

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

СКОРНЯКОВ Сергей Львович

КУЛОНОВСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ И АНОМАЛИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ,
МАГНИТНЫХ И РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ ПНИКТИДОВ И
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук

Анисимов Владимир Ильич

Екатеринбург – 2022

Оглавление

Введение	6
1 Методы и приближения	26
1.1 Теория функционала электронной плотности	29
1.2 Волновые функции Ванье	31
1.2.1 Формализм функций Ванье	31
1.2.2 Использование функций Ванье в качестве базиса	34
1.3 Теория динамического среднего поля	35
1.4 Стохастические методы решения примесной задачи DMFT	40
1.4.1 Квантовый Монте-Карло с дискретизацией термодинамического времени (алгоритм Хирша-Фая)	43
1.4.2 Квантовый Монте-Карло с непрерывным термодинамическим временем (гибридизационное разложение)	48
1.5 Расчетные схемы на основе DFT	60
1.5.1 Приближение локальной электронной плотности	60
1.5.2 Комбинированный метод функционала электронной плотности и теории динамического среднего поля	63
2 Особенности электронной структуры и линейная температурная зависимость магнитной восприимчивости в соединении LaFeAsO	66
2.1 Литературный обзор	66
2.2 Детали расчетов	69
2.3 Спектральные свойства	72

2.4	Температурная зависимость магнитной восприимчивости	79
2.5	Сравнение электронной структуры и корреляционных эффектов в соединениях LaFeAsO и NdFeAsO	87
3 Спектральные свойства и аномалия температурной зависимости магнитного отклика в системах BaFe_2As_2 и KFe_2As_2		
3.1	Литературный обзор	96
3.2	Детали расчетов	101
3.3	Спектральные свойства и классификация кулоновских корреляций в BaFe_2As_2	103
3.4	Температурная зависимость магнитной восприимчивости BaFe_2As_2	110
3.5	Микроскопическая модель аномальной температурной зависимости магнитной восприимчивости BaFe_2As_2	119
3.6	Температурная зависимость магнитной восприимчивости и спектральные свойства KFe_2As_2	126
3.7	Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости KFe_2As_2	132
4 Влияние кулоновских корреляций на спектральные свойства соединений LaFePO и LaNiPO		
4.1	Литературный обзор	139
4.2	Детали расчетов	142
4.3	Спектральные свойства соединения LaFePO	144
4.3.1	Аналитическое продолжение собственно-энергетической части $\Sigma(i\omega)$ на ось действительных энергий в присутствии шума	150
4.4	Спектральные свойства LaNiPO	154

5	Корреляционные эффекты и спектральные свойства LiFeAs	160
5.1	Литературный обзор	160
5.2	Детали расчетов	162
5.3	Влияние кулоновских корреляций на спектральные свойства . .	163
5.4	Моделирование фотоэмиссионных спектров с угловым разрешением	168
6	Переход металл-диэлектрик в NaFe_{1-x}Cu_xAs	174
6.1	Литературный обзор	174
6.2	Детали расчетов	178
6.3	Переход металл-диэлектрик в NaFe _{1-x} Cu _x As: модель сдвига уровня Ферми	180
6.3.1	Спектральные свойства	180
6.3.2	Магнитные свойства	186
6.4	Моделирование перехода металл-диэлектрик в NaFe _{1-x} Cu _x As методом сверхъядер	190
7	Структурные и магнитные переходы в FeSe	197
7.1	Литературный обзор	197
7.2	Детали расчетов	201
7.3	Структурная оптимизация при пропорциональном изменении параметров ячейки	203
7.4	Переход Лифшица при расширении ячейки	207
7.5	Изменение симметрии спиновых корреляций при расширении ячейки и формирование локальных моментов	217
7.6	Изменение электронной структуры при расширении ячейки и учете дальнего магнитного порядка	221
7.7	Переход Лифшица при сжатии ячейки	227

7.7.1	Спектральные свойства FeSe под давлением	232
8	Эволюция электронной структуры и решеточных свойств при увеличении объема тетрагональной фазы FeS	250
8.1	Литературный обзор	250
8.2	Детали расчетов	252
8.3	Оптимизация параметров элементарной ячейки	254
8.4	Спектральные свойства FeS при расширении ячейки. Переход Лифшица	258
8.5	Магнитные свойства FeS при расширении ячейки	268
8.6	Влияние поправки двойного учета кулоновского взаимодействия на фазовые переходы в FeS	271
	Заключение	282
	Список публикаций автора по теме диссертации	288
	Список литературы	292

Введение

Актуальность темы.

Соединения, основу которых составляют переходные металлы, проявляют необычайно богатое разнообразие интересных физических свойств. В ряде случаев открытие аномалий в данных системах давало начало целому направлению в физике конденсированного состояния, а представители нового класса веществ на долгие годы становились предметом всесторонних исследований. В качестве наиболее известных примеров подобных ситуаций можно упомянуть манганиты, демонстрирующие необычный рост проводимости при переходе в ферромагнитное состояние и гигантское магнитосопротивление, а также ВТСП купраты, впервые позволившие зарегистрировать сверхпроводимость при температурах, выше точки кипения жидкого азота [1, 2, 3, 4].

Пниктидами и халькогенидами принято называть элементы групп азота и кислорода, соответственно. В контексте пниктидов и халькогенидов железа наибольшую известность получили слоистые соединения, в которых ионы железа находятся в тетрагональном окружении мышьяка, фосфора, селена или теллура. Системы на основе железа с такой геометрией кристаллической решетки были синтезированы достаточно давно [5, 6], однако на протяжении долгого времени их свойства представлялись вполне заурядными и не привлекали внимание широкого круга исследователей. Ситуация изменилась в 2008 г., когда в Токийском технологическом институте группой профессора Хосоно было обнаружено, что в соединении LaFeAsO , легированном фтором (замещение кислорода), происходит переход в сверхпроводящее состояние с критической температурой, достигающей до $T_c = 26 \text{ K}$ [7]. Спустя короткое вре-

мя поступили сообщения о сверхпроводимости в $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($T_c = 55$ К) и $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_c = 38$ К) [8, 9], чьи критические температуры также оказались сопоставимыми и даже превышающими рекордное на тот момент значение $T_c = 39$ К для MgB_2 [10]. Данные открытия стимулировали усилия по поиску ВТСП систем, содержащих слои атомов железа с тетрагональным ближайшим окружением, которые завершились регистрацией сверхпроводимости в бинарных халькогенидах вида $\text{Fe}(\text{Se,Te,S})$ с максимальной величиной $T_c = 36$ К [11, 12]. Накопленный объем экспериментальных данных однозначно указывал на необходимость выделения слоистых пниктидов и халькогенидов железа в самостоятельный класс высокотемпературных сверхпроводящих соединений, что поместило их свойства в фокус исследований современной физики конденсированного состояния [13, 14, 15]. Согласно данным системы Web of Science на 2021 г., ежегодно по тематике свойств новых ВТСП систем на основе железа публикуется не менее 200 научных статей.

Открытие сверхпроводимости соединений на основе железа дало начало интенсивным теоретическим исследованиям этого явления. Достаточно быстро было установлено, что сверхпроводящие свойства пниктидов и халькогенидов железа не укладываются в стандартную теорию Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) [16, 17, 18]. Это объединяло новые сверхпроводники с хорошо изученными ВТСП купратами, в которых механизм образования куперовских пар также не описывается в рамках БКШ и до сих пор является предметом дискуссий. Наряду с этим, пниктиды и халькогениды железа демонстрируют ряд общих особенностей с купратами, что служило дополнительным основанием, стимулирующим интерес к новым ВТСП системам. Во-первых, как и купраты, стехиометрические (так называемые 'родительские') пниктиды и халькогениды зачастую не являются сверхпроводниками. Во-вторых, и в том и в другом классе соединений образование куперовских

пар происходит в слоях атомов переходного металла, упорядоченных в квадратную решетку. И в-третьих, сверхпроводимость в обоих случаях связана с подавлением магнетизма не сверхпроводящих исходных веществ путем легирования или приложением давления [19].

Развитием проводимых аналогий между пниктидами и купратами стал вопрос о сходствах и различиях механизмов формирования свойств нормальной фазы основных представителей двух классов сверхпроводников. В этом направлении одной из основных тем теоретических работ стало исследование эффектов, обусловленных сильным кулоновским взаимодействием между электронами частично заполненных оболочек. В то время как в родительских соединениях купратов, являющихся диэлектриками Мотта, важность кулоновских корреляций общепризнана [20, 21], необходимость учета кулоновского взаимодействия для объяснения свойств пниктидов и халькогенидов железа, чье основное состояние соответствует металлу, изначально не была очевидной. На важность многочастичных эффектов в пниктидах и халькогенидах указало значительное (в два и более раз) отличие эффективных масс, а также расхождение в объеме электронных и дырочных поверхностей Ферми, полученное из сравнения низкоэнергетических зонных структур, рассчитываемых методами теории функционала электронной плотности и наблюдаемых в фотоэмиссионных спектрах [22, 23, 24]. Из общих соображений такая перенормировка эффективной массы должна приводить к существенному уменьшению когерентного спектрального веса в окрестности уровня Ферми и, как следствие, формированию хаббардовских зон. Однако это же сравнение не выявило перенос спектрального веса с уровня Ферми и его локализацию на больших энергиях возбуждения. Сосуществование большой величины перенормировки эффективной массы с отсутствием признаков коррелированного металла является крайне необычным. Исследование возможности реализа-

ции такого режима и классификация корреляционных эффектов в родительских ВТСП соединениях на основе железа стало темой исследования многих теоретических работ, в том числе представленных в данной диссертации [25, 26, 18, 27, 28].

Необычными, а скорее аномальными, оказались и некоторые магнитные свойства изучаемых систем. В частности, был зарегистрирован линейный температурный рост магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе, являющийся универсальным для всех семейств пниктидных и халькогенидных соединений [29, 30]. В настоящее время существует несколько точек зрения на причины наблюдаемого явления, не характерного для случаев чисто локализованных или коллективизированных электронов [31]. В данной диссертации предложен механизм, позволяющий объяснить как сам факт роста восприимчивости, так и его универсальность особенностями электронной структуры пниктидов и халькогенидов, формируемыми корреляционными эффектами.

Наконец, отдельного упоминания заслуживает взаимосвязь электронных и решеточных степеней свободы в пниктидах и халькогенидах. Как показали теоретические исследования, выполненные в том числе автором данной диссертации, вклад кулоновских корреляций во внутреннюю энергию данных систем является принципиально важным для расчета структурных параметров для нормального давления и объяснения изменений свойств (решеточных, магнитных, спектральных) при внешних воздействиях (давление, изовалентное замещение, интеркаляция) [32, 33]. В контексте взаимосвязи решеточных свойств и электронной структуры также необходимо упомянуть так называемое нематическое состояние, предшествующее структурному переходу в ромбическую фазу при понижении температуры и отчетливо регистрируемое в экспериментах [34, 35, 36]. Важность понимания механизма нематичности обусловлена тем, что в ряде случаев (например, в FeSe) сверхпроводимость

развивается именно из данного экзотического состояния, нарушающего вращательную симметрию C_4 [37]. Результаты теоретических исследований указывают, что объяснение нематичности, как и многих других свойств нормальной фазы пниктидов и халькогенидов, невозможно без принятия во внимание кулоновских корреляций [38, 39].

Перечисленные факты отчетливо демонстрируют, что даже не находясь в сверхпроводящем состоянии, пниктиды и халькогениды железа проявляют разнообразные интересные, а в некоторых случаях и уникальные, свойства, которые не могут быть объяснены в рамках стандартных зонных методов. По этой причине построение четкой физической картины взаимодействия электронных и решеточных степеней свободы в нормальном состоянии, из которого происходит формирование сверхпроводящей фазы, путем применения подходов, позволяющих учесть эффект кулоновских корреляций, представляется необходимым и важным шагом для понимания механизма сверхпроводимости новых ВТСП систем на основе железа, что и определяет актуальность темы данной диссертационной работы.

Цель данной диссертационной работы – установить взаимосвязь между кулоновскими корреляционными эффектами в $3d$ оболочке и аномалиями спектральных, магнитных и решеточных свойств представителей основных классов пниктидов и халькогенидов железа.

Для достижение поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Разработать программный комплекс, позволяющий учитывать кулоновские корреляции при расчетах поверхности Ферми, интегральных и разрешенных по волновому вектору спектральных функций, а также определении симметрии спиновых флуктуаций.
- Объяснить сосуществование больших перенормировок зонной структу-

ры, получаемых из сравнения фотоэмиссионных спектров с результатами расчетов методом функционала электронной плотности, и отсутствие признаков формирования хаббардовских зон.

- Установить необходимость учета кулоновских корреляционных эффектов для объяснения спектральных свойств пниктидов и халькогенидов железа.
- Объяснить причины аномального температурного роста магнитной восприимчивости пниктидов и халькогенидов железа в парамагнитной фазе.
- Определить роль кулоновских корреляционных эффектов для корректного описания структурных параметров, спектральных и магнитных свойств пниктидов и халькогенидов железа для нормального и повышенного давления.
- Исследовать природу фазовых переходов (переход металл-диэлектрик, структурные и магнитные переходы) в пниктидах и халькогенидах железа при легировании.

Выбор объектов исследования.

В качестве объектов исследования были выбраны соединения основных классов пниктидов и халькогенидов железа, проявляющие аномальное поведение спектральных, магнитных и решеточных свойств, не находящее объяснения в рамках стандартных зонных подходов. Были изучены:

- La(Nd)FeAsO, Ba(K)Fe₂As₂ – соединения с аномалиями температурной зависимости магнитной восприимчивости и спектральных свойств
- FeSe, FeS – системы, демонстрирующие фазовые переходы под давлением (изменение структурных, спектральных и магнитных свойств)

- серия соединений $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$, в которой регистрируется переход металл-диэлектрик
- LiFeAs – система со слабо выраженным нестингом поверхности Ферми
- $\text{LaFe}(\text{Ni})\text{PO}$ – соединения с аномалиями спектральных свойств

Научная новизна.

- Разработан и реализован программный комплекс обработки данных расчета методом DFT+DMFT. Созданный пакет программ позволяет анализировать влияние корреляционных эффектов на спектральные характеристики (поверхность Ферми, интегральные и разрешенные по волновому вектору спектральные функции), а также симметрию спиновых флуктуаций.
- Впервые показано, что учет корреляционных эффектов в рамках подхода DFT+DMFT позволяет получить количественное описание фотоэмиссионных спектров с угловым разрешением основных классов родительских соединений ВТСП систем на основе железа.
- Для объяснения особенностей спектральных свойств ВТСП пниктидов железа показана возможность реализации ситуации состояния с 'промежуточной' силой корреляционных эффектов, когда большие величины перенормировки эффективной массы квазичастиц сосуществуют с отсутствием переноса спектрального веса в хаббардовские зоны.
- Объяснена слабая выраженность нестинга поверхности Ферми в соединении LiFeAs . Показано, что формирование данной особенности электронной структуры обусловлено сильной орбитальной селективностью корреляционных эффектов в $3d$ оболочке железа.

- Дано теоретическое описание эволюции спектральных и магнитных свойств серии $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$. Показано, что учет локальных кулоновских корреляций позволяет объяснить переход Мотта металл-диэлектрик при $x = 0.5$.
- Впервые показано, что температурный рост однородной магнитной восприимчивости в системах LaFeAsO и BaFe_2As_2 может быть описан в рамках одноузельного подхода DFT+DMFT. Продемонстрировано, что данное явление является следствием термического возбуждения состояний, формирующих узкие пики спектральной функции под уровнем Ферми, и не требует для своего объяснения учета межузельных флуктуаций.
- Установлено, что в соединении KFe_2As_2 , в отличие от BaFe_2As_2 и LaFeAsO , корреляционные эффекты являются более выраженными, демонстрируют большую орбитальную селективность и оказывают большее влияние на спектральные свойства. Показано, что это объясняет отличия температурной зависимости магнитного отклика KFe_2As_2 от других представителей пниктидов железа.
- Предложена микроскопическая модель, объясняющая условия реализации режимов температурного роста и убывания магнитной восприимчивости в системах с узкими пиками плотности состояний в окрестности уровня Ферми.
- Показано, что корректное описание структурных параметров халькогенидов FeSe и FeS для нормального и повышенного давления возможно только при учете корреляционной поправки к внутренней энергии.
- Предсказано, что увеличение объема ячейки в системах FeSe и FeS при-

водит к аномальному поведению решеточных, спектральных и магнитных свойств, связанному с переходом Лифшица, перестройке симметрии спиновых флуктуаций и орбитально-селективным изменениям перенормировок эффективной массы квазичастиц.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Локальные динамические кулоновские корреляционные эффекты в $3d$ оболочке, учитываемые в рамках подхода DFT+DMFT, позволяют объяснить аномалии спектральных, магнитных и решеточных свойств пниктидов и халькогенидов железа.
- Спектральные свойства основных классов соединений пниктидов и халькогенидов железа, рассчитанные методом DFT+DMFT, находятся в хорошем количественном согласии с экспериментальными данными.
- В родительских системах ВТСП пниктидов и халькогенидов железа реализуется ситуация 'промежуточной' силы орбитально-селективных кулоновских корреляций, перенормирующих спектральные функции в окрестности энергии Ферми, но не приводящих к переносу спектрального веса в хаббардовские зоны.
- Орбитально-селективные кулоновские корреляции являются движущей силой перехода металл-диэлектрик в системе NaFeAs при легировании медью. Спектральные свойства диэлектрика $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$, рассчитанные методом DFT+DMFT, находятся в хорошем согласии с экспериментом.
- Слабый нестинг поверхности Ферми в LiFeAs является следствием выраженного орбитально-селективного характера кулоновских корреляций.

- Аномальный линейный температурный рост магнитной восприимчивости в соединениях LaFeAsO и BaFe_2As_2 , а также температурная зависимость восприимчивости в KFe_2As_2 , хорошо воспроизводятся в подходе DFT+DMFT.
- Предложенная микроскопическая модель объясняет условия реализации возрастающей и убывающей температурной зависимости магнитной восприимчивости в системах с пиками плотности состояний в окрестности энергии Ферми.
- Структурные параметры халькогенидов FeSe и FeS при нормальном и повышенном давлении корректно описываются только при учете локальных динамических кулоновских корреляций.
- Предложенный микроскопический механизм предсказывает и объясняет изоструктурный фазовый переход, эволюцию спектральных и магнитных свойств FeSe и FeS при увеличении объема элементарной ячейки.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что выполненные исследования позволили выявить микроскопические механизмы формирования необычных физических свойств основных классов пниктидов и халькогенидов железа. Полученная информация может использоваться для обоснованного выбора параметров моделей, описывающих свойства пниктидов и халькогенидов, а также поиска путей направленного изменения характеристик данных систем.

Методы исследования.

Большинство результатов, представленных в диссертационной работе, получены методом, объединяющим теорию динамического среднего поля (DMFT) с теорией функционала электронной плотности (DFT), позволяю-

щим учитывать влияние локальных динамических кулоновских корреляций на физические свойства реальных систем. Для решения примесной задачи DMFT применялись методы квантового Монте-Карло (QMC). Использовались варианты QMC с дискретным и непрерывным термодинамическим временем.

Зонные расчеты, являющиеся начальным приближением в схеме DFT+DMFT, производились в рамках методов локальной электронной плотности и обобщенной градиентной поправки, реализованных в программных кодах Quantum ESPRESSO (псевдопотенциальный подход, разработка Международного центра теоретической физики им. А. Салама, г. Триест, Италия) и ELK (полнопотенциальный подход, разработка Института физики Университета Граца, Австрия). Также данный тип расчетов использовался для некоторых из исследованных систем с целью определения стабильности различных типов спиновых упорядочений.

Достоверность представленных результатов обеспечивается применением широко апробированных методов расчета спектральных, магнитных и решеточных свойств систем на основе переходных металлов, обоснованным выбором моделей и приближений, а также согласием рассчитанных физических характеристик с экспериментальными данными.

Апробация работы.

Основные результаты работы и отдельные ее части докладывались на семинарах, коллоквиумах и конференциях, организуемых ведущими российскими и зарубежными научными центрами, работающими по проблематике теоретического и численного моделирования свойств реальных физических систем:

- Институте физики металлов Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург)

- Институте электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург)
- Национальном Исследовательском Технологическом Университете «МИСиС» (г. Москва)
- Институте электронных корреляций и магнетизма Университета города Аугсбурга (Universität Augsburg, г. Аугсбург, Германия)
- Физическом факультете Колумбийского университета (Columbia University, г. Нью-Йорк, США)
- Институте физики Китайской Академии наук (г. Пекин, КНР)
- Швейцарской высшей технической школе (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, г. Цюрих, Швейцария)
- Институте им. Вальтера Мейснера Баварской академии наук (Bayerische Akademie der Wissenschaften, г. Мюнхен, Германия)
- Институте физики Академии наук Чешской Республики (Fyzikální ústav AV ČR, г. Прага, Чешская Республика)

В различные периоды работы над диссертацией получаемые результаты были представлены на следующих научных мероприятиях (в обратном хронологическом порядке): Симпозиуме Сколковского Института Науки и Технологий “Computational Materials Program of Excellence” (г. Москва, сентябрь 2019 г.); Международной конференции “Ab-Initio Modeling of Advanced Materials” (г. Екатеринбург, сентябрь 2019 г.); Международном научном семинаре “UK-Russia scientific workshop” (г. Екатеринбург, март 2019 г.); Международной конференции Европейской коллаборации по физике высоких давлений “56th

ENPRG Meeting” (г. Авейру, Португалия, сентябрь 2018 г.); Международной конференции “Electronic Structure Theory for Accelerated Materials Design: New Tool for Materials Science” (г. Москва, октябрь 2017 г.); Ежегодном съезде Американского физического общества, APS March Meeting (г. Балтимор, США, март 2016 г.); Международной конференции “Ab Initio Based Modeling of Advanced Materials” (г. Екатеринбург, сентябрь 2016 г.); Симпозиуме и семинаре “Electronic Structure Theory for the Accelerated Design of Structural Materials” (г. Москва, октябрь 2015 г.); Ежегодном собрании Немецкого физического общества (г. Берлин, Германия, март 2015 г.); Международном семинаре “Strong electron correlation effects in complex d- and f-based magnetic materials for technological applications” (г. Прага, Чешская Республика, июнь - июль 2014 г.); Первой, второй и третьей международной конференции по применению метода DMFT для сильно коррелированных материалов (г. Дрезден, Германия, сентябрь 2012 г., октябрь 2015 г., сентябрь 2017 г.); Международном семинаре “Iron-Based Superconductors” Баварской академии наук (г. Мюнхен, Германия, март 2012 г.); Международной конференции “Superconductivity 100 years later: a Computational Approach” (г. Алгеро, Италия, сентябрь 2011 г.); Международном семинаре “Recent Developments in Dynamical Mean Field Theory” (г. Цюрих, Швейцария, сентябрь 2009 г.).

Личный вклад автора включает выбор темы исследования, постановку цели и задач диссертационной работы, формулировку физической проблемы и определение методов ее решения. Автор лично выполнил большую часть расчетов спектральных, магнитных и решеточных свойств с учетом эффекта кулоновских корреляций, произвел интерпретацию и обобщение полученных результатов, сформулировал основные выводы работы. В частности, в рамках метода DFT+DMFT автором были рассчитаны спектральные и магнитные свойства соединений FeS, FeSe, BaFe₂As₂, KFe₂As₂, LaFeAsO, NaFeAs, спек-

тральные свойства систем LaFePO, LaNiPO, LiFeAs, NdFeAsO. Оптимизация структурных параметров с учетом кулоновских корреляционных эффектов для соединения FeS выполнена автором самостоятельно, для FeSe – совместно с И.В. Леоновым. Расчеты зависимости структурных параметров от давления для системы FeSe методом DFT+DMFT произведены автором лично. Интерпретация результатов расчета магнитной восприимчивости LaFeAsO производилась совместно с А.А. Катаниным. Расчеты электронной структуры без учета эффекта кулоновских корреляций для соединения LaFeAsO выполнены совместно с А.О. Шориковым, для LiFeAs - с Д.Ю. Новоселовым и Т. Гюрелем, для BaFe₂As₂ - с А.В. Ефремовым. Зонные расчеты соединения LaNiPO производились совместно с А.В. Лукояновым.

Публикации.

Результаты работы изложены в 20 статьях, входящих в Перечень ВАК.

Соответствие диссертации паспорту специальности.

Содержание диссертации соответствует пункту 1 “Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом (кристаллы, поликристаллы), так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления” Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 331 страницу, включая 11 таблиц и 81 рисунок. Список литературы включает 263 наименования.

Во введении сформулированы основные цели работы, обоснована актуальность темы диссертации, приведены основные положения, выносимые на

защиту. Также данный раздел содержит обсуждение теоретической и практической значимости работы, описание методологии исследования, список конференций и семинаров, на которых были представлены основные результаты диссертации.

В первой главе изложены основы современных широко используемых теоретических методик исследования электронной структуры реальных физических систем. Даны основные положения теории функционала электронной плотности и описаны приближения, позволяющие применять данную теорию на практике. Описан формализм волновых функций Ванье и приведены детали процедуры проектирования для построения локализованного базиса подпространства состояний определенной симметрии. Особое внимание уделено вопросу исследования свойств систем с сильным локальным кулоновским взаимодействием между электронами при конечных температурах в рамках теории динамического среднего поля и связке DMFT с зонными методами. Также подробно изложен стохастический подход решения примесной задачи DMFT, основанный на методе квантового Монте-Карло.

Во второй главе приведены результаты исследования спектральных и магнитных свойств системы LaFeAsO в парамагнитной фазе. Продемонстрировано, что динамические кулоновские корреляции между электронами частично заполненных оболочек оказывают существенное влияние на формирование спектра низкоэнергетических возбуждений и являются орбитально-селективными. Сделан вывод о том, что несмотря на существенную роль корреляционных эффектов в формировании спектральных свойств данного соединения, система LaFeAsO не находится на границе перехода металл-диэлектрик и проявляет свойства коррелированного металла. Представлены результаты расчета температурной зависимости магнитной восприимчивости. Показано, что в полном согласии с экспериментом, данная зависи-

мость является линейной в низкотемпературной области. Для интерпретации особенностей изменения восприимчивости с температурой предложена микроскопическая модель, объясняющая аномалии магнитного отклика возбуждением состояний, формирующих узкие пики спектральной функции под уровнем Ферми. В заключительной части главы анализируется влияние замещения лантана неодимом на спектральные свойства LaFeAsO .

В третьей главе изложены результаты исследования спектральных свойств и температурной зависимости магнитной восприимчивости соединений BaFe_2As_2 и KFe_2As_2 в парамагнитной фазе. На примере BaFe_2As_2 показано, что корреляционные эффекты в $3d$ оболочке железа ВТСП пниктидов не являются слабыми и их учет важен для объяснения спектральных свойств. Установлено, что кулоновское взаимодействие между $3d$ электронами не вызывает существенного переноса спектрального веса с уровня Ферми и не приводит к формированию хаббардовских зон. Относительно формирования спектральных свойств KFe_2As_2 были сделаны качественно похожие выводы и показано, что замещение бария калием приводит к усилению орбитальной селективности кулоновских корреляций. Для BaFe_2As_2 демонстрируется хорошее согласие рассчитанных интегральных и разрешенных по волновому вектору спектральных функций с экспериментом. Представлены результаты расчета температурной зависимости магнитной восприимчивости BaFe_2As_2 и KFe_2As_2 , которые хорошо согласуются с экспериментом. Путем комплексного анализа данных первопринципных многозонных и модельных однозонных расчетов устанавливается однозначная связь между видом кривой температурной зависимости магнитного отклика и формой спектральной функции в окрестности энергии Ферми. На основании сравнения результатов расчетов магнитных свойств друг с другом и с экспериментом делается вывод о справедливости микроскопической модели поведения восприимчивости,

предложенной в Главе 2, и общности механизма формирования аномалий в температурной зависимости магнитного отклика систем BaFe_2As_2 , KFe_2As_2 и LaFeAsO .

В четвертой главе анализируется влияние кулоновских корреляций на электронную структуру систем LaFePO и LaNiPO . Для соединения LaFePO приводятся результаты моделирования распределения спектрального веса в обратном пространстве и вычисляется изменение эффективной массы квазичастиц. Демонстрируется, что учет локальных динамических корреляционных эффектов приводит к перенормировкам спектральных функций и позволяет добиться хорошего согласия результатов расчета с экспериментом. Явным образом показано, что учет эффекта кулоновского взаимодействия между $3d$ электронами железа в LaFePO не приводит к формированию хаббардовских зон. В заключительной части главы путем сравнения спектральных свойств изоструктурных систем LaFePO и LaNiPO показано, что в согласии с экспериментальными данными, замещение железа никелем приводит к усилению корреляционных эффектов и формированию нижней хаббардовской зоны. Дополнительно в данной главе рассматривается вопрос о возможности сглаживания численных шумов в собственно-энергетической части при ее аналитическом продолжении на ось действительных энергий с использованием метода аппроксимации Паде.

В пятой главе обсуждаются особенности электронной структуры, присущие соединению LiFeAs и не характерные для родительских систем других представителей ВТСП пниктидов и халькогенидов железа. Приводятся данные расчетов интегральных спектральных функций и распределения спектрального веса в зоне Бриллюэна в широком интервале энергий, получаемые при учете локальных динамических кулоновских корреляций. Демонстрируется количественное согласие полученных результатов с фотоэмиссионными

спектрами с угловым разрешением. Показано, что слабый нестинг между электронными и дырочными карманами поверхности Ферми, регистрируемый экспериментально и являющийся отличительной особенностью LiFeAs, может быть объяснен выраженной орбитальной селективностью корреляционных эффектов в $3d$ оболочке железа, приводящей к неравномерности сдвигов и перенормировок зон, имеющих преимущественные вклады от состояний различной симметрии.

В шестой главе исследуются спектральные и магнитные свойства серии соединений $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$. В первой части главы приведены результаты расчетов, полученные для произвольных значений x в рамках модели сдвига уровня Ферми и учете локальных кулоновских корреляций методом DMFT. Показано, что тенденция к орбитально-селективной локализации электронов, предсказываемая в рамках данной модели, позволяет качественно описать переход коррелированный металл-диэлектрик, регистрируемый экспериментально при $x = 0.5$. В то же время было установлено, что количественные особенности распределения спектрального веса, наблюдаемые в фотоэмиссионных спектрах $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$, не могут быть объяснены путем учета кулоновских корреляций в модели сдвига уровня Ферми (относительно нелегированного NaFeAs). Во второй части главы приводятся данные зарядово-самосогласованных расчетов электронной структуры методом DFT+DMFT. Анализ полученных результатов позволил установить, что для объяснения формирования диэлектрического состояния $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ необходим одновременный учет изменения числа валентных электронов (относительно NaFeAs), кулоновских корреляций в $3d$ оболочке железа, а также реального пространственного расположения ионов меди и железа. Дополнительно, обсуждается влияние легирования на обменные параметры модели Гайзенберга, рассчитанные значения которых для NaFeAs и $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ хорошо согласуются

с экспериментальными оценками.

В седьмой главе изучена взаимосвязь кулоновских корреляций со спектральными, магнитными и решеточными свойствами базовой системы ВТСП соединений на основе железа FeSe. Представлены результаты структурной оптимизации и показано, что согласие рассчитываемого объема элементарной ячейки с экспериментом возможно только при учете корреляционного вклада во внутреннюю энергию. Продемонстрировано, что расширение элементарной ячейки сопровождается усилением орбитальной селективности корреляционных эффектов и приводит к изоструктурному переходу первого рода в фазу большего объема. Показано, что при данном переходе происходит изменение симметрии спиновых флуктуаций и формы поверхности Ферми (переход Лифшица). Установлено, что изменение спектральных и магнитных свойств FeSe при расширении элементарной ячейки происходит при пересечении уровня Ферми особенностью Ван Хова в окрестности точки M зоны Бриллюэна. Приведены результаты моделирования поведения структурных параметров FeSe под давлением. Получено, что при сжатии элементарной ячейки происходит переход Лифшица, проявляющийся как ослабление двумерного характера поверхности Ферми, а также уменьшение амплитуды спиновых флуктуаций.

В восьмой главе приводятся результаты исследования спектральных, магнитных и структурных свойств соединения FeS и обсуждается их изменение под 'отрицательным' давлением. Показано, что экспериментально определенное значение объема элементарной ячейки не может быть получено в рамках стандартных зонных подходов, не учитывающих эффект локальных кулоновских корреляций. Продемонстрировано, что при увеличении объема элементарной ячейки происходит, аналогично соединению FeSe, изоструктурное превращение, сопровождаемое переходом Лифшица и усилением орбитальной

селективности корреляционных эффектов. На основании корреляции между положением особенности Ван Хова и величиной изменения объема, необходимой для достижения границы фазового перехода, сделаны выводы об определяющей роли положения особенности Ван Хова для понимания механизмов фазовых переходов в квазидвумерных ВТСП соединениях на основе железа.

В заключении перечислены основные результаты исследований, представленных в данной диссертации.

1 Методы и приближения

Квантово-механическое описание физических свойств системы из N частиц в самом общем виде основывается на нахождении многочастичной волновой функции $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ и последующего вычисления средних значений операторов динамических переменных. В случае твердого тела частицами являются электроны (набор координат \mathbf{x}_i) и ядра (набор координат \mathbf{R}_i), взаимодействующие друг с другом, а волновая функция такой системы $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t)$ является решением многочастичного уравнения Шредингера $\hat{H}\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$. Таким образом, для твердого тела гамильтониан \hat{H} в координатном представлении имеет следующий вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \hat{\nabla}_j^2 + \sum_{i<j} \hat{V}_{ee}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \hat{V}_{latt}(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_i\}). \quad (1.1)$$

В данном выражении первое слагаемое описывает кинетическую энергию электронов, второе - потенциальную энергию их кулоновского взаимодействия, а третье слагаемое также зависит от пространственного расположения ядер атомов $\{\mathbf{R}_i\}$:

$$\hat{V}_{latt}(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{R}_i\}) = -\sum_{i,\alpha} \hat{V}_{ne}(\mathbf{x}_i - \mathbf{R}_\alpha) + \sum_{\alpha<\beta} \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta). \quad (1.2)$$

Здесь первый член определяет потенциальную энергию кулоновского взаимодействия электронов с ядрами, а второй член задает потенциальную энергию межъядерного взаимодействия.

Первым шагом для создания практически реализуемого метода исследования электронных свойств твердых тел является разделение электронной и ядерной подсистем. Это разделение основано на приближении Борна-

Оппенгеймера (адиабатическом приближении) [40]: так как масса ядер в среднем на три порядка превышает массу покоя электронов, то характерные времена процессов в электронной подсистеме существенно меньше таковых для ионного остова кристаллической решетки. Другими словами, движением ядер можно обоснованно пренебречь и учитывать влияние решетки через статический потенциал. Фиксирование координат ядер позволяет уменьшить набор переменных, от которых зависит волновая функция: $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, t) \rightarrow \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)$.

Несмотря на то, что приближение неподвижных ядер позволяет существенно упростить уравнение Шредингера с гамильтонианом (1.0.1), его аналитическое и численное решение по-прежнему остается невозможным в силу двух причин. Во-первых, решение существенно осложнено необходимостью поиска многочастичных волновых функций. Во-вторых, учет каждого электрона в макрообразце исследуемого соединения (число частиц $\sim N_A$) делает принципиально невозможной запись такого решения в явном виде.

Первую из упомянутых проблем обычно решают введением одноэлектронного приближения, в рамках которого многоэлектронная волновая функция строится в виде детерминанта Слэтера, что позволяет свести многочастичную задачу к набору одночастичных. Вторая проблема - необходимость явного учета взаимодействий между всеми электронами системы, не может быть решена ни аналитически, ни на современных высокопроизводительных вычислительных системах. По этой причине для моделирования электронных свойств твердых тел наиболее широко используется другой подход - DFT, в котором основной величиной является не волновая функция, а интегральная характеристика - электронная (зарядовая) плотность, в общем случае определяемая соотношением

$$\rho(\mathbf{x}_i) = N \int d\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_{i+1}, \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_{i+1}, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (1.3)$$

Система уравнений Кона-Шэма, являющаяся основой DFT, может быть решена только приближенно. В настоящее время для ее решения наиболее широко используются методы локальной электронной плотности (LDA) и обобщенной градиентной поправки (GGA). Данные методики успешно применяются для описания электронной структуры систем слабо коррелированных электронов, однако для сильно коррелированных соединений получаемые результаты зачастую оказываются количественно, а иногда и качественно неверными.

Для возможности исследования свойств коррелированных систем был предложен подход LDA+U [41, 42]. В данном методе производится более точный учет электронных корреляций, в первую очередь локальных, что позволяет систематически качественно улучшать результаты расчетов в приближении LDA. Метод LDA+U по своей сути является специфической реализацией подхода статического среднего поля с орбитально-зависимым, но не зависящим от энергии, эффективным потенциалом. Такое приближение хорошо работает при описании систем локализованных электронов.

Первым подходом, учитывающим динамику локальных корреляций, стала теория динамического среднего поля (DMFT). Метод DMFT, изначально разработанный для исследования модельных гамильтонианов, может быть применен для изучения электронной структуры реальных соединений. Сочетание DFT (в реализациях LDA или GGA), хорошо описывающего кинетическую часть первопринципного гамильтониана, с теорией DMFT, описывающей динамику локальных кулоновских корреляций, получило название расчетной схемы DFT+DMFT. На сегодняшний день метод DFT+DMFT является самым современным инструментом для изучения электронной структуры реальных сильно коррелированных систем.

1.1 Теория функционала электронной плотности

Теория функционала электронной плотности, развитая Хоэнбергом и Коном [43], лежит в основе большинства методов расчета электронной структуры реальных систем, таких как молекулы и твердые тела с заданной кристаллической решеткой. Центральным положением теории является теорема, утверждающая, что энергия основного состояния электронной системы является функционалом электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Доказательства данной теоремы можно найти в оригинальной статье [43] (методом "от противного"), а также в работе Леви [44].

По определению, энергия основного состояния является нижней границей спектра разрешенных энергий системы. Поэтому, согласно Леви [44], искомый функционал плотности $E[\rho]$ может быть получен путем отыскания минимального среднего значения энергии системы на множестве многоэлектронных волновых функций $\{\phi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)\}$ при условии постоянства числа электронов N . Для нахождения электронной плотности и энергии основного состояния, функционал $E[\rho]$ представляют в виде суммы четырех членов:

$$E[\rho] = E_{\text{kin}}[\rho] + E_{\text{ion}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{exc}}[\rho], \quad (1.1.1)$$

где $E_{\text{kin}}[\rho(\mathbf{r})]$ - кинетическая энергия невзаимодействующего электронного газа, $E_{\text{ion}}[\rho(\mathbf{r})]$ - потенциальная энергия взаимодействия электронов с ионами решетки, $E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})]$ - энергия Хартри электрон-электронного взаимодействия, $E_{\text{exc}}[\rho(\mathbf{r})]$ - обменно-корреляционный функционал, описывающий энергию электрон-электронного взаимодействия, не учтенную в слагаемом $E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})]$. Из перечисленных вкладов во внутреннюю энергию явно через электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$ могут быть записаны только энергия Хартри $E_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] =$

$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})$ и потенциальная энергия электрон-ионного взаимодействия $E_{\text{ion}}[\rho] = \int d\mathbf{r} V_{\text{ion}}(\rho) \rho(\mathbf{r})$. Энергия и электронная плотность, соответствующие основному состоянию, могут быть найдены из условия минимума функционала (1.1.1) при условии постоянства числа электронов $N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$ в системе. Математически, данная задача эквивалентна нахождению условного экстремума и может быть решена методом неопределенных множителей Лагранжа. Так как вид зависимости функционалов кинетической $E_{\text{kin}}[\rho(\mathbf{r})]$ и обменно-корреляционной энергий $E_{\text{exc}}[\rho(\mathbf{r})]$ от электронной плотности неизвестен, а сама электронная плотность связана с набором одноэлектронных волновых функций соотношением

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.1.2)$$

то минимизацию (1.1.1) относительно ρ можно свести к минимизации по набору одноэлектронных волновых функций $\{\phi_i(\mathbf{r})\}$.

Результатом минимизации является набор уравнений Кона-Шэма, которые по своей форме аналогичны одночастичному уравнению Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{\text{exc}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.1.3)$$

с некоторым эффективным потенциалом. В уравнении (1.1.3) обменно - корреляционный потенциал V_{exc} равен функциональной производной обменно-корреляционной энергии E_{exc} по электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$:

$$V_{\text{exc}} = \frac{\delta E_{\text{exc}}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.1.4)$$

Следует отметить, что ни волновые функции Кона-Шэма, ни энергии ε_i не имеют реального физического смысла [45]. Однако набор $\{\varepsilon_i\}$ может быть связан со спектром возбуждения системы при помощи метода переходного состояния Слэтера, а набор функций Кона-Шэма – с физической электрон-

ной плотностью (1.1.2). Кроме того, энергия самого верхнего состояния ε_{\max} , отсчитанная от вакуумного нуля, совпадает с энергией ионизации [46].

