys. Res.: Solid Earth. — 2014. — Vol. 119, no. 6. — Pp. 4656–4665.

217. Badro, J. Magnetism in FeO at megabar pressures from x-ray emission spectroscopy / J. Badro, V. V. Struzhkin, J. Shu, R. J. Hemley, H. k. Mao, C. c. Kao, J.-P. Rueff, G. Shen // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 83. — Pp. 4101–4104.
218. Kantor, A. P. Pressure-induced magnetization in FeO: Evidence from elasticity and Mössbauer spectroscopy / A. P. Kantor, S. D. Jacobsen, I. Yu. Kantor, L. S. Dubrovinsky, C. A. McCammon, H. J. Reichmann, I. N. Goncharenko // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 93. — P. 215502.
219. Murakami, M. High pressure and high temperature phase transitions of FeO / M. Murakami, K. Hirose, S. Ono, T. Tsuchiya, M. Isshiki, T. Watanuki // *Phys. Earth Planet. Int.* — 2004. — Vol. 146. — Pp. 273–282.
220. Duffy, T. S. Equation of State and Shear Strength at Multimegabar Pressures: Magnesium Oxide to 227 GPa / T. S. Duffy, R. J. Hemley, H.-K. Mao // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Vol. 74. — Pp. 1371–1374.
221. 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.
222. Knittle, E. Metallization of Fe_{0.94}O at elevated pressures and temperatures observed by shock-wave electrical resistivity measurements / E. Knittle, R. Jeanloz, A. C. Mitchell, W. J. Nellis // *Solid State Commun.* — 1986. — Vol. 59. — Pp. 513–515.
223. Badro, J. Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity / J. Badro, V. V. Struzhkin, J. Shu, R. J. Hemley, H. K. Mao, J. P. Rueff, C. C. Kao // *Science.* — 2003. — Vol. 300. — Pp. 789–791.
224. Lin, J.-F. Spin transition of iron in magnesiowüstite in the Earth's lower mantle / J.-F. Lin, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen, M. Hu, P. Chow, J. Kung,

- H. Liu, H. K. Mao, R. J. Hemley // *Nature*. — 2005. — Vol. 436. — P. 377.
225. Fei, Y. Spin transition and equations of state of (Mg,Fe)O solid solutions / Y. Fei, L. Zhang, A. Corgne, H. Watson, A. Ricolleau, Y. Meng, V. Prakapenka // *Geophys. Res. Lett.* — 2007. — Vol. 34, no. 17. — P. L17307.
226. Marquardt, H. Elastic Shear Anisotropy of Ferropericlasite in Earth's Lower Mantle / H. Marquardt, S. Speziale, H. J. Reichmann, D. J. Frost, F. R. Schilling, E. J. Garnero // *Science*. — 2009. — Vol. 324, no. 5924. — Pp. 224–226.
227. Kantor, I. Yu. Spin crossover in (Mg,Fe)O: A Mössbauer effect study with an alternative interpretation of x-ray emission spectroscopy data / I. Yu. Kantor, L. S. Dubrovinsky, C. A. McCammon // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 73. — P. 100101.
228. Mao, Z. Thermal equation of state of lower-mantle ferropericlasite across the spin crossover / Z. Mao, J.-F. Lin, J. Liu, V. B. Prakapenka // *Geophys. Res. Lett.* — 2011. — Vol. 38. — P. L23308.
229. Solomatova, N. V. Equation of state and spin crossover of (Mg,Fe)O at high pressure, with implications for explaining topographic relief at the core-mantle boundary / N. V. Solomatova, J. M. Jackson, W. Sturhahn, J. K. Wicks, J. Zhao, Th. S. Toellner, B. Kalkan, W. M. Steinhardt // *Am. Mineral.* — 2016. — Vol. 101, no. 5. — Pp. 1084–1093.
230. 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.
231. Lin, J.-F. Stability of magnesiowüstite in Earth's lower mantle / J.-F. Lin, D. L. Heinz, H.-K. Mao, R. J. Hemley, J. M. Devine, J. Li, G. Shen // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. — 2003. — Vol. 100, no. 8. — Pp. 4405–4408.
232. Lyubutin, I. S. Quantum critical point and spin fluctuations in lower-mantle