Таким образом, DFT позволяет свести многоэлектронную задачу к одноэлектронной с эффективным потенциалом $V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}')$. Применению данного метода для расчета электронных свойств препятствует функционал $E_{\text{exc}}[\rho(\mathbf{r})]$, для которого отсутствует общая аналитическая форма записи. Для практического использования DFT было предложено несколько аппроксимаций $E_{\text{exc}}[\rho(\mathbf{r})]$. Наиболее широко используемыми являются LDA и GGA, о которых пойдет речь в параграфе 1.5.1.

1.2 Волновые функции Ванье

1.2.1 Формализм функций Ванье

Волновые функции Ванье [47] $|W_i^{\mathbf{T}}\rangle$ определены как обратные фурье-образы функций Блоха $|\psi_{i\mathbf{k}}\rangle$:

$$W_i(\mathbf{r} - \mathbf{T}) = W_i(\mathbf{r}, \mathbf{T}) = \langle \mathbf{r} | W_i^{\mathbf{T}} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{T}} \langle \mathbf{r} | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle. \quad (1.2.1)$$

Несмотря на математическую однозначность определения (1.2.1), существует физическая неоднозначность выбора функций Ванье, поскольку вместо конкретных функций Блоха $|\psi_{i\mathbf{k}}\rangle$ может быть использована их любая ортогональная линейная комбинация. Данная неоднозначность соответствует неопределенности выбора матрицы $U_{ij}^{(\mathbf{k})}$ унитарного преобразования [48]

$$|\psi_{i\mathbf{k}}\rangle \mapsto \sum_j U_{ij}^{(\mathbf{k})} |\psi_{j\mathbf{k}}\rangle. \quad (1.2.2)$$

Строгого правила для определения $U_{ij}^{(\mathbf{k})}$ не существует. Следовательно, для вычисления данной унитарной матрицы необходимо наложить дополнитель-

ные условия. Например, в работе [48] было использовано условие максимальной локализации функций Ванье, что соответствует вариационной процедуре вычисления $U_{ij}^{(\mathbf{k})}$, а для получения хорошего начального приближения было предложено проектировать набор пробных локализованных орбиталей $|\phi_n\rangle$ на функции Блоха $|\psi_{i\mathbf{k}}\rangle$. Было установлено, что данное начальное приближение, как правило, довольно близко к конечному результату вариационной процедуры. Это позволило сформулировать более простую расчетную схему, в которой вариационная процедура не используется, а результат проектирования пробных функций рассматривался как конечный шаг вычисления функций Ванье [49].

На первом шаге метода проектирования определяется набор пробных орбиталей $|\phi_n\rangle$ и выбирается энергетический интервал $[E_1, E_2]$ в зонной структуре исследуемой системы. Согласно результатам работы [49], неортогонализированные функции Ванье в прямом $|\tilde{W}_n^{\mathbf{T}}\rangle$ и обратном $|\tilde{W}_{n\mathbf{k}}\rangle$ пространствах определяются проектированием набора пробных орбиталей на подпространство, задаваемое функциями Блоха $|\psi_{i\mathbf{k}}\rangle$ в выбранном энергетическом интервале:

$$\begin{aligned} |\tilde{W}_n^0\rangle &= \sum_{\mathbf{k}} |\tilde{W}_{n\mathbf{k}}\rangle, \\ |\tilde{W}_{n\mathbf{k}}\rangle &= \sum_{i(E_1 < \varepsilon_i(\mathbf{k}) < E_2)} |\psi_{i\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{i\mathbf{k}} | \phi_n \rangle. \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

Функции Блоха в любом атомоподобном базисе могут быть записаны как

$$\langle \mathbf{r} | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle = \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} \sum_j c_{ji}(\mathbf{k}) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{T}) = \sum_j c_{ji}(\mathbf{k}) \phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.2.4)$$

где j - комбинированный индекс $j = \{qlm\}$ (q - номер атома в элементарной ячейке, l - орбитальное квантовое число, m - магнитное квантовое число), \mathbf{T} - вектор трансляции, $\phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ - блоховская сумма базисных орбиталей $\phi_j(\mathbf{r})$:

$$\langle \mathbf{r} | \phi_j^{\mathbf{k}} \rangle = \phi_j^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{T}). \quad (1.2.5)$$

Если n в $|\phi_n\rangle$ соответствует определенной комбинации $\{qlm\}$, то

$$c_{ni}^*(\mathbf{k}) \equiv \langle \psi_{i\mathbf{k}} | \phi_n \rangle, \quad (1.2.6)$$

$$|\tilde{W}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{i=N_1}^{N_2} |\psi_{i\mathbf{k}}\rangle c_{ni}^*(\mathbf{k}) = \sum_{i=N_1}^{N_2} \sum_j c_{ji}(\mathbf{k}) c_{ni}^*(\mathbf{k}) |\phi_j^{\mathbf{k}}\rangle = \sum_j \tilde{b}_{jn}^{\mathbf{k}} |\phi_j^{\mathbf{k}}\rangle,$$

$$\tilde{b}_{jn}^{\mathbf{k}} \equiv \sum_{i=N_1}^{N_2} c_{ji}(\mathbf{k}) c_{ni}^*(\mathbf{k}),$$

где N_1 и N_2 - номера граничных зон, соответствующих выбранному энергетическому интервалу. Формула (1.2.6) справедлива только для ортогонального набора орбиталей. В случае неортогонального базиса может быть использована процедура ортогонализации путем определения ортогонального гамильтониана \tilde{H} и нового набора собственных векторов \tilde{C} как

$$\tilde{H} = Q^{-\frac{1}{2}} H Q^{-\frac{1}{2}}, \quad \tilde{C} = Q^{\frac{1}{2}} C, \quad (1.2.7)$$

где Q - матрица перекрытия. Данная ортогонализация эквивалентна следующему преобразованию базиса:

$$|\tilde{\phi}_n\rangle = \sum_{n'} Q_{nn'}^{-\frac{1}{2}} |\phi_{n'}\rangle. \quad (1.2.8)$$

Следовательно, для неортогонализованного базисного набора пробные функции $|\phi_n\rangle$ должны быть заменены на $|\tilde{\phi}_n\rangle$, а коэффициенты разложения собственных векторов $c_{ji}(\mathbf{k})$ - на $\tilde{c}_{ji}(\mathbf{k})$.

Для ортонормировки ФВ определим матрицу $S_{nn'}(\mathbf{k}) \equiv O_{nn'}^{-1/2}(\mathbf{k})$ и матрицу перекрытия $O_{nn'}(\mathbf{k})$, которая, с учетом ортогональности блоховских состояний, имеет вид

$$O_{nn'}(\mathbf{k}) \equiv \langle \tilde{W}_{n\mathbf{k}} | \tilde{W}_{n'\mathbf{k}} \rangle = \sum_{i=N_1}^{N_2} c_{ni}(\mathbf{k}) c_{n'i}^*(\mathbf{k}). \quad (1.2.9)$$

Запишем ортонормированные функции Ванье $|W_{n\mathbf{k}}\rangle$ в обратном пространстве:

$$|W_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{i=N_1}^{N_2} \sum_j c_{ji}(\mathbf{k}) \bar{c}_{ni}^*(\mathbf{k}) |\phi_j^{\mathbf{k}}\rangle = \sum_j b_{jn}^{\mathbf{k}} |\phi_j^{\mathbf{k}}\rangle, \quad (1.2.10)$$

где коэффициенты разложения определены как

$$\bar{c}_{ni}^*(\mathbf{k}) \equiv \sum_{n'} S_{nn'}(\mathbf{k}) c_{n'i}^*(\mathbf{k}),$$

$$b_{jn}^{\mathbf{k}} \equiv \sum_{i=N_1}^{N_2} c_{ji}(\mathbf{k}) \bar{c}_{ni}^*(\mathbf{k}) = \sum_{i=N_1}^{N_2} \sum_{n'} c_{ji}(\mathbf{k}) S_{nn'}(\mathbf{k}) c_{n'i}^*(\mathbf{k}).$$

В прямом пространстве центрированные на узлах решетки ФВ $|W_n^0\rangle$ имеют вид

$$\langle \mathbf{r} | W_n^0 \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{r} | W_{n\mathbf{k}} \rangle = W_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=N_1}^{N_2} \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \bar{c}_{ni}^*(\mathbf{k}) = \quad (1.2.11)$$

$$\sum_{\mathbf{T}, j} \omega'(n, j, \mathbf{T}) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{T}) = \sum_s \omega(n, s) \phi_{\alpha(s)}(\mathbf{r} - \mathbf{T}_s),$$

где

$$\omega(n, s) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=N_1}^{N_2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}_s} \bar{c}_{ni}^*(\mathbf{k}) c_{\alpha(s)i}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}_s} b_{\alpha(s)n}^{\mathbf{k}},$$

ω' и ω - коэффициенты разложения ФВ для соответствующих базисных орбиталей, s - индекс орбитали в кластере ближайших соседей для атома, на котором центрирована орбиталь номер n (\mathbf{T}_s и $\alpha(s)$ - соответствующий вектор трансляции и комбинация индексов qlm).

1.2.2 Использование функций Ванье в качестве базиса

Явная форма записи ФВ (1.2.11) в прямом пространстве может быть использована, например, для иллюстративных целей, таких, как определение областей локализации и симметрии связей. В контексте выбора ФВ в качестве базиса для построения и исследования эффективных моделей, включающих

в себя реальный закон дисперсии, интерес представляет вычисление матричных элементов операторов.

Выражение (1.2.10) позволяет записать матричный элемент гамильтониана $H_{nm}^{WF}(\mathbf{0})$ (при условии принадлежности орбиталей с индексами m и n к одной элементарной ячейке), в следующем виде:

$$\begin{aligned} H_{nm}^{WF}(\mathbf{0}) &= \langle W_n^{\mathbf{0}} | \left(\sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=N_1}^{N_2} |\psi_{i\mathbf{k}}\rangle \epsilon_i(\mathbf{k}) \langle \psi_{i\mathbf{k}}| \right) | W_m^{\mathbf{0}} \rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=N_1}^{N_2} c_{ni}(\mathbf{k}) c_{mi}^*(\mathbf{k}) \epsilon_i(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (1.2.12)$$

где $\epsilon_i(\mathbf{k})$ – собственное значение энергии для определенной зоны.

Если одна из орбиталей соответствует ФВ для атома m , сдвинутого от его позиции в элементарной ячейке на вектор трансляции \mathbf{T} , то соответствующий матричный элемент гамильтониана равен

$$H_{nm}^{WF}(\mathbf{T}) = \langle W_n^{\mathbf{0}} | \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=N_1}^{N_2} \bar{c}_{ni}(\mathbf{k}) \bar{c}_{mi}^*(\mathbf{k}) \epsilon_i(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{T}} | W_m^{\mathbf{T}} \rangle. \quad (1.2.13)$$

1.3 Теория динамического среднего поля

Выбор метода исследования электронной структуры твердых тел удобно производить, опираясь на следующие предельные случаи:

1. Слабо взаимодействующие делокализованные электроны. В этой ситуации физика электронной подсистемы может быть хорошо описана в приближении невзаимодействующих электронов в эффективном периодическом потенциале ионов решетки. Подобная логика реализована в приближениях LDA и GGA.
2. Локализованные на узлах решетки электроны. В этом случае пренебрежение межэлектронным кулоновским взаимодействием уже не является

физически оправданным, и существенную роль начинают играть корреляционные эффекты. Значительная часть физических свойств систем, условно относимых к данному классу, может быть объяснена путем учета энергии локального кулоновского взаимодействия. Такой подход применен, например, в расчетной схеме LDA+U, в которой влияние корреляционных эффектов учитывается в подходе статического среднего поля.

Выделенные предельные случаи могут быть формально разделены в рамках модели Хаббарда [50, 51]. Слабо локализованные электроны характеризуются большой кинетической энергией или, более точно, преобладанием кинетической энергией (интеграла перескока t) над энергией кулоновского отталкивания, что в терминах ширины зоны W и локального хаббардовского параметра U выражается соотношением $W/U \gg 1$. Второму предельному случаю соответствует обратная ситуация, характеризуемая неравенством $W/U \ll 1$. Как с расчетной, так и с теоретической точки зрения особый интерес представляет промежуточное состояние, $W/U \sim 1$. Физические свойства систем, характеризуемых данным режимом энергетики электронов, одинаково неудовлетворительно описываются расчетными методами, упомянутыми в предыдущем абзаце. Кроме того, теоретическое исследование подобных систем также сильно затруднено, так как ни параметр U/W , ни W/U не может быть использован для построения теории возмущений. В настоящее время единственный метод, пригодный для исследования физических свойств систем во всех возможных режимах соотношения кинетической и кулоновской энергий электронов, а также способный описывать переход между предельными случаями, основывается на подходе динамического среднего поля (DMFT)[52, 53].

Метод DMFT был изначально разработан для исследования чисто мо-

дельных систем (с произвольно варьируемыми параметрами), что зачастую сводилось к изучению влияния корреляционных эффектов в однозонном невырожденном случае с аналитической плотностью состояний невзаимодействующих электронов. В дальнейшем была разработана связка DMFT с методами расчета зонной структуры реальных соединений, позволившая описывать локальные динамические корреляционные эффекты с учетом реалистичных законов дисперсии.

Метод DMFT основан на рассмотрении решетки, описываемой моделью Хаббарда, в пределе бесконечно большого координационного числа d . Как было показано в работе [52], в этом случае возможно точное суммирование локальных диаграмм. При конечном d использование результатов, полученных для $d \rightarrow \infty$ является приближением, в котором пренебрегается нелокальными вкладами, зависящими от d пропорционально $1/\sqrt{d}$. В частности, при $d \rightarrow \infty$ оператор собственной энергии $\hat{\Sigma}$ перестает зависеть от волнового вектора, то есть становится локальным в прямом пространстве. Авторами работы [53] было продемонстрировано, что использование предела $d \rightarrow \infty$ позволяет свести решение задачи взаимодействующих фермионов на решетке к самосогласованному решению эффективной примесной проблемы, описываемой моделью Андерона [54, 55].

Основной величиной, вычисляемой в самосогласованной схеме метода DMFT, является локальная одночастичная решеточная ФГ $\hat{G}(i\omega)$, которая для заданной температуры T определена на дискретном наборе фермионных мацубаровских частот $\omega_n = (2n + 1)\pi k_B T$. С учетом локальности собственной энергетической части, интегрирование по волновому вектору уравнения Дайсона дает следующее выражение для $\hat{G}(\omega)$:

$$\hat{G}(i\omega) = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \int_{V_{\text{BZ}}} d\mathbf{k} \frac{1}{(i\omega + \mu)\hat{I} - \hat{H}^0(\mathbf{k}) - \hat{\Sigma}(i\omega)}. \quad (1.3.1)$$

Здесь μ - химический потенциал, $\hat{H}^0(\mathbf{k})$ - фурье-образ гамильтониана невзаимодействующей системы, \hat{I} - единичная матрица; интегрирование производится по зоне Бриллюэна объемом V_{BZ} . Функция Грина вспомогательной примесной задачи DMFT связана с примесной СЭЧ $\Sigma_d(i\omega)$ через ФГ эффективной среды \mathcal{G} , описывающей степени свободы окружения выбранного атома, также через уравнение Дайсона:

$$\mathcal{G}^{-1}(i\omega) = G_d^{-1}(i\omega) + \Sigma_d(i\omega). \quad (1.3.2)$$

Модель Андерсона, описывающая примесную задачу, достаточно хорошо исследована. В частности, хорошо развиты методы нахождения примесной ФГ G_d по известной ФГ эффективной среды \mathcal{G} . Процесс поиска G_d , использующий \mathcal{G} (или гибридационную функцию примеси и термостата), принято обозначать термином 'решение примесной задачи'. В данной работе для решения примесной задачи был использован класс методов, основанный на стохастическом подходе квантового Монте-Карло в вариантах дискретного (алгоритма Хирша-Фая) и непрерывного (метод СТ-QMC) мнимого времени τ [56, 57, 58, 59, 60]. Возможность построения примесной ФГ G_d по заданной ФГ эффективной среды \mathcal{G} позволяет решать уравнения DMFT (1.3.1)-(1.3.2) самосогласованным способом. При этом достижение самосогласования соответствует выполнению следующих условий: $\Sigma = \Sigma_d$ и $G = G_d$, где G_d относится к матричным элементам решеточной ФГ, описывающих состояния с отличным от нуля кулоновским взаимодействием (например, валентные состояния d и f симметрии коррелированных соединений).

Не конкретизируя способа построения G_d по заданной \mathcal{G} , опишем основные этапы самосогласованного решения системы (1.3.1)-(1.3.2):

1. Выбор стартового значения СЭЧ решеточной задачи $\Sigma_{\text{start}}(i\omega_n)$. Предполагается, что Σ имеет отличные от нуля матричные элементы только

между состояниями, для которых учитывается кулоновское взаимодействие в модели Хаббарда.

2. Вычисление решеточной ФГ

$$G(i\omega) = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \int_{V_{\text{BZ}}} d\mathbf{k} \left[(i\omega + \mu)\hat{I} - \hat{H}^0(\mathbf{k}) - \hat{\Sigma}_{\text{start}}(i\omega) \right]^{-1}.$$

3. Вычисление пробного значения ФГ эффективной среды $\mathcal{G}(i\omega)$, используя уравнения Дайсона (1.3.2), где под Σ_d и G_d понимаются блоки решеточной СЭЧ и ФГ, соответствующие выбранному типу примеси.
4. Решение примесной задачи, вычисление ФГ примеси $G_d(i\omega)$.
5. По найденной $G_d(i\omega)$ и $\mathcal{G}_d(i\omega)$ на входе примесной задачи, используя уравнение (1.3.2), вычисляется новое приближение для СЭЧ примеси $\Sigma_d^{\text{new}}(i\omega)$.
6. Соответствующие блоки решеточной СЭЧ приравниваются вычисленной СЭЧ примеси $\Sigma_d^{\text{new}}(i\omega)$, $\Sigma_{jj}(i\omega) = \Sigma_{\text{new}}^{\text{imp}}(i\omega_n)$ (j нумерует тип примеси).
7. В многопримесном случае шаги 3-6 повторяются для каждой примеси.
8. Проверка самосогласованности решения:
 $\|\Sigma(i\omega) - \Sigma_{\text{start}}(i\omega)\| < \delta$, где δ - заданная точность.
9. Если заданная точность достигнута, то итерации прекращаются. В противном случае цикл продолжается с новым значением $\Sigma_{\text{start}}(i\omega) = \Sigma(i\omega)$.

Таким образом, используя эквивалентность модели Хаббарда и модели Андерсона в пределе больших координационных чисел, возможно самосогласованное решение уравнений DMFT с заданной точностью, что позволяет исследовать влияние локальных динамических корреляционных эффектов на

разнообразные физические свойства исследуемых систем. Следует отметить, что при этом не требуется производить подбор или расчет параметров соответствующей модели Андерсона, так как вся схема решения построена на использовании функций Грина, а информация об особенностях дисперсии энергии содержится в гамильтониане $H^0(\mathbf{k})$.

Как было отмечено выше, изложенный алгоритм метода DMFT изначально применялся только для модельных расчетов с простыми аналитически заданными плотностями состояний невзаимодействующих электронов. Основным препятствием на пути использования данного метода для исследования электронной структуры реальных соединений являлась проблема построения гамильтониана $H^0(\mathbf{k})$. Данная задача была успешно решена путем развития методов построения базиса локализованных волновых функций Ванье, описывающих дисперсию состояний вблизи уровня Ферми. Эффективный гамильтониан, вычисленный в таком базисе, имеет небольшую размерность и при этом описывает дисперсию энергии валентных состояний заданной симметрии. Это позволяет сделать описанную схему численно эффективной для исследования влияния корреляционных эффектов на электронную структуру и другие физические свойства реальных соединений. Детали применения DMFT для расчета свойств физических систем изложены в параграфе 1.5.2.

1.4 Стохастические методы решения примесной задачи DMFT

Как было отмечено в параграфе 1.3 данной главы, основным шагом теории динамического среднего поля является переход от решеточной задачи взаимодействующих электронов, описываемой моделью Хаббарда, к эффек-

тивной примесной, рассматриваемой в рамках модели Андерсона. Гамильтониан примесной модели Андерсона \hat{H}_{AIM} удобно записать в виде суммы трех слагаемых:

$$\hat{H}_{\text{AIM}} = \hat{H}_{loc} + \hat{H}_b + \hat{H}_{mix} \quad (1.4.1)$$

В данном выражении каждый член описывает энергию определенной части системы, а также ее изменение вследствие определенного процесса. В частности, \hat{H}_b соответствует энергии невзаимодействующих электронов зоны проводимости (термостата), \hat{H}_{loc} описывает вклад в энергию от электронов, локализованных на примеси, а \hat{H}_{mix} определяет изменение энергии при переходе электронов из зоны проводимости на примесный узел и обратно. Без ограничения общности, рассмотрим модель Андерсона с одним примесным узлом, на котором локализованы два электронных состояния, отличающиеся спином. Тогда, если μ - химический потенциал, а U - кулоновский потенциал взаимодействия электронов на примеси, для слагаемых из (1.4.1) можем записать следующие выражения:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{loc} &= -\mu(\hat{n}_\uparrow + \hat{n}_\downarrow) + U\hat{n}_\uparrow\hat{n}_\downarrow, \\ \hat{H}_b &= \sum_{\sigma,p} \varepsilon_p \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{p\sigma}, \\ \hat{H}_{mix} &= \sum_{\sigma,p} V_p^\sigma \hat{d}_\sigma^\dagger \hat{a}_{p\sigma} + \sum_{\sigma,p} V_p^{\sigma*} \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{d}_\sigma \end{aligned}$$

Здесь оператор $\hat{a}_{p\sigma}^\dagger$ ($\hat{a}_{p\sigma}$) рождает (уничтожает) электрон в состоянии $|p\sigma\rangle$ зоны проводимости (p - номер уровня, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ - проекция спина) с энергией ε_p . Операторы \hat{d}_σ^\dagger и \hat{d}_σ описывают рождение и уничтожение электрона со спином σ на примесном узле, $\hat{n}_\sigma = \hat{d}_\sigma^\dagger + \hat{d}_\sigma$ является оператором числа примесных электронов с выбранной проекцией спина. Множители V_p^σ определяют амплитуду перескока электрона из термостата на примесь (т.е. задают 'степень' гибридизации).

Термин 'решение примесной задачи' в контексте теории динамического среднего поля имеет смысл нахождения наблюдаемых величин, относящихся к примесному узлу, исходя либо из известной функции Грина термостата, либо гибридационной функции, описывающей переход частиц между термостатом и примесью. В настоящее время для решения данной задачи наиболее широко используются подходы, основанных на применении метода численной ренорм-группы (NRG-Numerical Renorm Group) [61], точной диагонализации (ED - Exact Diagonalization) [62] и квантового Монте-Карло [58, 60, 59]. Также применяются методы итеративной теории возмущения (ИТВ - Iterative Perturbation Theory) [63, 64] и флуктуирующего обмена (FLEX - Fluctuation Exchange) [65]. Не останавливаясь на достоинствах и недостатках каждого из упомянутых методов, рассмотрим две реализации стохастического подхода квантового Монте-Карло, применявшихся в данной работе для решения примесной задачи DMFT и расчета термодинамических средних. Логика изложения материала данного параграфа построена на подробном описании деталей расчета статистической суммы с последующим применением полученных результатов для записи выражений, позволяющих производить расчет корреляционных функций (прежде всего одночастичных функций Грина).

1.4.1 Квантовый Монте-Карло с дискретизацией термодинамического времени (алгоритм Хирша-Фая)

Статистическая сумма

Представим гамильтониан в виде суммы двух некоммутирующих слагаемых, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$. Выберем гамильтонианы \hat{H}_0 и \hat{H}_1 в следующем виде:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_b + \hat{H}_{mix} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} \hat{n}_{\sigma} - \mu(\hat{n}_{\uparrow} + \hat{n}_{\downarrow}), \quad (1.4.2)$$

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_{loc} + \mu(\hat{n}_{\uparrow} + \hat{n}_{\downarrow}) - \frac{U}{2}(\hat{n}_{\uparrow} + \hat{n}_{\downarrow}) = U\hat{n}_{\uparrow}\hat{n}_{\downarrow} - \frac{U}{2}(\hat{n}_{\uparrow} + \hat{n}_{\downarrow}). \quad (1.4.3)$$

Произведем дискретизацию интервала $[0, \beta]$ на L равных отрезков. Тогда для статистической суммы можем записать:

$$Z = Tr \exp \left[-\beta \hat{H} \right] = Tr \prod_{l=1}^L \exp \left[-\Delta\tau (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \right]. \quad (1.4.4)$$

Выполним преобразование Троттера-Сузуки [66, 67]:

$$\exp \left[-\Delta\tau (\hat{H}_0 + \hat{H}_1) \right] \simeq \exp \left[-\Delta\tau H_0 \right] \exp \left[-\Delta\tau H_1 \right]. \quad (1.4.5)$$

Разбиение операторной экспоненты (1.4.5) вносит в расчеты систематическую ошибку $O(\Delta\tau)^2$. Далее, учитывая, что $[\hat{H}_0^{\uparrow}, \hat{H}_0^{\downarrow}] = 0$, имеем

$$Z \simeq Tr \prod_{l=1}^L \left\{ \left(\prod_{\sigma} \exp \left[-\Delta\tau \hat{H}_0^{\sigma} \right] \right) \exp \left[-\Delta\tau \left(U\hat{n}_{\uparrow}\hat{n}_{\downarrow} - \frac{U}{2}(\hat{n}_{\uparrow} + \hat{n}_{\downarrow}) \right) \right] \right\}. \quad (1.4.6)$$

Выполним дискретное преобразование Хаббарда-Стратоновича [68, 69]:

$$\exp \left[-\Delta\tau \left(U\hat{n}_{\uparrow}\hat{n}_{\downarrow} - \frac{U}{2}(\hat{n}_{\uparrow} + \hat{n}_{\downarrow}) \right) \right] = \frac{1}{2} \sum_{S=\pm 1} \exp \left[\lambda S (\hat{n}_{\uparrow} - \hat{n}_{\downarrow}) \right]. \quad (1.4.7)$$

Тогда, с учетом (1.4.7), статистическая сумма записывается как

$$Z = Tr \frac{1}{2^L} \prod_{l=1}^L \sum_{S_l=\pm 1} \prod_{\sigma=\pm 1} \exp \left[-\Delta\tau \hat{H}_0^{\sigma} \right] \exp \left[\lambda \sigma S_l \hat{n}_{\sigma} \right].$$

Произведение сумм равно сумме произведений слагаемых со всеми возможными комбинациями значений переменной S , то есть преобразуется в сумму по комбинациям L переменных $S_1 \dots S_L$:

$$Z = Tr \frac{1}{2^L} \sum_{S_1, S_2, \dots, S_L = \pm 1} \prod_{l=1}^L \prod_{\sigma = \pm 1} \exp \left[-\Delta\tau \hat{H}_0^\sigma \right] \exp \left[\lambda\sigma S_l \hat{n}_\sigma \right] = \frac{1}{2^L} \sum_{\{S_l\}} \prod_{\sigma = \pm 1} Tr \prod_{l=1}^L \hat{D}_l^{\Delta\tau}(\sigma), \quad (1.4.8)$$

где введено обозначение

$$\hat{D}_l^{\Delta\tau}(\sigma) = \exp \left[-\Delta\tau \hat{H}_0^\sigma \right] \exp \left[\lambda\sigma S_l \hat{n}_\sigma \right]. \quad (1.4.9)$$

Для более компактной записи дальнейших выкладок определим матрицы $\mathbf{V}^\sigma(S_l)$ и \mathbf{K}^σ :

$$\mathbf{V}^\sigma(S_l) = \begin{pmatrix} \sigma\lambda S_l & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}, \quad \exp[\mathbf{V}^\sigma(S_l)] = \begin{pmatrix} e^{\sigma\lambda S_l} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$\hat{H}_0^\sigma = \sum_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger K_{ij}^\sigma \hat{c}_{j\sigma}, \quad \exp \left[\sigma\lambda S_l \hat{d}_\sigma^\dagger \hat{d}_\sigma \right] = \exp \left[\sum_{mn} \hat{c}_{m\sigma}^\dagger V_{mn}^\sigma(S_l) \hat{c}_{n\sigma} \right]$$

и

$$D_l^{\Delta\tau}(\sigma) = \exp \left[-\Delta\tau \sum_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger K_{ij}^\sigma \hat{c}_{j\sigma} \right] \exp \left[\sum_{mn} \hat{c}_{m\sigma}^\dagger V_{mn}^\sigma(S_l) \hat{c}_{n\sigma} \right].$$

Можно показать, что

$$Tr \prod_{l=1}^L \hat{D}_l^{\Delta\tau}(\sigma) = \det [\mathbf{I} + \mathbf{B}_L(\sigma) \mathbf{B}_{L-1}(\sigma) \dots \mathbf{B}_2(\sigma) \mathbf{B}_1(\sigma)],$$

где \mathbf{I} - единичная матрица, $\mathbf{B}_l(\sigma)$ определена как

$$\mathbf{B}_l(\sigma) = \exp \{ -\Delta\tau \mathbf{K} \} \exp \{ \mathbf{V}^\sigma(S_l) \},$$

а $\exp\{l_\nu\}$ - собственные значения матрицы $e^{-\Delta\tau\mathbf{K}}e^{\mathbf{V}^\sigma(S_L)} \dots e^{-\Delta\tau\mathbf{K}}e^{\mathbf{V}^\sigma(S_1)}$.

Вводя блочную матрицу $\mathbf{O}'_{\{S_l\}}(\sigma)$ размерности $N_S L \times N_S L$,

$$\mathbf{O}'_{\{S_l\}}(\sigma) = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 & 0 & \dots & 0 & \mathbf{B}_1(\sigma) \\ -\mathbf{B}_2(\sigma) & \mathbf{I} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -\mathbf{B}_3(\sigma) & \mathbf{I} & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & \dots & & 0 & -\mathbf{B}_L(\sigma) & \mathbf{I} \end{pmatrix}$$

и рекурсивно применяя свойство детерминантов блочных матриц

$$\det \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \det A \det(D - CA^{-1}B), \quad (1.4.10)$$

приходим к следующему выражению

$$\det [\mathbf{I} + \mathbf{B}_L(\sigma)\mathbf{B}_{L-1}(\sigma) \dots \mathbf{B}_1(\sigma)] = \det \mathbf{O}'_{\{S_l\}}(\sigma). \quad (1.4.11)$$

Возможны эквивалентные формы записи формулы (1.4.10), основанные на циклическом переставлении операторов под знаком следа. Например, следующий порядок операторов

$$\begin{aligned} Tr \prod_{l=1}^L \hat{D}_l^{\Delta\tau}(\sigma) &= Tr \hat{D}_{L-1}^{\Delta\tau}(\sigma) \hat{D}_{L-2}^{\Delta\tau}(\sigma) \dots \hat{D}_2^{\Delta\tau}(\sigma) \hat{D}_1^{\Delta\tau}(\sigma) \hat{D}_L^{\Delta\tau}(\sigma) \\ &\det [\mathbf{I} + \mathbf{B}_{L-1}(\sigma)\mathbf{B}_{L-2}(\sigma) \dots \mathbf{B}_1(\sigma)\mathbf{B}_L(\sigma)], \end{aligned} \quad (1.4.12)$$

представим в виде детерминанта матрицы $\mathbf{O}_{\{S_l\}}(\sigma)$:

$$\mathbf{O}_{\{S_l\}}(\sigma) = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 & 0 & \dots & 0 & \mathbf{B}_L(\sigma) \\ -\mathbf{B}_1(\sigma) & \mathbf{I} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -\mathbf{B}_2(\sigma) & \mathbf{I} & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & \dots & & 0 & -\mathbf{B}_{L-1}(\sigma) & \mathbf{I} \end{pmatrix}.$$

С учетом введенных обозначений, статистическая сумма записывается в виде

$$Z = \sum_{\{S_l\}} \frac{1}{2^L} \det [\mathbf{O}_{\{S_l\}}(\uparrow)] \det [\mathbf{O}_{\{S_l\}}(\downarrow)]. \quad (1.4.13)$$

Таким образом, производя дискретизацию мнимого времени, выполняя преобразования Троттера-Сузуки и вводя наборы вспомогательных переменных $\{S_l\}$, статистическая сумма представима в виде ряда, каждому члену которого соответствует своя конфигурации переменных из пространства $\{S_l\}$. При этом вес конфигурации $p(\mathbf{c}) = p(S_1, \dots, S_L)$ в сумме ряда равен

$$p(\mathbf{c}) = \frac{1}{2^L} \det [\mathbf{O}_{\{S_l\}}(\uparrow)] \det [\mathbf{O}_{\{S_l\}}(\downarrow)]. \quad (1.4.14)$$

Одночастичная функция Грина

Применим использованную логику для представления одночастичной функции Грина в виде ряда в конфигурационном пространстве переменных S_l , которые в данном контексте принято называть изинговыми псеводспинами. По определению, одночастичная функция Грина задана как

$$G_{ij}^\sigma(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{Z} \text{Tr} [T_\tau e^{-\beta \hat{H}} c_{i\sigma}(\tau_1) c_{j\sigma}^\dagger(\tau_2)], \quad (1.4.15)$$

где временная зависимость операторов вводится в представлении Гайзенберга, $\hat{O}(\tau) = e^{\tau \hat{H}} \hat{O} e^{-\tau \hat{H}}$.

Получим выражение для функции Грина $G_{ij}^\sigma(\tau_{l_1}, \tau_{l_2})$ при дискретизации мнимого времени $\tau_l = l\Delta\tau$. Для определенности рассмотрим случай $\tau_{l_1} > \tau_{l_2}$ ($l_1 > l_2$):

$$\begin{aligned} G_{ij}^\sigma(\tau_{l_1}, \tau_{l_2}) &= \frac{1}{Z} \text{Tr} [e^{-\beta \hat{H}} e^{\tau_{l_1} \hat{H}} \hat{c}_{i\sigma} e^{-\tau_{l_1} \hat{H}} e^{\tau_{l_2} \hat{H}} \hat{c}_{j\sigma}^\dagger e^{-\tau_{l_2} \hat{H}}] = \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr} [e^{-(L-l_1)\Delta\tau \hat{H}} \hat{c}_{i\sigma} e^{-(l_1-l_2)\Delta\tau \hat{H}} \hat{c}_{j\sigma}^\dagger e^{-l_2\Delta\tau \hat{H}}]. \end{aligned} \quad (1.4.16)$$

По аналогии с выкладками для статистической суммы, запишем разложение операторной экспоненты $e^{-m\Delta\tau\hat{H}}$ по вспомогательным переменным S_i

$$e^{-m\Delta\tau\hat{H}} = \frac{1}{2^m} \sum_{\{S\}} \prod_{\sigma=\pm 1} \prod_{l=1}^m \hat{D}_l^{\Delta\tau}(\sigma). \quad (1.4.17)$$

Тогда для функции Грина будем иметь следующее выражение:

$$G_{ij}^\sigma(\tau_{l_1}, \tau_{l_2}) = \frac{1}{Z} \frac{1}{2^L} \sum_{\{S\}} Tr \left[\left\{ \prod_{l=1}^{L-l_1} \hat{D}_l^{\Delta\tau}(\sigma) \right\} \hat{c}_{i\sigma} \left\{ \prod_{l=1}^{l_1-l_2} \hat{D}_l^{\Delta\tau}(\sigma) \right\} \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \left\{ \prod_{l=1}^{l_2} \hat{D}_l^{\Delta\tau}(\sigma) \right\} \right] \\ \times Tr \left[\prod_{l=1}^L \hat{D}_l^{\Delta\tau}(-\sigma) \right]. \quad (1.4.18)$$

Используя ранее установленное свойство

$$\det O_{\{S\}}(\sigma) = Tr \prod_{l=1}^L \hat{D}_l^{\Delta\tau}(\sigma), \quad (1.4.19)$$

перепишем равенство (1.4.18):

$$G_{ij}^\sigma(\tau_{l_1}, \tau_{l_2}) = \frac{1}{Z} \frac{1}{2^L} \sum_{\{S\}} g_{ij\{S\}}^\sigma(l_1, l_2) \det O_{\{S\}}(\sigma) \det O_{\{S\}}(-\sigma), \quad (1.4.20)$$

где введено обозначение

$$g_{ij\{S\}}^\sigma = \frac{Tr \left[\hat{D}_L^{\Delta\tau}(\sigma) \dots \hat{D}_{l_1+1}^{\Delta\tau}(\sigma) \hat{c}_{i\sigma} \hat{D}_{l_1}^{\Delta\tau}(\sigma) \dots \hat{D}_{l_2+1}^{\Delta\tau}(\sigma) \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{D}_{l_2}^{\Delta\tau}(\sigma) \dots \hat{D}_1^{\Delta\tau}(\sigma) \right]}{Tr \left[\hat{D}_L^{\Delta\tau}(\sigma) \dots \hat{D}_1^{\Delta\tau}(\sigma) \right]}. \quad (1.4.21)$$

Запись выражения для $\Phi\Gamma$ в виде (1.4.20) позволяет производить вычисление $G_{ij}^\sigma(\tau_{l_1}, \tau_{l_2})$ методом Монте-Карло. Для этого производится генерация выборки значений $\{g_{ij\{S\}}^\sigma\}$ согласно плотности вероятности, задаваемой законом (1.4.14). При этом данный процесс можно организовать наиболее эффективным образом в случае, когда каждый следующий экземпляр выборки получается из предыдущего путем изменения значения одной переменной в $\{S_l\}$. Детали процесса Монте-Карло приведены в работе [70].

1.4.2 Квантовый Монте-Карло с непрерывным термодинамическим временем (гибридизационное разложение)

Статистическая сумма

Первый шаг для расчета статистической суммы Z методом квантового Монте-Карло с непрерывным временем состоит в записи ее формального разложения в ряд. Для этого произвольным образом выделим в гамильтониане системы \hat{H} два слагаемых, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ и перейдем в представление взаимодействия. Будем считать, что временная зависимость операторов определяется слагаемым \hat{H}_0 , то есть $\hat{O}(\tau) = e^{\tau\hat{H}_0}\hat{O}e^{-\tau\hat{H}_0}$. Рассмотрим вспомогательный оператор $\hat{A}(\beta) = e^{\beta\hat{H}_0}e^{-\beta\hat{H}}$ и запишем статистическую сумму $Z = \text{Tr} \left[e^{-\beta\hat{H}} \right]$ как $Z = \text{Tr} \left[e^{-\beta\hat{H}_0}\hat{A}(\beta) \right]$. Дифференцирование по β приводит к следующему уравнению относительно $\hat{A}(\beta)$:

$$\frac{\partial \hat{A}(\beta)}{\partial \beta} = -\hat{H}_1(\beta)\hat{A}(\beta). \quad (1.4.22)$$

Данное дифференциальное уравнение по форме записи совпадает с уравнением Шредингера и может быть решено методом последовательных приближений. В этом случае решение (1.4.22) представимо в виде операторной экспоненты:

$$\hat{A}(\beta) = T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta \hat{H}_1(\tau) d\tau \right], \quad (1.4.23)$$

где T_τ - оператор хронологического упорядочения. Принимая во внимание (1.4.23), для статистической суммы получаем следующее выражение:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta\hat{H}_0} T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta \hat{H}_1(\tau) d\tau \right]. \quad (1.4.24)$$

В описываемом случае гибридизационного разложения делается следующее разбиение гамильтониана примесной модели Андерсона: $\hat{H}_0 = \hat{H}_{loc} + \hat{H}_b$

и, соответственно, $\hat{H}_1 = \hat{H}_{mix}$. Далее, обозначим через \hat{H}_h^\dagger и \hat{H}_h операторы, описывающие переход частиц с примеси в термостат и обратно:

$$\hat{H}_h = \sum_{\sigma} \hat{d}_{\sigma}^{\dagger} \hat{V}_{\sigma}, \hat{V}_{\sigma} = \sum_m V_m \hat{a}_{m\sigma}. \quad (1.4.25)$$

В данных обозначениях $\hat{H}_1 = \hat{H}_h^\dagger + \hat{H}_h$. Так как состояния с разным числом частиц на примеси ортогональны, вклад в след в выражении (1.4.24) дают только четные порядки разложения операторной экспоненты в ряд:

$$\begin{aligned} Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_0} T_{\tau} \exp \left[- \int_0^{\beta} (\hat{H}_h(\tau) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau)) d\tau \right] = \\ \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\beta} d\tau_{2k} \\ \frac{1}{(2k)!} \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_0} T_{\tau} (\hat{H}_h(\tau_1) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_1)) \dots (\hat{H}_h(\tau_{2k}) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_{2k})). \end{aligned} \quad (1.4.26)$$

Здесь k -е слагаемое соответствует $2k$ -му порядку разложения. Используя условие ортогональности состояний с разным количеством частиц, приходим к выводу, что при раскрытии скобок в подынтегральных выражениях, отличный от нуля вклад дадут слагаемые с одинаковым числом операторов рождения и уничтожения. Например, во втором порядке останется два слагаемых,

$$(\hat{H}_h(\tau_1) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_1))(\hat{H}_h(\tau_2) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_2)) \rightarrow \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_1) \hat{H}_h(\tau_2) + \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_2), \quad (1.4.27)$$

а в четвертом порядке - шесть:

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_h(\tau_1) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_1))(\hat{H}_h(\tau_2) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_2)) \times \\ & (\hat{H}_h(\tau_3) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_3))(\hat{H}_h(\tau_4) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_4)) \rightarrow \\ & \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_3) \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_4) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_1) \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_2) \hat{H}_h(\tau_3) \hat{H}_h(\tau_4) + \\ & \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_2) \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_3) \hat{H}_h(\tau_4) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_1) \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h(\tau_3) \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_4) + \\ & \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_2) \hat{H}_h(\tau_3) \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_4) + \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_1) \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h^{\dagger}(\tau_3) \hat{H}_h(\tau_4). \end{aligned} \quad (1.4.28)$$

В общем случае результат процедуры взятия следа отличен от нуля для $(2k)!/k!^2$ слагаемых.

В каждом порядке разложения действие операции хронологического упорядочения эквивалентно разбиению области интегрирования M (в виде многомерного куба) на $(2k)!$ непересекающихся областей с определенным порядком интегрирования по времени. Например, для одного из интегралов в четвертом порядке имеем

$$\begin{aligned} \int_M T_\tau \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h^\dagger(\tau_3) \hat{H}_h^\dagger(\tau_4) = & \quad (1.4.29) \\ & \int_{\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4} \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h^\dagger(\tau_3) \hat{H}_h^\dagger(\tau_4) + \\ & \int_{\tau_1 > \tau_3 > \tau_2 > \tau_4} \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h^\dagger(\tau_3) \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h^\dagger(\tau_4) + \int_{\tau_3 > \tau_1 > \tau_2 > \tau_4} \hat{H}_h^\dagger(\tau_3) \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h^\dagger(\tau_4) + \\ & \int_{\tau_1 > \tau_2 > \tau_4 > \tau_3} \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h^\dagger(\tau_4) \hat{H}_h^\dagger(\tau_3) + \dots \end{aligned}$$

Очевидно, что численные значения интегралов в (1.4.29) совпадают с точностью до обозначения переменных интегрирования, в частности,

$$\int_{\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4} \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h^\dagger(\tau_2) \hat{H}_h(\tau_3) \hat{H}_h^\dagger(\tau_4) = \int_{\tau_1 > \tau_3 > \tau_2 > \tau_4} \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h^\dagger(\tau_3) \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h^\dagger(\tau_4). \quad (1.4.30)$$

Таким образом, в каждом порядке разложения имеем $(2k)!/k!^2$ одинаковых слагаемых, отличающихся порядком расположения операторов рождения и уничтожения. Задав фиксированный порядок следования операторов H_h и H_h^\dagger , получаем следующее выражение для статистической суммы:

$$\begin{aligned} Z = \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_{2k} & \quad (1.4.31) \\ \frac{1}{k!^2} \text{Tre}^{-\beta \hat{H}_0} T_\tau \hat{H}_h(\tau_{2k}) \hat{H}_h^\dagger(\tau_{2k-1}) \dots \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h^\dagger(\tau_1). & \end{aligned}$$

Далее, обозначим временные и спиновые переменные, относящиеся к операторам \hat{H}_h через τ и σ , а к операторам \hat{H}_h^\dagger - через τ' и σ' . С учетом этого, статистическая сумма принимает следующий вид:

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_k} \sum_{\sigma'_1 \dots \sigma'_k} \int_0^\beta d\tau_1 \dots d\tau_k \int_0^\beta d\tau'_1 \dots d\tau'_k \frac{1}{(k!)^2} \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_0} T_\tau \hat{d}_{\sigma_k}^\dagger(\tau_k) \hat{V}_{\sigma_k}(\tau_k) \hat{V}_{\sigma'_k}^\dagger(\tau'_k) \hat{d}_{\sigma'_k}(\tau'_k) \dots \hat{d}_{\sigma_1}^\dagger(\tau_1) \hat{V}_{\sigma_1}(\tau_1) \hat{V}_{\sigma'_1}^\dagger(\tau'_1) \hat{d}_{\sigma'_1}(\tau'_1). \quad (1.4.32)$$

Ненулевой вклад в след вносят только те конфигурации спинов, в которых для каждой из проекций количество операторов рождения и уничтожения совпадает. Обозначим это число через k_σ (с условием $k_\uparrow + k_\downarrow = k$). Если $\{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_k | \sigma'_1 \sigma'_2 \dots \sigma'_k\}$ - условное обозначение конфигурации, то операция взятия следа от распределения спинов с $\sigma_i \neq \sigma'_i$ дает нулевой результат. Это позволяет перейти к суммированию по одному набору спиновых переменных:

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_k} \int_0^\beta d\tau_1 \dots d\tau_k \int_0^\beta d\tau'_1 \dots d\tau'_k \frac{1}{(k!)^2} \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_0} T_\tau \hat{d}_{\sigma_k}^\dagger(\tau_k) \hat{V}_{\sigma_k}(\tau_k) \hat{V}_{\sigma_k}^\dagger(\tau'_k) \hat{d}_{\sigma_k}(\tau'_k) \dots \hat{d}_{\sigma_1}^\dagger(\tau_1) \hat{V}_{\sigma_1}(\tau_1) \hat{V}_{\sigma_1}^\dagger(\tau'_1) \hat{d}_{\sigma_1}(\tau'_1). \quad (1.4.33)$$

Например, при $k = 3$ след отличен от нуля для подынтегральных произведений операторов вида

$$\begin{aligned} & \hat{d}_{\sigma_3}^\dagger(\tau_3) \hat{V}_{\sigma_3}(\tau_3) \hat{V}_{\sigma_3}^\dagger(\tau'_3) \hat{d}_{\sigma_3}(\tau'_3) \hat{d}_{\sigma_2}^\dagger(\tau_2) \hat{V}_{\sigma_2}(\tau_2) \times \\ & \hat{V}_{\sigma_2}^\dagger(\tau'_2) \hat{d}_{\sigma_2}(\tau'_2) \hat{d}_{\sigma_1}^\dagger(\tau_1) \hat{V}_{\sigma_1}(\tau_1) \hat{V}_{\sigma_1}^\dagger(\tau'_1) \hat{d}_{\sigma_1}(\tau'_1). \end{aligned} \quad (1.4.34)$$

По аналогии с уже использовавшейся логикой, для произвольного k при заданных k_\uparrow и k_\downarrow будет $k!/(k_\uparrow!k_\downarrow!)^2$ конфигураций, отличающихся порядком следования операторов (в соответствии с временами). При τ -упорядочении данные конфигурации дают одинаковый вклад в след. В рассмотренном случае $k = 3$, для конфигурации $\{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3\} = \{\uparrow \downarrow \uparrow\}$ имеем $k_\uparrow = 2$, $k_\downarrow = 1$ и следующие наборы спинов, дающие одинаковые вклады при упорядочении

по мнимому времени: $\{\uparrow\uparrow\downarrow\}$, $\{\uparrow\downarrow\uparrow\}$, $\{\downarrow\uparrow\uparrow\}$. Зафиксируем порядок интегрирования, при котором временные переменные, соответствующие одному спину, идут впереди времен, соответствующих другому спину:

$$\begin{aligned} & \hat{d}_{\uparrow}^{\dagger}(\tau_3)\hat{V}_{\uparrow}(\tau_3)\hat{V}_{\uparrow}^{\dagger}(\tau'_3)\hat{d}_{\uparrow}(\tau'_3)\hat{d}_{\downarrow}^{\dagger}(\tau_2)\hat{V}_{\downarrow}(\tau_2) \times \\ & \hat{V}_{\downarrow}^{\dagger}(\tau'_2)\hat{d}_{\downarrow}(\tau'_2)\hat{d}_{\uparrow}^{\dagger}(\tau_1)\hat{V}_{\uparrow}(\tau_1)\hat{V}_{\uparrow}^{\dagger}(\tau'_1)\hat{d}_{\uparrow}(\tau'_1) \rightarrow \\ & \hat{d}_{\uparrow}^{\dagger}(\tau_3)\hat{V}_{\uparrow}(\tau_3)\hat{V}_{\uparrow}^{\dagger}(\tau'_3)\hat{d}_{\uparrow}(\tau'_3)\hat{d}_{\uparrow}^{\dagger}(\tau_1)\hat{V}_{\uparrow}(\tau_1)\hat{V}_{\uparrow}^{\dagger}(\tau'_1)\hat{d}_{\uparrow}(\tau'_1) \times \\ & \hat{d}_{\downarrow}^{\dagger}(\tau_2)\hat{V}_{\downarrow}(\tau_2)\hat{V}_{\downarrow}^{\dagger}(\tau'_2)\hat{d}_{\downarrow}(\tau'_2) \end{aligned} \quad (1.4.35)$$

В общем случае для каждой проекции спина имеется $2k_{\sigma}$ временных переменных интегрирования. Поэтому, с учетом сказанного выше, выражение для статистической суммы приобретает вид:

$$\begin{aligned} Z = & \sum_{k_{\uparrow}, k_{\downarrow}} \prod_{\sigma} \int_0^{\beta} d\tau_1^{\sigma} \dots \int_0^{\beta} d\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma} \int_0^{\beta} d\tau_1'^{\sigma} \dots \int_0^{\beta} d\tau_{k_{\sigma}}'^{\sigma} \frac{1}{(k_{\sigma}!)^2} \text{Tr} \\ & e^{-\beta\hat{H}_0} T_{\tau} \prod_{\sigma} \hat{d}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma})\hat{V}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma})\hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}'^{\sigma})\hat{d}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}'^{\sigma}) \dots \times \\ & \hat{d}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1^{\sigma})\hat{V}_{\sigma}(\tau_1^{\sigma})\hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1'^{\sigma})\hat{d}_{\sigma}(\tau_1'^{\sigma}). \end{aligned} \quad (1.4.36)$$

Поскольку операторы \hat{V}_{σ} и \hat{d}_{σ} действуют в непересекающихся подпространствах, можно произвести разделение примеси и термостата:

$$\begin{aligned} Z = & \sum_{k_{\uparrow}, k_{\downarrow}} \prod_{\sigma} \int_0^{\beta} d\tau_1^{\sigma} \dots \int_{\tau_{k_{\sigma}-1}^{\sigma}}^{\beta} d\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma} \int_0^{\beta} d\tau_1'^{\sigma} \dots \int_{\tau_{k_{\sigma}-1}'^{\sigma}}^{\beta} d\tau_{k_{\sigma}}'^{\sigma} \\ & \text{Tr} e^{-\beta\hat{H}_{loc}} T_{\tau} \prod_{\sigma} \hat{d}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma})\hat{d}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}'^{\sigma}) \dots \hat{d}_{\sigma}(\tau_1^{\sigma})\hat{d}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1'^{\sigma}) \\ & \text{Tr} e^{-\beta\hat{H}_b} T_{\tau} \prod_{\sigma} \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma})\hat{V}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}'^{\sigma}) \dots \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1^{\sigma})\hat{V}_{\sigma}(\tau_1'^{\sigma}). \end{aligned} \quad (1.4.37)$$

Так как гамильтониан термостата также представляет собой сумму двух членов, действующих в разных спиновых подпространствах, $\hat{H}_b = \hat{H}_{b\uparrow} + \hat{H}_{b\downarrow}$, где $\hat{H}_{b\sigma} = \sum_p \varepsilon_p \hat{a}_{p\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{p\sigma}$, можно преобразовать последний множитель в выражении

(1.4.37):

$$\begin{aligned}
& \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_b} \text{T}_\tau \prod_{\sigma} \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}^{\prime\sigma}) \dots \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_1^{\prime\sigma}) = \\
& \prod_{\sigma} \text{Tr}_{\sigma} e^{-\beta \hat{H}_{b\sigma}} \text{T}_{\tau} \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}^{\prime\sigma}) \dots \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_1^{\prime\sigma}) = \\
& Z_b \prod_{\sigma} \left\langle \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}^{\prime\sigma}) \dots \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_1^{\prime\sigma}) \right\rangle_b.
\end{aligned} \tag{1.4.38}$$

При преобразованиях учтено, что $\text{Tr} \prod_{\sigma} = \prod_{\sigma} \text{Tr}_{\sigma}$ и введены обозначения $\langle \dots \rangle_b = \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}_b} \text{T}_{\tau} \dots] / Z_b$, $Z_b = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_b}$. С учетом выполненных выкладок имеем:

$$\begin{aligned}
Z = Z_b \sum_{k_{\uparrow}, k_{\downarrow}} \prod_{\sigma} \int_0^{\beta} d\tau_1^{\sigma} \dots \int_{\tau_{k_{\sigma-1}}^{\sigma}}^{\beta} d\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma} \int_0^{\beta} d\tau_1^{\prime\sigma} \dots \int_{\tau_{k_{\sigma-1}}^{\prime\sigma}}^{\beta} d\tau_{k_{\sigma}}^{\prime\sigma} \\
\left[\text{Tr} \text{T}_{\tau} e^{-\beta \hat{H}_{loc}} \prod_{\sigma} \hat{d}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma}) \hat{d}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}^{\prime\sigma}) \dots \hat{d}_{\sigma}(\tau_1^{\sigma}) \hat{d}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1^{\prime\sigma}) \right] \times \\
\prod_{\sigma} \left\langle \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}^{\prime\sigma}) \dots \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_1^{\prime\sigma}) \right\rangle_b.
\end{aligned} \tag{1.4.39}$$

Так как частицы термостата не взаимодействуют друг с другом, т.е. гамильтониан является квадратичным по операторам рождения и уничтожения, справедлива теорема Вика:

$$\begin{aligned}
& \left\langle \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}^{\prime\sigma}) \dots \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_1^{\prime\sigma}) \right\rangle_b = \\
& \sum_{ij} \prod_{\pi} \text{sgn}(\pi) \left\langle \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_i^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_j^{\prime\sigma}) \right\rangle_b = \det \mathbf{D}_{k_{\sigma}}^{\sigma}.
\end{aligned} \tag{1.4.40}$$

Элементы матрицы $\mathbf{D}_{k_{\sigma}}^{\sigma}$ определены как

$$(\mathbf{D}_{k_{\sigma}}^{\sigma})_{ij} = \Delta(\tau_i^{\sigma}, \tau_j^{\prime\sigma}) = \left\langle \hat{V}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_i^{\sigma}) \hat{V}_{\sigma}(\tau_j^{\prime\sigma}) \right\rangle_b, \tag{1.4.41}$$

$$\mathbf{D}_{n^{\sigma}}^{\sigma} = \begin{pmatrix} \Delta^{\sigma}(\tau_1^{\sigma} - \tau_1^{\prime\sigma}) & \Delta^{\sigma}(\tau_1^{\sigma} - \tau_{n^{\sigma}}^{\prime\sigma}) \\ \vdots & \ddots \\ \Delta^{\sigma}(\tau_{n^{\sigma}}^{\sigma} - \tau_1^{\prime\sigma}) & \Delta^{\sigma}(\tau_{n^{\sigma}}^{\sigma} - \tau_{n^{\sigma}}^{\prime\sigma}) \end{pmatrix}. \tag{1.4.42}$$

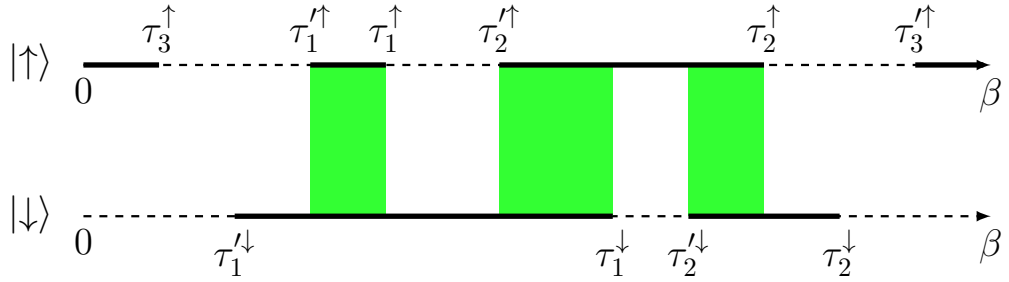


Рисунок 1.1 – Пример распределения сегментов в случае двух примесных состояний для $k_{\uparrow} = 3$ и $k_{\downarrow} = 2$.

Ключевым моментом для дальнейших преобразований является тот факт, что локальный гамильтониан рассматриваемого вида \hat{H}_{loc} является диагональным в базисе примесных состояний. Другими словами, в процессе эволюции системы во мнимом времени частица рождается и уничтожается в одном и том же состоянии, при этом переходы между состояниями не происходят. Это позволяет вычислять первый след в (1.4.39), используя наглядную графическую интерпретацию процесса эволюции во мнимом времени. А именно, для каждого примесного состояния в $2k$ порядке разложения существует k участков интервала $[0, \beta]$, когда данное состояние занято. В принятой терминологии квантового Монте-Карло данные занятые участки принято называть сегментами, а пустые - антисегментами. В рассматриваемом случае двух примесных состояний возможное распределение сегментов изображено на Рисунке 1.1. Представленная интерпретация демонстрирует, что если состояние занято на протяжении времени $\Delta\tau$, то на данном временном интервале энергия системы уменьшается на $\Delta\tau\mu$. Если в течение времени $\Delta\tau$ заняты оба состояния, энергия увеличивается на $\Delta\tau U$. Обозначая общую длину сегментов для каждого из состояний через l_{σ} , а суммарную длину перекрытия через o , можем записать

$$\text{Tr} T_{\tau} e^{-\beta \hat{H}_{loc}} \prod_{\sigma} \hat{d}_{\sigma}(\tau_{k_{\sigma}}^{\sigma}) \hat{d}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_{k_{\sigma}}^{\prime\sigma}) \dots \hat{d}_{\sigma}(\tau_1^{\sigma}) \hat{d}_{\sigma}^{\dagger}(\tau_1^{\prime\sigma}) = s_{\uparrow}^{k_{\uparrow}} s_{\downarrow}^{k_{\downarrow}} e^{\mu(l_{\downarrow} + l_{\uparrow}) - U o}, \quad (1.4.43)$$

где множитель $s_\sigma^{k_\sigma}$ равен -1 для ситуации, когда в конфигурации последним является оператор рождения и $+1$ во всех остальных случаях. Окончательно для статистической суммы в сегментном представлении получаем следующее выражение:

$$Z = Z_b \sum_{k_\uparrow, k_\downarrow} \prod_\sigma \int_0^\beta d\tau_1^\sigma \dots \int_{\tau_{k_\sigma-1}^\sigma}^\beta d\tau_{k_\sigma}^\sigma \int_0^\beta d\tau_1'^\sigma \dots \int_{\tau_{k_\sigma-1}'^\sigma}^\beta d\tau_{k_\sigma}'^\sigma s_\uparrow^{k_\uparrow} s_\downarrow^{k_\downarrow} e^{\mu(l_\downarrow + l_\uparrow) - U_0} \det \mathbf{D}_{k_\sigma}^\sigma \det \mathbf{D}_{k_\sigma}^{-\sigma}. \quad (1.4.44)$$

Таким образом, статистическая сумма представима в виде ряда, в котором суммирование происходит по пространству конфигураций всех возможных количеств времен, расположенных на интервале $[0, \beta]$. Вес каждой отдельной конфигурации $\mathbf{c} = \{\tau_1^\sigma \dots \tau_{k_\sigma}^\sigma | \tau_1'^\sigma \dots \tau_{k_\sigma}'^\sigma\}$ в сегментном представлении равен

$$p(\mathbf{c}) = s_\uparrow^{k_\uparrow} s_\downarrow^{k_\downarrow} e^{\mu(l_\downarrow + l_\uparrow) - U_0} \det \mathbf{D}_{k_\sigma}^\sigma \det \mathbf{D}_{k_\sigma}^{-\sigma}. \quad (1.4.45)$$

Одночастичная функция Грина

Следующим шагом является получение разложения в ряд наблюдаемых величин. Среди таковых наибольший интерес для исследования основного состояния, а также физики низкоэнергетических возбуждений над основным состоянием, представляет одночастичная примесная функция Грина, определяемая как

$$G_\sigma(\tau, \tau') = \left\langle \mathbf{T}_\tau \hat{d}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{d}_\sigma(\tau') \right\rangle = Z^{-1} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \mathbf{T}_\tau \hat{d}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{d}_\sigma(\tau') \right\}. \quad (1.4.46)$$

Следует изначально отметить, что применение изложенной выше логики для расчета термодинамического среднего в выражении (1.4.46) не является эффективным с вычислительной точки зрения. Это обусловлено тем, что в случае фиксированных времен τ и τ' достаточно часто будут встречаться конфигурации, дающие нулевой вклад в след по причине нарушения строгого чередования примесных операторов рождения и уничтожения.

Одним из способов преодоления данной проблемы является расчет корреляционной функции $F_\sigma(\tau - \tau') = \langle \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \rangle$, не нарушающей данного чередования и связанной с функцией Грина и гибридационной функцией соотношением

$$F(i\omega_n) = \Delta(i\omega_n) + \Delta(i\omega_n)G(i\omega_n)\Delta(i\omega_n). \quad (1.4.47)$$

По определению среднего имеем

$$F_\sigma(\tau, \tau') = \langle \text{Tr}_\tau \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \rangle = Z^{-1} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \text{Tr}_\tau \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \right\} \quad (1.4.48)$$

Подставляя выражение $e^{-\beta \hat{H}}$ и объединяя выражение под следом под общее упорядочение по времени, получаем

$$F_\sigma(\tau, \tau') = Z^{-1} \text{Tr} \text{Tr}_\tau \quad (1.4.49)$$

$$e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \sum_n \left[\frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots d\tau_n \hat{H}_1(\tau_1) \dots \hat{H}_1(\tau_n) \right]$$

Как и в случае со статистической суммой, ненулевой вклад в след дают четные порядки разложения, а операция временного упорядочения позволяет переставлять парные операторы:

$$F_\sigma(\tau, \tau') = Z^{-1} \sum_{n=0} \frac{1}{(n!)^2} \int_0^\beta \prod_i^{2n} d\tau_i \text{Tr} \text{Tr}_\tau$$

$$e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \hat{H}_h(\tau_{2n}) \hat{H}_h^\dagger(\tau_{2n-1}) \dots \hat{H}_h(\tau_2) \hat{H}_h^\dagger(\tau_1) \quad (1.4.50)$$

Далее, разделим временные и спиновые переменные, относящиеся к операторам, описывающих переход частиц с примеси на термостат и из термостата

на примесь и перейдем к одному набору спиновых переменных:

$$\begin{aligned}
F_\sigma(\tau, \tau') &= Z^{-1} \sum_{n=0} \frac{1}{(n!)^2} \int_0^\beta \prod_i^n d\tau_i \int_0^\beta \prod_i^n d\tau'_i \text{Tr} \mathbf{T}_\tau \\
&\quad e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \hat{H}_h(\tau_n) \hat{H}_h^\dagger(\tau'_n) \dots \hat{H}_h(\tau_1) \hat{H}_h^\dagger(\tau'_1) = \\
&\quad Z^{-1} \sum_{n=0} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} \frac{1}{(n!)^2} \int_0^\beta \prod_i^n d\tau_i \int_0^\beta \prod_i^n d\tau'_i \text{Tr} \mathbf{T}_\tau \\
&\quad e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \hat{d}_{\sigma_n}^\dagger(\tau_n) \hat{V}_{\sigma_n}(\tau_n) \hat{V}_{\sigma_n}^\dagger(\tau'_n) \hat{d}_{\sigma_n}(\tau'_n) \dots \hat{d}_{\sigma_1}^\dagger(\tau_1) \hat{V}_{\sigma_1}(\tau_1) \hat{V}_{\sigma_1}^\dagger(\tau'_1) \hat{d}_{\sigma_1}(\tau'_1)
\end{aligned} \tag{1.4.51}$$

Упорядочение по времени позволяет перейти к фиксированному порядку операторов, когда переменные одного спина всегда расположены перед (или после) переменных, относящихся к другому спину.

$$\begin{aligned}
F_\sigma(\tau, \tau') &= Z^{-1} \sum_{n_\uparrow, n_\downarrow} \prod_\sigma \int_0^\beta d\tau_1^\sigma \dots d\tau_{n_\sigma}^\sigma \int_0^\beta d\tau_1'^\sigma \dots d\tau_{n_\sigma}'^\sigma \frac{1}{(n_\sigma!)^2} \text{Tr} \mathbf{T}_\tau \\
&\quad e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \hat{d}_\sigma^\dagger(\tau_{n_\sigma}^\sigma) \hat{V}_\sigma(\tau_{n_\sigma}^\sigma) \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau_{n_\sigma}'^\sigma) \hat{d}_\sigma(\tau_{n_\sigma}'^\sigma) \dots \hat{d}_\sigma^\dagger(\tau_1^\sigma) \hat{V}_\sigma(\tau_1^\sigma) \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau_1'^\sigma) \hat{d}_\sigma(\tau_1'^\sigma) \\
&\quad \times \hat{d}_{-\sigma}^\dagger(\tau_{n_{-\sigma}}^{-\sigma}) \hat{V}_{-\sigma}(\tau_{n_{-\sigma}}^{-\sigma}) \hat{V}_{-\sigma}^\dagger(\tau_{n_{-\sigma}}'^{-\sigma}) \hat{d}_{-\sigma}(\tau_{n_{-\sigma}}'^{-\sigma}) \dots \hat{d}_{-\sigma}^\dagger(\tau_1^{-\sigma}) \hat{V}_{-\sigma}(\tau_1^{-\sigma}) \hat{V}_{-\sigma}^\dagger(\tau_1'^{-\sigma}) \hat{d}_{-\sigma}(\tau_1'^{-\sigma})
\end{aligned} \tag{1.4.52}$$

Аналогично приему, использованному при выводе ряда для статистической суммы, выделим явным образом \hat{H}_{loc} и \hat{H}_b :

$$\begin{aligned}
F_\sigma(\tau, \tau') &= Z^{-1} \sum_{n_\uparrow, n_\downarrow} \prod_\sigma \int_0^\beta d\tau_1^\sigma \dots d\tau_{n_\sigma}^\sigma \int_0^\beta d\tau_1'^\sigma \dots d\tau_{n_\sigma}'^\sigma \frac{1}{(n_\sigma!)^2} \\
&\quad \text{Tr} \mathbf{T}_\tau e^{-\beta \hat{H}_b} \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \prod_{s=\uparrow, \downarrow} \hat{V}_s(\tau_{n_s}^s) \hat{V}_s^\dagger(\tau_{n_s}'^s) \dots \hat{V}_s(\tau_1^s) \hat{V}_s^\dagger(\tau_1'^s) \\
&\quad \times \text{Tr} \mathbf{T}_\tau e^{-\beta \hat{H}_{loc}} \prod_{s=\uparrow, \downarrow} \hat{d}_s^\dagger(\tau_{n_s}^s) \hat{d}_s(\tau_{n_s}'^s) \dots \hat{d}_s^\dagger(\tau_1^s) \hat{d}_s(\tau_1'^s)
\end{aligned} \tag{1.4.53}$$

и приведем последний след к детерминантной форме записи:

$$\begin{aligned}
\text{Tr} \mathbf{T}_\tau e^{-\beta \hat{H}_b} \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \prod_{s=\uparrow, \downarrow} \hat{V}_s^\dagger(\tau_{n_s}^s) \hat{V}_s(\tau_{n_s}'^s) \dots \hat{V}_s^\dagger(\tau_1^s) \hat{V}_s(\tau_1'^s) &= \\
\left\langle \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau) \hat{V}_\sigma(\tau') \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau_{n_\sigma}^\sigma) \hat{V}_\sigma(\tau_{n_\sigma}'^\sigma) \dots \hat{V}_\sigma^\dagger(\tau_1^\sigma) \hat{V}_\sigma(\tau_1'^\sigma) \right\rangle_b & \\
\left\langle \hat{V}_{-\sigma}^\dagger(\tau_{n_{-\sigma}}^{-\sigma}) \hat{V}_{-\sigma}(\tau_{n_{-\sigma}}'^{-\sigma}) \dots \hat{V}_{-\sigma}^\dagger(\tau_1^{-\sigma}) \hat{V}_{-\sigma}(\tau_1'^{-\sigma}) \right\rangle_b &= \\
\det \mathbf{D}_{n_\sigma}' \det \mathbf{D}_{n_{-\sigma}}^{-\sigma}, & \tag{1.4.54}
\end{aligned}$$

где введено обозначение

$$\mathbf{D}'_{n^\sigma} = \begin{pmatrix} \Delta^\sigma(\tau - \tau') & \Delta^\sigma(\tau - \tau_1'^\sigma) & \dots & \Delta^\sigma(\tau - \tau_{n^\sigma}'^\sigma) \\ \Delta^\sigma(\tau_1^\sigma - \tau') & \Delta^\sigma(\tau_1^\sigma - \tau_1'^\sigma) & & \Delta^\sigma(\tau_1^\sigma - \tau_{n^\sigma}'^\sigma) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ \Delta^\sigma(\tau_{n^\sigma}^\sigma - \tau') & \Delta^\sigma(\tau_{n^\sigma}^\sigma - \tau_1'^\sigma) & & \Delta^\sigma(\tau_{n^\sigma}^\sigma - \tau_{n^\sigma}'^\sigma) \end{pmatrix}. \quad (1.4.55)$$

Выполнив тождественное преобразование и применив стандартный метод обращения матрицы через вычисление миноров, получаем

$$\det \mathbf{D}'_{n^\sigma} \det \mathbf{D}_{n^\sigma}^\sigma = \frac{\det \mathbf{D}'_{n^\sigma}}{\det \mathbf{D}_{n^\sigma}^\sigma} \det \mathbf{D}_{n^\sigma}^\sigma \det \mathbf{D}_{n^\sigma}^{-\sigma} = \left[\Delta(\tau - \tau') - \sum_{1 \leq i, j \leq n^\sigma} \Delta(\tau - \tau_i'^\sigma) \mathbf{M}_{i,j}^\sigma \Delta(\tau_j^\sigma - \tau') \right] \det \mathbf{D}_{n^\sigma}^\sigma \det \mathbf{D}_{n^\sigma}^{-\sigma}, \quad (1.4.56)$$

где $\mathbf{M}_{n^\sigma}^\sigma = [\mathbf{D}_{n^\sigma}^\sigma]^{-1}$. Второй след в формуле (1.4.53) может быть записан в сегментном представлении аналогично тому, как это было сделано при выводе разложения статистической суммы. Окончательно, для корреляционной функции $F_\sigma(\tau, \tau')$ имеем следующее выражение:

$$F_\sigma(\tau, \tau') = Z^{-1} \sum_{n_\uparrow, n_\downarrow} \prod_\sigma \int_0^\beta d\tau_1^\sigma \dots \int_{\tau_{n_\sigma-1}^\sigma}^\beta d\tau_{n_\sigma}^\sigma \int_0^\beta d\tau_1'^\sigma \dots \int_{\tau_{n_\sigma-1}'^\sigma}^\beta d\tau_{n_\sigma}'^\sigma \left[\Delta(\tau - \tau') - \sum_{1 \leq i, j \leq n^\sigma} \Delta(\tau - \tau_i'^\sigma) (\mathbf{M}_{n^\sigma}^\sigma)_{i,j} \Delta(\tau_j^\sigma - \tau') \right] \times \quad (1.4.57)$$

$$s_\uparrow^{k_\uparrow} s_\downarrow^{k_\downarrow} e^{\mu(l_\downarrow + l_\uparrow) - U_0} \det \mathbf{D}_{n^\sigma}^\sigma \det \mathbf{D}_{n^\sigma}^{-\sigma}$$

Расчет функции Грина методом Монте-Карло

Полученные ряды для статистической суммы и вспомогательной функции $F_\sigma(\tau, \tau')$ содержат члены в виде многомерных интегралов в конфигурационном пространстве временных и спиновых переменных. Наиболее эффективный способ численного суммирования подобных рядов основан на применении стохастического метода Монте-Карло. Используемые в данном контексте варианты метода Монте-Карло основаны на генерации выборок искомой

величины в конфигурационном пространстве. Говоря о функции $F_\sigma(\tau, \tau')$, путем сравнения формул (1.4.57) и (1.4.44), можно прийти к выводу, что если вес конфигурации в статистической сумме определен выражением (1.4.45), то экземпляр выборки, соответствующий выбранному расположению сегментов \mathbf{c} на оси мнимого времени, равен

$$f_\sigma(\tau, \tau', \mathbf{c}) = \Delta(\tau - \tau') - \sum_{1 \leq i, j \leq n^\sigma} \Delta(\tau - \tau_i^{\prime\sigma})(\mathbf{M}_{n^\sigma}^\sigma)_{i,j} \Delta(\tau_j^\sigma - \tau'). \quad (1.4.58)$$

Выполняя преобразование Фурье, на оси частот (фермионных) можем записать

$$f_\sigma(i\omega_n, \mathbf{c}) = \Delta(i\omega_n) - \frac{1}{\beta} \sum_{1 \leq i, j \leq n^\sigma} \Delta(i\omega_n) e^{i\omega_n(\tau_i^\sigma - \tau_j^{\prime\sigma})} (\mathbf{M}_{n^\sigma}^\sigma)_{i,j} \Delta(i\omega_n) \quad (1.4.59)$$

Сравнивая (1.4.59) и (1.4.47), можно заключить, что для расчета функции Грина на оси частот, необходимо производить накопление величины

$$g_\sigma(i\omega) = -\frac{1}{\beta} \sum_{i,j} (\mathbf{M}_{n^\sigma}^\sigma)_{i,j} \exp[i\omega(\tau_i - \tau_j)], \quad (1.4.60)$$

а если требуется производить вычисления для временной зависимости $G_\sigma(\tau, \tau')$, то накапливаемой величиной будет

$$g_\sigma(\tau_i - \tau_j) = -(\mathbf{M}_{n^\sigma}^\sigma)_{i,j}. \quad (1.4.61)$$

Процесс генерации выборки в рассматриваемом случае представляет собой стохастическое блуждание (англ. термин 'random walk') в пространстве конфигураций сегментов, с учетом веса каждой конфигурации (1.4.45). Стартуя со случайным образом сгенерированной конфигурации, выполняются попытки ее изменения путем добавления новых сегментов, удаления старых, либо изменения их длин или смещения как целого. Обычно, процесс перехода между конфигурациями рассматривается как марковская цепочка, т.е. вероятность такого перехода (вычисленная, например, по алгоритму Метрополиса) определяется исключительно отношением весов начального и конечного

распределения сегментов. Необходимо отметить, что эффективность сегментного алгоритма обусловлена детерминантной формой записи веса $p(\mathbf{c})$: при известной матрице $\mathbf{M}_{n\sigma}^\sigma$ стартовой конфигурации, расчет вероятности перехода не требует явного вычисления детерминанта новой конфигурации. Детали организации процесса генерации марковской цепочки можно найти в обзорной работе [60].

1.5 Расчетные схемы на основе DFT

1.5.1 Приближение локальной электронной плотности

Как было отмечено в параграфе 1.1, подход DFT не может быть применен для расчетов, пока не конкретизирован вид обменно-корреляционного функционала $E_{\text{exc}}[\rho]$. Данное слагаемое в общем случае не может быть выражено через электронную плотность в явном виде, поэтому для практического применения DFT были предложены различные приближения, позволяющие записать аналитические выражения для $E_{\text{exc}}[\rho]$. Одной из наиболее широко используемых аппроксимаций для $E_{\text{exc}}[\rho]$ является приближение локальной электронной плотности (LDA) [43, 71]. Основная идея LDA заключается в том, что электронная плотность реального электронного газа в данной точке пространства заменяется равной ей по величине плотностью однородного электронного газа. То есть, выражение для $E_{\text{exc}}[\rho]$ представляется в виде

$$E_{\text{exc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})), \quad (1.5.1)$$

где $\varepsilon_{\text{hom}}(\mathbf{r})$ - обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа, приходящаяся на один электрон, а $\rho(\mathbf{r})$ - плотность реального газа в рассматриваемой точке пространства. Данное приближение может быть обобщено для возможности учета ненулевой спиновой поляризации (LSDA) [43,

71]. В этом случае обменно-корреляционный функционал является спиново-зависящим и представляется в виде:

$$E_{\text{exc}}^{\text{LDA}}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{hom}}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})), \quad (1.5.2)$$

где $\varepsilon_{\text{hom}}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}))$ - обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон однородной системы, с зарядовой плотностью в данной точке $\rho^\sigma(\mathbf{r})$ для электронов со спином σ . Определение вида функции $\varepsilon_{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))$ является очень сложной задачей. Обычно $\varepsilon_{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))$ представляют некоторой интерполяционной формулой. Существует несколько вариантов подобных формул, дающие близкие результаты при расчете реальных соединений [72].

После того, как вид $\varepsilon_{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))$ определен, задача сводится к самосогласованному решению уравнений (1.1.2) и (1.1.3). Процедура решения является итеративной, то есть сначала задается некоторый стартовый набор волновых функций $\{\phi_i\}$, для которого вычисляется электронная плотность, далее, с вычисленной плотностью решаются уравнения (1.1.3), после чего получается новый набор $\{\phi_i\}$, из которого вычисляется новое приближение для $\rho(\mathbf{r})$. Итерации продолжаются до достижения требуемой точности самосогласования.

Таким образом, подход LDA сводится к замене гамильтониана общего вида (1.1) на \hat{H}_{LDA} :

$$\hat{H}_{\text{LDA}} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\delta E_{\text{exc}}^{\text{LDA}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (1.5.3)$$

Для практических расчетов необходимо выбрать некоторый базис и записать в нем полевые операторы $\hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r})$. Формально выбор базиса произволен, однако более корректное описание кулоновского взаимодействия достигается при работе в базисе локализованных атомоподобных орбиталей Φ_{ilm} , где i нуме-

рует узлы решетки, l - орбитальное квантовое число, m -магнитное квантовое число. В этом базисе

$$\hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_{ilm} \Phi_{ilm}(\mathbf{r}) \hat{c}_{ilm}^{\sigma\dagger}. \quad (1.5.4)$$

С учетом условия ортонормировки базисного набора, гамильтониан (1.5.3) переписывается в виде

$$\hat{H}_{\text{LDA}} = \sum_{\sigma ilm, i'l'm'} \left[\varepsilon_{ilm} \hat{n}_{ilm}^{\sigma} \delta_{ilm, i'l'm'} + t_{ilm, i'l'm'} \hat{c}_{ilm}^{\sigma\dagger} \hat{c}_{i'l'm'}^{\sigma} \right]. \quad (1.5.5)$$

В формуле (1.5.5) $\hat{n}_{ilm}^{\sigma} = \hat{c}_{ilm}^{\sigma\dagger} \hat{c}_{ilm}^{\sigma}$ - оператор числа частиц в состоянии $\{ilm\sigma\}$, а элементы тензора $t_{ilm, i'l'm'}$ при условии $ilm \neq i'l'm'$ равны

$$t_{ilm, i'l'm'} = \langle \Phi_{ilm} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') + V_{\text{ee}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{\delta E_{\text{exc}}^{\text{LDA}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} | \Phi_{i'l'm'} \rangle \quad (1.5.6)$$

и нулю в противоположном случае. Величины ε_{ilm} равны диагональным элементам гамильтониана (1.5.3).

При расчетах электронной структуры в приближении LDA, уравнения Кона-Шэма с гамильтонианом (1.5.5) решаются самосогласованным способом. Было установлено, что LDA корректно описывает оптические, рентгеновские и магнитные спектры материалов со слабыми электронными корреляциями [73]. То есть использование данного приближения оправдано для описания электронной структуры соединений с широкими зонами, когда электроны испытывают тенденцию к делокализации (соединения s и p элементов). Основным недостатком LDA является невозможность корректного количественного, а в отдельных случаях и качественного описания электронных спектров коррелированных систем (случай узких частично заполненных зон). Ярким проявлением качественного недостатка приближения LDA при описании электронных свойств подобных соединений является невозможность

получения в расчете экспериментально регистрируемых особенностей, формируемых электронными корреляциями: например, в случае оксида никеля LDA переоценивает ширину заполненной d зоны на 30%, не воспроизводит энергетическую щель и низкоэнергетический сателлит, наблюдаемые в фотоэмиссионных спектрах.

1.5.2 Комбинированный метод функционала электронной плотности и теории динамического среднего поля

Формализм функций Ванье, изложенный в параграфе 1.2, позволяет решить проблему построения гамильтониана малой размерности и делает вычислительную схему метода DMFT пригодной для расчета электронной структуры реальных соединений. Самосогласованная процедура учета локальных динамических кулоновских корреляций в рамках DMFT с использованием зонной структуры, рассчитанной на основе одной из реализаций подхода функционала электронной плотности, получила название DFT+DMFT (изначально использовалось обозначение LDA+DMFT) [74, 75]. Данный метод объединяет преимущества DFT в описании слабо коррелированной части первопринципного гамильтониана, а также дальнедействующих кулоновских корреляций, со способностью DMFT учитывать динамику локальных кулоновских взаимодействий.