- ferropericlaise / I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. A. Mironovich, A. G. Gavriluk, P. G. Naumov, J.-F. Lin, S. G. Ovchinnikov, S. Sinogeikin, P. Chow, Y. Xie, R. J. Hemley // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2013. — Vol. 110, no. 18. — Pp. 7142–7147.
233. Gramsch, S. A. Structure, metal-insulator transitions, and magnetic properties of FeO at high pressures / S. A. Gramsch, R. E. Cohen, S. Y. Savrasov // Am. Mineral. — 2003. — Vol. 88. — P. 257.
234. Ovchinnikov, S. G. Metallization and spin crossover in Magnesio-wüstite ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$) at high pressures / S. G. Ovchinnikov // JETP Lett. — 2011. — Vol. 94, no. 3. — P. 192.
235. Ovchinnikov, S. G. Metallic layer in the Earth's lower mantle / S. G. Ovchinnikov, T. M. Ovchinnikova, P. G. Dyad'kov, V. V. Plotkin, K. D. Litasov // JETP Lett. — 2012. — Vol. 96, no. 2. — Pp. 129–132.
236. Tsuchiya, T. Spin Transition in Magnesio-wüstite in Earth's Lower Mantle / T. Tsuchiya, R. M. Wentzcovitch, C. R. S. da Silva, S. de Gironcoli // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 96. — P. 198501.
237. Persson, K. *Ab initio* study of the composition dependence of the pressure-induced spin transition in the $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ system / K. Persson, A. Bengtson, G. Ceder, D. Morgan // Geophys. Res. Lett. — 2006. — Vol. 33. — P. L16306.
238. Wentzcovitch, R. M. Anomalous compressibility of ferropericlaise throughout the iron spin crossover / R. M. Wentzcovitch, J. F. Justo, Z. Wu, C. R. S. da Silva, D. A. Yuen, D. Kohlstedt // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2009. — Vol. 106, no. 21. — Pp. 8447–8452.
239. Wu, Z. Elastic Anomalies in a Spin-Crossover System: Ferropericlaise at Lower Mantle Conditions / Z. Wu, J. F. Justo, R. M. Wentzcovitch // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 110. — P. 228501.
240. Holmström, E. Spin Crossover in Ferropericlaise from First-Principles Molecular