Расчет физических свойств методом DFT+DMFT условно можно разбить на несколько последовательных этапов. На первом этапе проводится самосогласованный расчет зарядовой плотности одним из приближений, реализующих подход DFT. Далее, выбирается энергетический интервал $[E_1, E_2]$, содержащий пачку зон, пересекающих уровень Ферми. В данном интерва-

ле, используя процедуру проектирования, вычисляются матричные элементы гамильтониана малой размерности $\hat{H}^{\text{WF}}(\mathbf{k})$. Для получения гамильтониана $\hat{H}^0(\mathbf{k})$, фигурирующего в уравнениях DMFT, из блока, относящегося к состояниям частично заполненных оболочек, производится вычитание энергии \hat{H}_{dc} кулоновского взаимодействия, уже учтенной в DFT-расчете: $\hat{H}^0(\mathbf{k}) = \hat{H}^{\text{WF}}(\mathbf{k}) - \hat{H}_{\text{dc}}$. Данная поправка имеет большое значение в ситуации, когда в базисный набор включены как частично заполненные локализованные состояния с выраженным эффектом от кулоновских корреляций, так и полностью заполненные состояния, в которых влиянием корреляционных эффектов можно пренебречь. Такая ситуация возникает, например, в случаях, когда зоны в окрестности энергии Ферми образованы вкладом d орбиталей атомов металла и гибридных с ними p орбиталями лигандов и позволяет избежать двойного учета части кулоновской энергии. На данный момент не существует единственного способа оценки энергии локального кулоновского взаимодействия, учитываемой в DFT, с использованием параметров модели Хаббарда, рассматриваемой в DMFT. Как следствие, существует некоторый произвол в выборе схемы расчета \hat{H}_{dc} . Наиболее широко используемыми способами для вычисления данного слагаемого являются методы полностью локализованных электронов и оценка \hat{H}_{dc} в среднем поле [41, 76].

Вычисленный описанным образом гамильтониан $\hat{H}^0(\mathbf{k})$, используется в цикле самосогласования DMFT, описанном в параграфе 1.3. Полная расчетная схема DFT+DMFT включает в себя циклическое самосогласованное вычисление базисного набора функций Ванье и параметра кулоновского взаимодействия на узле с последующим проведением нового DMFT расчета.

Для сравнения результата расчета с экспериментальными данными по электронной структуре, такими как фотоэмиссионные, оптические спектры, фотоэмиссионные спектры с угловым разрешением, требуется вычислить $\Phi\Gamma$

и СЭЧ на действительной оси мацубаровской плоскости. Это может быть сделано путем применения аппроксимации Паде [77], либо методом максимизации энтропии [78, 79].

2 Особенности электронной структуры и линейная температурная зависимость магнитной восприимчивости в соединении LaFeAsO

2.1 Литературный обзор

Оксипниктиды с общей формулой $(\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr})\text{FeAsF}_x\text{O}_{1-x}$ являются первыми представителями нового класса соединений на основе железа, в которых была обнаружена высокотемпературная сверхпроводимость [80]. Наибольшая критическая температура T_c в данных четырехкомпонентных пниктидных системах достигается при легировании. В частности, в изоструктурных и изо-валентных сериях $\text{LaFeAsF}_x\text{O}_{1-x}$ и $\text{NdFeAsF}_x\text{O}_{1-x}$ была зарегистрирована T_c равная 26 и 51 К, соответственно [80, 81]. Ввиду невозможности объяснения высокой T_c новых ВТСП соединений в рамках теории БКШ, по аналогии с купратными сверхпроводниками, особое значение придавалось пониманию степени влияния кулоновских корреляций в частично заполненных оболочках на формирование свойств данных систем, многие из которых демонстрируют аномальное поведение [82, 16].

В контексте темы диссертационной работы важными являются теоретические и экспериментальные исследования, посвященные изучению особенностей магнитного отклика родительских соединений, демонстрирующего аномальную температурную зависимость. Например, для системы LaFeAsO бы-

ло обнаружено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в парамагнитной фазе имеет форму, близкую к линейной [30]. Экспериментальные данные, полученные по другим трехкомпонентным пниктидным и некоторым бинарным халькогенидным системам также указывают на линейный ход $\chi(T)$ в парамагнитной области фазовой диаграммы [83, 84, 29, 85]. Обобщение экспериментальных данных позволило сделать вывод о том, что форма кривой $\chi(T)$, не удовлетворяющая ни закону Кюри, ни закону Паули, является универсальной для большинства ВТСП систем на основе железа [29]. Авторами работ [29, 30] было высказано предположение о том, что получаемая форма $\chi(T)$ является следствием короткодействующих антиферромагнитных флуктуаций, присутствующих в парамагнитной фазе пниктидов и халькогенидов. Данная гипотеза получила подтверждение в работе [31], авторами которой было показано, что учет антиферромагнитных флуктуаций приводит к появлению линейного члена в температурной зависимости спиновой восприимчивости двумерной ферми-жидкости.

Необходимо отметить, что интерпретация экспериментальных данных в упомянутых выше работах основана на модельных аналитических подходах, имеющих достаточно много подгоночных параметров и не учитывающих особенностей электронной структуры реальных соединений. Известно, что существенное влияние на спектр низкоэнергетических возбуждений пниктидов и халькогенидов оказывает сильное кулоновское взаимодействие между электронами частично заполненных оболочек железа. Кулоновские корреляции при этом не являются слабыми и приводят к существенной перенормировке эффективной массы квазичастиц (не менее, чем в два раза), что позволяет объяснить различия электронных структур, получаемых в подходе DFT и наблюдаемых в фотоэмиссионных экспериментах [86, 87, 88, 89]. Несмотря на указанную существенную перенормировку эффективной массы, корре-

ляционные эффекты в ВТСП соединениях на основе железа, проявляющих свойства металлов, не настолько сильные как, например, в родительских системах ВТСП купратов, являющихся диэлектриками Мотта. Понимание роли кулоновских корреляций в формировании физических свойств пниктидов и халькогенидов возможно путем изучения их электронной структуры первопринципными теоретическими методами, учитывающих корреляционные эффекты. Изначально, на основании расчетов методом теории динамического среднего поля было высказано предположение, что ВТСП системы на основе железа являются сильно коррелированными соединениями, находящимися на границе перехода металл-диэлектрик [18]. Однако дальнейшие исследования [27], в том числе изложенные в данной главе, показали несостоятельность таких выводов.

В контексте четырехкомпонентных пниктидных систем важность понимания роли кулоновских корреляций в формировании электронных свойств также обусловлена почти двукратным отличием критической температуры для изоструктурных соединений. Например, в случае LaFeAsO замещение лантана неодимом, а также кислорода фтором, приводит к увеличению T_c с 26 до 51 К. Поэтому интерес представляет сравнительный анализ силы корреляционных эффектов в изоструктурных соединениях, обладающих существенно отличающимися T_c .

Целью исследования, результаты которого изложены в данной главе, являлось определение необходимости учета кулоновских корреляционных эффектов для описания спектральных и магнитных свойства LaFeAsO . В частности, исследована роль локальных динамических кулоновских корреляций и температурных возбуждений в формировании энергетического спектра и связанных с ним особенностей в температурной зависимости магнитного отклика в парамагнитной фазе. Также выполнен анализ изменений электронной

структуры при замещении лантана неодимом. Результаты, представленные в данной главе, используются в дальнейшем (Глава 3) для более последовательного исследования корреляционных эффектов в пниктидах железа, а также обоснования связи особенностей спектра низкоэнергетических возбуждений с характером температурной зависимости магнитного отклика.

2.2 Детали расчетов

Результаты расчетов физических свойств, представленные в данной главе, получены в рамках подхода DFT+DMFT. Выбор метода исследования продиктован необходимостью учета кулоновских корреляций в парамагнитной фазе и эффектов температурного возбуждения электронных состояний. Моделирование осуществлялось для экспериментально определенной кристаллической структуры (группа $P4/nmm$) [80]. В расчетах использовалась элементарная ячейка, содержащая две формульные единицы LaFeAsO .

Первый этап расчетов включал самосогласованное вычисление зарядовой плотности методом DFT в приближении локальной плотности, либо обобщенной градиентной поправки. Данные расчеты выполнялись в рамках двух подходов: TB-LMTO-ASA (линеаризованные muffin-tin орбитали) [90, 91] или с использованием псевдопотенциального метода в базисе плоских волн, реализованного в программном комплексе QUANTUM ESPRESSO. Обменно-корреляционный потенциал использовался в форме PBE [92]. Далее, в базисе волновых функций Ванье, применяя процедуру проектирования [48, 49], рассчитывался эффективный гамильтониан $\hat{H}_{\text{LDA}}(\mathbf{k})$. В зонных расчетах методом TB-LMTO-ASA проектирование выполнялось для энергетического интервала с доминирующими вкладами $3d$ состояний железа. Получаемый гамильтониан имел размерность 10×10 (пять состояний $3d$ на каждую из двух

формульных единиц). В расчетах методом псевдопотенциала был выбран расширенный интервал энергий, и эффективный гамильтониан $\hat{H}_{\text{LDA}}(\mathbf{k})$ описывал дисперсию собственных значений энергии двадцати двух состояний (пять состояний Fe $3d$ и по три As $4p$ и O $2p$ на каждую формульную единицу). Детали реализации использованных алгоритмов построения функций Ванье в методах ЛМТО и псевдопотенциала описаны в работах [93, 94].

Второй этап состоял из самосогласованного решения уравнений одно-примесного DMFT. Для расчетов спектральных свойств в области высоких температур ($T \geq 1000$ К) в качестве метода решения примесной задачи был применен квантовый Монте-Карло с дискретным термодинамическим временем варианте алгоритма Хирша-Фая [57, 70, 56]. Для низкотемпературной области, а также для исследования зависимостей физических свойств от температуры использовался метод квантового Монте-Карло с непрерывным термодинамическим временем в варианте сегментной схемы [95]. Для расчета элементов матрицы кулоновского взаимодействия $U_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ применялась процедура, описанная в работе [96], с параметризацией локальным хаббардовским параметром U и хундовским обменным параметром J . Данные величины определялись методом локальной плотности с фиксированными заселенностями, который, в зависимости от базисного набора (линеаризованные muffin-tin орбитали, либо плоские волны в методе псевдопотенциала) дает значения, лежащие в диапазонах от 3.5 до 4.0 эВ для U и от 0.7 до 1.0 эВ для J [97]. Поправка двойного учета энергии кулоновского взаимодействия была выбрана в виде $V_{dc} = \bar{U}(n_d - 0.5)$, где n_d - самосогласованно вычисляемая заселенность Fe $3d$ состояний. Данная форма V_{dc} представляет собой упрощенное выражение, получаемое в подходе полностью локализованных электронов, и дает хорошие результаты для спектральных свойств широкого класса веществ, включая оксиды переходных металлов и сверхпроводники

на основе железа [97, 94]. Спектральные функции для различных состояний $A_i(\omega)$ рассчитывались как

$$A_i(\omega) = -Im \sum_{\mathbf{k}} \left[(\omega + \mu) \hat{I} - \hat{\Sigma}(\omega) - \hat{H}_{\text{LDA}}(\mathbf{k}) \right]_{ii}^{-1}, \quad (2.2.1)$$

где μ - химический потенциал, $\hat{\Sigma}(\omega)$ - собственно-энергетическая часть, зависящая от действительной энергии и включающая поправку двойного учета кулоновского взаимодействия, \hat{I} - единичная матрица. Для расчета $\hat{\Sigma}(\omega)$ была использована процедура аналитического продолжения аппроксимантами Паде [77].

Расчет температурной зависимости магнитной восприимчивости осуществлялся путем вычисления отклика системы на слабое внешнее магнитное поле. Энергия взаимодействия электронов с магнитным полем вводилась поправкой к диагональным матричным элементам гамильтониана. Магнитная восприимчивость вычислялась как производная наведенного магнитного момента по энергетической раздвижке проекций спина:

$$\chi(T) = \frac{\partial M(T)}{\partial E_h} = \frac{\partial [n_{\uparrow}(T) - n_{\downarrow}(T)]}{\partial E_h}, \quad (2.2.2)$$

где n_{σ} соответствует заселенности проекции спина σ . Для точного вычисления производной в выражении (2.2.2) выполнялась серия расчетов с проверкой линейности отклика по прилагаемому полю и отсутствию самопроизвольной поляризации без поля. Для интерпретации результатов прямого численного моделирования и определения роли формы спектральных функций в формировании особенностей магнитного отклика, температурная зависимость восприимчивости также рассчитывалась методом петлевой диаграммы, т.е. как свертка одночастичных функций Грина на волновом векторе, соответствующем точке Γ зоны Бриллюэна,

$$\hat{\chi}_m^0(T) = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, i\omega} \sum_{m'} \hat{G}_{mm'}(\mathbf{k}, i\omega) \hat{G}_{m'm}(\mathbf{k}, i\omega), \quad (2.2.3)$$

где $\hat{G}_{mm'}(\mathbf{k}, i\omega) = [(i\omega + \mu)\hat{I} - \hat{H}_{\text{LDA}}(\mathbf{k}) + \hat{\Sigma}(i\omega)]_{mm'}^{-1}$ представляет собой функцию Грина, самосогласованно вычисляемую в DFT+DMFT.

2.3 Спектральные свойства

На первом этапе исследования было изучено влияние кулоновских корреляций на спектральные свойства. Для этого было выполнено сравнение спектральных функций, соответствующих различным Fe $3d$ состояниям, рассчитанных методами DFT и DFT+DMFT (Рисунок 2.1). Для данных расчетов использовался базис функций Ванье, построенных в рамках метода ТВ-LMTO. Приведенные графики показывают, что корреляционные эффекты проявляют себя по-разному для $3d$ состояний различной симметрии. Например, спектральная функция состояний с симметрией $x^2 - y^2$, демонстрирует наиболее выраженное преобразование, связанное с вытеснением спектрального веса из окрестности уровня Ферми, и приводящее к формированию псевдощели в области энергий от -1.0 до 0.0 эВ. Менее выраженная псевдощель также формируется для орбиталей с симметрией xz и xy . Спектральные функции данных состояний характерны для диэлектрика Мотта со слабым электронным легированием. Форма спектральных функций остальных Fe $3d$ состояний (xy , $3z^2 - r^2$) соответствует металлу с квазичастичными зонами в окрестности энергии Ферми и отсутствием псевдощели.

В рамках DFT+DMFT были получены следующие значения заселенности (на спин-орбиталь): $n_{xy} = 0.672$, $n_{xz,yz} = 0.565$, $n_{3z^2-r^2} = 0.686$ и $n_{x^2-y^2} = 0.512$. Таким образом, орбиталь с симметрией $x^2 - y^2$, имеющая наибольшую энергию при расщеплении d уровня кристаллическим полем ($\varepsilon_{x^2-y^2} = 0.41$ эВ), наиболее близка к половинному заполнению. Энергии уровней, соответствующих орбиталям с симметрией xz , yz на 0.15 эВ ни-

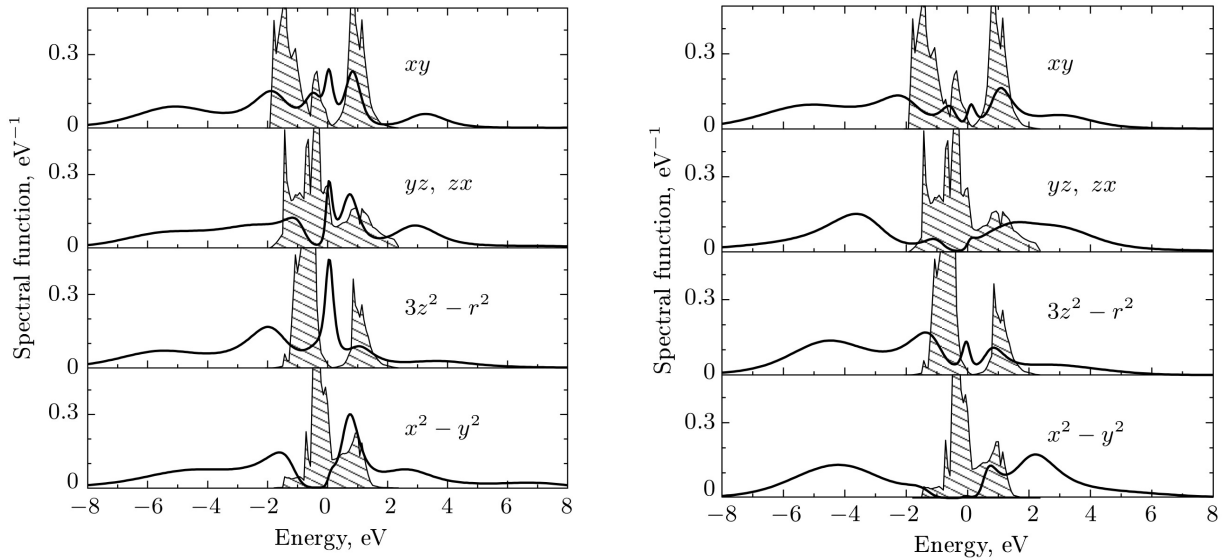


Рисунок 2.1 – Спектральные функции $3d$ состояний железа в соединении LaFeAsO , полученные методом DFT+DMFT для температуры $T = 1160$ К (сплошные линии) и DFT (заштрихованные области). Левые графики соответствуют хаббардовскому и хундовскому параметрам $U = 4.0$ эВ и $J = 0.7$ эВ, правые – $U = 5.0$ эВ и $J = 0.7$ эВ. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

же, что согласуется с несколько большей заселенностью данных состояний. В противоположность этому, орбитали с симметрией xy и $3z^2 - r^2$ имеют существенно меньшую энергию, и, следовательно, наиболее заселены. Данный анализ заселенностей позволяет интерпретировать полученное изменение спектральных функций вследствие корреляционных эффектов. Близость к половинному заполнению орбитали $x^2 - y^2$ говорит о максимальном проявлении корреляционных эффектов и качественном соответствии формы спектральной функции легированному диэлектрику Мотта. Более сильное отклонение от половинного заполнения для состояний xz и yz соответствует более слабым кулоновским корреляциям, недостаточным для формирования щели. Для состояний xy и $3z^2 - r^2$ отклонение от половинного заполнения выражено еще сильнее и корреляционные эффекты приводят лишь к перенормировке их спектральных функций по сравнению с результатами, получаемыми в DFT .

Так как спектральные функции t_2 состояний (при выбранной ориентации

системы координат соответствуют орбиталям с симметрией xz , yz , $x^2 - y^2$) демонстрируют признаки близости к переходу металл-диэлектрик, с целью понимания, находится ли вся $3d$ оболочка на границе перехода в диэлектрическое состояние, были выполнены расчеты спектральных свойств с большим значением локального хаббардовского параметра ($U = 5$ эВ). Результаты расчетов представлены в правой части Рисунка 2.1. Увеличение U приводит к тому, что спектральные функции всех t_2 состояний с хорошей точностью соответствуют диэлектрику. При этом следует отметить, что окончательного формирования энергетической щели в спектральной функции орбитали $x^2 - y^2$ не происходит, так как на уровне Ферми по-прежнему присутствует незначительный спектральный вес в виде пика малой амплитуды. Также наблюдается более сильная перенормировка спектральных функций e состояний, сопровождаемая увеличением спектрального веса в области энергий от -6 до -4 эВ и сохранением квазичастичного пика на уровне Ферми. Таким образом, увеличение U не приводит к переходу всей системы в диэлектрическое состояние, а лишь подчеркивает орбитальную селективность корреляционных эффектов в LaFeAsO . Как будет показано в последующих главах диссертации, данное свойство характерно для всех классов родительских систем сверхпроводников на основе железа.

Выполненный анализ влияния кулоновских корреляций на спектральные свойства LaFeAsO позволяет сделать вывод о присутствии спектрального веса $3d$ состояний не только в окрестности уровня Ферми, но также в энергетических интервалах, в которых располагаются в том числе вклады состояний кислорода и мышьяка. По этой причине для корректного описания плотности заполненных состояний в широком интервале энергий, а также более наглядного анализа влияния корреляционных эффектов на электронную структуру, предпочтительным является построение базисных функций с использовани-

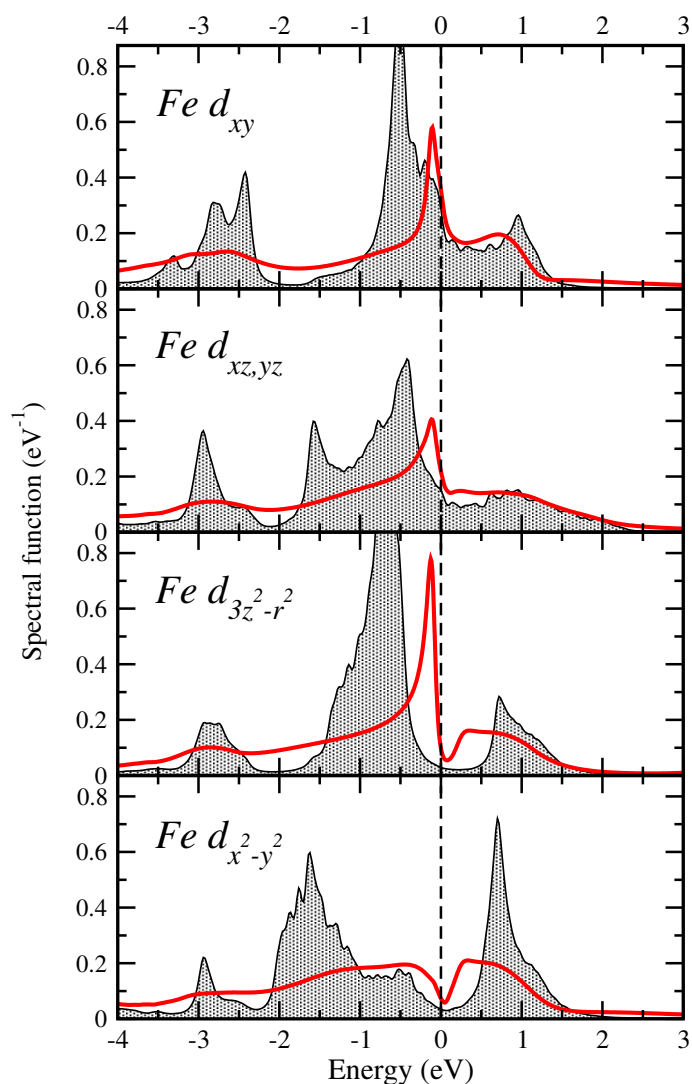


Рисунок 2.2 – Спектральные функции Fe $3d$ состояний соединения LaFeAsO, рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 387$ К (сплошные кривые) и полученные методом DFT (закрашенные области). Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

ем расширенного энергетического интервала. В связи с этим, дальнейший анализ электронной структуры и магнитных свойств LaFeAsO производился с использованием базисного набора, включающего 22 состояния (10 Fe $3d$, 6 As $4p$, 6 O $2p$).

На Рисунке 2.2 приведено сравнение спектральных функций $3d$ состояний железа, рассчитанных в подходе DFT+DMFT при использовании расширенного базисного набора для температуры $T = 387$ К, с результатами вычислений методом DFT. В рамках DFT+DMFT получено, что все пять

3d орбиталей железа формируют общую зону в интервале энергий от -2 до 2 эВ, а общая форма спектральных функций находится в хорошем согласии с данными предыдущих расчетов [27]. Также на основании рассчитанных спектров можно сделать вывод о существенной гибридизации между состояниями железа и мышьяка, приводящей к появлению спектрального веса в области энергий от -3.5 до -2 эВ. Данный спектральный вес не должен ассоциироваться с нижними хаббардовскими зонами, поскольку он присутствует и в спектральных функциях, полученных в DFT (т.е. без учета кулоновских корреляций). Более строго установить то, что данный спектральный вес не является проявлением корреляционных эффектов можно, проанализировав возникновение новых и изменение положения существующих полюсов функции Грина при включении в рассмотрение взаимодействия (описываемого локальной собственно-энергетической частью метода DFT+DMFT). Выполненный анализ не выявил появления дополнительных полюсов в рассматриваемом энергетическом интервале. Таким образом, корреляционные эффекты не вызывают перенос спектрального веса в хаббардовские зоны, а приводят только к перенормировке зон в окрестности энергии Ферми. Величина увеличения эффективной массы квазичастиц m^*/m демонстрирует орбитальную зависимость и лежит в диапазоне от 2.4 до 3.0. Следствием перенормировки спектральных функций, в частности, является появление узких пиков вблизи уровня Ферми (на энергиях около -0.1 эВ). При этом пик, обусловленный вкладами состояний с симметрией $3z^2 - r^2$, имеет наименьшую ширину и наибольшую амплитуду по сравнению с аналогичными особенностями вкладов остальных Fe 3d состояний (кроме $x^2 - y^2$).

Можно наблюдать, что использование расширенного базисного набора приводит к общему ослаблению перенормировок 3d спектральных функций железа. Это, в частности, видно по отсутствию энергетической щели в спек-

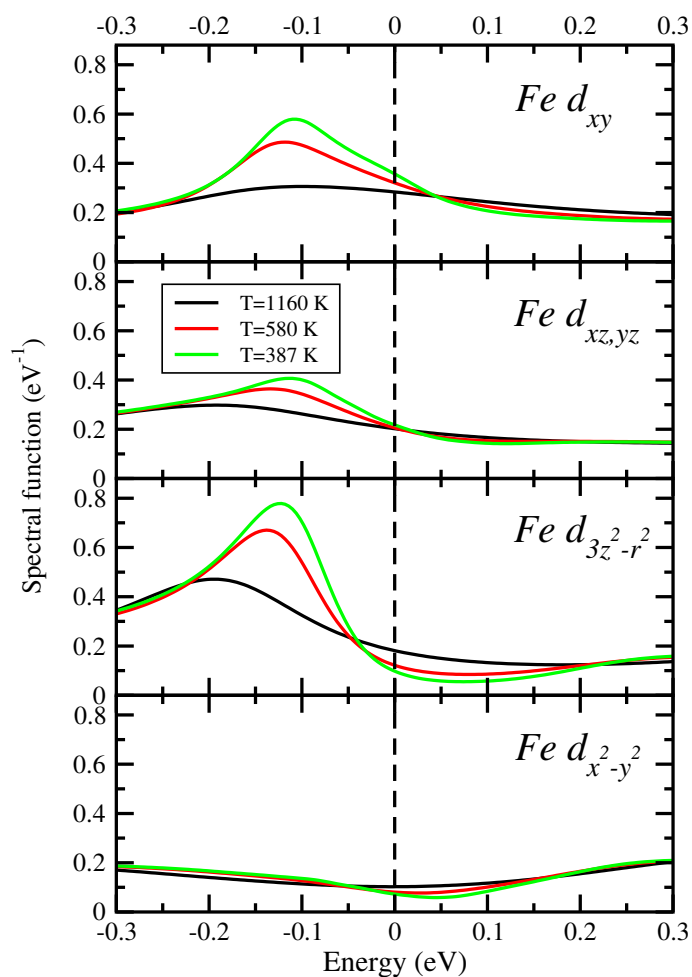


Рисунок 2.3 – Температурная зависимость спектральных функций Fe 3d состояний в окрестности уровня Ферми соединения LaFeAsO, рассчитанных методом DFT+DMFT. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми

тральной функции состояний с симметрией $x^2 - y^2$ (Рисунок 2.2, нижний график). Количественное отличие результатов, представленных на Рисунке 2.2 и Рисунке 2.1 связано с зависимостью локализации базисных состояний от энергетического интервала, использованного для проектирования функций Ванье, и экранировкой эффективного кулоновского взаимодействия в случае включения в базис состояний лигандов при выборе большего интервала энергий. Вместе с тем, в согласии с общими физическими соображениями, качественного влияния на вид полной спектральной функции в окрестности уровня Ферми расширение базисного набора не оказывает.

В контексте исследования температурных зависимостей различных физических характеристик интерес представляет влияние температуры на спектр электронных возбуждений. На Рисунке 2.3 изображены орбитально-разрешенные спектральные функции $3d$ состояний железа, рассчитанные методом DFT+DMFT в малой окрестности энергии Ферми для ряда температур. Из представленных данных следует, что спектральные функции LaFeAsO демонстрируют выраженную чувствительность к изменению температуры. В частности, для всех $3d$ орбиталей, кроме $x^2 - y^2$, при понижении температуры это проявляется в том, что пики, локализованные под уровнем Ферми, увеличиваются по амплитуде, уменьшаются в ширине и приближаются к уровню Ферми. Наибольшую амплитуду и наименьшую ширину имеет пик, соответствующий вкладам состояний с симметрией $3z^2 - r^2$. Температурная зависимость спектральных функций состояний с симметрией $x^2 - y^2$ является наименее выраженной. Для данных орбиталей понижение температуры не приводит к значимым изменениям формы спектра.

Полученные изменения спектральных функций могут оказывать непосредственное влияние на особенности в температурных зависимостях магнитных свойств LaFeAsO. Во-первых, это связано с зависимостью положения пиков спектральных функций относительно границ температурного слоя Ферми (наиболее выражено для $3z^2 - r^2$ орбиталей), а во-вторых с изменением числа занятых состояний в самом слое при изменении температуры. Состоятельность гипотезы об определяющей роли термической активации состояний вблизи уровня Ферми для объяснения механизма формирования температурных аномалий магнитных свойств LaFeAsO будет продемонстрирована в следующем параграфе данной главы.

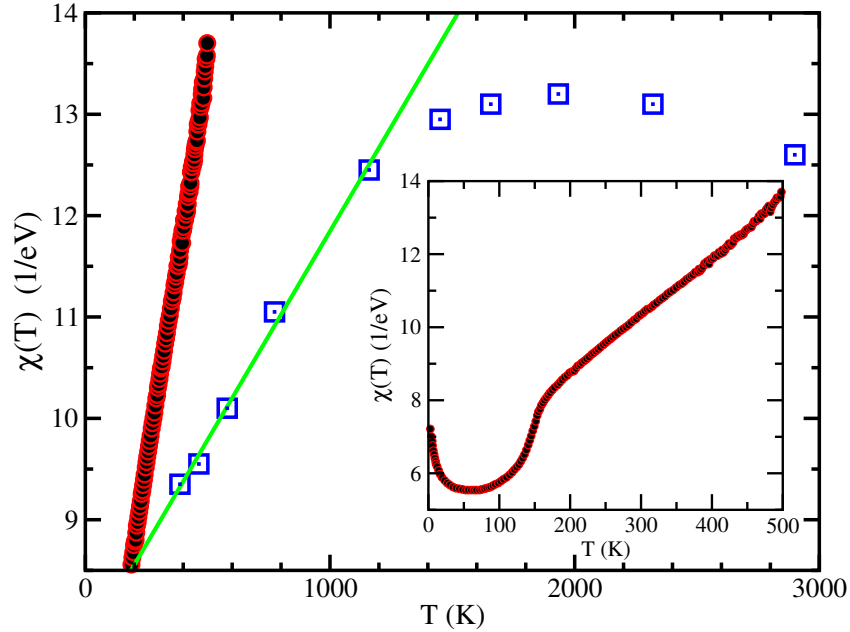


Рисунок 2.4 – Сравнение температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, вычисленной методом DFT+DMFT для системы LaFeAsO (квадраты), с данными эксперимента [30] (закрашенные круги). Прямая соответствует линейной аппроксимации данных в температурном интервале от 0 до 1000 К. Полная экспериментально измеренная температурная зависимость восприимчивости изображена на вставке.

2.4 Температурная зависимость магнитной восприимчивости

На Рисунке 2.4 изображена температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ соединения LaFeAsO, рассчитанная методом DFT+DMFT, в сравнении с экспериментальными данными работы [30]. В согласии с экспериментом, при увеличении температуры рассчитанная зависимость $\chi(T)$ имеет возрастающий участок, близкий к линейному, на отрезке от наименьшей рассмотренной температуры до приблизительно 1000 К. Для большей наглядности, на Рисунке 2.4 в данном температурном интервале приведена линейная аппроксимация $\chi(T)$. При дальнейшем увеличении температуры рост $\chi(T)$ замедляется, восприимчивость достигает максимума, а затем убывает.

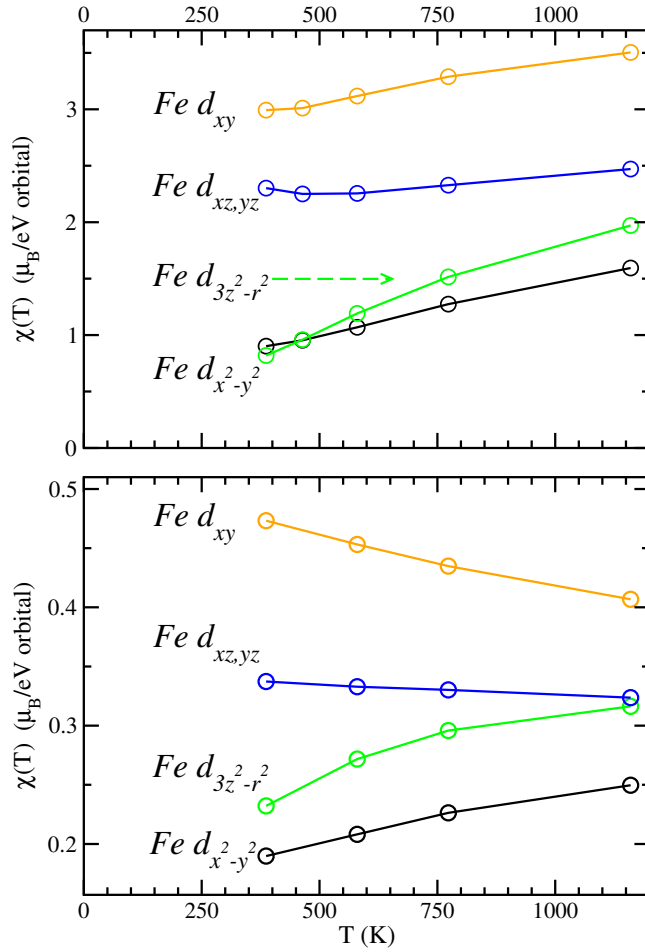


Рисунок 2.5 – Температурная зависимость орбитальных вкладов $\chi_m(T)$ ($m = xy, xz, yz, 3z^2 - r^2, x^2 - y^2$) в магнитную восприимчивость LaFeAsO, вычисленная методом DFT+DMFT. На верхнем графике изображены данные, полученные путем расчета отклика на внешнее магнитное поле, кривые на нижнем графике получены вычислением диагональных элементов свертки взаимодействующих функций Грина.

Для определения микроскопического механизма полученного немонотонного поведения $\chi(T)$, на первом этапе исследования были проанализированы температурные зависимости вкладов в полную восприимчивость от орбиталей всех атомов элементарной ячейки, $\chi_m(T) = \partial M_m(T) / \partial E_h$, где $M_m(T) = |n_{\uparrow,m}(T) - n_{\downarrow,m}(T)|$ – поляризация на орбитали m . Было получено, что основной вклад в намагниченность элементарной ячейки дают $3d$ состояния железа, а вклад состояний, соответствующих другим атомам, пренебрежимо мал. Вычисленные функции $\chi_m(T)$, изображенные на Рисунке 2.5

Таблица 2.1 – Мнимая часть диагональных элементов $\Sigma(\omega)$ (в эВ) на уровне Ферми для различных температур, рассчитанная методом DFT+DMFT для соединения LaFeAsO.

Орбиталь	387 К	580 К	1160 К
xy	-0.142	-0.242	-0.454
xz, yz	-0.131	-0.163	-0.306
$3z^2 - r^2$	-0.054	-0.092	-0.228
$x^2 - y^2$	-0.053	-0.101	-0.334

(верхние графики), имеют качественно одинаковую форму в области средних и высоких температур (из рассмотренных в данной работе), но при этом различаются по величине и наклону. Как следует из Рисунка 2.5, линейный рост восприимчивости главным образом обеспечивается орбиталями с симметрией $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$, при этом наибольший наклон имеет $\chi_{3z^2-r^2}(T)$.

С целью дальнейшего исследования причин температурного роста магнитной восприимчивости и установления возможной связи данного поведения с одночастичными свойствами системы, была рассчитана свертка $\chi^0(T)$ одночастичных функций Грина $\hat{G}(k, i\omega)$ (2.2.3). Зависимость орбитальных вкладов $\chi_m^0(T)$ в свертку (т.е. диагональных элементов) от температуры приведена на нижней части Рисунка 2.7. Для орбиталей с симметрией $3z^2 - r^2$ и $x^2 - y^2$ функции $\chi_m^0(T)$ качественно повторяют все особенности соответствующих орбитально-разрешенных вкладов, полученных как отклик системы на внешнее поле. Для орбиталей с симметрией xy , xz и yz рассчитанные свертки одночастичных функций Грина не позволяют правильно описать температурную зависимость $\chi_m(T)$, что указывает на важность вершинных поправок, не учитываемых в выражении (2.2.3).

Наряду с увеличением квазичастичной массы, количественной характе-

ристикой силы корреляционных эффектов является величина мнимой части собственной энергии $\Sigma(\omega)$ на уровне Ферми (соответствует $\omega = 0$ эВ), определяющей затухание квазичастиц (т.е. степень когерентности электронных состояний). Значения мнимой части диагональных элементов $\Sigma(0)$, полученные для различных Fe $3d$ состояний в рамках подхода DFT+DMFT для ряда температур (Таблица 2.1), можно условно разделить на две группы, причем различие между данными группами становится менее выраженным при увеличении температуры. Например, $|Im\Sigma_{xz,yz}(0)| = 131$ мэВ при $T = 387$ К увеличивается до 0.306 мэВ при $T = 1160$ К. В меньшей степени выражено уменьшение когерентности для состояний с симметрией $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$. Для данных орбиталей при самой низкой рассмотренной температуре мнимая часть $\Sigma(0)$ по абсолютной величине приблизительно в три раза меньше значений для остальных состояний.

Уменьшение когерентности для части орбиталей приводит к отличиям между температурной зависимостью отклика ячейки на внешнее поле и поведением локальной спиновой восприимчивости $\chi_{loc}(T)$. Функция $\chi_{loc}(T)$ и орбитальные вклады в $\chi_{loc}^{-1}(T)$ изображены на Рисунке 2.6. Было получено, что $\chi_{loc}(T)$ монотонно убывает с ростом температуры, что согласуется с данными работы [98], при этом средний квадрат локального момента зависит от температуры очень слабо, увеличиваясь приблизительно на 10% в интервале от 387 до 1160 К. Поведение орбитальных вкладов $\chi_{xz}^{-1}(T)$ и $\chi_{yz}^{-1}(T)$ близко к линейному, что качественно согласуется с потерей когерентности электронных возбуждений в данных состояниях и указывает на формирование локального момента. В то же самое время состояния с симметрией $3z^2 - r^2$ остаются более квазичастичными ($Im\Sigma_{xz,yz}(E_F) \approx 3Im\Sigma_{3z^2-r^2}(E_F)$). Качественно схожая картина, характеризующая близость системы к орбитально-селективному переходу Мотта, была предложена для железа [99], оксида железа [100] и неко-

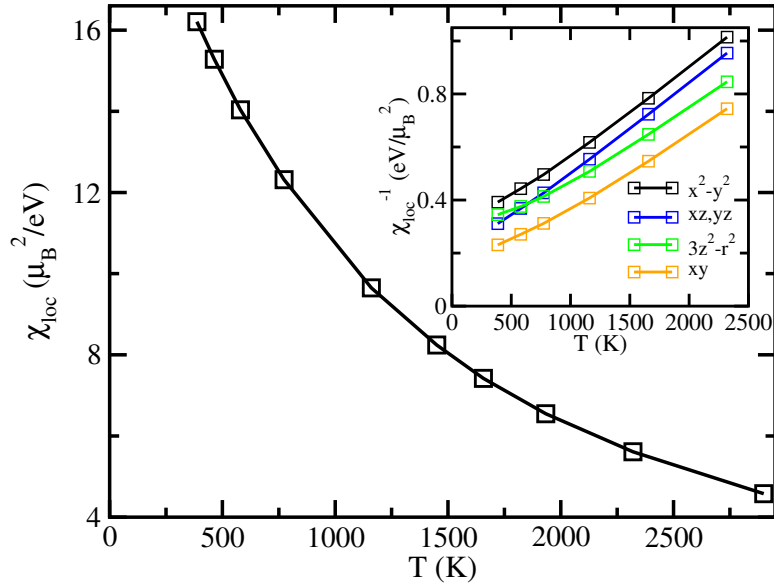


Рисунок 2.6 – Температурная зависимость локальной спиновой восприимчивости, вычисленная для соединения LaFeAsO методом DFT+DMFT . Зависимость обратных орбитальных вкладов $\text{Fe } 3d$ состояний в полную локальную восприимчивость от температуры приведена на вставке.

торых пниктидных сверхпроводников на основе железа [101].

Анализ когерентности различных $\text{Fe } 3d$ состояний позволяет понять причины неудовлетворительного описания отдельных орбитальных вкладов в $\chi(T)$ методом сверток одночастичных функций Грина. Для состояний $x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$, демонстрирующих наибольшую когерентность, расчет восприимчивости сверткой функций Грина дает качественно правильный результат. Это может говорить о том, что особенности магнитного отклика данных состояний формируются преимущественно одночастичными низкоэнергетическими возбуждениями, информация о которых содержится в вычисленных одночастичных спектральных функциях в окрестности уровня Ферми. При этом принятие в рассмотрение вершинных поправок (т.е. многочастичных эффектов) определяет лишь количественное различие результатов, полученным по формулам (2.2.2) и (2.2.3).