- Dynamics / E. Holmström, L. Stixrude // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Vol. 114. — P. 117202.
241. Wu, Z. Spin crossover in ferropericlasite and velocity heterogeneities in the lower mantle / Z. Wu, R. M. Wentzcovitch // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2014. — Vol. 111, no. 29. — Pp. 10468–10472.
242. Lorenz, Ch. D. Precise determination of the bond percolation thresholds and finite-size scaling corrections for the *sc*, *fcc*, and *bcc* lattices / Ch. D. Lorenz, R. M. Ziff // Phys. Rev. E. — 1998. — Vol. 57. — Pp. 230–236.
243. Kantor, I. Short-range order and Fe clustering in $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ under high pressure / I. Kantor, L. Dubrovinsky, C. McCammon, G. Steinle-Neumann, A. Kantor, N. Skorodumova, S. Pascarelli, G. Aquilanti // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 014204.
244. Lin, J.-F. Pressure-induced electronic spin transition of iron in magnetit-(Mg,Fe)O / J.-F. Lin, A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen, W. Sturhahn, M. Y. Hu, P. Chow, C.-S. Yoo // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73. — P. 113107.
245. Kuneš, J. Disproportionation and Metallization at Low-Spin to High-Spin Transition in Multiorbital Mott Systems / J. Kuneš, Vlastimil Křápek // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 106. — P. 256401.
246. Dubrovinsky, L. S. Stability of Ferropericlasite in the Lower Mantle / L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, S. K. Saxena, H. Annersten, E. Hälenius, H. Harryson, F. Tutti, S. Rekhi, T. Le Bihan // Science. — 2000. — Vol. 289, no. 5478. — Pp. 430–432.
247. McWhan, D. B. Metal-Insulator Transition in $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ / D. B. McWhan, J. P. Remeika // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 2. — Pp. 3734–3750.
248. 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.
249. McWhan, D. B. Critical Pressure for the Metal-Semiconductor Transition in V_2O_3 / D. B. McWhan, T. M. Rice // Phys. Rev. Lett. — 1969. — Vol. 22. — Pp. 887–890.
 250. McWhan, D. B. Mott Transition in Cr-Doped V_2O_3 / D. B. McWhan, T. M. Rice, J. P. Remeika // Phys. Rev. Lett. — 1969. — Vol. 23. — Pp. 1384–1387.
 251. 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.
 252. Mo, S.-K. Photoemission study of $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (M=Cr,Ti) / S.-K. Mo, H.-D. Kim, J. D. Denlinger, J. W. Allen, J.-H. Park, A. Sekiyama, A. Yamasaki, S. Suga, Y. Saitoh, T. Muro, P. Metcalf // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 74. — P. 165101.
 253. 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.
 254. Baldassarre, L. Quasiparticle evolution and pseudogap formation in V_2O_3 : An infrared spectroscopy study / L. Baldassarre, A. Perucchi, D. Nicoletti, A. Toschi, G. Sangiovanni, K. Held, M. Capone, M. Ortolani, L. Malavasi, M. Marsi, P. Metcalf, P. Postorino, S. Lupi // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 77. — P. 113107.
 255. Grieger, D. Effect of chromium doping on the correlated electronic structure of V_2O_3 / D. Grieger, F. Lechermann // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 90. — P. 115115.

256. Held, K. Mott-Hubbard Metal-Insulator Transition in Paramagnetic V_2O_3 : An LDA+DMFT(QMC) Study / K. Held, G. Keller, V. Eyert, D. Vollhardt, V. I. Anisimov // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 86. — Pp. 5345–5348.
257. Mo, S.-K. Prominent Quasiparticle Peak in the Photoemission Spectrum of the Metallic Phase of V_2O_3 / S.-K. Mo, J. D. Denlinger, H.-D. Kim, J.-H. Park, J. W. Allen, A. Sekiyama, A. Yamasaki, K. Kadono, S. Suga, Y. Saitoh, T. Muro, P. Metcalf, G. Keller, K. Held, V. Eyert, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 90. — P. 186403.
258. Lupi, S. A microscopic view on the Mott transition in chromium-doped V_2O_3 / S. Lupi, L. Baldassarre, B. Mansart, A. Perucchi, A. Barinov, P. Dudin, E. Palazarou, F. Rodolakis, J.-P. Rueff, J.-P. Itié, S. Ravy, D. Nicoletti, P. Postorino, P. Hansmann, N. Parragh, A. Toschi, T. Saha-Dasgupta, O. K. Andersen, G. Sangiovanni, K. Held, M. Marsi // Nat. Commun. — 2010. — Vol. 1. — P. 105.
259. Ding, Y. Novel High-Pressure Monoclinic Metallic Phase of V_2O_3 / Y. Ding, C.-C. Chen, Q. Zeng, H.-S. Kim, M. J. Han, M. Balasubramanian, R. Gordon, F. Li, L. Bai, D. Popov, S. M. Heald, Th. Gog, H. k. Mao, M. van Veenendaal // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Vol. 112. — P. 056401.
260. Deng, X. Shining Light on Transition-Metal Oxides: Unveiling the Hidden Fermi Liquid / X. Deng, A. Sternbach, K. Haule, D. N. Basov, G. Kotliar // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Vol. 113. — P. 246404.
261. Dillemans, L. Evidence of the metal-insulator transition in ultrathin unstrained V_2O_3 thin films / L. Dillemans, T. Smets, R. R. Lieten, M. Menghini, C.-Y. Su, J.-P. Locquet // Appl. Phys. Lett. — 2014. — Vol. 104, no. 7. — P. 071902.
262. Hansmann, P. Mott-Hubbard transition in V_2O_3 revisited / P. Hansmann, A. Toschi, G. Sangiovanni, T. Saha-Dasgupta, S. Lupi, M. Marsi, K. Held // Phys. Status Solidi B. — 2013. — Vol. 250. — P. 1251.

263. Jayaraman, A. Critical Behavior of the Mott Transition in Cr-Doped V_2O_3 /
A. Jayaraman, D. B. McWhan, J. P. Remeika, P. D. Dernier // Phys. Rev. B.
— 1970. — Vol. 2. — Pp. 3751–3756.
264. Pfalzer, P. Structural precursor to the metal-insulator transition in V_2O_3 /
P. Pfalzer, G. Obermeier, M. Klemm, S. Horn, M. L. denBoer // Phys. Rev.
B. — 2006. — Vol. 73. — P. 144106.
265. Populoh, S. Lattice softening effects at the Mott critical point of Cr-doped
 V_2O_3 / S. Populoh, P. Wzietek, R. Gohier, P. Metcalf // Phys. Rev. B. —
2011. — Vol. 84. — P. 075158.
266. Kündel, J. Direct observation of the lattice precursor of the metal-to-insulator
transition in V_2O_3 thin films by surface acoustic waves / J. Kündel, P. Pontiller,
C. Müller, G. Obermeier, Z. Liu, A. A. Nateprov, A. Hörner, A. Wixforth,
S. Horn, R. Tidecks // Appl. Phys. Lett. — 2013. — Vol. 102, no. 10. —
P. 101904.
267. McWhan, D. B. Electronic Specific Heat of Metallic Ti-Doped V_2O_3 /
D. B. McWhan, J. P. Remeika, T. M. Rice, W. F. Brinkman, J. P. Maita,
A. Menth // Phys. Rev. Lett. — 1971. — Vol. 27. — Pp. 941–943.
268. Carter, S. A. Mass enhancement and magnetic order at the Mott-Hubbard tran-
sition / S. A. Carter, T. F. Rosenbaum, P. Metcalf, J. M. Honig, J. Spalek //
Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48. — Pp. 16841–16844.
269. Kotliar, G. Compressibility Divergence and the Finite Temperature Mott Tran-
sition / G. Kotliar, S. Murthy, M. J. Rozenberg // Phys. Rev. Lett. — 2002.
— Vol. 89. — P. 046401.
270. Hassan, S. R. Sound Velocity Anomaly at the Mott Transition: Application
to Organic Conductors and V_2O_3 / S. R. Hassan, A. Georges, H. R. Krishna-
murthy // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 94. — P. 036402.
271. Fujimori, A. Photoemission satellites and electronic structure of Fe_2O_3 / A. Fu-

- jimori, M. Saeki, N. Kimizuka, M. Taniguchi, S. Suga // Phys. Rev. B. — 1986. — Vol. 34. — Pp. 7318–7328.
272. Lad, R. J. Photoemission study of the valence-band electronic structure in Fe_xO , Fe_3O_4 , and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ single crystals / R. J. Lad, V. E. Henrich // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 39. — Pp. 13478–13485.
273. Kim, C.-Y. Site-specific valence-band photoemission study of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / C.-Y. Kim, M. J. Bedzyk, E. J. Nelson, J. C. Woicik, L. E. Berman // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66. — P. 085115.
274. Gilbert, B. Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy / B. Gilbert, C. Frandsen, E. R. Maxey, D. M. Sherman // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79. — P. 035108.
275. Shull, C. G. Neutron Diffraction by Paramagnetic and Antiferromagnetic Substances / C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan // Phys. Rev. — 1951. — Vol. 83. — Pp. 333–345.
276. Greedon, J. E. Encyclopedia of Inorganic chemistry / J. E. Greedon // New York: John Wiley & Sons. — 1994.
277. 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.
278. 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.
279. Rozenberg, G. Kh. High-pressure structural studies of hematite Fe_2O_3 / G. Kh. Rozenberg, L. S. Dubrovinsky, M. P. Pasternak, O. Naaman, T. Le