Для понимания возможного механизма температурного роста воспри-

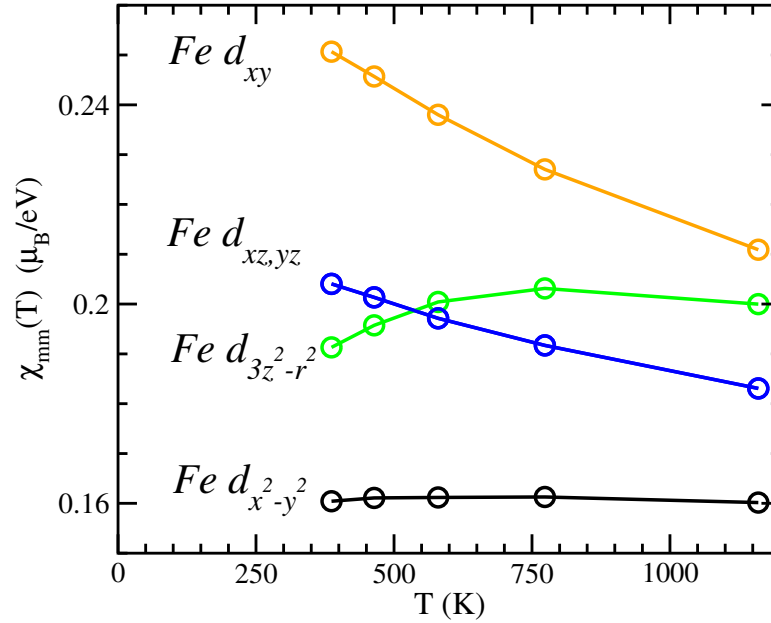


Рисунок 2.7 – Температурная зависимость диагональных вкладов $\chi_{m,m}$ в свертку взаимодействующих функций Грина, вычисленная для $3d$ состояний железа соединения LaFeAsO в рамках метода DFT+DMFT.

имчивости рассмотрим вклад в $\chi(T)$ от состояний с симметрией $3z^2 - r^2$, демонстрирующий наибольший наклон в области низких температур. Спектральная функция для данной орбитали имеет острый пик на энергии около -0.1 эВ относительно уровня Ферми, что позволяет провести аналогию с механизмом, определяющим температурную зависимость магнитного отклика систем с особенностью Ван Хофа в окрестности уровня Ферми. Данные системы также характеризуются ростом восприимчивости, который является следствием температурного возбуждения состояний с энергиями в окрестности особенности Ван Хофа [102, 103]. В базовых системах сверхпроводников на основе железа пики плотности состояний имеют происхождение, связанное с квазидвумерным характером их кристаллической структуры (в двумерном случае, в зависимости от заполнения, особенность Ван Хофа часто располагается в окрестности энергии Ферми). Это позволяет сформулировать гипотезу, объясняющую температурный рост восприимчивости в LaFeAsO. А именно, с

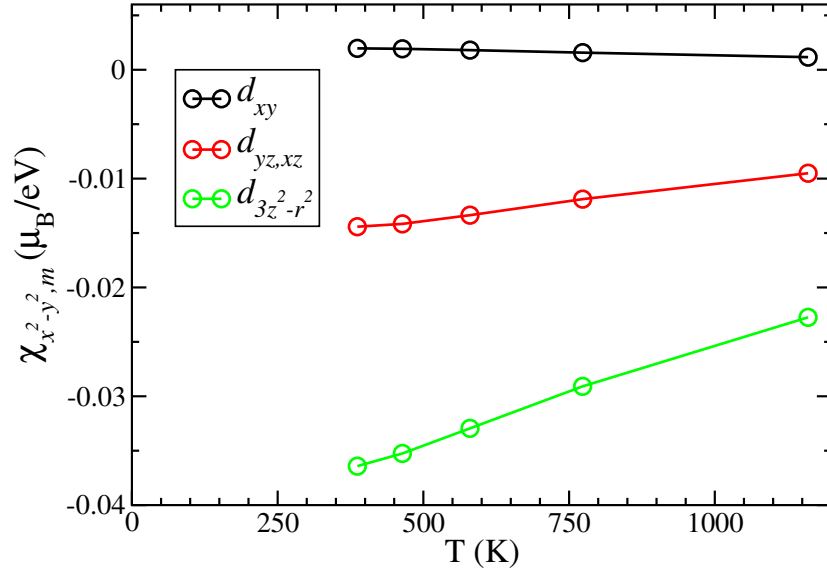


Рисунок 2.8 – Температурная зависимость внедиагональных вкладов $\chi_{x^2-y^2, m}$ ($m = xy, xz, yz, 3z^2 - r^2$) в свертку взаимодействующих функций Грина для орбитали $x^2 - y^2$, вычисленная для соединения LaFeAsO в рамках метода DFT+DMFT.

увеличением температуры, благодаря наличию пика плотности состояний под уровнем Ферми, возрастает число возбуждаемых состояний в энергетическом интервале шириной $k_B T$, дающих вклад в магнитный момент элементарной ячейки $M(T)$, что приводит к росту производной $\partial M(T)/\partial T$. При дальнейшем увеличении температуры, когда величина $k_B T$ приближается к энергии состояний, формирующих центр пика (т.е. в рассматриваемом случае приблизительно 1000 К), рост числа активируемых состояний уменьшается, что сначала приводит к замедлению роста восприимчивости, а далее – достижению максимального значения и выходу на убывающий участок.

В контексте выдвинутой гипотезы открытым остается вопрос объяснения температурного роста вклада в восприимчивость от состояний с симметрией $x^2 - y^2$. Спектральная функция данных состояний не имеет пика под уровнем Ферми, однако восприимчивость, рассчитанная согласно выражению (2.2.3), имеет возрастающий участок. Для понимания механизма роста функции $\chi_{x^2-y^2}(T)$ были рассмотрены диагональные и внедиагональные

вклады в свертку χ_m^0 (2.2.3), т.е. выражения вида

$$\hat{\chi}_{mn}^0(T) = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, i\omega} \hat{G}_{mn}(\mathbf{k}, i\omega) \hat{G}_{nm}(\mathbf{k}, i\omega), \quad (2.4.1)$$

связанных с полной сверткой соотношением $\chi_m^0 = \sum_n \chi_{mn}^0$. На Рисунке 2.7 приведена температурная зависимость диагональных вкладов (случай $m = n$). Из сравнения результатов, изображенных в нижней половине Рисунка 2.5 и данных на Рисунке 2.7 для орбиталей с симметрией $3z^2 - r^2$ и xy можно сделать вывод о том, что температурная зависимость вкладов в матричные элементы свертки для этих состояний определяется диагональными элементами, т.е. откликом орбиталей одной и той же симметрии. В то же время, для элементов свертки, соответствующих состояниям с симметриями xz , yz и $x^2 - y^2$, определяющими являются вклады от внедиагональных элементов. На Рисунке 2.8 изображена температурная зависимость внедиагональных вкладов в элемент свертки (2.2.3), соответствующий орбитали с симметрией $x^2 - y^2$. Как следует из полученных кривых, рост $\chi_{x^2-y^2}^0$ в основном обеспечивается температурной зависимостью элемента $\hat{\chi}_{x^2-y^2, 3z^2-r^2}^0(T)$. Таким образом, несмотря на то, что в спектральной функции состояний $x^2 - y^2$ нет пика под уровнем Ферми, рост восприимчивости $\chi_{x^2-y^2}^0$ обусловлен откликом других орбиталей, в особенности $3z^2 - r^2$.

Подытоживая изложенный выше анализ, можно сделать обоснованное предположение о том, что температурный рост магнитной восприимчивости в соединении LaFeAsO может являться следствием температурных возбуждений состояний, формирующих узкие пики спектральной функции под уровнем Ферми. Связь особенностей низкоэнергетического спектра и немонотонной температурной зависимости восприимчивости подтверждается путем расчета сверток функций Грина для орбиталей, демонстрирующих наибольшую когерентность электронных состояний. Применимость предложенного

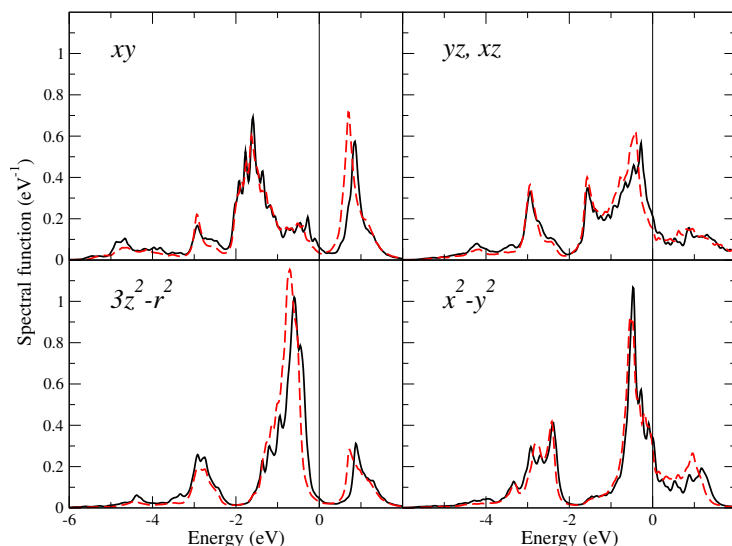


Рисунок 2.9 – Сравнение спектральных функции Fe $3d$ состояний соединения LaFeAsO (пунктир) и NdFeAsO (сплошные кривые), рассчитанных методом DFT. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

механизма для объяснения температурной зависимости магнитного отклика других соединений сверхпроводников на основе железа, а также его анализ в рамках моделей, представлены в Главе 3.

2.5 Сравнение электронной структуры и корреляционных эффектов в соединениях LaFeAsO и NdFeAsO

Сравнительный анализ электронных свойств двух изоструктурных систем LaFeAsO и NdFeAsO был начат с расчетов электронной структуры в рамках теории функционала электронной плотности. Спектральные функции $3d$ состояний железа данных соединений, рассчитанные методом DFT, изображены на Рисунке 2.9. Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что замещение лантана изовалентным неодимом не приводит к существенным изменениям спектральных свойств. В каждом соединении $3d$

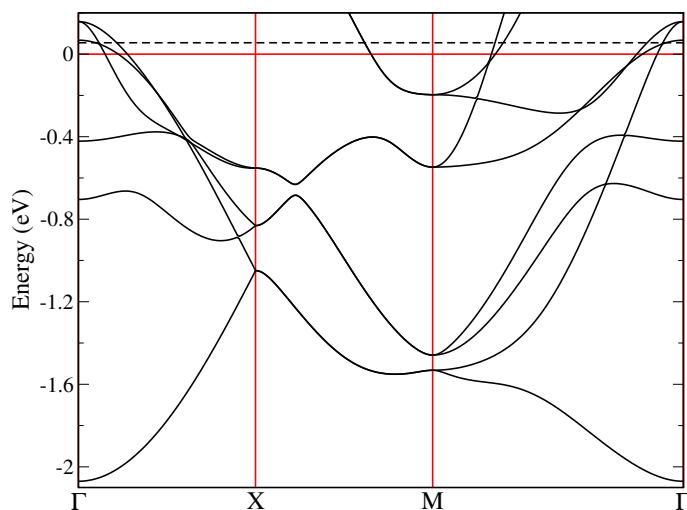


Рисунок 2.10 – Зонная структура NdFeAsO , рассчитанная методом DFT для пути Γ - X - M - Γ в зоне Бриллюэна. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми в нелегированном NdFeAsO . Положение уровня Ферми в $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ показано пунктирной линией.

состояния железа формируют общую зону приблизительно равной ширины $W \approx 4$ эВ, а основное отличие спектральных функций при замене $\text{Nd} \rightarrow \text{La}$ заключается в незначительном изменении положения пиков (особенно выражено для заполненных состояний) в интервале от -1.0 до 1.0 эВ относительно уровня Ферми. Спектральные функции соединений, легированных фтором, в первом приближении, могут быть получены из результатов, изображенных на Рисунке 2.9, в модели сдвига уровня Ферми (электронное легирование). В данном случае это будет приводить к удалению различающихся участков спектра от уровня Ферми. Описанные выше отличия электронной структуры как в стехиометрическом, так и в легированном случаях, находятся вне слоя $k_{\text{B}}T$ для температур, порядка T_{c} , и, следовательно, не могут быть причиной различного поведения систем в области низких температур.

Зонная структура нелегированного NdFeAsO , рассчитанная методом DFT, для пути Γ - X - M - Γ в зоне Бриллюэна приведена на Рисунке 2.10. Для моделирования зонной структуры легированного соединения $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ бы-

ло использовано упомянутое выше приближение сдвига уровня Ферми. Использование такого подхода представляется вполне оправданным при малой концентрации легирующей добавки и в данном случае эквивалентно сдвигу уровня Ферми на 0.1 эВ в область положительных энергий. Полученная таким образом зонная структура и соответствующая ей поверхность Ферми $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ находятся в качественном расхождении с экспериментальным фотоэмиссионным спектром с угловым разрешением (Рисунок 2.12, нижний рисунок). Прежде всего необходимо отметить, что в теоретической зонной структуре в окрестности точки Γ отсутствуют зона дырочного характера непосредственно под уровнем Ферми, а также участок со слабой дисперсией на энергии -0.25 эВ. Также глубина электронного кармана, центрированного на точке M , оказывается существенно переоцененной. Таким образом, сдвиг положения уровня Ферми в рамках DFT, не позволяет как количественно, так и качественно описать особенности реальной зонной структуры $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$. Вместе с тем, принимая во внимание результаты для LaFeAsO , изложенные в предыдущих параграфах, можно предположить, что учет корреляционных эффектов методом DFT+DMFT, позволит уменьшить расхождение теоретических результатов с экспериментом.

Сравнение спектральных функций $3d$ состояний железа в NdFeAsO и LaFeAsO , рассчитанных методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К, приведено на Рисунке 2.11. Как для LaFeAsO , так и для NdFeAsO учет локальных динамических корреляций оказывают качественно одинаковое влияние на электронную структуру, полученную в DFT. А именно, происходит перенормировка электронного спектра в малой окрестности уровня Ферми при сохранении формы спектральных функций, рассчитанных в DFT. При этом, однако, наблюдаются важные количественные различия. А именно, при одинаковых параметрах локального кулоновского взаимодействия, рассчи-

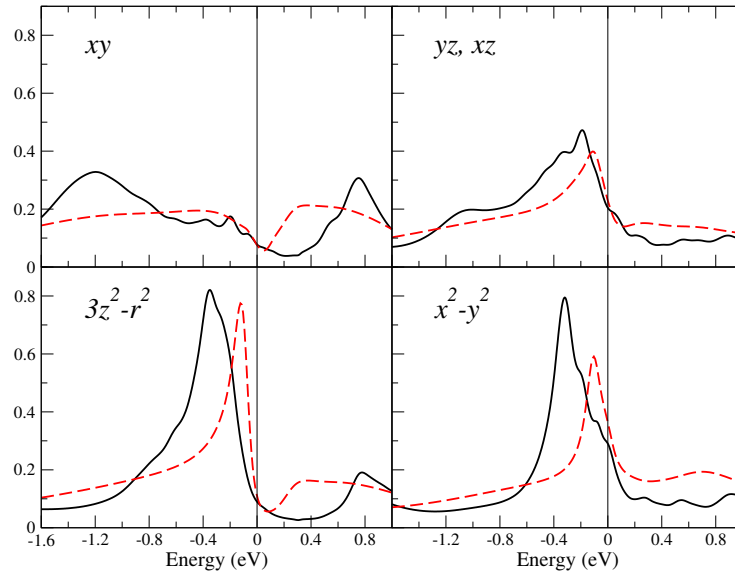


Рисунок 2.11 – Сравнение спектральных функции Fe $3d$ состояний соединения LaFeAsO (пунктир) и NdFeAsO (сплошные кривые), рассчитанных методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. Уровень Ферми обозначен вертикальной прямой линией.

танная перенормировка квазичастичной массы (усредненная по d орбиталям) в случае LaFeAsO составила $m^*/m \approx 2$, в то время как для NdFeAsO было получено существенно меньшее значение $m^*/m \approx 1.4$. Данный результат указывает на неоднозначную связь силы корреляционных эффектов и величины критической температуры в двух изоструктурных соединениях. Также в этом контексте интересно упомянуть систему LaFePO, характеризуемую близкой к LaFeAsO величиной m^*/m , но при этом обладающую существенно меньшей критической температурой (T_c около 4 К).

На Рисунке 2.12 представлено сравнение спектральных функций $A(\mathbf{k}, \omega)$ соединения NdFeAsO, рассчитанных методом DFT+DMFT, с экспериментальным фотоэмиссионным спектром с угловым разрешением [104]. Учет локальных динамических корреляций позволяет добиться качественного улучшения согласия теории и эксперимента (по сравнению с зонной структурой NdFeAsO, полученной в DFT). Как теоретическая, так и экспериментальная зонная структура имеют следующие характерные особенности: зоны дыроч-

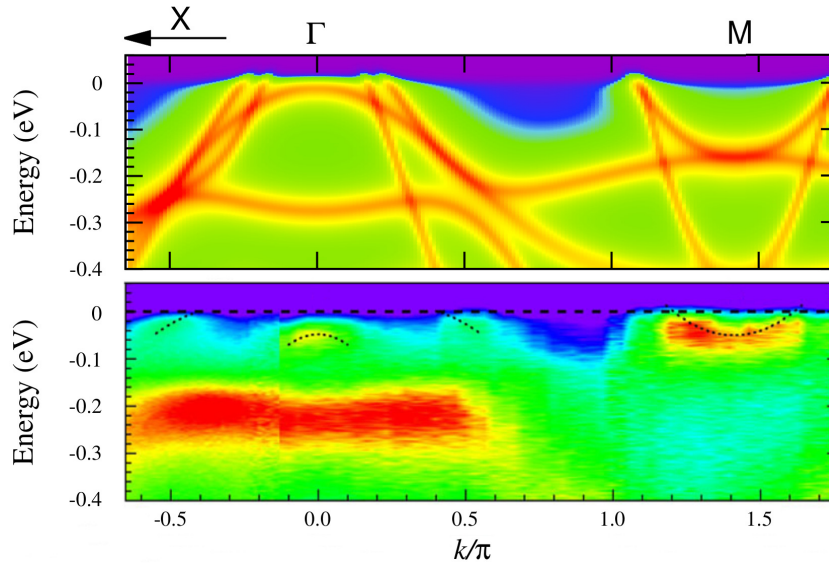


Рисунок 2.12 – Разрешенные по волновому вектору спектральные функции соединения NdFeAsO для пути Γ - X - M - Γ в тетрагональной зоне Бриллюэна. Верхний график: результат расчета методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. Нижний график: данные фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением [104]. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

ного типа, пересекающие уровень Ферми в окрестности точки Γ ; электронный карман поверхности Ферми в окрестности точки M ; плоский участок в энергетическом интервале от -0.2 до -0.3 эВ в окрестности точки Γ . В то же самое время остаются некоторые заметные расхождения теоретического и экспериментального результатов. Например, ширина двойного дырочного кармана в окрестности точки Γ (сдвоенные зоны на отрезке X - Γ - M) оказывается недооцененным, а расстояние от уровня Ферми до минимума параболической зоны, centered на точке M , согласно расчетным данным переоценивается приблизительно в два раза. Указанные отличия между теорией и экспериментом могут являться следствием избыточной поверхностной чувствительности экспериментального спектра, о чем упоминают авторы работы [104]. Также расхождения могут являться следствием пренебрежением нелокальными кулоновскими корреляциями, которые, принимая во внимание хорошее согласие рассчитанных спектральных функций с экспериментом,

скорее всего не являются существенными.

В литературе отсутствуют данные по экспериментальным исследованиям зонной структуры легированной системы $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$. В приближении сдвига уровня Ферми можно предположить, что зонная структура $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ должна качественно повторять все особенности энергетических зон соединения $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$. В силу большей силы корреляционных эффектов в LaFeAsO , при легировании фтором может уменьшиться глубина электронного кармана в окрестности точки M . Также не исключена возможность перехода Лифшица по причине сдвига зоны, находящейся под уровнем Ферми в окрестности точки Γ и ее пересечения уровня Ферми (формирование третьего дырочного кармана поверхности Ферми). Последний вариант преобразования поверхности Ферми потенциально дает возможность появления новых векторов нестинга, что, в свою очередь, может указывать на усиление спиновых флуктуаций при электронном легировании LaFeAsO и говорить в пользу спин-флуктуационного механизма сверхпроводимости как в $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$, так и в $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$.

В данной главе диссертации обсуждается влияние кулоновских корреляционных эффектов на спектральные и магнитные свойства системы LaFeAsO . В качестве метода исследования был применен подход $DFT+DMFT$, позволяющий учитывать локальные динамические кулоновские корреляции при конечных температурах. В первой части главы приведены результаты моделирования спектральных свойств с учетом кулоновских корреляций. На основании расчетов с различными значениями хаббардовского параметра и анализа заселенностей продемонстрирована орбитальная селективность корреляционных эффектов. А именно, получено, что влияние кулоновского взаимодействия наиболее выражено для состояний с симметрией t_2 . Это проявляется в сильной перенормировке спек-

тральных функций по сравнению с результатами, получаемыми методом *DFT* (формированию псевдощели), и связано с близостью данных состояний к половинному заполнению. Показано, что для физически обоснованных величин локального Хаббардовского параметра система LaFeAsO не находится на границе перехода металл-диэлектрик и проявляет свойства коррелированного многозонного металла.

Во второй части главы анализируется температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ соединения LaFeAsO . Форма рассчитанной методом *DFT+DMFT* кривой $\chi(T)$ в широком температурном интервале с хорошей точностью является линейной и находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Полученный результат впервые демонстрирует возможность описания линейного температурного роста восприимчивости LaFeAsO в рамках первопринципных расчетов. Было показано, что изменение температуры, наряду с локальным кулоновским взаимодействием, оказывает достаточно сильное влияние на спектральные свойства LaFeAsO в окрестности энергии Ферми. При фиксированном кулоновском потенциале это выражается в смещении узких пиков заполненных состояний к уровню Ферми при понижении температуры. На основании качественной зависимости спектральных функций от температуры и анализа температурной зависимости восприимчивости в приближении петлевой диаграммы, была предложена микроскопическая модель, объясняющая рост $\chi(T)$ возбуждением состояний, формирующих узкие пики спектральных функций под уровнем Ферми. Более детальный анализ данной модели представлен в Главе 3.

В заключительной части главы продемонстрировано, что замещение лантана неодимом в LaFeAsO не приводит к существенному изменению силы корреляционных эффектов. Ввиду значительного отличия критических

температур сверхпроводников, получаемых путем легирования LaFeAsO и NdFeAsO фтором (замещение кислорода), и хорошего согласия расчетных спектральных свойств родительских соединений с экспериментом, сделан вывод об отсутствии явной связи силы корреляционных эффектов с температурой сверхпроводящего перехода. Также высказано предположение о важности спиновых флуктуаций для понимания различий сверхпроводящих свойств данных систем, на что косвенно указывает возможность изменения поверхности Ферми при легировании.

Расчет спектральных свойств LaFeAsO методом DFT и DFT+DMFT выполнен совместно с А. О. Шориковым и А. В. Кожевниковым. Моделирование температурной зависимости магнитной спиновой восприимчивости LaFeAsO и спектральных свойств NdFeAsO в рамках подхода DFT+DMFT произведено автором лично. Интерпретация результатов расчета температурной зависимости магнитной восприимчивости LaFeAsO проводилась автором совместно с В. И. Анисимовым и А. А. Катаниным.

На основании полученных результатов были подготовлены и опубликованы три статьи. Расчеты спектральных свойств LaFeAsO представлены в статье *Coulomb correlation effects in LaFeAsO : An LDA+DMFT(QMC) study* / A. O. Shorikov, M. A. Korotin, S. V. Streltsov, S. L. Skornyakov, Dm. M. Korotin, V. I. Anisimov // *ЖЭТФ*. — 2009. — Т. 135. — С. 134 – 138. Результаты моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости LaFeAsO опубликованы в работе *Skornyakov, S. L. Linear-Temperature Dependence of Static Magnetic Susceptibility in LaFeAsO from Dynamical Mean-Field Theory* / S. L. Skornyakov, A. A. Katanin, and V. I. Anisimov // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 106. — P. 047007(4). Влияние замещения лантана неодимом на спектральные свойства и степень коррелированности электронов в LaFeAsO обсуждается в публикации *Correlated*

band structure of superconducting NdFeAsO_{0.9}F_{0.1}: dynamical mean-field study / S. L. Skornyakov, I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, V. I. Anisimov // Письма в ЖЭТФ. — 2013. — Т. 98. — С. 427 – 431.

Результаты выполненных исследований докладывались на международной конференции “Superconductivity 100 years later: a Computational Approach” (г. Алгеро, Италия, сентябрь 2011), международном семинаре “Iron-Based Superconductors” Баварской академии наук (Bayerische Akademie der Wissenschaften) (г. Мюнхен, Германия, март 2012 г.), Российско-Китайском семинаре “First Russia-China Joint Workshop on Frontiers in Condensed Matter Physics” Института физики Китайской Академии наук (г. Пекин, октябрь 2013 г.), международном семинаре “Strong electron correlation effects in complex d- and f-based magnetic materials for technological applications” Института физики Академии наук Чешской Республики (Fyzikální ústav AV ČR) (г. Прага, Чешская Республика, 30 июня - 2 июля 2014 г.), семинаре физического факультета Колумбийского университета (Columbia University) (г. Нью-Йорк, США, март 2016 г.), а также на семинарах лаборатории оптики металлов Института физики металлов Российской академии наук.

3 Спектральные свойства и аномалия температурной зависимости магнитного отклика в системах BaFe_2As_2 и KFe_2As_2

3.1 Литературный обзор

Открытие сверхпроводимости в соединениях, основу кристаллической структуры которых составляют слои атомов железа в тетрагональном окружении мышьяка, положило начало интенсивных теоретических и экспериментальных исследований полностью нового класса высокотемпературных сверхпроводников, отличных от ВТСП-купратов [80, 8]. Несмотря на очевидные различия в химическом составе, новые пниктидные сверхпроводники демонстрируют как сходства, так и различия с хорошо изученными сверхпроводниками на основе меди. Как и в случае купратов, нелегированные (родительские) системы пниктидов не обладают сверхпроводящими свойствами. В большинстве данных соединений при температурах ниже 150 К регистрируется магнитный порядок в виде соизмеримой волны спиновой плотности [19]. Аналогично купратам, сверхпроводимость пниктидов наблюдается при подавлении магнетизма путем легирования родительских соединений электронами или дырками. При этом электронная структура родительских систем сверхпроводников на основе меди и железа различна: диэлектрик Мотта для купратов и металл со сложной зонной структурой в окрестности уровня Ферми в случае пниктидов. Природа магнетизма в основном состоянии также различна. Если в сверхпроводящих системах на основе меди это магнетизм

неелевского типа, свойственный диэлектрику Мотта-Хаббарда, то в FeAs системах, как уже было упомянуто, наблюдается волна спиновой плотности, вызванная нестингом поверхности Ферми [105, 106]. Ввиду согласия значительной части научного сообщества с точкой зрения о важности кулоновских корреляций для объяснения аномальных свойств ВТСП купратов, логичным является исследование влияния электрон-электронного взаимодействия на физические свойства сверхпроводящих систем на основе железа.

Первые корреляционных эффектов в сверхпроводниках на основе железа дали противоречивые результаты. Например, в работе [18] для изучения электронной структуры соединения $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ был применен метод DFT+DMFT. Авторами было использовано значение хаббардовского параметра для $3d$ оболочки $U = 4$ эВ, полученное в приближении случайных фаз [107, 108] для чистого железа [109]. Данная величина U близка к оценкам, полученным методом LDA с фиксированными заселенностями [25]. На основании рассчитанных спектральных функций и анализа частотной зависимости оптической проводимости был сделан вывод о том, что $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ является сильно коррелированным 'плохим' металлом, находящимся на грани перехода Мотта металл-диэлектрик. К схожему результату пришли авторы работы [26], исследуя электронную структуру системы $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$.

Противоположные выводы, полученные на основании оценки параметра локального кулоновского взаимодействия в приближении случайных фаз для соединения LaFeAsO , приведены в работе [110]. Полученное значение U в диапазоне от 2.2 до 3.3 эВ позволило характеризовать LaFeAsO как систему с умеренными корреляциями. Эту точку зрения подтвердили авторы работы [97], производя анализ изменения спектральных свойств и перенормировок эффективной массы квазичастиц в рамках подхода DFT+DMFT, а также сравнивая полученные результаты с фотоэмиссионными спектрами.

При этом было использовано значение параметра U , равное 3.5 эВ, полученное путем расчета методом локальной плотности с фиксированными заселенностями [111, 112, 113]. С точки зрения эксперимента доводы в пользу умеренных корреляций в сверхпроводниках на основе железа приводятся в работе [114]. Данный вывод сделан на основании анализа спектров поглощения и неупругого рассеяния рентгеновских лучей и сопоставления полученных данных с результатами теоретических расчетов методами точной диагностики и функционала электронной плотности. Выполненный теоретико-экспериментальный анализ дал оценку U , близкую к 2 эВ.

Магнитные свойства нормальной фазы сверхпроводящих систем на основе железа в парамагнитном состоянии крайне необычны. В случае соединения BaFe_2As_2 , как и для системы LaFeAsO , регистрируется аномальный линейный температурный рост однородной магнитной восприимчивости [83, 30]. В настоящее время общепринятой является точка зрения об универсальности свойства линейного роста восприимчивости в парамагнитной фазе всех сверхпроводящих систем на основе железа. В то же самое время отсутствует единый взгляд научного сообщества на причины формирования данной особенности магнитного отклика. Один из предлагаемых механизмов предполагает, что линейность восприимчивости является следствием антиферромагнитных флуктуаций, присутствующих в парамагнитной фазе [83]. Другое существующее объяснение было дано в рамках модели двумерной ферми-жидкости [31]. Как было показано, в этом случае сильные короткодействующие антиферромагнитные флуктуации могут приводить к появлению линейного по температуре члена в разложении функции магнитного отклика.

Поскольку представленные в литературе данные о роли кулоновских корреляционных эффектов в формировании физических свойств соединения BaFe_2As_2 являются противоречивыми, данный вопрос требует допол-

нительных исследований. Существующие теоретические объяснения причин температурного роста магнитной восприимчивости основаны на предположении о важности межузельных, то есть нелокальных эффектов. Между тем, для системы LaFeAsO автором диссертации было продемонстрировано (Глава 1.5.2), что учет одних только локальных динамических кулоновских корреляций позволяет качественно верно воспроизвести особенности поведения магнитной восприимчивости как функции температуры. В связи с этим интерес представляет расчет температурной зависимости магнитного отклика BaFe_2As_2 с учетом локальных кулоновских корреляций и интерпретация полученных данных в рамках того же подхода, который использовался при анализе результатов расчета восприимчивости LaFeAsO .

Следующим объектом исследований, изложенных в данной главе, является система KFe_2As_2 , изоструктурная BaFe_2As_2 , которая была синтезирована достаточно давно [6] и до открытия сверхпроводимости в трехкомпонентных пниктидных соединениях железа не привлекала внимания широкого круга исследователей. Ситуация изменилась после регистрации сверхпроводимости в серии $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ со значениями T_c , достигающими 38 К [9, 115, 116]. Несмотря на то, что критическая температура для KFe_2As_2 достаточно низка ($T_c = 3.8$ К [117]), это открытие возродило интерес к свойствам данного соединения, которые могут рассматриваться в контексте изменения электронной структуры и магнетизма, происходящего при дырочном легировании BaFe_2As_2 .

Как и в случае других ВТСП пниктидов, одним из центральных направлений теоретических исследований свойств KFe_2As_2 было понимание роли кулоновских корреляций в $3d$ оболочке. Несмотря на имевшееся к началу исследований общее понимание важности кулоновского взаимодействия между электронами в ВТСП системах на основе железа, оказалось, что корреляци-

онные эффекты в KFe_2As_2 имеют ряд особенностей. Например, на основании интерпретации данных по эффекту де Гааза - ван Альфена была обнаружена значительная перенормировка электронной массы, с несвойственными другим пниктидным соединениям существенными различиями на разных участках поверхности Ферми [118]. Орбитально-селективные перенормировки спектральных функций также были обнаружены при сопоставлении данных фотоэмиссионных экспериментов с угловым разрешением и результатов зонных расчетов, выполненных в рамках теории функционала электронной плотности [119]. Теоретические исследования силы кулоновских корреляций методом вспомогательных бозонов подтвердили правильность интерпретации экспериментальных данных и позволили сформулировать орбитально-селективный механизм формирования спектральных свойств KFe_2As_2 [120].

Магнитные свойства KFe_2As_2 демонстрируют ряд отличительных особенностей, не наблюдаемых в других трехкомпонентных и четырехкомпонентных пниктидных системах. В частности, как и в случае соединений LaFeAsO и BaFe_2As_2 , температурная зависимость магнитной восприимчивости KFe_2As_2 имеет аномалию в виде возрастающего участка [121]. Однако, в отличие от упомянутых систем, температурный рост регистрируется в довольно узком интервале до 100 К. При дальнейшем увеличении температуры кривая восприимчивости имеет максимум, за которым следует убывающий участок. Существование максимума и убывающего участка $\chi(T)$ в высокотемпературной области было получено в теоретических исследованиях, результаты которых изложены в Главе 2 и первых двух параграфах настоящей главы. Следует отметить, что для LaFeAsO и BaFe_2As_2 убывающая часть рассчитанной кривой восприимчивости находилась в области очень больших температур ($T > 1000$ К), в которой не проводились измерения. Таким образом, KFe_2As_2 является первой пниктидной системой, в которой эксперимен-

тально зарегистрировано сосуществование всех трех теоретически предсказанных особенностей $\chi(T)$ – участков возрастания и убывания, разделенных максимумом.

В данной главе диссертации представлены результаты численного моделирования спектральных свойств и температурной зависимости магнитной восприимчивости соединений BaFe_2As_2 и KFe_2As_2 . Расчеты выполнены методом DFT+DMFT, учитывающим особенности электронной структуры реальных соединений и описывающим локальные динамические кулоновские корреляционные эффекты. На основании анализа рассчитанных спектральных функций и сравнения с экспериментальными данными сделаны выводы о силе корреляционных эффектов в каждом из исследованных соединений. Результаты расчета магнитных свойств, изложенные в данной главе, демонстрируют применимость микроскопической модели, предложенной для объяснения аномальной температурной зависимости магнитной восприимчивости LaFeAsO (Глава 2), для понимания сходства и различий особенностей магнитного отклика соединений BaFe_2As_2 и KFe_2As_2 .

3.2 Детали расчетов

Моделирование спектральных и магнитных свойств соединения BaFe_2As_2 было выполнено в рамках подхода DFT+DMFT. Для расчетов использовалась версия метода DFT+DMFT, не включающая цикл самосогласования зарядовой плотности. При фиксированных атомных координатах данное упрощение не оказывает существенного влияния на результаты расчета спектральных и магнитных свойств металлических систем. Важность самосогласования зарядовой плотности проявляется при вариации структурных параметров, т.е. случаев, когда необходимо описывать перераспределение заряда, вызван-

ное изменением взаимного расположения атомов в элементарной ячейке (см. Глава 7 и Глава 8).

Гамильтониан системы, исследуемый в рамках метода DFT+DMFT, имел следующий вид:

$$\hat{H}^{\text{DMFT}}(\mathbf{k}) = \hat{H}^{\text{WF}}(\mathbf{k}) + \hat{H}^{\text{U}} + \hat{H}^{\text{DC}}. \quad (3.2.1)$$

Для записи гамильтониана (3.2.1) в матричной форме был выбран базис 16 функций Ванье, имеющих симметрию d и p состояний. Функции Ванье были построены методом проектирования согласно процедуре, описанной в работе [93]. Окно энергий для расчета функций Ванье охватывало энергетические зоны, рассчитанные в приближении локальной плотности в окрестности уровня Ферми с преобладающими вкладами $3d$ состояний железа и $4p$ состояний мышьяка.

В выражении (3.2.1) собственные значения оператора $\hat{H}^{\text{WF}}(\mathbf{k})$ описывают дисперсию 16 зон (10 зон железа и 6 зон мышьяка) в окрестности энергии Ферми. Слагаемое \hat{H}^{U} имеет смысл поправки на энергию кулоновского взаимодействия, уже учтенную в рамках DFT. Данный член рассчитывался в рамках подхода полной локализации электронов $\hat{H}^{\text{DC}} = -\bar{U}(n_{\text{DMFT}} - \frac{1}{2})\hat{I}$ [76]. Оператор \hat{H}^{U} определяет энергию локального кулоновского взаимодействия между электронами частично заполненных $3d$ оболочек железа и имеет следующий вид:

$$\hat{H}^{\text{U}} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\alpha',\sigma,\sigma'} U_{\alpha\alpha'}^{\sigma\sigma'} \hat{n}_{i\alpha\sigma}^d \hat{n}_{i\alpha'\sigma'}^d, \quad (3.2.2)$$

где $\hat{n}_{i\alpha\sigma}^d$ - оператор числа частиц, $U_{\alpha\alpha'}^{\sigma\sigma'}$ - матрица взаимодействия. Здесь индекс i нумерует атом железа, α является индексом орбитали в d оболочке, а σ соответствует проекции спина. Элементы матрицы $U_{\alpha\alpha'}^{\sigma\sigma'}$ были вычислены методом параметризации локальным хаббардовским параметром $U = 3.5$ эВ и хундовским параметром $J = 0.85$ эВ.

Решение примесной задачи DMFT производилось методом квантового Монте-Карло в алгоритме Хирша-Фая [58, 70] при моделировании спектральных свойств. Для расчета температурной зависимости магнитной восприимчивости и охвата широкого температурного окна применялся метод квантового Монте-Карло с непрерывным термодинамическим временем в варианте гибридизационного разложения [95, 60].

Магнитная восприимчивость χ рассчитывалась как отклик системы на малое внешнее магнитное поле, $\chi = \partial M / \partial E_h$. Здесь E_h задает величину энергетической раздвижки состояний с противоположными спинами, а M соответствует разности полного числа частиц со спинами $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Для минимизации численной ошибки расчета производной выполнялась проверка отсутствия спиновой поляризации без приложенного поля, а также линейность отклика M по раздвижке E_h .

3.3 Спектральные свойства и классификация кулоновских корреляций в BaFe_2As_2

Исследование влияния корреляционных эффектов на электронную структуру BaFe_2As_2 было начато с расчета спектральных функций. Результаты, полученные методами DFT и DFT+DMFT для различных $3d$ орбиталей железа, а также спектральная функция $4p$ состояний мышьяка, приведены на Рисунке 3.1. Было получено, что оба метода дают качественно похожий результат. А именно, в силу малого расщепления d уровня иона железа, находящегося в тетрагональном окружении атомов мышьяка, кристаллическим полем ($\Delta_{cf} = 0.25$ эВ), $3d$ состояния железа формируют общую зону в интервале энергий от -2 эВ до 2 эВ (ширина зоны приблизительно 4 эВ). Спектральный вес $4p$ состояний мышьяка хорошо отделен от вкладов $3d$ состояний железа

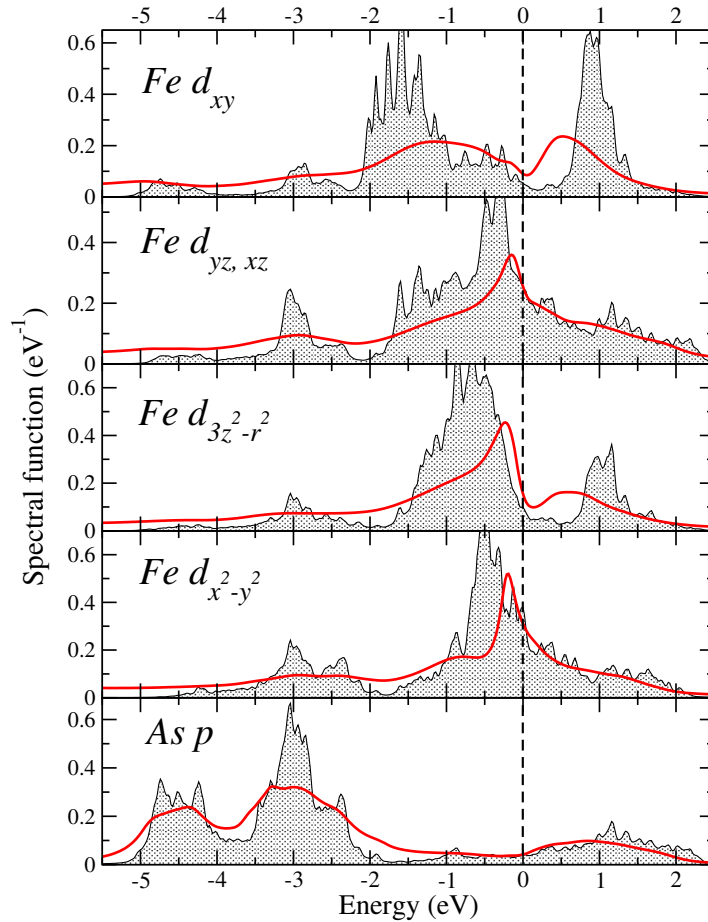


Рисунок 3.1 – Орбитально-разрешенные спектральные функции Fe $3d$ состояний и полная спектральная функция As $4p$ состояний соединения BaFe_2As_2 , рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К (сплошные кривые) и полученные в рамках теории функционала электронной плотности (затененные области). Уровень Ферми обозначен вертикальной штриховой линией.