- Bihan, R. Ahuja // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 65. — P. 064112.
280. Badro, J. Nature of the High-Pressure Transition in Fe_2O_3 Hematite / J. Badro, G. Fiquet, V. V. Struzhkin, M. Somayazulu, H. k. Mao, G. Shen, T. Le Bihan // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 89. — P. 205504.
281. Ono, S. In situ x-ray observation of the phase transformation of Fe_2O_3 / S. Ono, K. Funakoshi, Y. Ohishi, E. Takahashi // J. Phys.: Condens. Matter. — 2005. — Vol. 17, no. 2. — P. 269.
282. Ono, S. In situ X-ray observation of phase transformation in Fe_2O_3 at high pressures and high temperatures / S. Ono, Y. Ohishi // J. Phys. Chem. Solids. — 2005. — Vol. 66, no. 10. — Pp. 1714–1720.
283. Ito, E. Determination of high-pressure phase equilibria of Fe_2O_3 using the Kawai-type apparatus equipped with sintered diamond anvils / E. Ito, H. Fukui, T. Katsura, D. Yamazaki, T. Yoshino, Y. Aizawa, A. Kubo, S. Yokoshi, K. Kawabe, S. Zhai, A. Shatzkiy, M. Okube, A. Nozawa, K.-I. Funakoshi // Am. Mineral. — 2009. — Vol. 94. — Pp. 205–209.
284. Shim, S.-H. Electronic and magnetic structures of the postperovskite-type Fe_2O_3 and implications for planetary magnetic records and deep interiors / S.-H. Shim, A. Bengtson, D. Morgan, W. Sturhahn, K. Catalli, J. Zhao, M. Lerche, V. Prakapenka // Proc Natl. Acad. Sci. USA. — 2009. — Vol. 106, no. 14. — Pp. 5508–5512.
285. Sanson, A. Local structure and spin transition in Fe_2O_3 hematite at high pressure / A. Sanson, I. Kantor, V. Cerantola, T. Irifune, A. Carnera, S. Pascarelli // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 94. — P. 014112.
286. 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.
287. Bykova, E. Novel high pressure monoclinic Fe_2O_3 polymorph revealed by

295. Greene, R. L. High-temperature superconductivity in iron-based materials / R. L. Greene // Nat. Phys. — 2010. — Vol. 6. — Pp. 645–658.
296. Basov, D. N. Manifesto for a higher T_c / D. N. Basov, A. V. Chubukov // Nat. Phys. — 2011. — Vol. 7. — Pp. 272–276.
297. Stewart, G. R. Superconductivity in iron compounds / G. R. Stewart // Rev. Mod. Phys. — 2011. — Vol. 83. — Pp. 1589–1652.
298. Dai, P. Magnetism and its microscopic origin in iron-based high-temperature superconductors / P. Dai, J. Hu, E. Dagotto // Nat. Phys. — 2011. — Vol. 8. — Pp. 709–718.
299. Hsu, F.-C. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe / F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, M.-K. Wu // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. — 2008. — Vol. 105, no. 38. — Pp. 14262–14264.
300. 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.
301. Lehman, M. C. The crystal structure of superconducting FeSe_{1-x}Te_x by pulsed neutron diffraction / M. C. Lehman, A. Llobet, K. Horigane, D. Louca // J. Phys.: Conf. Ser. — 2010. — Vol. 251, no. 1. — P. 012009.
302. Mizuguchi, Y. Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // Appl. Phys. Lett. — 2008. — Vol. 93, no. 15. — P. 152505.
303. Margadonna, S. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c = 37$ K) / S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Kagayama, T. Nakagawa, M. Takata, K. Prassides // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 064506.

304. Medvedev, S. Electronic and magnetic phase diagram of β -Fe_{1.01}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.
305. Sales, B. C. Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of Fe_{1+y}Te_xSe_{1-x} / B. C. Sales, A. S. Sefat, M. A. McGuire, R. Y. Jin, D. Mandrus, Y. Mozharivskyj // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79. — P. 094521.
306. Martinelli, A. From antiferromagnetism to superconductivity in Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x $0 \leq x \leq 0.20$: Neutron powder diffraction analysis / A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano, C. Ferdeghini, M. Putti, M. R. Cimberle, T. D. Nguyen, M. Affronte, C. Ritter // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 094115.
307. Christianson, A. D. Unconventional superconductivity in Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ from inelastic neutron scattering / A. D. Christianson, E. A. Goremychkin, R. Osborn, S. Rosenkranz, M. D. Lumsden, C. D. Malliakas, I. S. Todorov, H. Claus, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, R. I. Bewley, T. Guidi // Nature (London). — 2008. — Vol. 456. — Pp. 930–932.
308. Lumsden, M. D. Two-dimensional resonant magnetic excitation in BaFe_{1.84}Co_{0.16}As₂ / M. D. Lumsden, A. D. Christianson, D. Parshall, M. B. Stone, S. E. Nagler, G. J. MacDougall, H. A. Mook, K. Lokshin, T. Egami, D. L. Abernathy, E. A. Goremychkin, R. Osborn, M. A. McGuire, A. S. Sefat, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 107005.
309. Qiu, Y. Spin Gap and Resonance at the Nesting Wave Vector in Superconducting FeSe_{0.4}Te_{0.6} / Y. Qiu, W. Bao, Y. Zhao, C. Broholm, V. Stanev, Z. Tesanovic, Y. C. Gasparovic, S. Chang, J. Hu, B. Qian, M. Fang, Z. Mao // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 103. — P. 067008.

310. Bao, W. Tunable $(\delta\pi, \delta\pi)$ -Type Antiferromagnetic Order in α -Fe(Te,Se) Superconductors / W. Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M. A. Green, P. Zajdel, M. R. Fitzsimmons, M. Zhernenkov, S. Chang, M. Fang, B. Qian, E. K. Vehstedt, J. Yang, H. M. Pham, L. Spinu, Z. Q. Mao // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 247001.
311. 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.
312. Lipscombe, O. J. Spin Waves in the $(\pi, 0)$ Magnetically Ordered Iron Chalcogenide $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ / O. J. Lipscombe, G. F. Chen, Chen Fang, T. G. Perring, D. L. Abernathy, A. D. Christianson, T. Egami, N. Wang, J. Hu, P. Dai // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 106. — P. 057004.
313. 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.
314. 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.
315. 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.
316. 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.
317. Böhmer, A. E. Origin of the Tetragonal-to-Orthorhombic Phase Transition

- in FeSe: A Combined Thermodynamic and NMR Study of Nematicity / A. E. Böhmer, T. Arai, F. Hardy, T. Hattori, T. Iye, T. Wolf, H. v. Löhneysen, K. Ishida, C. Meingast // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Vol. 114. — P. 027001.
318. Watson, M. D. Emergence of the nematic electronic state in FeSe / M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, N. R. Davies, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, Y. L. Chen, S. Ghannadzadeh, A. J. Schofield, M. Hoesch, C. Meingast, T. Wolf, A. I. Coldea // Phys. Rev. B. — 2015. — Vol. 91. — P. 155106.
319. Yamakawa, Y. Nematicity and Magnetism in FeSe and Other Families of Fe-Based Superconductors / Y. Yamakawa, S. Onari, H. Kontani // Phys. Rev. X. — 2016. — Vol. 6. — P. 021032.
320. Tamai, A. Strong Electron Correlations in the Normal State of the Iron-Based $\text{FeSe}_{0.42}\text{Te}_{0.58}$ Superconductor Observed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy / A. Tamai, A. Y. Ganin, E. Rozbicki, J. Bacsá, W. Meevasana, P. D. C. King, M. Caffio, R. Schaub, S. Margadonna, K. Prassides, M. J. Rosseinsky, F. Baumberger // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 104. — P. 097002.
321. Maletz, J. Unusual band renormalization in the simplest iron-based superconductor FeSe_{1-x} / J. Maletz, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. Thirupathiah, A. U. B. Wolter, L. Harnagea, A. N. Yaresko, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, A. E. Böhmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, E. D. L. Rienks, B. Büchner, S. V. Borisenko // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 220506.
322. Nakayama, K. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of the Iron-Chalcogenide Superconductor $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$: Strong Coupling Behavior and the Universality of Interband Scattering / K. Nakayama, T. Sato, P. R., T. Kawahara, Y. Sekiba, T. Qian, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, H. Ding, T. Takahashi // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 105. — P. 197001.
323. Chen, F. Electronic structure of $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.66}\text{Se}_{0.34}$ / F. Chen, B. Zhou, Y. Zhang, J. Wei, H.-W. Ou, J.-F. Zhao, C. He, Q.-Q. Ge, M. Arita, K. Shimada, H. Na-