и локализован в энергетическом интервале от -5 до -2 эВ. Также было получено, что $p - d$ гибридизация достаточно сильна и приводит к появлению $3d$ спектрального веса в области локализации $4p$ состояний. Несмотря на сильную гибридизацию, спектральный вес в окрестности энергии Ферми преимущественно обусловлен вкладами $3d$ состояний железа, формирующих узкие пики спектральной функции под уровнем Ферми.

Учет кулоновских корреляций методом DFT+DMFT не приводит к качественным изменениям формы спектральных функций, рассчитанных в рам-

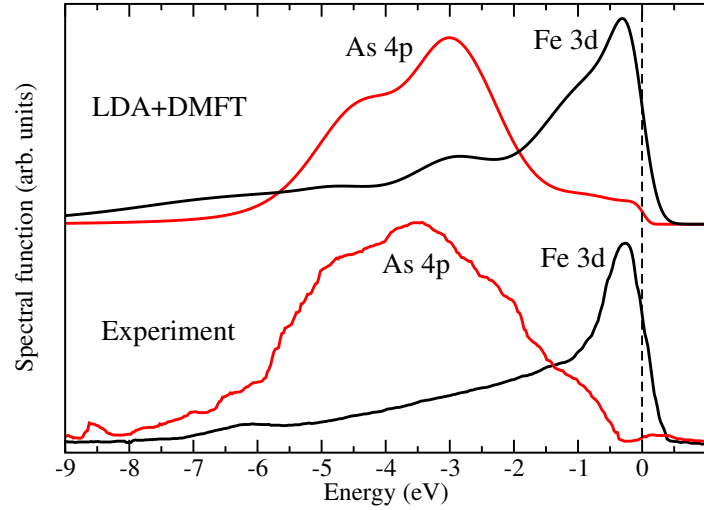


Рисунок 3.2 – Верхние кривые: спектральные функции Fe 3d и As 4p состояний, соединения BaFe_2As_2 , рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К. Нижние кривые: интегральные фотоэмиссионные спектры [122]. Уровень Ферми обозначен вертикальной штриховой линией.

ках DFT. Влияние корреляционных эффектов наиболее выражено в узкой окрестности энергии Ферми и проявляется в смещении и размытии узких особенностей, таких как пики. Отдельно следует подчеркнуть, что учет локального кулоновского взаимодействия не приводит к существенному вытеснению спектрального веса из окрестности уровня Ферми и его локализации на больших энергиях. Описанное преобразование спектральных функций BaFe_2As_2 качественно повторяет результат, полученный в рамках DFT+DMFT для LaFeAsO (Глава 2).

Количественно сила корреляционных эффектов характеризуется величиной перенормировки эффективной массы квазичастиц m^*/m по сравнению с ее значением в DFT. В многоорбитальном случае, для тетрагональной симметрии ближайшего окружения атома железа, перенормировка является орбитально-зависимой и связана с собственно-энергетической частью $\Sigma(\omega)$ соотношением $(m^*/m)_i = 1 - \partial \text{Re} \Sigma_{ii}(\omega) / \partial \omega |_{\omega \rightarrow 0}$. В данном выражении $\Sigma_{ii}(\omega)$ была вычислена путем аналитического продолжения локальной

Таблица 3.1 – Значения перенормировки эффективной массы квазичастиц m^*/m для $3d$ орбиталей в соединении BaFe_2As_2 , рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К.

Орбитали	d_{xy}	$d_{yz,xz}$	$d_{3z^2-r^2}$	$d_{x^2-y^2}$
m^*/m	2.06	2.07	2.05	1.83

собственно-энергетической части $\Sigma(i\omega)$ метода DFT+DMFT на ось действительных энергий методом аппроксимантов Паде [77]. Рассчитанные величины m^*/m для $3d$ состояний железа приведены в Таблице 3.1. Было получено, что состояния с симметрией $x^2 - y^2$ демонстрируют наименьшую перенормировку эффективной массы, равную 1.83. Рассчитанные величины m^*/m для остальных $3d$ состояний несколько больше и находятся в диапазоне от 2.05 до 2.07. Таким образом, орбитальная селективность кулоновских корреляций в BaFe_2As_2 выражена довольно слабо, а перенормировка спектральных функций в окрестности уровня Ферми, характеризуемая $m^*/m \approx 2$ находится в хорошем согласии с величиной, полученной путем сравнения зонной структуры, рассчитанной в рамках DFT, с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешением [123, 124]. Также вычисленная величина m^*/m хорошо согласуется с оценками, полученными на основании интерпретации данных эффекта де Гааза-Ван Альфена [125]. Сравнение $3d$ и $4p$ спектральных функций BaFe_2As_2 , рассчитанных методом DFT+DMFT, с интегральными фотоэмиссионными спектрами, регистрируемыми при малой и большой энергии возбуждения, представлено на Рисунке 3.2. Теоретические спектральные функции находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. В частности, воспроизводятся относительное положение зон железа и мышьяка, а также общая форма кривых.

Далее были выполнены расчеты спектральных функций, разрешенных

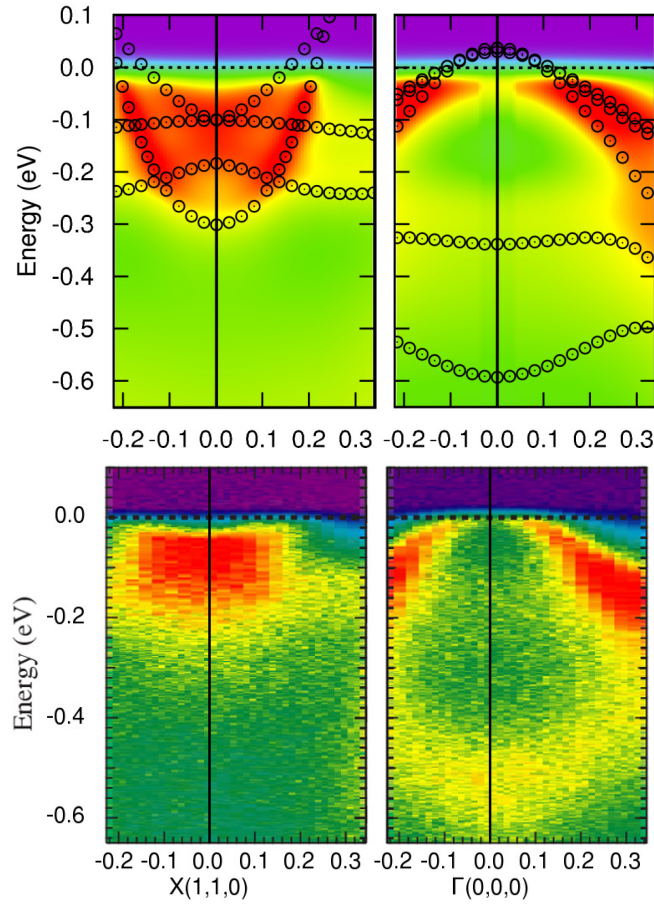


Рисунок 3.3 – Распределение спектрального веса в окрестности точек Γ и X вдоль направления Γ - X зоны Бриллюэна в соединении BaFe_2As_2 , рассчитанное методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К (верхние графики), и фотоэмиссионные спектры с угловым разрешением из работы [86] (нижние графики). Интенсивность задана цветом, круги соответствуют зонной структуре, рассчитанной в DFT+DMFT. За начало отсчета энергии принят уровень Ферми.

по волновому вектору,

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\text{Tr} \text{Im} \left[\omega + \mu - \hat{H}^{\text{WF}}(\mathbf{k}) - \hat{H}^{\text{DC}} - \hat{\Sigma}(\omega) \right]^{-1} \quad (3.3.1)$$

На Рисунке 3.3 представлено сравнение распределения спектрального веса $A(\mathbf{k}, \omega)$, вычисленного для направления Γ - X в зоне Бриллюэна и изображенного в виде контурного графика, с фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешением [86]. Как теоретический, так и экспериментальный спектр указывают на наличие зон электронного типа в окрестности точки M и дыроч-

ного типа в окрестности точки Γ , пересекающих уровень Ферми. Также в окрестности точки Γ можно выделить две зоны со слабо выраженной дисперсией, расположенных в энергетическом интервале от -0.6 до -0.3 эВ. В целом, все особенности зонной структуры, полученной в DFT+DMFT, включая размер и форму рассчитанных электронных и дырочных карманов, находятся в хорошем согласии с экспериментальными спектрами. Для большей наглядности, наряду с контурным графиком, на Рисунке 3.3 изображена зонная структура $\varepsilon_{\text{DMFT}}(\mathbf{k})$, полученная путем нахождения полюсов функции Грина $G(\mathbf{k}, \omega)$, вычисляемой в методе DFT+DMFT. Было получено, что в энергетическом окне от -0.25 до 0.25 эВ зоны, рассчитанные с учетом корреляционных эффектов, связаны с дисперсионными кривыми $\varepsilon_{\text{DFT}}(\mathbf{k})$, получаемыми в рамках метода DFT, простым масштабным преобразованием $\varepsilon_{\text{DMFT}}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\text{DFT}}(\mathbf{k})/(m^*/m)$. Таким образом, корреляционные эффекты приводят к существенной перенормировке зон в окрестности уровня Ферми, при этом качественно не изменяя вид дисперсионных кривых и не производя существенного вытеснения спектрального веса от уровня Ферми. Последнее означает, что учет кулоновских корреляций не сопровождается формированием хаббардовских зон. Область энергий, в которой происходит данное масштабное преобразование зонной структуры, определяется границами линейного поведения действительной части функции $\Sigma(\omega)$.

Ввиду большой величины перенормировки эффективной массы $m^*/m \sim 2$, отсутствия признаков формирования хаббардовских зон и выраженного преобразования зонной структуры в окрестности уровня Ферми, полученные результаты не укладываются в общепринятую схему классификации силы корреляционных эффектов в металлах. В рамках стандартной классификации единственным параметром, характеризующим корреляционные эффекты, является величина отношения ширины зоны W к хаббардовскому пара-

метру U . В случае $U/W < 1$ корреляции считаются слабыми. В данной ситуации электронная структура и магнитные свойства вполне удовлетворительно описываются теорией функционала электронной плотности в приближении локальной плотности или обобщенной градиентной поправки. В противоположном в случае $U/W \geq 1$ система считается умеренно, либо сильно коррелированной, а для корректного описания электронных свойств требуется явный учет энергии локального кулоновского взаимодействия. Несмотря на наглядность, использование только одного параметра U/W делает данную классификацию достаточно грубой, а само значение U/W не может быть определено экспериментальным путем.

Для устранения упомянутых недостатков в данной работе было предложено дополнить стандартную классификацию кулоновских корреляций анализом двух характеристик: перенормировки квазичастичной массы m^*/m и разрешенной по волновому вектору спектральной функции $A(\mathbf{k}, \omega)$ (а также ее интегралу по зоне Бриллюэна $A(\omega)$). Вид спектральных функций может быть установлен как в теоретических расчетах, так и экспериментально. Величина m^*/m может быть получена в расчетах или оценена путем сравнения зонной структуры из DFT с фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешением.

Предлагаемая схема классификации корреляционных эффектов дополняет и расширяет стандартный подход, основанный на оценке величины U/W . А именно, в случаях, когда экспериментально определенное распределение спектрального веса хорошо описывается спектральной функцией $A(\mathbf{k}, \omega)$, рассчитанной в рамках DFT, система считается слабо коррелированной. Если зонная структура оказывается сильно перенормированной корреляционными эффектами, что выражается в большой величине m^*/m , при этом спектральная функция $A(\omega)$ не имеет хаббардовских зон, то корреляции обладают про-

межуточной силой. И только если перенос спектрального веса с уровня Ферми является настолько сильным, что приводит к формированию хаббардовских зон, а на самом уровне Ферми появляется квазичастичный пик, систему можно считать сильно коррелированной.

Наглядной иллюстрацией последнего случая служит соединение SrVO_3 (конфигурация d^1). В рамках предлагаемой расширенной схемы соединения BaFe_2As_2 и LaFeAsO относятся к классу систем с промежуточной силой корреляционных эффектов. Как будет показано в параграфе 3.6, в системе CaFe_2As_2 , несмотря на еще большие значения m^*/m , также происходит только перенормировка спектральных функций, не сопровождаемая формированием хаббардовских зон. Качественно аналогичный результат был получен при расчетах спектральных свойств всех соединений, являющихся представителями основных классов ВТСП пниктидов и халькогенидов железа, исследованных в данной диссертации. Это позволяет говорить о том, что кулоновские корреляционные эффекты в данных соединениях должны быть классифицированы как 'промежуточные'.

3.4 Температурная зависимость магнитной восприимчивости BaFe_2As_2

После того, как было установлено, что корреляционные эффекты оказывают существенное влияние на спектральные свойства BaFe_2As_2 , естественным продолжением начатых исследований является изучение роли кулоновских корреляций в формировании особенностей магнитного отклика этой системы. В данном параграфе изложены результаты численного моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости BaFe_2As_2 в парамагнитной фазе с учетом локальных кулоновских корреляций. Представлен

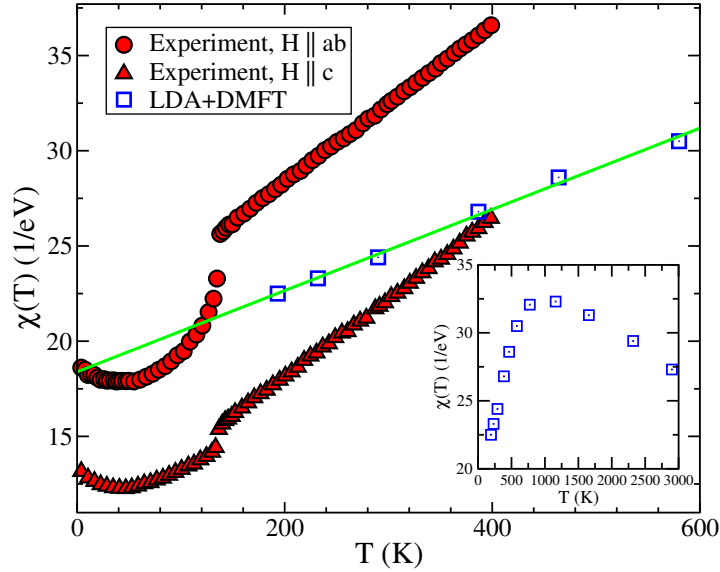


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения BaFe_2As_2 , рассчитанная методом DFT+DMFT (квадраты) в сравнении с данными эксперимента из работы [83] (круги, треугольники). Линейная аппроксимация рассчитанной магнитной восприимчивости в низкотемпературной области изображена сплошной линией. На вставке приведены данные расчета методом DFT+DMFT в широком интервале температур.

анализ температурной зависимости восприимчивости в рамках однозонной модели, а также произведено сравнение полученных данных с результатами расчетов магнитных свойств соединения LaFeAsO , изложенных в Главе 2.

На Рисунке 3.4 изображено сравнение температурной зависимости магнитной восприимчивости соединения BaFe_2As_2 , рассчитанной для парамагнитной фазы методом DFT+DMFT, с экспериментальными данными [83]. Было получено, что в интервале от 200 до 600 K рассчитанная функция $\chi(T)$ может быть с хорошей точностью описана прямой линией. Для того чтобы подчеркнуть линейность зависимости $\chi(T)$ в данной области температур, на Рисунке 3.4 также изображена линейная аппроксимация результатов (первые шесть точек). Качественно полученный результат согласуется в экспериментом, однако наклон $\chi(T)$ оказывается меньше экспериментального в 1.7 раза. Также необходимо отметить, что более корректно поведение функции $\chi(T)$

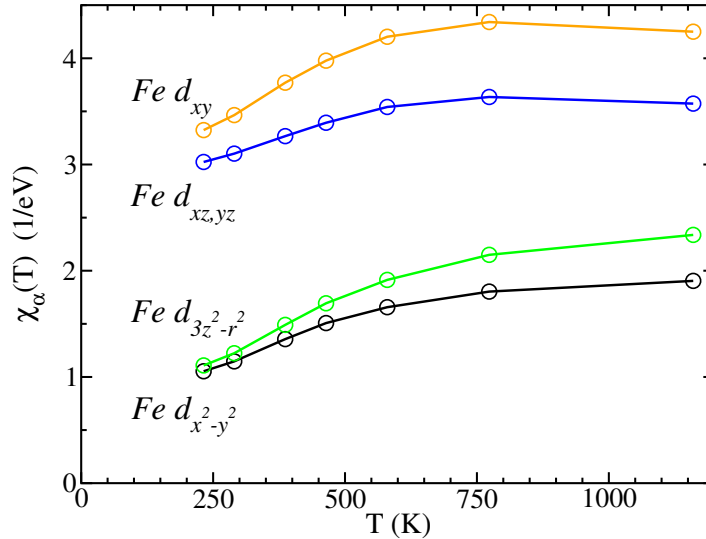


Рисунок 3.5 – Температурная зависимость орбитальных вкладов $\chi_\alpha(T)$ ($\alpha = xy, xz, yz, 3z^2 - r^2, x^2 - y^2$) в магнитную восприимчивость соединения BaFe_2As_2 , рассчитанная методом DFT+DMFT.

на рассматриваемом отрезке должно быть охарактеризовано как квазилинейный участок вблизи точки перегиба при $T \approx 350$ К. Для больших температур вычисленная зависимость $\chi(T)$ имеет максимум, за которым следует участок монотонного убывания.

Для анализа поведения восприимчивости были рассчитаны вклады от различных $3d$ состояний железа χ_α ($\alpha = xy, xz, yz, 3z^2 - r^2, x^2 - y^2$). Температурная зависимость χ_α , рассчитанная в рамках DFT+DMFT, изображена на Рисунке 3.5. Из Рисунка 3.5 следует, что линейный рост восприимчивости в равной степени обеспечивается вкладами от всех $3d$ орбиталей железа, имеющих близкий наклон. Преобладающим по величине является вклад от состояний с симметрией xy .

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости соединения LaFeAsO , результаты которого изложены в Главе 2, показало, что линейный рост $\chi(T)$ может быть связан с температурным возбуждением состояний, формирующих узкие пики спектральной функции под уровнем Ферми. С целью проверки применимости данного механизма для объяснения

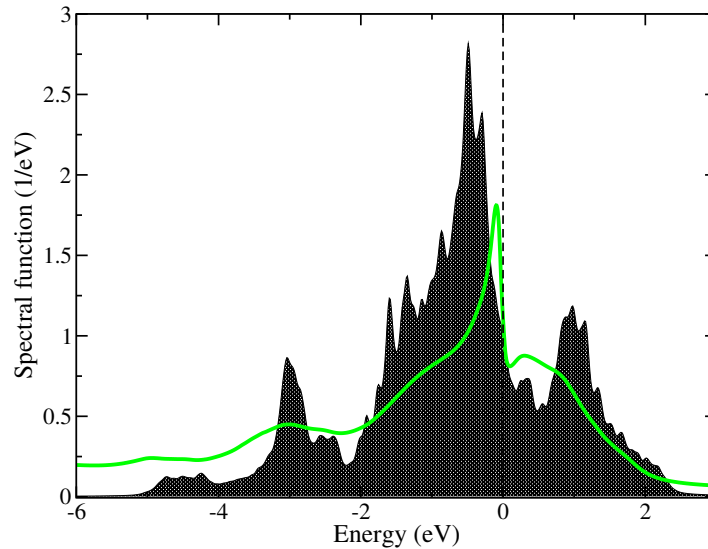


Рисунок 3.6 – Спектральная функция системы BaFe_2As_2 , рассчитанная методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К (сплошная линия) в сравнении с результатом расчета методом DFT (закрашенная область). Пунктирная вертикальная линия обозначает уровень Ферми (0 эВ).

качественно похожей особенности поведения $\chi(T)$ в системе BaFe_2As_2 , был выполнен детальный анализ спектральных свойств.

Результаты расчета полных и орбитально-разрешенных спектральных функций BaFe_2As_2 методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К изображены на Рисунке 3.6 и Рисунке 3.7. Использование метода квантового Монте-Карло с непрерывным мнимым временем не привело к появлению качественных отличий от результатов, получаемых при применении метода Монте-Карло с дискретизацией мнимого времени (Рисунок 3.1). А именно, в полном согласии с данными параграфа 3.3, было получено, что динамические корреляционные эффекты приводят к перенормировке спектральных функций, получаемых методом DFT, в узкой окрестности уровня Ферми, но не изменяют их формы. В частности, узкий пик, находящийся на энергии приблизительно -0.5 эВ (относительно энергии Ферми) в DFT, сдвигается на энергию -0.1 эВ в DFT+DMFT (Рисунок 3.6). Данный пик формируется вкладами всех $3d$ состояний железа, кроме $x^2 - y^2$ (Рисунок 3.7). Во избежа-

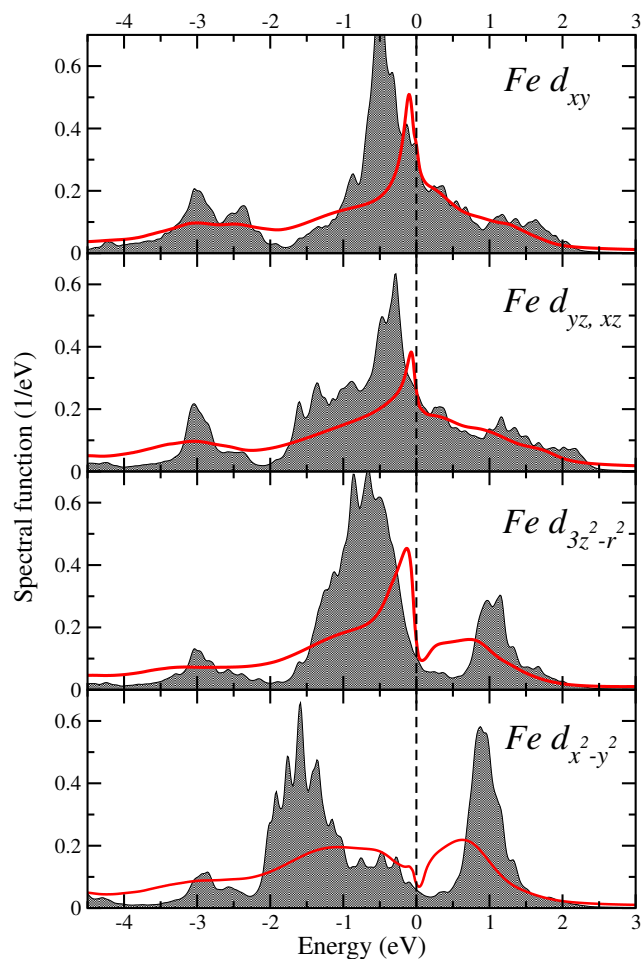


Рисунок 3.7 – Спектральные функции Fe 3d состояний в соединении BaFe_2As_2 , рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К (сплошная линия) в сравнении с данными расчета методом DFT (закрашенные области). Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

ние неоднозначности, следует отметить, что описываемые результаты получены для ориентации системы координат, отличающейся от использованной при расчетах, изложенных в предыдущем параграфе, на поворот вокруг оси z на угол $\pi/4$. Поэтому для сравнения спектральных функций необходимо произвести замену $xy \rightarrow x^2 - y^2$ и наоборот.

Для более низкой температуры, рассмотренной в данном параграфе, изменение квазичастичной массы m^*/m , определяющее перенормировку спектральной функции в окрестности энергии Ферми, находится в интервале от 2.5 до 3.7 (для различных Fe 3d состояний). Эти значения хорошо согласу-

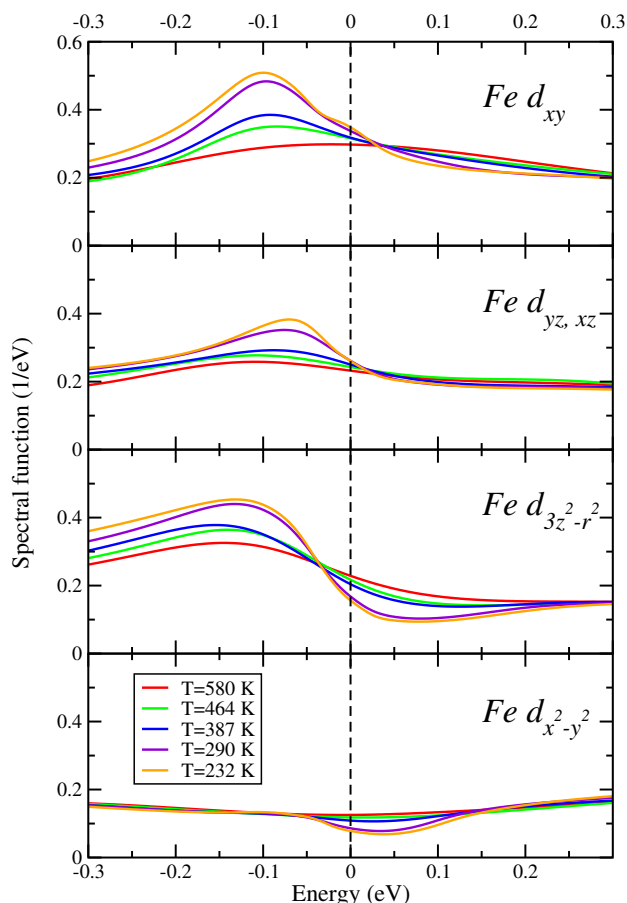


Рисунок 3.8 – Спектральные функции Fe 3d состояний в соединении BaFe_2As_2 , рассчитанные методом DFT+DMFT для температурного диапазона от 232 до 580 К. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми (0 эВ).

ются другими теоретическими результатами [27], а также с оценками, получаемыми путем сравнения экспериментальных данных с зонной структурой, рассчитанной методом DFT [87].

Далее была исследована зависимость формы спектральных функций 3d состояний железа от температуры. Результаты расчетов, выполненных для температурного интервала от 232 до 580 К (Рисунок 3.8), показывают, что Fe 3d спектральные функции в малой окрестности энергии Ферми демонстрируют выраженную чувствительность к изменению температуры. Это проявляется, в частности, в том, что при понижении температуры увеличивается амплитуда пиков, характерных для всех состояний, кроме $x^2 - y^2$. Также

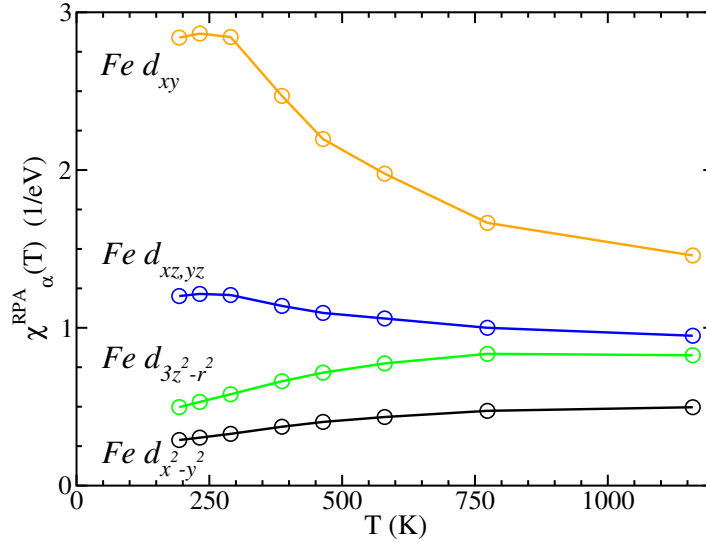


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость орбитальных вкладов Fe 3d состояний в восприимчивость $\chi_{\alpha}^{\text{RPA}}(T)$ ($\alpha = xy, xz, yz, 3z^2 - r^2, x^2 - y^2$), соединения BaFe_2As_2 , рассчитанная в приближении случайных фаз.

следует отметить корреляцию между значением спектральной функции на уровне Ферми и вкладом в восприимчивость от соответствующей орбитали.

Принимая во внимание чувствительность одночастичного спектра системы BaFe_2As_2 к изменению температуры, а также наличие острых пиков в тепловом слое в окрестности уровня Ферми, используя ту же самую логику, что и при интерпретации результатов для LaFeAsO , можно предположить, что аномальное температурное поведение магнитного отклика связано с особенностями формы спектра низкоэнергетических возбуждений BaFe_2As_2 . Как и в случае LaFeAsO , для проверки взаимосвязи магнитной восприимчивости и спектра возбуждений системы в многоорбитальном случае были выполнены расчеты температурной зависимости магнитного отклика в приближении петлевой диаграммы, $\chi^0(T) = -(1/\beta)\text{Tr} \sum_{\mathbf{k}} \hat{G}(\mathbf{k}, i\omega) \hat{G}(\mathbf{k}, i\omega)$. В данном выражении $\hat{G}(\mathbf{k}, i\omega)$ – решеточная функция Грина метода DFT+DMFT, $\hat{G}(\mathbf{k}, i\omega) = [i\omega + \mu - \hat{H}^{\text{WF}}(\mathbf{k}) - \hat{H}^{\text{DC}} - \hat{\Sigma}(i\omega)]^{-1}$, где μ – химический потенциал. В рамках такого подхода пренебрегается вкладом вершинных поправок, то есть магнитный отклик связывается исключительно с одночастичными свой-

ствами системы.

В одноорбитальном случае выражение для петлевой диаграммы может быть преобразовано к виду, в явной форме содержащему спектральные характеристики исследуемой системы:

$$\chi_1(T) = -\frac{1}{4\pi^2} \int d\omega_1 d\omega_2 \frac{f_F(\omega_1) - f_F(\omega_2)}{\omega_1 - \omega_2} A(\omega_1) A(\omega_2), \quad (3.4.1)$$

где $A(\omega)$ - спектральная функция, полученная с учетом межэлектронного взаимодействия, а зависимость от температуры входит через функцию распределения Ферми f_F .

Простейший способ более точного учета эффектов электронного взаимодействия при расчете спиновой восприимчивости (суммирования диаграммного ряда), основан на использовании приближения случайных фаз (RPA - Random Phase Approximation). Если пренебречь орбитальной зависимостью кулоновского взаимодействия U для электронов в d оболочке, то в данном приближении функция спинового отклика имеет вид

$$\chi_\alpha^{\text{RPA}}(T) = \frac{2\chi_\alpha^0(T)}{1 - \bar{U}\chi_\alpha^0(T)}, \quad (3.4.2)$$

где α является орбитальным индексом, а множитель 2 отражает вырожденность по спину в случае парамагнетика. Температурная зависимость орбитальных вкладов в магнитную восприимчивость BaFe_2As_2 , рассчитанных в приближении случайных фаз, изображена на Рисунке 3.9. Было получено, что для состояний с симметрией $d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$ вычисленные кривые находятся в хорошем качественном согласии с результатами полного расчета методом DFT+DMFT (Рисунок 3.5). Для других $3d$ состояний полученные зависимости $\chi_\alpha^{\text{RPA}}(T)$ не воспроизводят форму кривых $\chi_\alpha(T)$ для соответствующих орбиталей, полученную в DFT+DMFT, что указывает на важность вершинных поправок для состояний d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Таким образом, приближение случайных фаз дает наиболее правильный результат для вкладов в воспри-

имчивость от состояний с наименее выраженными электронными корреляциями ($d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$). В случае пренебрежения орбитальной зависимостью кулоновского взаимодействия, приближение RPA сохраняет все особенности формы функции $\chi_1(T)$. В свою очередь, как было указано выше, магнитный отклик, рассчитанный на основании петлевой диаграммы напрямую связан со спектральными свойствами системы (в данном случае со спектральными функциями состояний $d_{3z^2-r^2}$ и $d_{x^2-y^2}$).

По аналогии с логикой исследования магнитных свойств соединения LaFeAsO, было предложено микроскопическое объяснение результатов расчета зависимости $\chi(T)$, связывающее особенности температурного поведения восприимчивости со спектром возбуждений системы. Физически наглядной является интерпретация поведения $\chi(T)$, основанная на температурном возбуждении состояний, формирующих пик спектральной функции под уровнем Ферми. Рост восприимчивости с температурой связан с возбуждением все большего числа состояний, попадающих в полосу шириной $k_B T$. Когда энергия $k_B T$ приближается к положению центра пика спектральной функции, рост восприимчивости сначала замедляется, далее магнитный отклик имеет максимум, а затем становится убывающей функцией температуры.

Описанный механизм роста восприимчивости с температурой объясняет поведение вкладов в $\chi(T)$ от всех $3d$ орбиталей, кроме $x^2 - y^2$, чья спектральная функция не имеет пика под уровнем Ферми. Было показано, что, как и в случае соединения LaFeAsO, рост $\chi_{x^2-y^2}^0(T)$ объясняется внедиагональными вкладами. В частности, наибольшую величину имеют элементы $\chi_{x^2-y^2, 3z^2-r^2}^0(T)$. Таким образом, температурный рост $\chi_{x^2-y^2}^{\text{RPA}}(T)$ обусловлен магнитным откликом других орбиталей, в частности $3z^2 - r^2$. Детальный анализ предлагаемого механизма температурного роста магнитной восприимчивости в рамках однозонной модели представлен в следующем параграфе.

3.5 Микроскопическая модель аномальной температурной зависимости магнитной восприимчивости BaFe_2As_2

С целью уточнения роли формы спектральной функции в формировании аномалий температурной зависимости магнитной восприимчивости и исключения влияния многоорбитальных эффектов, были произведены расчеты магнитных свойств однозонной модели. Сначала методом DMFT были выполнены расчеты $\chi(T)$ для модели, определяемой в невзаимодействующем случае плотностью состояний для орбиталей xy многозонного гамильтониана (3.2.1). Выбор орбитали xy обусловлен тем, что в ее спектральной функции пик под уровнем Ферми имеет наибольшую амплитуду и наименьшую ширину.

Для определения влияния положения пика на вид функции магнитного отклика были выполнены расчеты $\chi(T)$ для нескольких значений химического потенциала μ . Спектральные функции для каждого μ , рассчитанные с учетом кулоновского взаимодействия, изображены на вставке в верхней части Рисунка 3.10. Было получено, что в зависимости от расстояния от пика спектральной функции до уровня Ферми могут реализовываться два качественно разных режима температурной зависимости магнитной восприимчивости. Когда правая часть пика и его максимум попадают или находятся вблизи теплового слоя $k_B T^*$, то в области температур $T < T^*$ происходит рост $\chi(T)$. При увеличении температуры возрастающая часть сначала переходит в максимум, а далее происходит монотонное убывание $\chi(T)$. Приближение пика достаточно близко к уровню Ферми (состояния правее максимума пика пустые) приводит к исчезновению максимума восприимчивости, при этом вся кривая $\chi(T)$ начинает демонстрировать монотонное убывание. Резуль-

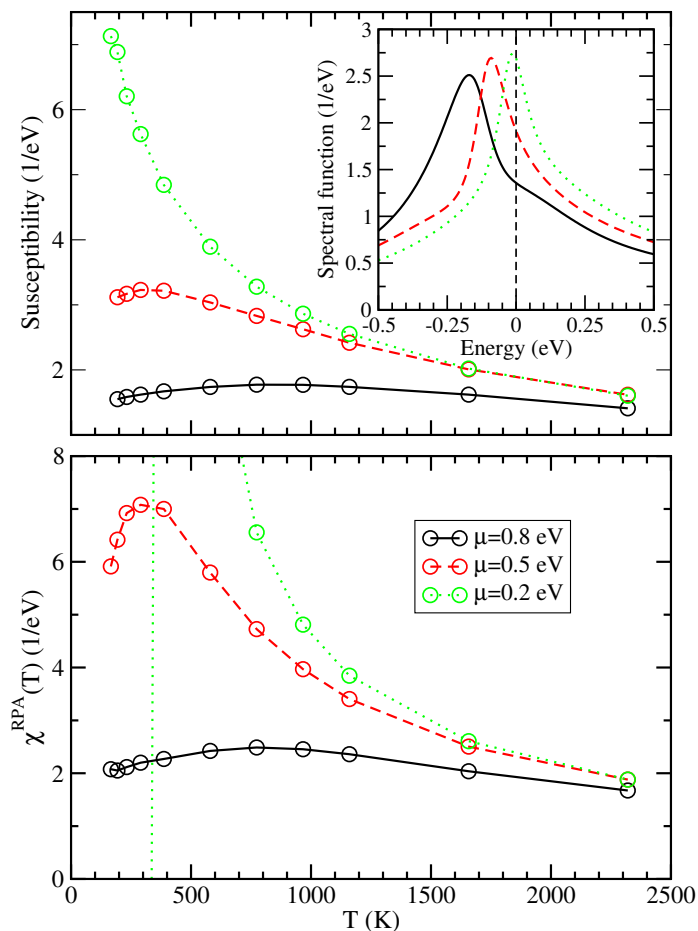


Рисунок 3.10 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости однозонной модели с невзаимодействующей плотностью Fe d_{xy} состояний соединения $BaFe_2As_2$, рассчитанная методом DFT+DMFT для различных значений химического потенциала. На верхнем графике изображены результаты расчета восприимчивости как отклик на внешнее магнитное поле. Спектральные функции, полученные в DFT+DMFT, изображены на вставке. На нижнем графике приведен результат, полученный в приближении случайных фаз.

таты расчета восприимчивости в приближении случайных фаз для тех же значений химического потенциала (нижняя часть Рисунка 3.10) полностью воспроизводят все режимы $\chi(T)$, описанные выше.

Выполненные расчеты однозонной модели в рамках DMFT достаточно убедительно показывают, что температурная зависимость магнитного отклика, при наличии узких пиков плотности состояний под уровнем Ферми, свя-

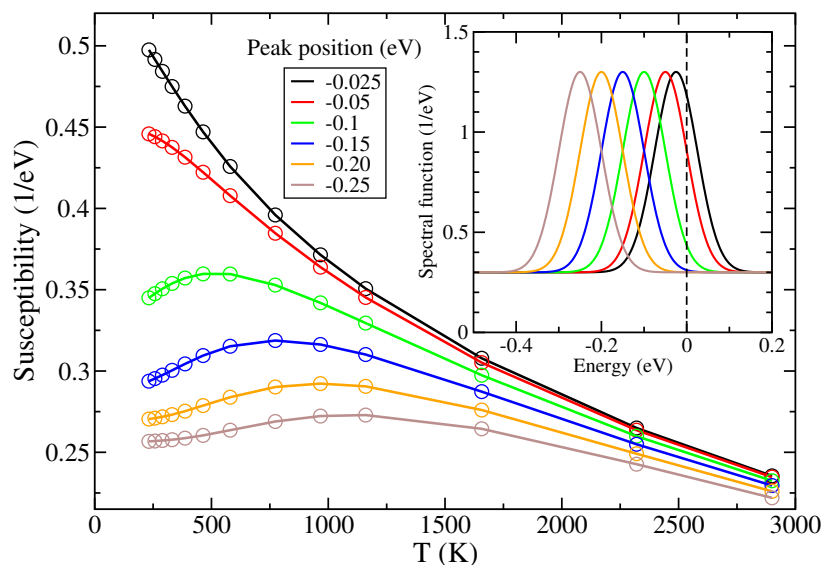


Рисунок 3.11 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости однозонной модели, рассчитанная согласно выражению (3.4.1) с плотностью состояний $A(\omega)$ в виде гауссиана, полученная для различных значений химического потенциала.

зана со спектральными свойствами системы. В частности, было получено, что важную роль играет расстояние от максимума пика до уровня Ферми. Стоит отметить, что пики в плотностях состояний BaFe_2As_2 присутствуют уже на уровне DFT. Это связано с тем, что данные пики характерны для квазидвумерных структур пниктидов и халькогенидов на основе железа. Однако в спектральных функциях, получаемых рамках теории функционала плотности, пики находятся слишком далеко от уровня Ферми и, как показывает проведенный анализ, не могут дать заметного вклада в температурный рост восприимчивости. Умеренные корреляционные эффекты перенормируют спектр возбуждений в окрестности энергии Ферми, сдвигая данные пики ближе к границам теплового слоя, что приводит к выраженному температурному росту магнитной восприимчивости.