- matame, M. Taniguchi, Z.-Y. Lu, J. Hu, X.-Y. Cui, D. L. Feng // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 014526.
324. Zhang, Y. Strong correlations and spin-density-wave phase induced by a massive spectral weight redistribution in α -Fe_{1.06}Te / Y. Zhang, F. Chen, C. He, L. X. Yang, B. P. Xie, Y. L. Xie, X. H. Chen, M. Fang, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, J. P. Hu, D. L. Feng // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82. — P. 165113.
325. Jiang, J. Distinct in-plane resistivity anisotropy in a detwinned FeTe single crystal: Evidence for a Hund's metal / J. Jiang, C. He, Y. Zhang, M. Xu, Q. Q. Ge, Z. R. Ye, F. Chen, B. P. Xie, D. L. Feng // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 88. — P. 115130.
326. Ieki, E. Evolution from incoherent to coherent electronic states and its implications for superconductivity in FeTe_{1-x}Se_x / E. Ieki, K. Nakayama, Y. Miyata, T. Sato, H. Miao, N. Xu, X.-P. Wang, P. Zhang, T. Qian, P. R., Z.-J. Xu, J. S. Wen, G. D. Gu, H. Q. Luo, H.-H. Wen, H. Ding, T. Takahashi // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 140506.
327. Nakayama, K. Reconstruction of Band Structure Induced by Electronic Nematicity in an FeSe Superconductor / K. Nakayama, Y. Miyata, G. N. Phan, T. Sato, Y. Tanabe, T. Urata, K. Tanigaki, T. Takahashi // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Vol. 113. — P. 237001.
328. Liu, Z. K. Measurement of Coherent Polarons in the Strongly Coupled Antiferromagnetically Ordered Iron-Chalcogenide Fe_{1.02}Te using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy / Z. K. Liu, R.-H. He, D. H. Lu, M. Yi, Y. L. Chen, M. Hashimoto, R. G. Moore, S.-K. Mo, E. A. Nowadnick, J. Hu, T. J. Liu, Z. Q. Mao, T. P. Devereaux, Z. Hussain, Z.-X. Shen // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 110. — P. 037003.
329. Liu, Z. K. Experimental observation of incoherent-coherent crossover and or-

- bital-dependent band renormalization in iron chalcogenide superconductors / Z. K. Liu, M. Yi, Y. Zhang, J. Hu, R. Yu, J.-X. Zhu, R.-H. He, Y. L. Chen, M. Hashimoto, R. G. Moore, S.-K. Mo, Z. Hussain, Q. Si, Z. Q. Mao, D. H. Lu, Z.-X. Shen // Phys. Rev. B. — 2015. — Vol. 92. — P. 235138.
330. 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.
331. 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.
332. 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.
333. Li, S. First-order magnetic and structural phase transitions in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ / S. Li, C. de la Cruz, Q. Huang, Y. Chen, J. W. Lynn, J. Hu, Y.-L. Huang, F.-C. Hsu, K.-W. Yeh, M.-K. Wu, P. Dai // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79. — P. 054503.
334. Zhang, C. Pressure-induced lattice collapse in the tetragonal phase of single-crystalline $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ / C. Zhang, W. Yi, L. Sun, X.-J. Chen, R. J. Hemley, H. k. Mao, W. Lu, X. Dong, L. Bai, J. Liu, A. F. Moreira Dos Santos, J. J. Molaison, Ch. A. Tulk, G. Chen, N. Wang, Z. Zhao // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 144519.
335. Haule, K. Correlated Electronic Structure of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ / K. Haule, J. H. Shim, G. Kotliar // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 100. — P. 226402.
336. Anisimov, V. I. Coulomb repulsion and correlation strength in LaFeAsO from density functional and dynamical mean-field theories / V. I. Anisimov,