Далее, для еще более явной демонстрации связи формы спектральной функции с режимом температурного поведения восприимчивости, был выполнен расчет $\chi^0(T)$ для аналитической плотности состояний в виде гаусси-

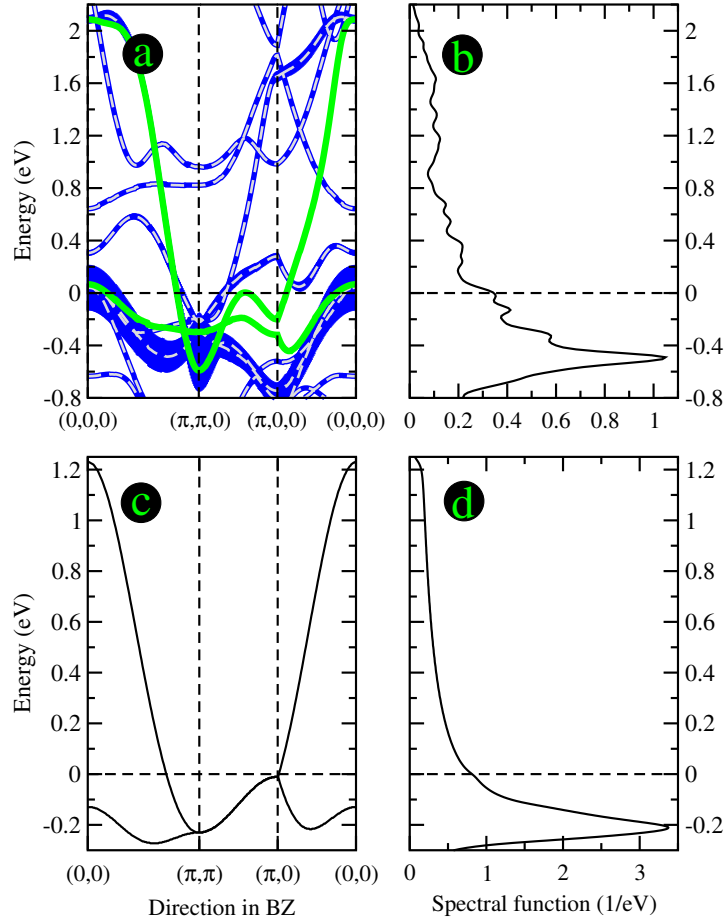


Рисунок 3.12 – Спектральные функции и зонная структура соединения BaFe₂As₂ (0 эВ соответствует энергии Ферми). (а) Дисперсионные кривые, рассчитанные методом DFT (пунктирные линии), вклад от состояний с симметрией xy (пропорционален ширине линии) и зонная структура двухзонной модели, полученной проектированием на орбитали d_{xy} (сплошные кривые). (б) Спектральная функция состояний с симметрией xy , полученная методом DFT. (в) Энергетические зоны модельной системы с параметрами перескока, рассчитанными для BaFe₂As₂. (д) Спектральная функция, соответствующая модели с гамильтонианом (3.5.2).

ана, имеющего фиксированный отступ от оси абсцисс:

$$A(\omega) = A + B \exp\left[\left(\frac{\omega - C}{2\sigma}\right)^2\right]. \quad (3.5.1)$$

Параметры функции в (3.5.1) были выбраны таким образом, чтобы положение и ширина пика были близки к соответствующим характеристикам, полученным для спектральных функций, рассчитанных в рамках DFT+DMFT

для BaFe_2As_2 . Результаты расчета, полученные для взаимодействующей плотности состояний (3.5.1) согласно формуле (3.4.1), изображены на Рисунке 3.11. Как следует из Рисунка 3.11, в зависимости от положения пика спектральной функции относительно уровня Ферми, воспроизводятся все режимы температурной зависимости восприимчивости, полученные ранее для однозонной модели с реалистичной плотностью состояний BaFe_2As_2 . Поскольку в данном расчете параметрами служат только положение пика и его ширина (нет никаких особенностей, связанных с формой), полученные результаты можно рассматривать как прямое доказательство связи спектральных свойств с аномалиями температурной зависимости магнитного отклика BaFe_2As_2 . В контексте анализируемых результатов необходимо упомянуть, что вопрос влияния пиков плотности состояний в окрестности энергии Ферми на различные аномалии физических свойств исследовался аналитическими методами. В частности, в работе [126] было продемонстрировано, что нелокальные корреляционные эффекты в системах с упомянутыми пиками могут приводить к немонотонной температурной зависимости восприимчивости. Данный результат подтверждает важность пиков плотности состояний в окрестности энергии Ферми для объяснения особенностей температурной зависимости магнитного отклика, а также позволяет интерпретировать количественные расхождения результатов расчета восприимчивости с экспериментом как следствие пренебрежения нелокальными корреляционными эффектами в DFT+DMFT.

В заключительной части исследования был проработан вопрос о происхождении пиков, находящихся в центре внимания данной главы. Для определенности был рассмотрен пик плотности состояний орбиталей с симметрией d_{xy} , так как он имеет наименьшую ширину и наибольшую амплитуду. Вклад состояний с симметрией d_{xy} в энергетические зоны в окрестности уровня Ферми показан на Рисунке 3.12 (величина вклада пропорциональна

толщине линии). Как следует из данного рисунка, локализация спектрального веса происходит из-за относительно слабо выраженной дисперсии зон с центром тяжести на энергии приблизительно -0.4 эВ.

Для построения эффективной двухзонной (два атома железа в элементарной ячейке BaFe_2As_2) модели, задаваемой гамильтонианом $H^{2D}(\mathbf{k})$ и описывающей дисперсию состояний с симметрией d_{xy} в окрестности уровня Ферми, было выполнено проектирование блоховских волновых функций на подпространство функций Ванье, имеющих симметрию d_{xy} . Далее, для квадратной решетки (элементарная ячейка с двумя атомами) был введен в рассмотрение гамильтониан H_{real}^{2D} , имеющий в прямом пространстве следующий вид:

$$H_{\text{real}}^{2D} = t \sum_{i\mathbf{R}} c_{i\mathbf{R}}^\dagger c_i + t' \sum_{i\mathbf{R}'} c_{i\mathbf{R}'}^\dagger c_i + t'' \sum_{i\mathbf{R}''} c_{i\mathbf{R}''}^\dagger c_i. \quad (3.5.2)$$

В данном выражении индекс i нумерует атомы, а радиус-векторы \mathbf{R} , \mathbf{R}' и \mathbf{R}'' определяют положение соседей из первой, второй и третьей координационной сферы, соответственно. Параметры перескока вычислялись путем преобразования Фурье для гамильтониана $H^{2D}(\mathbf{k})$ и составили $t = -170$ мэВ, $t' = 98$ мэВ, $t'' = 17$ мэВ. Энергетические зоны и полная спектральная функция гамильтониана (3.5.2) (нижняя часть Рисунка 3.12) находятся в хорошем согласии с данными прямого расчета. Как и в многоорбитальном случае, зонная структура (3.5.2) представляет собой комбинацию зон как с сильной, так и с менее выраженной дисперсией. При этом пик спектральной функции под уровнем Ферми сформирован вкладами от относительно плоского участка зон, находящихся в том же самом энергетическом интервале, что и сам пик.

Для иллюстрации возможности сосуществования зон с сильной и слабой дисперсией, имеющих одну и ту же симметрию (в рассматриваемом случае d_{xy}), был выполнен переход в базис связывающих и разрыхляющих орбиталей. Данный базис определен следующим образом: если $|\phi_1\rangle$ - волновая функция первого атома в ячейке, а $|\phi_2\rangle$ - второго, то новый базисный набор

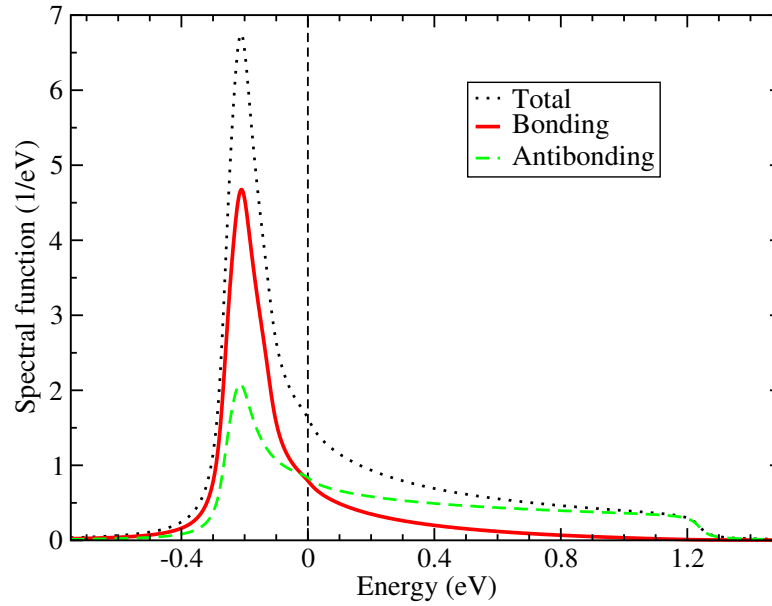


Рисунок 3.13 – Спектральные функции, соответствующие модели с гамильтонианом (3.5.2), рассчитанные в базисе связывающих (сплошная кривая) и разрыхляющих (пунктирная кривая) орбиталей. Полная плотность состояний изображена точками. Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

$\{|\phi_+\rangle, |\phi_-\rangle\}$ записывается как $|\phi_+\rangle = |\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle$ и $|\phi_-\rangle = |\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle$. Спектральная функция для гамильтониана (3.5.2), рассчитанная в новом базисе, изображена на Рисунке 3.13. Как следует из рисунка, зона с выраженной дисперсией главным образом сформирована вкладами от разрыхляющих состояний, а основной вклад в пик дает связывающая линейная комбинация $|\phi_+\rangle$, которая демонстрирует более слабую зависимость от волнового вектора.

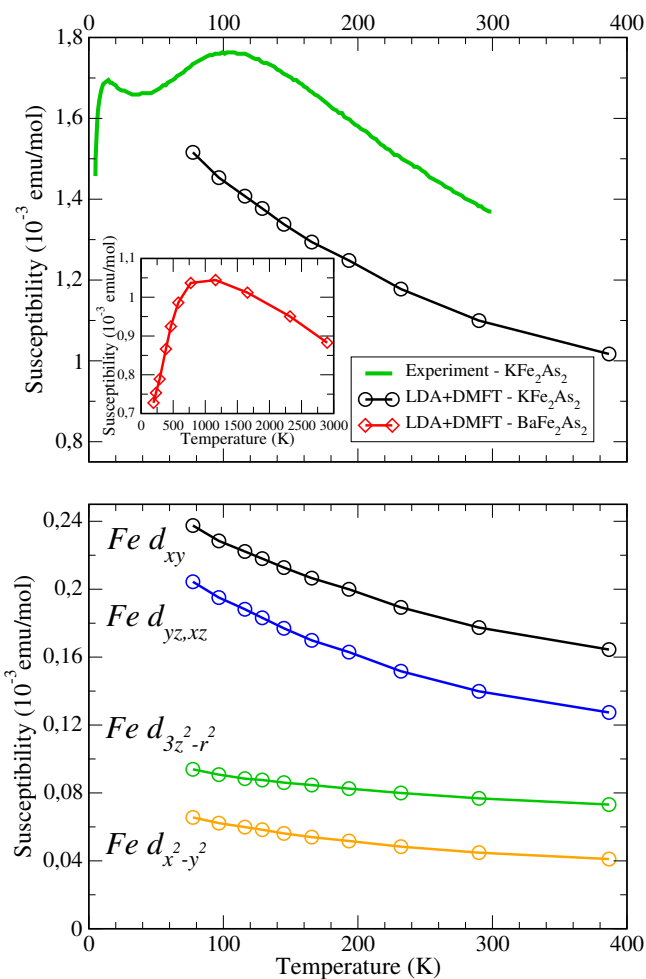


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость однородной спиновой восприимчивости $\chi(T)$ в соединениях KFe_2As_2 и BaFe_2As_2 , рассчитанная методом DFT+DMFT. Верхний график: сравнение теоретической $\chi(T)$ для KFe_2As_2 (красная кривая), с экспериментальными данными (зеленая кривая) [121]. Вставка: расчетная $\chi(T)$ для системы BaFe_2As_2 . Нижний график: вклады $3d$ состояний железа в $\chi(T)$ для KFe_2As_2 .

3.6 Температурная зависимость магнитной восприимчивости и спектральные свойства KFe_2As_2

В данном параграфе представлены результаты расчетов спектральных и магнитных свойств соединения KFe_2As_2 , изоструктурного BaFe_2As_2 . Обсуждается роль кулоновских корреляций и легирования в формировании сходств

и различий электронной структуры и температурной зависимости однородной магнитной восприимчивости данных систем.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ соединения KFe_2As_2 , рассчитанная методом DFT+DMFT в интервале температур от 70 до 400 К, изображена в верхней части Рисунка 3.14 совместно с экспериментальными данными работы [121]. Как теоретическая, так и экспериментальная кривые демонстрируют монотонное уменьшение в температурном интервале от 130 до 400 К. Наклон рассчитанной зависимости $\chi(T)$ хорошо согласуется с экспериментом, однако ее величина оказывается приблизительно на 20% недооцененной. Температурная зависимость вкладов $\chi_i(T)$ от $3d$ состояний железа в полную восприимчивость представлена в нижней части Рисунка 3.14. Рассчитанные кривые $\chi_i(T)$ монотонно убывают с ростом температуры, а форма зависимости $\chi(T)$ главным образом определяется откликом орбиталей с симметрией xy , xz и yz .

Необходимо отметить, что при понижении температуры со 130 до 77 К форма рассчитанной кривой восприимчивости качественно отличается от экспериментальной. В частности, не удалось зафиксировать максимум, регистрируемый в эксперименте. Расчеты для более низких температур ($T < 70$ К) не производились ввиду исчерпания вычислительных ресурсов для работы с существенно увеличившейся размерностью матриц в методе квантового Монте-Карло. Для сравнения, на вставке Рисунка 3.14 приведена температурная зависимость восприимчивости для BaFe_2As_2 – другого ‘родительского’ соединения семейства ‘122’ ВТСП систем на основе железа, рассчитанная методом DFT+DMFT. Сходства и различия данных кривых будут проанализированы в следующем параграфе.

Для понимания механизма формирования температурной зависимости магнитного отклика KFe_2As_2 , а также причин расхождения формы кривой

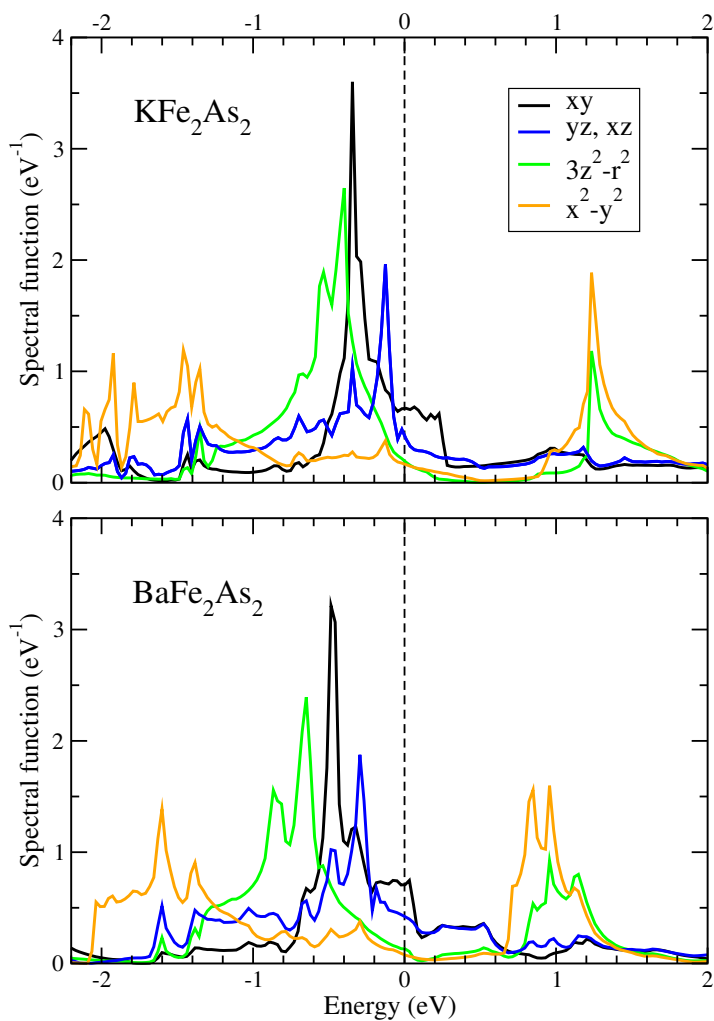


Рисунок 3.15 – Спектральные функции $3d$ состояний железа соединений KFe_2As_2 (верхний график) и BaFe_2As_2 (нижний график), рассчитанные методом DFT. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

$\chi(T)$ исследуемой системы и изоструктурного соединения BaFe_2As_2 , были рассчитаны спектральные свойства. На Рисунке 3.15 приведено сравнение спектральных функций $3d$ состояний железа в соединениях BaFe_2As_2 и KFe_2As_2 , рассчитанных в рамках теории функционала электронной плотности. Для каждого соединения $3d$ зона железа располагается в энергетическом интервале от -2 до 2 эВ относительно уровня Ферми. То есть, замещение бария калием не оказывает существенного влияния на общую ширину $3d$ зоны $W \sim 4$ эВ, близкую по величине к характерному значению хаббардовского параметра U для $3d$ электронов в ВТСП соединениях на основе железа и

родительских системах данного класса веществ. Таким образом, значение отношения $U/W \sim 1$ для обоих соединений указывает на то, что корреляционные эффекты в KFe_2As_2 потенциально также важны, как и в промежуточно-коррелированном BaFe_2As_2 .

Изложенный выше качественный анализ, основанный на сопоставлении U и W , оставляет, тем не менее, возможность различного проявления электронных корреляций. Из общих соображений это может быть связано в различном заполнением $3d$ зоны железа. Так как KFe_2As_2 в первом приближении может рассматриваться как легированный дырками BaFe_2As_2 , ожидаемое число электронов в $3d$ зоне для первого соединения должно быть меньше, чем для второго. Действительно, рассчитанные плотности состояний имеют близкую форму, однако положение уровня Ферми для KFe_2As_2 оказывается приблизительно на 150 мэВ ниже, чем для BaFe_2As_2 , что подтверждает качественные рассуждения. Меньшая заселенность $3d$ состояний (приближение к половинному заполнению) в предположении слабой зависимости параметра U от легирования, в свою очередь может указывать на более выраженное проявление кулоновских корреляций в KFe_2As_2 .

Для понимания влияния корреляционных эффектов на электронную структуру был выполнен сравнительный анализ спектральных свойств KFe_2As_2 и BaFe_2As_2 . Спектральные функции $A(\omega)$ $3d$ состояний железа в KFe_2As_2 , рассчитанные методом DFT+DMFT для температур в интервале от 70 до 400 К, приведены на Рисунке 3.16 вместе с результатом для BaFe_2As_2 , полученным в данной работе методом DFT+DMFT для температуры $T = 232$ К. Сравнение полученных спектральных функции с DFT, как и в случае BaFe_2As_2 , не выявило переноса спектрального веса из окрестности уровня Ферми в хаббардовские зоны, что указывает на принадлежность KFe_2As_2 к системам с промежуточными кулоновскими корреляциями. Как и в других пниктидных

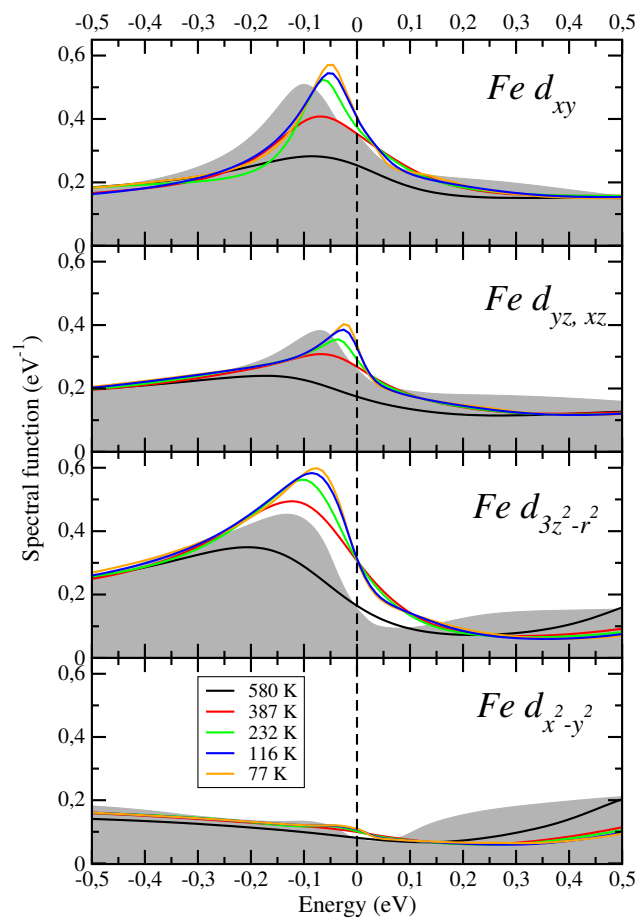


Рисунок 3.16 – Спектральные функции $3d$ состояний железа в соединении KFe_2As_2 , рассчитанные методом DFT+DMFT для диапазона температур от 77 до 580 К. Спектральные функции системы BaFe_2As_2 , полученные в рамках DFT+DMFT для температуры $T = 232$ К, изображены закрашенными областями. Уровень Ферми обозначен вертикальной штриховой линией.

системах на основе железа, в KFe_2As_2 влияние корреляционных эффектов заключается в перенормировке спектральных функций (рассчитанных в рамках теории функционала плотности) в окрестности уровня Ферми и размытию узких особенностей спектра (например, пиков). Перенормировка спектральных функций приводит к сокращению расстояния между достаточно острыми пиками $A(\omega)$, расположенных (в DFT) в энергетическом окне от -200 до 0 мэВ. Эволюция спектральных свойств BaFe_2As_2 при учете динамических кулоновских корреляций происходит качественно схожим образом.

Таблица 3.2 – Увеличение массы квазичастиц m^*/m для $3d$ состояний железа в соединении KFe_2As_2 , рассчитанное методом DFT+DMFT для температуры $T = 77$ К.

	d_{xy}	$d_{xz,yz}$	$d_{3z^2-r^2}$	$d_{x^2-y^2}$
m^*/m	4.74	4.02	2.96	2.22

Однако в случае KFe_2As_2 имеется важное количественное отличие, заключающееся в том, что данные пики сдвигаются в энергетический интервал от -100 до 0 мэВ, т.е. находятся гораздо ближе к уровню Ферми, чем аналогичные особенности спектральных функций в системе BaFe_2As_2 . Также следует отметить, что плотности $3d$ состояний KFe_2As_2 демонстрируют выраженную чувствительность к изменению температуры: при понижении температуры пики заполненных состояний приближаются к уровню Ферми. Аналогичным образом изменение температуры влияет на спектральные свойства BaFe_2As_2 , однако даже для самой низкой из рассмотренных температур, пики $A(\omega)$ для данной системы находятся дальше от уровня Ферми, чем пики $A(\omega)$ в KFe_2As_2 для $T < 387$ К. Это наблюдение является важным и будет использоваться в дальнейшем для понимания различий в температурной зависимости магнитного отклика KFe_2As_2 и BaFe_2As_2 .

Для количественной оценки влияния электронных корреляций на спектральные свойства KFe_2As_2 была рассчитана величина перенормировки m^*/m эффективной массы квазичастиц, которая в однозонном случае связана с собственно-энергетической частью $\Sigma(\omega)$ соотношением $m^*/m = 1 - \partial \text{Re}\Sigma(\omega)/\partial\omega|_{\omega \rightarrow 0}$. В многозонном случае $\Sigma(\omega)$ является матрицей, что приводит к орбитальной зависимости перенормировок m^*/m . Результаты расчета m^*/m для Fe $3d$ орбиталей приведены в Таблице 3.2. Было получено, что значения перенормировок варьируются от 2.22 для орбита-

ли $d_{x^2-y^2}$ до 4.74 для орбитали d_{xy} . Таким образом, среднее значение m^*/m для $3d$ оболочки в KFe_2As_2 в два раза превышает величину, рассчитанную в рамках DFT+DMFT для BaFe_2As_2 . Также отличие m^*/m для данных соединений заключается в более выраженной орбитальной селективности корреляционных эффектов в случае KFe_2As_2 , чего не было зарегистрировано для BaFe_2As_2 . Полученные данные о наибольшей перенормировке зон с доминирующим вкладом от состояний с симметрией t_2 (орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) и меньшей коррелированностью состояний с симметрией e (орбитали $d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$), находятся в согласии с выводами работы [120] о близости системы KFe_2As_2 к орбитально-селективному переходу Мотта. Говоря о связи силы корреляционных эффектов с температурной зависимостью магнитного отклика, можно отметить, что форма кривой $\chi(T)$ главным образом определяется вкладом от более коррелированных состояний. Подобный результат, но с менее выраженной орбитальной селективностью, был получен в настоящей работе методом DFT+DMFT для соединений BaFe_2As_2 и LaFeAsO (данная глава, Глава 2).

3.7 Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости KFe_2As_2

Для понимания причин качественного отличия в температурном поведении однородной магнитной восприимчивости $\chi(T)$ соединения KFe_2As_2 от $\chi(T)$ в большинстве других представителей класса ВТСП систем на основе железа, сосредоточимся на детальном сравнении спектральных свойств KFe_2As_2 и BaFe_2As_2 – другого ‘конечного’ соединения семейства ‘122’. Как было отмечено выше, данные системы являются изоструктурными, поэтому замещение бария калием, имеющим меньше валентных электронов, может рассматриваться как дырочное легирование BaFe_2As_2 . Даже без учета куло-

новских корреляций между $3d$ электронами (например, при использовании метода DFT), это приводит к сокращению расстояния между пиками заполненных состояний $3d$ спектральных функций и уровнем Ферми. Меньшее заполнение $3d$ зоны приводит к более сильным корреляционным эффектам, характеризуемым большими перенормировками эффективной массы квазичастиц в KFe_2As_2 по сравнению с BaFe_2As_2 . В результате этого упомянутые выше пики спектральных функций смещаются еще ближе к уровню Ферми, что отчетливо видно при сравнении результатов расчета для BaFe_2As_2 и KFe_2As_2 , представленному на Рисунке 3.16.

В расчетах магнитных свойств систем LaFeAsO и BaFe_2As_2 методом DFT+DMFT было продемонстрировано (Глава 2 и Параграф 3.4 данной главы), что при наличии узкого пика заполненных состояний в окрестности уровня Ферми, вид температурной зависимости магнитного отклика является следствием возбуждения состояний, формирующих данный пик. При этом, в зависимости от расстояния между пиком и уровнем Ферми E_F , могут реализовываться два режима в температурной зависимости восприимчивости. Когда пик находится достаточно близко к E_F , восприимчивость является возрастающей функцией температуры. При удалении пика от E_F происходит выход кривой $\chi(T)$ на максимум, за которым следует участок спада. Таким образом, изменяя положение пика путем легирования, возможно воздействовать на форму температурной зависимости магнитного отклика.

Согласно полученным результатам, пики $3d$ спектральных функций железа в KFe_2As_2 находятся существенно ближе к уровню Ферми, чем аналогичные особенности в BaFe_2As_2 . Физически это означает, что температурное возбуждение состояний, формирующих данные пики, в случае KFe_2As_2 требует меньше энергии, чем для BaFe_2As_2 . Анализ данных модельных расчетов, представленных в Параграфе 3.5 данной главы, показывает, что легирование

0.5 дырки на атом железа, соответствующее замещению бария на калий в BaFe_2As_2 , не является достаточным для полного подавления возрастающего участка восприимчивости и переводу температурной зависимости магнитного отклика в режим монотонного убывания. Это означает, что участок роста $\chi(T)$ для KFe_2As_2 находится при меньших температурах, чем для BaFe_2As_2 и не был охвачен в произведенных расчетах. При этом полученный результат для высокотемпературной области хорошо описывает эксперимент.

Необходимо отметить что, экспериментальная зависимость $\chi(T)$ для KFe_2As_2 имеет как возрастающий, так и убывающий участки и качественно повторяет форму расчетной кривой, полученную для BaFe_2As_2 . Это является подтверждением сосуществования двух режимов температурного поведения магнитного отклика в системах, имеющих узкий пик заполненных состояний вблизи уровня Ферми, теоретически предсказанных при исследовании систем BaFe_2As_2 и LaFeAsO . В представленных результатах температурная область $T < 70$ К не была охвачена ввиду исчерпания ресурсов, необходимых для генерации репрезентативных выборок средних при работе метода квантового Монте-Карло. Исследование поведения магнитных свойств KFe_2As_2 в низкотемпературной области требует совершенствования методики решения примесной задачи, что будет являться темой будущих работ.

В данной главе диссертации изложены результаты исследования спектральных свойств и температурной зависимости магнитной восприимчивости соединений BaFe_2As_2 и KFe_2As_2 в парамагнитном состоянии. Для моделирования и понимания особенностей формирования и поведения данных физических характеристик был применен комбинированный метод теории функционала электронной плотности и теории динамического среднего поля (DFT+DMFT). Это позволило в рамках единого подхода учесть кулоновские корреляции в частично заполненных оболочках и эффекты, вызван-

ные температурными возбуждениями.

Выполненные расчеты показывают, что локальные динамические корреляционные эффекты в 3d оболочке железа исследованных систем не являются слабыми и оказывают существенное влияние на их спектральные свойства. Это выражается в существенной перенормировке спектральных функций (т.е. результата, получаемого в DFT по сравнению с DFT+DMFT) в узкой окрестности энергии Ферми и слабом влиянии кулоновских корреляций на форму дисперсионных кривых и плотностей состояний при больших энергиях. Для BaFe_2As_2 было получено, что усредненная по 3d орбиталам величина усиления квазичастичной массы m^*/m , количественно характеризующая силу корреляционных эффектов, приближенно равна 2. В случае системы KFe_2As_2 было показано, что, в отличие от изоструктурного соединения BaFe_2As_2 , кулоновские корреляции демонстрируют более выраженную орбитальную селективность, что проявляется в больших значениях усиления массы квазичастиц и большей перенормировке спектральных функций для состояний с симметрией t_2 . Однако ни в том ни в другом случае не был обнаружен перенос спектрального веса из окрестности энергии Ферми в хаббардовские зоны, а получено масштабное преобразование спектральных функций в области линейного поведения собственно-энергетической части $\Sigma(\omega)$, характеризуемое коэффициентом m^*/m . Рассчитанные интегральные спектральные функции, а также распределение спектрального веса в обратном пространстве, находятся в хорошем согласии с данными фотоэмиссионных экспериментов. На основании анализа полученных данных для BaFe_2As_2 и KFe_2As_2 , а также LaFeAsO , был сделан вывод о том, что кулоновские корреляции в слоистых пниктидных системах на основе железа должны характеризоваться как 'промежуточные'.

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчи-

востии $\chi(T)$ соединения $BaFe_2As_2$ в рамках $DFT+DMFT$, показало, что, в полном согласии с экспериментом, вычисленная функция $\chi(T)$ в широком интервале температур имеет форму, близкую к линейной. Расчет $\chi(T)$ в приближении петлевой диаграммы и в приближении случайных фаз позволяет качественно воспроизвести результат, получаемый в $DFT+DMFT$, и указывает на связь температурного поведения восприимчивости с одностичными свойствами системы. Для демонстрации данной связи, на примере однозонной модели, имеющей плотность состояний реального соединения $BaFe_2As_2$, было показано, что данный режим реализуется при достаточной близости узкого пика заполненных состояний к уровню Ферми. Аналогичный результат был получен для модели со спектральной функцией в виде гауссиана. Это является прямым подтверждением механизма температурного роста восприимчивости, предложенного для системы $LaFeAsO$, объясняющего температурный рост восприимчивости температурными возбуждениями состояний, формирующих узкие пики спектральных функций под уровнем Ферми.

Рассчитанная температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ соединения KFe_2As_2 для высокотемпературной области находится в хорошем согласии с экспериментом. Показано, что форма кривой $\chi(T)$ для KFe_2As_2 , а также ее отличия от $\chi(T)$ в других ВТСП системах на основе железа, могут быть объяснены в рамках модели, предложенной автором диссертации для интерпретации результатов расчета температурной зависимости магнитного отклика в соединениях $LaFeAsO$ и $BaFe_2As_2$. Это демонстрирует, что, в полном согласии с модельными представлениями, качественный характер температурной зависимости магнитного отклика систем с узкими пиками спектральной функции под уровнем Ферми может изменяться в зависимости от положения пика относительно

уровня Ферми.

Расчеты спектральных свойств и температурной зависимости магнитного отклика соединений BaFe_2As_2 и KFe_2As_2 методом $\text{DFT}+\text{DMFT}$ выполнены лично автором. Классификация корреляционных эффектов в данных системах произведена автором совместно с Ю. А. Изюмовым, В. И. Анисимовым и Д. Вольхардтом. Анализ результатов расчета температурной зависимости магнитной восприимчивости BaFe_2As_2 произведен автором совместно с В. И. Анисимовым и Д. Вольхардтом.

По материалам главы были опубликованы две статьи в журнале *Physical Review B* и одна статья в журнале *Письма в ЖЭТФ*. Результаты расчетов спектральных свойств и классификации корреляционных эффектов в соединении BaFe_2As_2 представлены в статье *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. Izumov, V. I. Anisimov, A. V. Kozhevnikov, D. Vollhardt // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 092501(4). Результаты исследования температурной зависимости однородной спиновой восприимчивости BaFe_2As_2 опубликованы в статье *Skornyakov, S. L. Microscopic origin of the linear temperature increase of the magnetic susceptibility of BaFe_2As_2* / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 125124(7). Влияние кулоновских корреляций на магнитные и спектральные свойства соединения KFe_2As_2 обсуждается в статье *Skornyakov, S. L. Effect of correlations and doping on the spin susceptibility of iron pnictides: the case of KFe_2As_2* / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // *Письма в ЖЭТФ.* — 2014. — Т. 100. — С. 128–133.

Материалы данной главы диссертации докладывались на международном семинаре “Recent Developments in Dynamical Mean Field Theory” Швей-

царской высшей технической школы города Цюриха (*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*) (г. Цюрих, Швейцария, сентябрь 2009 г.), международной конференции “*Superconductivity 100 years later: a Computational Approach*” (г. Алжиро, Италия, сентябрь 2011 г.), международном семинаре “*Iron-Based Superconductors*” Баварской академии наук (*Bayerische Akademie der Wissenschaften*) (г. Мюнхен, Германия, март 2012 г.), международном семинаре “*Strong electron correlation effects in complex d- and f-based magnetic materials for technological applications*” Института физики Чешской академии наук (*Fyzikální ústav AV ČR*) (г. Прага, Чешская Республика, 30 июня - 2 июля 2014 г.), а также на семинарах лаборатории оптики металлов Института физики металлов Российской академии наук.

4 Влияние кулоновских корреляций на спектральные свойства соединений LaFePO и LaNiPO

4.1 Литературный обзор

Словосочетание 'сверхпроводник на основе железа' прежде всего ассоциируется с оксиарсенидными и, в меньшей степени, с халькогенидными системами. Данные соединения имеют схожую кристаллическую структуру, характеризующую наличием слоев железа в тетрагональном окружении атомов мышьяка, селена, серы или теллура. Интерес к данным системам возник в 2008 г. после обнаружения сверхпроводимости с критической температурой T_c порядка 26 К в легированном фтором LaFeAsO [80]. Начиная с этого момента халькогенидные и оксиарсенидные соединения, проявляющие сверхпроводящие свойства, были выделены в новый класс сверхпроводников. Однако, говоря о сверхпроводниках на основе железа, необходимо отметить, что впервые сверхпроводимость с критической температурой 4 К была зарегистрирована в 2006 г. в системе LaFePO [7]. На тот момент данный факт не вызвал всеобщего интереса в научном сообществе, однако последующие открытия изоструктурных и изовалентных соединений с большей T_c поставили LaFePO в фокус теоретических и экспериментальных исследований наравне с другими оксипниктидными системами.

Несмотря на отсутствие единой точки зрения относительно механизма образования куперовских пар в LaFePO [127, 128, 129], его электронные свой-

ства в нормальном состоянии изучены достаточно хорошо. Как и в случае других сверхпроводников на основе железа, одним из центральных вопросов было определение степени влияния кулоновских корреляций на свойства нормальной фазы. Необходимость учета корреляционных эффектов была продемонстрирована путем сравнения результатов расчета зонной структуры в рамках теории функционала электронной плотности с данными спектроскопии. В частности, было получено, что, несмотря на качественно верное описание фотоэмиссионных спектров с угловым разрешением, полное количественное согласие теоретических и экспериментальных спектров требует перенормировки расчетной зонной структуры в окрестности энергии Ферми (коэффициент масштабирования приблизительно 2.2) [87, 88]. Полученная величина перенормировки спектров также хорошо согласуется со значением, извлекаемым из данных экспериментов по оптической проводимости [130]. Дальнейшие исследования показали, что значение коэффициента перенормировки спектров близко к диапазону перенормировок эффективной массы m^*/m от 1.7 до 2.7, (для различных участков поверхности Ферми) определенному путем анализа экспериментальных данных по эффекту де Гааза – ван Альфена [125]. Сравнение экспериментальной электронной теплоемкости γ_n , равной 10.1 мДж/моль К² [131], со значением 5.9 мДж/моль К², получаемым в рамках DFT [132], также указывает на перенормировку электронной массы порядка 1.7. Наряду с этим, о важности кулоновских корреляций можно судить по температурной зависимости сопротивления, пропорциональной T^2 в низкотемпературной области [129, 131]. Упомянутые эксперименты отражают общую тенденцию перенормировки спектральных свойств (относительно DFT), наблюдаемой для ряда пниктидных соединений при анализе спектров поглощения и неупругого рассеяния рентгеновских лучей [114].

С момента открытия сверхпроводящих свойств слоистых соединений на

основе железа, не прекращались поисковые исследования других сверхпроводящих материалов со схожей квазидвумерной кристаллической структурой. Общая логика таких исследований заключалась в попытках синтеза химически близкого изоструктурного вещества, получающегося из базовой системы путем замещения атомов лигандов. При этом интерпретация физических свойств новых систем производилась в терминах электронного или дырочного легирования родительского соединения. Вместе с тем было обнаружено, что изменение числа электронов и одновременное сохранение сверхпроводящих свойств в структуре LaFePO также возможно при полном замещении железа никелем. Изоструктурная LaFePO система LaNiPO имеет критическую температуру 4.3 К, что сопоставимо со значением T_c для LaFePO [7, 133, 134]. Как и для других оксипниктидных систем, в научном сообществе нет консенсуса относительно механизма образования куперовских пар в LaNiPO . Попытки объяснения сверхпроводящего спаривания на основе оценки константы электрон-фононной связи не внесли ясности в физическую картину сверхпроводимости. Например, для системы LaFeAsO ($T_c = 26$ К) вычисленная константа связи составила $\lambda = 0.21$ [16], что намного меньше константы связи для алюминия ($\lambda = 0.44$), имеющего на порядок меньшую критическую температуру ($T_c = 1.3$ К). При этом оценка λ для LaNiPO дает $\lambda = 0.58$, что позволило интерпретировать его сверхпроводящие свойства в рамках теории Мигдала-Элиашберга [135].

Ввиду отсутствия однозначного понимания механизма образования куперовских пар, а также существования набора экспериментальных данных, указывающих на невозможность количественного описания электронных свойств систем LaFePO и LaNiPO стандартными зонными методами, интерес представляет численное исследование электронной структуры данных соединений в рамках подходов, явно учитывающих кулоновские корреляционные эффек-

ты электронами частично заполненных оболочек. Полученная информация может быть использована для сравнения силы корреляционных эффектов в различных сверхпроводниках и понимания их роли в формировании куперовских пар.

В данной главе диссертации представлены результаты расчетов спектральных свойств соединений LaFePO и LaNiPO в рамках подхода DFT+DMFT. Выполнено сравнение с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешением (для LaFePO) и рентгеновскими эмиссионными спектрами (для LaNiPO). Показано, что для каждой системы результаты моделирования электронной структуры с учетом кулоновских корреляций находятся в хорошем согласии с экспериментом. Сделаны выводы о силе корреляционных эффектов в исследованных соединениях. В частности, продемонстрировано, что в спектре LaFePO , как и в спектрах других родительских сверхпроводников на основе железа, отсутствуют особенности, отождествляемые с хаббардовскими зонами.

4.2 Детали расчетов

Для исследования спектральных свойств соединений LaFePO и LaNiPO применялся метод DFT+DMFT. Расчеты зонной структуры методом DFT выполнялись в рамках полнопотенциального подхода, реализованного в базе присоединенных плоских волн (программный комплекс ELK, <http://elk.sourceforge.net/>). Также применялся псевдопотенциальный подход, использующий разложение волновых функций и зарядовой плотности по плоским волнам (программный комплекс Quantum ESPRESSO [136]). В расчетах зонной структуры методом псевдопотенциала был использован обменно-корреляционный функционал в форме, описанной в работе [137], а в полнопо-

тенциальных расчетах – в форме Пердью-Берка-Эрценхофа [92]. Для обоих исследуемых соединений были взяты экспериментально определенные параметры тетрагональной кристаллической структуры (группа $P4/nmm$) [138, 134]. Построение эффективного гамильтониана $\hat{H}_{\text{DFT}}(\mathbf{k})$, описывающего низкоэнергетическую (относительно уровня Ферми) часть зонной структуры производилось путем расчета матричных элементов в базисе функций Ванье. Набор функций Ванье строился для 22 зон, описывающих дисперсию энергий пяти $3d$ состояний переходного металла (железа для LaFePO и никеля для LaNiPO) трех $3p$ состояний фосфора и трех $2p$ состояний кислорода.