- Dm. M. Korotin, M. A. Korotin, A. V. Kozhevnikov, J. Kuneš, A. O. Shorikov, S. L. Skornyakov, S. V. Streltsov // *J. Phys.: Cond. Matt.* — 2009. — Vol. 21, no. 7. — P. 075602.
337. Skornyakov, S. L. Classification of the electronic correlation strength in the iron pnictides: The case of the parent compound BaFe_2As_2 / S. L. Skornyakov, A. V. Efremov, N. A. Skorikov, M. A. Korotin, Yu. A. Izyumov, V. I. Anisimov, A. V. Kozhevnikov, D. Vollhardt // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 092501.
338. Skornyakov, S. L. Linear-Temperature Dependence of Static Magnetic Susceptibility in LaFeAsO from Dynamical Mean-Field Theory / S. L. Skornyakov, A. A. Katanin, V. I. Anisimov // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 106. — P. 047007.
339. Yin, Z. P. Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides / Z. P. Yin, K. Haule, G. Kotliar // *Nat. Mater.* — 2011. — Vol. 10. — Pp. 932–935.
340. Yin, Z. P. Magnetism and charge dynamics in iron pnictides / Z. P. Yin, K. Haule, G. Kotliar // *Nat. Phys.* — 2011. — Vol. 7. — Pp. 294–297.
341. Aichhorn, M. Importance of electronic correlations for structural and magnetic properties of the iron pnictide superconductor LaFeAsO / M. Aichhorn, L. Pourovskii, A. Georges // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 054529.
342. Tomczak, J. M. Many-Body Effects in Iron Pnictides and Chalcogenides: Non-local Versus Dynamic Origin of Effective Masses / J. M. Tomczak, M. van Schilfgaarde, G. Kotliar // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 109. — P. 237010.
343. Yin, Z. P. Fractional power-law behavior and its origin in iron-chalcogenide and ruthenate superconductors: Insights from first-principles calculations / Z. P. Yin, K. Haule, G. Kotliar // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 195141.

344. Werner, P. Satellites and large doping and temperature dependence of electronic properties in hole-doped BaFe_2As_2 / P. Werner, M. Casula, T. Miyake, F. Aryasetiawan, A. J. Millis, S. Biermann // *Nat. Phys.* — 2012. — Vol. 8. — Pp. 331–337.
345. Georges, A. Strong Correlations from Hund's Coupling / A. Georges, L. de' Medici, J. Mravlje // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* — 2013. — Vol. 4, no. 1. — Pp. 137–178.
346. Zhang, C. Effect of Pnictogen Height on Spin Waves in Iron Pnictides / C. Zhang, L. W. Harriger, Z. Yin, W. Lv, M. Wang, G. Tan, Y. Song, D. L. Abernathy, W. Tian, T. Egami, K. Haule, G. Kotliar, P. Dai // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — Vol. 112. — P. 217202.
347. Mandal, S. Strong pressure-dependent electron-phonon coupling in FeSe / S. Mandal, R. E. Cohen, K. Haule // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 89. — P. 220502.
348. van Roekeghem, A. Hubbard interactions in iron-based pnictides and chalcogenides: Slater parametrization, screening channels, and frequency dependence / A. van Roekeghem, L. Vaugier, H. Jiang, S. Biermann // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 94. — P. 125147.
349. Okazaki, K. Direct observation of superconducting gaps in iron-based superconductors by laser ARPES / K. Okazaki // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2013. — Vol. 449, no. 1. — P. 012019.