Гамильтониан системы, рассматриваемый в рамках DFT+DMFT, имел следующий вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{DFT}} - \hat{H}_{dc} + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta,\sigma,\sigma'} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \hat{n}_{i\alpha\sigma}^d \hat{n}_{i\beta\sigma'}^d. \quad (4.2.1)$$

Здесь член \hat{H}_{dc} описывает энергию кулоновского взаимодействия между $3d$ электронами железа, учтенную в рамках DFT (т.н. поправка двойного учета), и имеет вид $\hat{H}_{dc} = \bar{U}(n_{\text{DMFT}} - 0.5)\hat{I}$, где \bar{U} - среднее значение потенциала кулоновского взаимодействия в $3d$ оболочке железа, а $n_{\text{DMFT}} = \sum_{i\alpha\sigma} \langle \hat{n}_{i\alpha\sigma}^d \rangle$ – среднее значение заселенности $3d$ оболочки, вычисляемое в цикле самосогласования DFT+DMFT (α, β – орбитальные индексы, σ, σ' – спиновые). Элементы матрицы кулоновского взаимодействия $U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$ вычислялись согласно процедуре, изложенной в работе [96], с использованием хаббардовского параметра $U = 3.1$ эВ и хундовского параметра $J = 1.0$ эВ [139]. Примесная задача DMFT решалась методом квантового Монте-Карло с непрерывным временем в варианте разложения по гибридизации [95, 60]. Расчеты производились для парамагнитной фазы без дополнительного самосогласования зарядовой плотности. Параметр температуры для электронной подсистемы был зафиксирован на значении $T = 580$ К ($\beta = 20$ эВ $^{-1}$).

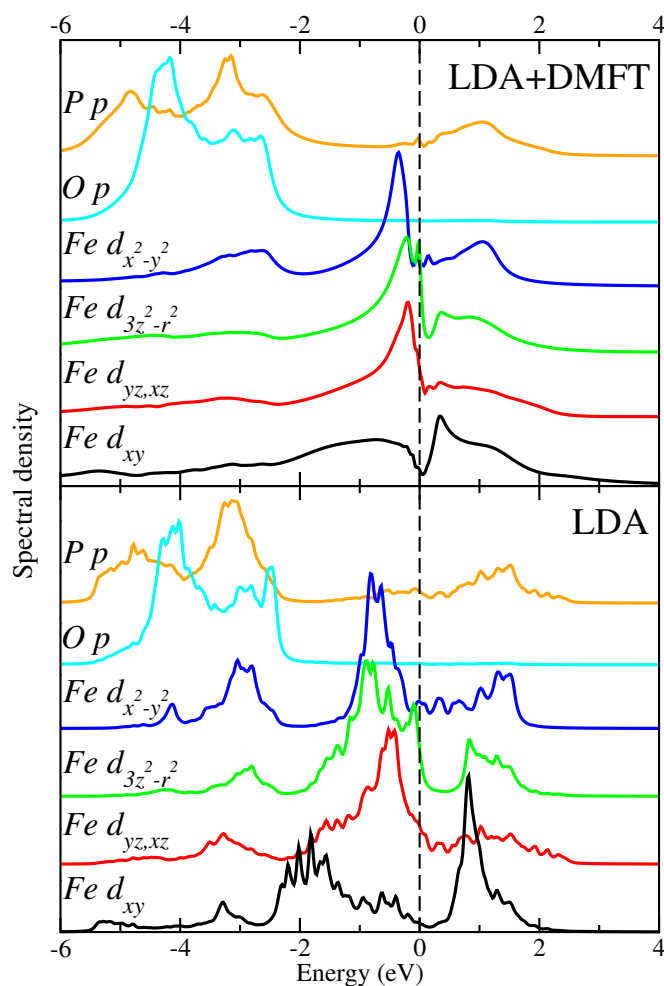


Рисунок 4.1 – Верхние графики: орбитально-разрешенные проинтегрированные по волновому вектору спектральные функции для Fe-3d, O-2p, P-3p орбиталей в соединении LaFePO, рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К. Нижние графики: результаты расчета методом DFT. Уровень Ферми обозначен вертикальной пунктирной линией.

4.3 Спектральные свойства соединения LaFePO

Проинтегрированные по волновому вектору спектральные функции соединения LaFePO, рассчитанные методами DFT и DFT+DMFT, приведены на Рисунке 4.1. В рамках DFT нельзя выделить области энергий с преобладающим вкладом от 3d состояний железа с определенной симметрией, все

пять $3d$ орбиталей формируют общую зону шириной приблизительно 4.5 эВ, расположенную в энергетическом интервале от -2.5 до 2.0 эВ относительно уровня Ферми. Спектральный вес $2p$ состояний кислорода и фосфора достаточно хорошо отделен от области вкладов $3d$ орбиталей железа и преимущественно локализован на отрезке от -5.5 до -2.5 эВ. Учет кулоновских корреляций в рамках DFT+DMFT приводит к перенормировке спектра в окрестности уровня Ферми, но не влечет за собой качественного изменения формы спектральных функций. Перенормировка с хорошей точностью описывается масштабным преобразованием спектра по оси энергий, при котором расстояние между пустыми и заполненными пиками $3d$ спектральных функций железа сокращается в два раза (по сравнению с расстоянием в спектрах, полученных в расчетах методом DFT). Следует отметить, что как в DFT, так и в DFT+DMFT присутствует спектральный вес $3d$ состояний железа в интервале от -5.5 до -2.5 эВ. Таким образом, данный спектральный вес является следствием $p-d$ гибридизации и не должен ассоциироваться с нижней хаббардовской зоной.

Для более четкой иллюстрации гибридизационного происхождения спектрального веса орбиталей железа в интервале от -5.5 до -2.5 эВ, была проанализирована локальная собственно-энергетическая часть $\hat{\Sigma}(i\omega)$, рассчитанная в DFT+DMFT. Зависимость диагональных элементов $Re\hat{\Sigma}_{ii}$ от действительной энергии, полученная путем аналитического продолжения $\hat{\Sigma}(i\omega)$ на действительную ось аппроксимантами Паде, изображена на Рисунке 4.2. Также на Рисунке 4.2 для каждой из $3d$ орбиталей приведена закрашенная область, границы которой параллельны прямой $\omega + (H_{dc})_{ii}$, а ширина равна ширине зоны $\varepsilon(\mathbf{k})$ для соответствующей орбитали без учета кулоновского взаимодействия. Энергетический спектр для конкретной орбитали, соответствующий форме взаимодействующей спектральной функции

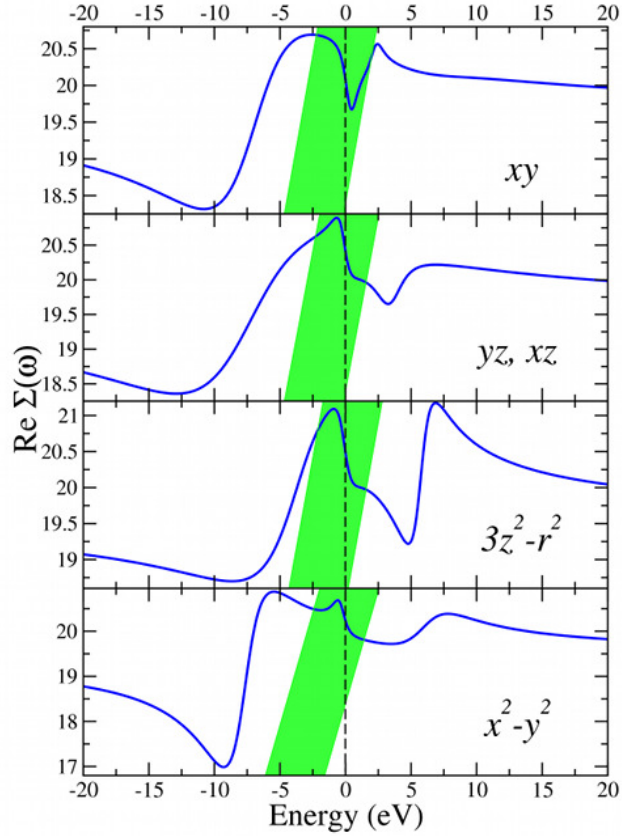


Рисунок 4.2 – Собственно-энергетическая часть $\hat{\Sigma}(\omega)_{ii}$ $3d$ состояний железа в соединении LaFePO, рассчитанная методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К. Границы закрашенных областей параллельны прямой $\omega + (H_{dc})_{ii}$, а их ширина равна ширине зоны для соответствующей орбитали без учета кулоновского взаимодействия. Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

$A(\mathbf{k}, \omega)$, определяется (в диагональном представлении) нулями выражения $\omega - \varepsilon(\mathbf{k}) + (H_{dc})_{ii} - \text{Re}\Sigma(\omega)$. Таким образом, все особенности энергетического спектра, возникающие в системе при включении взаимодействия (ненулевых $(H_{dc})_{ii}$ и $\text{Re}\Sigma(\omega)$) появляются в области энергий, в которых действительная часть $\Sigma(\omega)$ находится внутри полосы, имеющей границы в виде прямых $\omega + (H_{dc})_{ii}$, сдвинутых на ширину некоррелированной дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$. Как следует из Рисунка 4.2, для всех $3d$ состояний пересечение действительной части $\Sigma(\omega)$ с данной полосой происходит в относительно малой окрестности уровня Ферми. Другими словами, изменения спектра, вызванные кулоновски-

Таблица 4.1 – Значения перенормировки эффективной массы квазичастиц m^*/m для $3d$ орбиталей в соединении LaFePO, рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К.

Орбитали	d_{xy}	$d_{yz,xz}$	$d_{3z^2-r^2}$	$d_{x^2-y^2}$
m^*/m	2.189	2.152	2.193	1.942

ми корреляциями, происходят в области энергии ± 2 эВ относительно уровня Ферми. Это является четким доказательством отсутствия хаббардовских зон в спектральной функции LaFePO и доказывает гибридационное происхождение спектрального веса $3d$ состояний железа в области энергий от -5.5 до -2.5 эВ.

Далее были вычислены величины увеличения (по сравнению со значением, получаемым в DFT) квазичастичной массы m^*/m , связанные с собственно-энергетической частью соотношением $m^*/m = 1 - \partial \text{Re}\Sigma(\omega)/\partial(\omega)|_{\omega \rightarrow 0}$. В методе DFT+DMFT собственно-энергетическая часть является матрицей в пространстве орбиталей, что приводит к орбитально-зависимым величинам m^*/m (Таблица 4.1). Было получено, что величина перенормировки проявляет крайне слабую орбитальную зависимость и влияние корреляционных эффектов на $3d$ состояния с хорошей точностью характеризуются усредненным увеличением квазичастичной массы $m^*/m \approx 2$. Рассчитанные перенормировки находятся в хорошем согласии с широким набором экспериментальных данных: эффектом де Гааза – ван Альфена [125], исследованиями оптической проводимости [130] и теплоемкости [131].

Следующим шагом исследования был расчет разрешенных по волновому вектору спектральных функций $A(\mathbf{k}, \omega)$, связанных с локальной собственно-энергетической частью $\hat{\Sigma}(\omega)$ соотношением

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\text{TrIm}[(\omega + \mu)\hat{I} - \hat{H}_{dc} - \hat{H}_{\text{DFT}}(\mathbf{k}) - \hat{\Sigma}(\omega)]^{-1}. \quad (4.3.1)$$

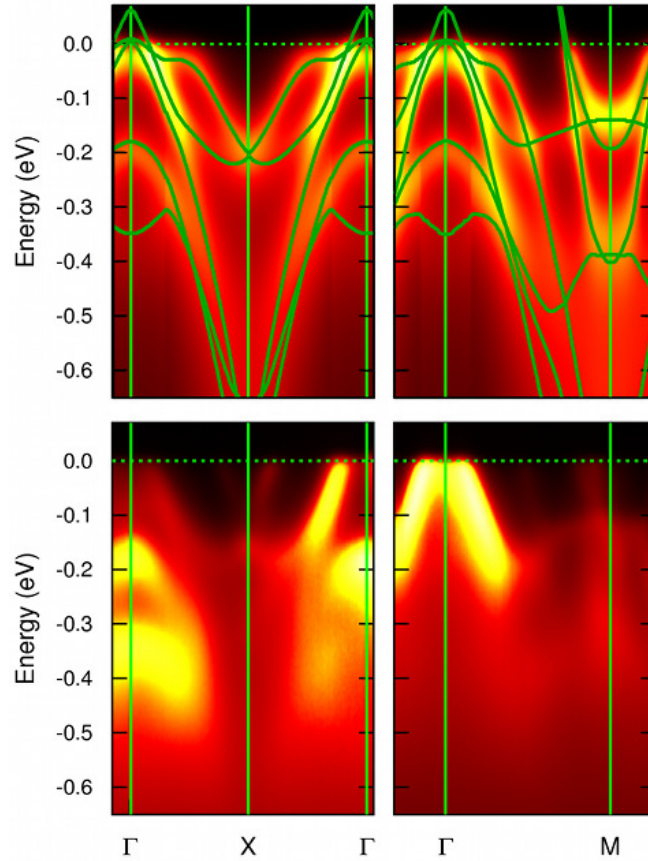


Рисунок 4.3 – Верхние рисунки: разрешенные по волновому вектору спектральные функции $A(\mathbf{k}, \omega)$ соединения LaFePO для пути Γ - X - Γ и направления Γ - M в зоне Бриллюэна, рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К. Нижние рисунки: экспериментальные фотоэмиссионные спектры с угловым разрешением для тех же направлений в обратном пространстве [87]. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

Результаты расчета для пути Γ - X - Γ и направления Γ - M в зоне Бриллюэна представлены на Рисунке 4.3 в виде контурного графика, изображенного совместно с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешением [87]. Для лучшей визуализации зонной структуры для выбранных направлений в обратном пространстве были найдены полюсы правой части выражения (4.3.1), представленные в виде кривых поверх контурного графика. Из анализа полученных данных следует, что расчетная зонная структура находится в хорошем качественном и количественном согласии с

экспериментом. Как теория, так и эксперимент демонстрируют наличие зон с выраженной дисперсией, пересекающих уровень Ферми в окрестности точек Γ и M . В частности, размер полученных электронных (в окрестности точки M) и дырочных (в окрестности точки Γ) карманов поверхности Ферми находится в хорошем согласии с экспериментом. Расчетная зонная структура согласуется с экспериментальной в достаточно широком диапазоне энергий, а в области хорошо определенных квазичастиц (от -0.3 до 0.1 эВ – участке линейной зависимости $Re\Sigma(\omega)$), дисперсионные кривые $\varepsilon_{\text{DMFT}}(\mathbf{k})$, полученные в DFT+DMFT, с хорошей точностью связаны с некоррелированной зонной структурой $\varepsilon_{\text{DFT}}(\mathbf{k})$ (рассчитанной в рамках DFT) соотношением $\varepsilon_{\text{DMFT}}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\text{DFT}}(\mathbf{k})/(m^*/m)$.

Представленные результаты демонстрируют важность учета локальных динамических кулоновских корреляций для описания электронной структуры системы LaFePO. Корреляционные эффекты в данном соединении приводят к существенной перенормировке зон, полученных в DFT, в окрестности энергии Ферми. В то же время корреляции не являются настолько сильными, чтобы вызвать существенный перенос спектрального веса от уровня Ферми в хаббардовские зоны. Полученное преобразование электронной структуры при учете кулоновских корреляций не позволяет отнести LaFePO ни к слабо ни к сильно коррелированным соединениям. Поэтому, проводя аналогию с характером влияния кулоновских корреляций на спектральные свойства BaFe₂As₂, KFe₂As₂ и LaFeAsO, можно сделать вывод о том, что соединение LaFePO должно быть отнесено к промежуточно-коррелированным системам.

Важным является наблюдение сосуществования близких величин перенормировки m^*/m у ряда изоструктурных соединений, обладающих достаточно отличающимися критическими температурами сверхпроводящего перехода. Например, в соединении SrFe₂P₂, являющимся изоструктурным ана-

логом ряда $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_C = 37$ К), но не проявляющего сверхпроводящих свойств, анализ различных участков поверхности Ферми (на основе эффекта Де Гааза - Ван Альфена) дал величины эффективной массы от 1.13 до 3.41 [140]. Сравнение фотоэмиссионных спектров с угловым разрешением с данными зонных расчетов для серии изоструктурных систем $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ дало оценку перенормировки спектров от 2 до 4 [141] и 2.4 для системы $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [123]. Двукратная переоценка плазменных частот (полученных в рамках DFT) по сравнению с экспериментом указала на близкую величину перенормировки эффективной массы как в родительских (несверхпроводящих), так и в сверхпроводящих соединениях: SrFe_2As_2 , BaFe_2As_2 , $\text{K}_{0.45}\text{Ba}_{0.55}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($T_C \sim 30$ К), $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ ($T_C \sim 27$ К) [142]. Таким образом, корреляционные эффекты в сверхпроводниках со значительно отличающимися T_C (в большинстве случаев превышающими 20 К), характеризуются величинами перенормировок эффективных масс и спектральных функций, близкими к значению, полученному для системы LaFePO , имеющей $T_C \approx 4$ К. Это указывает на отсутствие непосредственной связи между силой кулоновских корреляционных эффектов и температурой сверхпроводящего перехода в пниктидных системах на основе железа.

4.3.1 Аналитическое продолжение собственно-энергетической части $\Sigma(i\omega)$ на ось действительных энергий в присутствии шума

При расчетах спектральных свойств наиболее часто анализируются интегральная $A(\omega)$, либо разрешенная по волновому вектору спектральная функция $A(\mathbf{k}, \omega)$. Данные теоретические характеристики, используемые для интерпретации и предсказания формы экспериментальных фотоэмиссионных

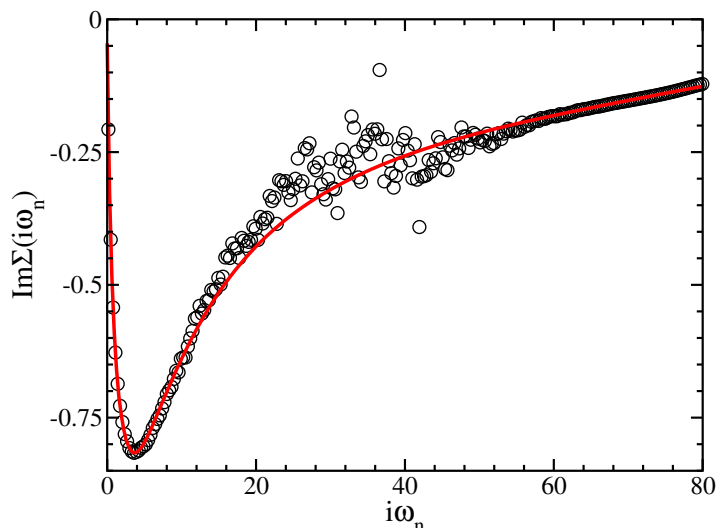


Рисунок 4.4 – Сравнение мнимой части собственной энергии $\Sigma(i\omega)$, рассчитанной методом DFT+DMFT для орбитали d_{xy} (круги) с результатом Паде-аппроксимации, использующей данные только из высокоэнергетической и низкоэнергетической области (сплошная линия).

спектров, напрямую связаны с функцией Грина, самосогласованно вычисляемой в методе DFT+DMFT. Тем не менее, несмотря на кажущуюся простоту построения $A(\omega)$ и $A(\mathbf{k}, \omega)$ по функции Грина, данный процесс существенно осложнен тем, что наиболее широко используемая форма записи уравнений DMFT основана на формализме температурных корреляционных функций, определенных на оси мнимых энергий или мнимого времени. Таким образом, для вычисления спектральной функции системы необходимо выполнить аналитическое продолжение корреляционной функции (функции Грина или собственно-энергетической части), зависящей от мнимого аргумента, в область действительного аргумента.

Ранние реализации расчетной схемы метода DFT+DMFT использовали для решения примесной задачи DMFT итеративную теорию возмущений [74]. Данный метод решения примесной задачи является детерминистическим и численно точным. На практике это, в частности, означает, что вычисляемая примесная функция Грина не имеет численного шума. Экстраполяция такой

функции на действительную ось комплексной плоскости возможна, например, аппроксимантами Паде [77].

В современных реализациях метода DFT+DMFT для решения примесной задачи используется квантовый стохастический метод Монте-Карло. Его отличительной особенностью является присутствие численного шума в вычисляемых средних значениях. При расчетах примесной функции Грина, зависящей от мнимого времени, выполнения преобразования Фурье и решения уравнения Дайсона, данный шум многократно усиливается. В качестве иллюстрации описанного эффекта, на Рисунке 4.4 изображена частотная зависимость собственно-энергетической части для xy орбитали железа соединения LaFePO. Аналитическое продолжение изображенной функции прямым применением аппроксимации Паде приводит к интерполяции в том числе и шумящей части, что крайне негативно сказывается на поведении функции на оси действительных энергий.

Аналитическое продолжение шумящей функции Грина обычно осуществляется методом максимизации энтропии [78], с помощью которого выполняется решение уравнения (4.3.2) относительно спектральной плотности $A(\omega)$:

$$G(\tau) = - \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-\tau\omega}}{1 + e^{-\beta\omega}} A(\omega) . \quad (4.3.2)$$

При подстановке в (4.3.2) фурье-образа решеточной функции Грина, возможен расчет спектральных функций как коррелированных, так и некоррелированных состояний. Особенностью данного способа аналитического продолжения является излишнее сглаживание получаемых спектральных функций. Такой эффект обусловлен экспоненциальным поведением ядра уравнения (4.3.2), не позволяющим разрешить тонкие особенности формы $A(\omega)$ при удалении от уровня Ферми.

Для решения описанной выше проблемы размытия деталей спектральной функции, в данной работе была выполнена адаптация метода аппрокси-

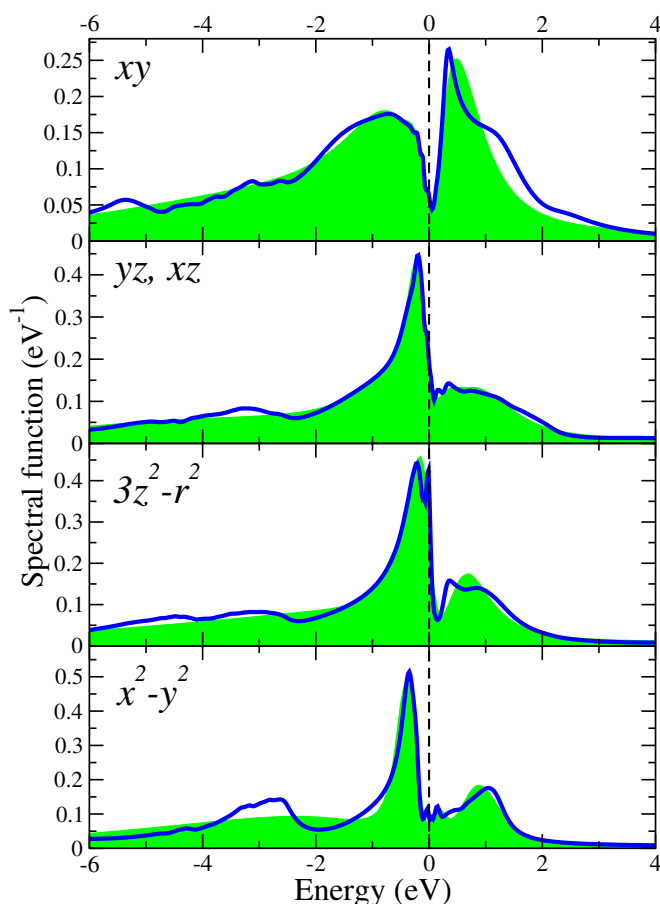


Рисунок 4.5 – Спектральные функции $3d$ орбиталей железа в соединении LaFePO , рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К с использованием подхода максимизации энтропии (закрашенные области) и полученные с использованием собственной энергии, аналитически продолженной на ось действительных энергий методом аппроксимации Паде (сплошные кривые). Уровень Ферми обозначен вертикальной пунктирной линией.

мантов Паде к функциям, содержащим численный шум. А именно, для рассчитанной собственно-энергетической части было отмечено, что амплитуда шума достаточно мала для участков функции $\Sigma(i\omega)$, описывающих перенормировку и перенос спектрального веса в физически релевантном интервале (± 10 эВ относительно уровня Ферми), а также на участках, определяющих сдвиг зон (асимптотика $\Sigma(i\omega)$). Поведение аппроксиманта Паде, построенного с использованием только высокоэнергетической и низкоэнергетической части $\Sigma(i\omega)$, изображено на Рисунке 4.4. Было получено, что аппроксимация, выполненная

указанным способом, не только в точности воспроизводит исходную функцию в области малых и больших частот, но также и эффективно сглаживает шум. Поведение данного аппроксиманта на оси действительных энергий (Рисунок 4.2) полностью физично и позволило правильно оценить величины перенормировок, а также рассчитать спектральные функции $A(\mathbf{k}, \omega)$, полностью описывающие все особенности фотоэмиссионных спектров. Для иллюстрации работы описанной схемы аналитического продолжения в широком энергетическом интервале, на Рисунке 4.5 изображено сравнение спектральных функций, рассчитанных методом максимизации энтропии с результатами, полученными путем аналитического продолжения собственно-энергетической части. Кривые, рассчитанные двумя методами, находятся в качественном согласии. В малой окрестности энергии Ферми согласие является наилучшим, но, по мере удаления от уровня Ферми, спектры, рассчитанные первым способом, становятся все более размытыми, в то время как второй способ позволяет разрешить тонкие особенности спектральной функции в гораздо более широком интервале энергий.

4.4 Спектральные свойства LaNiPO

Исследование электронной структуры и кулоновских корреляций в соединении LaNiPO , по аналогии с LaFePO , было начато с расчетов спектральных свойств методом DFT. Сравнение результатов расчета для данных систем, а также с плотностями состояний соединения LaFeAsO , приведено на Рисунке 4.6. Спектральный вес в окрестности уровня Ферми в обоих случаях обусловлен вкладами $3d$ состояний металла, однако в системе LaNiPO центр тяжести заполненной части $3d$ зоны заметно сдвинут от уровня Ферми. Другое важное расхождение рассчитанных плотностей состояний заключается в

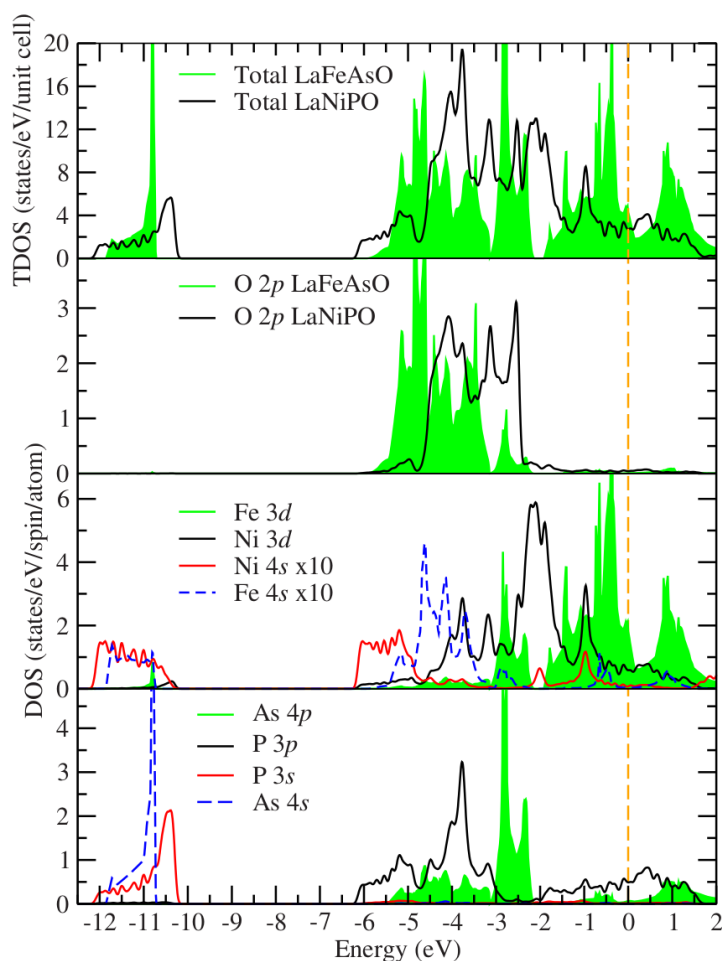


Рисунок 4.6 – Спектральные функции LaNiPO и LaFeAsO, рассчитанные методом DFT. Сверху вниз: сравнение полных спектральных функций, вкладов $2p$ состояний кислорода, $3d$ и $4s$ (в десятикратном увеличении) состояний металла, а также состояний пниктидного элемента. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

большей гибридизации $3d$ состояний никеля с $2p$ состояниями кислорода в интервале энергий от -4 эВ до -2 эВ (относительно уровня Ферми). Также было получено, что значение спектральной плотности на уровне Ферми для LaNiPO существенно меньше по сравнению с таковыми для систем LaFePO и LaFeAsO. Меньшая плотность состояний на уровне Ферми в LaNiPO потенциально может объяснить меньшее значение T_c , регистрируемой для сверхпроводящих систем на основе никеля.

Спектральные функции LaNiPO, рассчитанные в рамках DFT+DMFT,

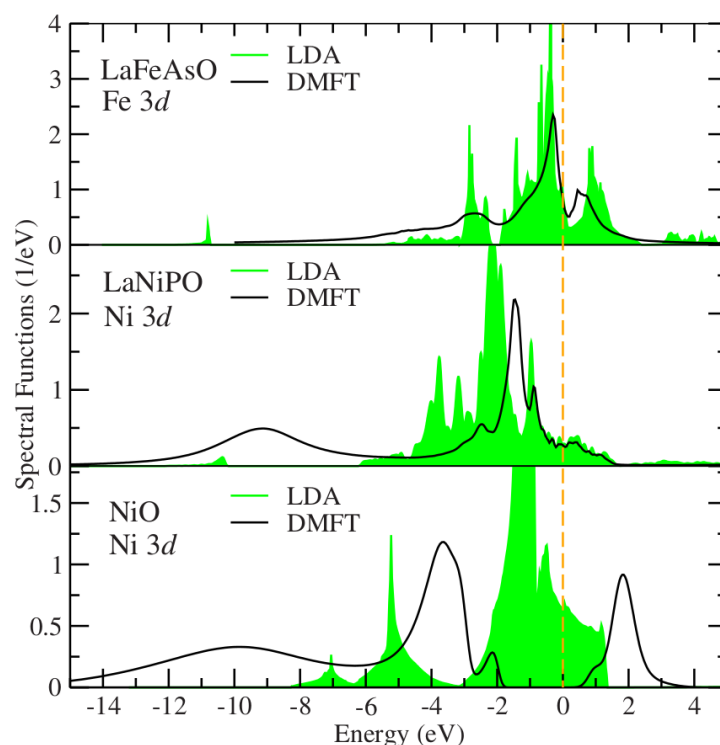


Рисунок 4.7 – Спектральные функции $3d$ состояний железа и никеля в соединениях LaFeAsO (верхний график), LaNiPO (средний график) и NiO (нижний график). Сплошные кривые соответствуют результатам, полученным методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К, закрашенные области обозначают плотности состояний, рассчитанные методом DFT. За начало отсчета энергии принят уровень Ферми.

изображены на Рисунке 4.7 в сравнении с результатами для изоструктурной системы LaFeAsO и классического диэлектрика Мотта NiO. Было получено, что учет корреляционных эффектов не приводит к заметному изменению формы и амплитуды спектральной функции в интервале энергий от -1.0 до 1.0 эВ, так как в данном диапазоне рассчитанная коррелированная спектральная функция с хорошей точностью повторяет DFT результат. В противоположность этому, в области больших энергий происходит существенная перенормировка спектра, сопровождаемая перераспределением спектрального веса. Во-первых, это выражается в сдвиге пика спектральной функций $3d$ состояний никеля с энергии -2.5 эВ в DFT на энергию -1.5 эВ в DFT+DMFT. Во-вторых, спектральный вес из энергетического интервала от

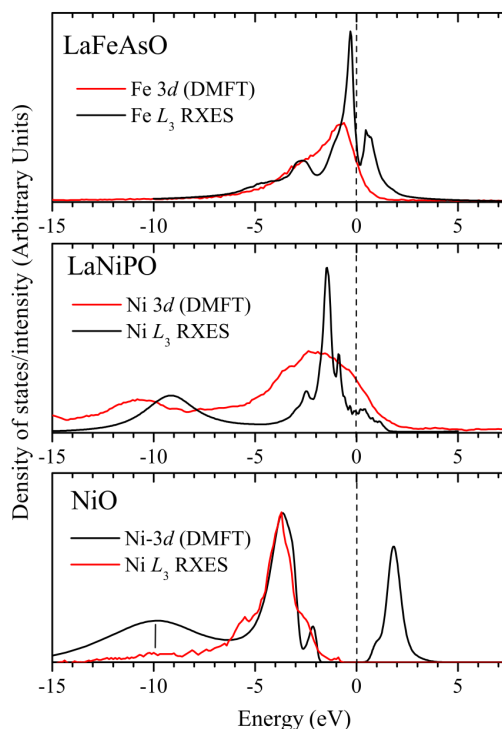


Рисунок 4.8 – Сравнение спектральных функций соединений LaFeAsO, LaNiPO и NiO [143], рассчитанных методом DFT+DMFT для температуры $T = 580$ К (черные кривые) с рентгеновскими фотоэмиссионными спектрами (красные кривые). Уровень ферми соответствует 0 эВ.

–6 до –3 эВ вытесняется в область энергий от –12 до –7 эВ и формирует особенность в виде достаточно широкого пика. Таким образом, влияние корреляционных эффектов на некоррелированную спектральную функцию LaNiPO в малой окрестности уровня Ферми качественно совпадает с LaFeAsO. При больших энергиях эффект учета кулоновского взаимодействия напоминает преобразование некоррелированной электронной структуры NiO, связанное с существенным переносом спектрального веса и формированием нижней хаббардовской зоны, являющейся отличительным признаком режима сильных кулоновских корреляций. Полученные результаты позволяют сделать вывод о существенной роли корреляционных эффектов в формировании энергетического спектра LaNiPO и необходимости учета кулоновского взаимодействия для описания электронной структуры в широком диапазоне энергий.

Сравнение рассчитанных спектральных функций с рентгеновскими фотоэмиссионными спектрами приведено на Рисунке 4.8. Для всех трех рассматриваемых случаев полученные результаты находятся в хорошем качественном согласии с экспериментом. Представленные спектры позволяют явным образом продемонстрировать отсутствие интенсивности на больших энергиях связи (около 9 эВ) в случае LaFeAsO и существенный спектральный вес в данной области для LaNiPO и NiO . Таким образом, существование хаббардовской зоны в LaNiPO и ее отсутствие в LaFeAsO подтверждается экспериментально.

В настоящей главе диссертации приведены результаты анализа электронной структуры двух представителей слоистых оксиниктидных систем, проявляющих сверхпроводящие свойства. Для соединения LaFePO путем расчета спектральных свойств методом $DFT+DMFT$ было показано, что усредненная по $3d$ орбиталям железа величина перенормировки квазичастичной массы близка к 2. Рассчитанное распределение спектрального веса в обратном пространстве хорошо согласуется с фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешением. Показано, что локальные динамические кулоновские корреляции, учет которых позволяет добиться количественно верного описания спектральных свойств, не приводят к формированию хаббардовских зон в энергетическом спектре.

Расчеты электронной структуры соединения LaNiPO , изоструктурного LaFePO , выполненные методом $DFT+DMFT$, показали, что замещение железа никелем приводит к усилению и более выраженному проявлению корреляционных эффектов. В данном случае, в дополнение к перенормировке спектральных функций в окрестности уровня Ферми (по сравнению с DFT результатами), свойственной многим представителям пниктидов и халькогенидов железа, добавляется перенос спектрального веса от уровня

Ферми в область больших энергий под уровнем Ферми, что сопровождается формированием нижней хаббардовской зоны. Демонстрируется, что рассчитанные спектральные функции LaNiPO качественно верно описывают эксперимент (рентгеновские фотоэмиссионные спектры). Таким образом, оксиниктид никеля LaNiPO , в отличие от оксиниктидных и халькогенидных систем на основе железа, является сильно коррелированным соединением.

Расчеты спектральных свойств соединений LaFePO и LaNiPO методом DFT , а также расчеты эффективного гамильтониана для данных систем выполнены совместно с А. В. Лукояновым. Моделирование влияния корреляционных эффектов на электронную структуру LaFePO и LaNiPO в рамках подхода $DFT+DMFT$ проведено автором лично. Анализ результатов расчетов и сравнение с экспериментальными данными выполнен автором совместно с В. И. Анисимовым и Ю. А. Изюмовым (для LaFePO) и Э. З. Курмаевым (для LaNiPO).

Результаты данной главы отражены в двух публикациях в журнале *Physical Review B: LDA+ DMFT spectral functions and effective electron mass enhancement in the superconductor LaFePO* / S. L. Skornyakov, N. A. Skorikov, A. V. Lukoyanov, A. O. Shorikov, V. I. Anisimov // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81. — P. 174522(6) и *Correlation effects in Ni 3d states of LaNiPO* / A. V. Lukoyanov, S. L. Skornyakov, J. A. McLeod, M. Abu-Samak, R. G. Wilks, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, N. A. Skorikov, Yu. A. Izyumov, L. D. Finkelstein, V. I. Anisimov, D. Johrendt // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81. — P. 235121(5).

5 Корреляционные эффекты и спектральные свойства LiFeAs

5.1 Литературный обзор

Соединение LiFeAs, как и изоструктурная система NaFeAs, является еще одним представителем класса '111' пниктидных ВТСП систем на основе железа ($T_c = 18$ К) [144]. Интерес к LiFeAs обусловлен несколькими факторами. Во-первых, в отличие от многих других пниктидных сверхпроводников на основе железа (например, веществ классов '112' и '1111'), высококачественные монокристаллы данного соединения могут быть относительно легко синтезированы и обладают хорошими механическими свойствами. Последнее, в частности, проявляется в возможности скола образца между двумя плоскостями ионов лития. Это позволяет получать электрически нейтральную поверхность, отсутствие нескомпенсированного заряда на которой устраняет сложности на пути экспериментальных исследований электронной структуры, например, методами фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением. Во-вторых, особенностью поверхности Ферми LiFeAs, полученной экспериментально, является слабая выраженность нестинга между электронными и дырочными карманами, характеризуемого плоскостным вектором (π, π) , свойственного большинству родительских систем сверхпроводников на основе железа [145]. Согласно спин-флуктуационному механизму образования куперовских пар, ослабление нестинга должно приводить к менее выраженным спиновым флуктуациям и понижению температуры сверхпроводящего пере-

хода [146, 147, 148]. Одно из противоречий между данной теорией и экспериментом заключается в том, что во многих сверхпроводниках, чья поверхность Ферми лучше удовлетворяет условию плоскостного нестинга, критическая температура оказывается существенно ниже, чем в LiFeAs. Например, в изоструктурном соединении NaFeAs T_c составляет приблизительно 9 К [149]. Более того, попытки добиться увеличения T_c влиянием на нестинг изменением структурных параметров или легированием (в пределах одного семейства ВТСП систем) оказываются успешными лишь в ограниченном числе случаев и не носят систематический характер [150, 151, 152].

Расчеты электронной структуры LiFeAs, выполненные в рамках подхода функционала электронной плотности, показали, что особенности плотностей состояний, зонной структуры и поверхности Ферми данного соединения имеют много общего с таковыми, получаемыми в первопринципных расчетах систем BaFe₂As₂ и LaFeAsO [153, 154]. Более того, теоретические расчеты указывают на энергетическую стабильность решений с магнитными упорядочениями, аналогичными тем, которые были получены в классах соединений '122' и '1111' [154, 155]. Одной из возможных причин сходства результатов DFT расчетов LiFeAs и других систем на основе железа, в реальности обладающих отличными спектральными и магнитными свойствами, является пренебрежение кулоновскими корреляциями в схемах, реализующих подход функционала электронной плотности. Также в пользу важности кулоновских корреляций и магнитных флуктуаций в ВТСП системах на основе железа (как в контексте механизма сверхпроводимости, так и в отношении формирования особенностей электронной структуры) говорит оценка величины константы электрон-фононной связи λ . В случае LiFeAs оценки с использованием зонных расчетов дают λ приблизительно 0.29, что не является достаточным для реализации электрон-фононного механизма сверхпроводимости [156].

Таким образом, ответ на вопрос о силе кулоновских корреляций, а также о степени их влияния на формирование отличительных особенностей электронной структуры LiFeAs, представляется важным для понимания физических свойств данной системы. В настоящей главе диссертации представлены результаты расчета спектральных свойств LiFeAs комбинированным методом DFT+DMFT, позволяющим учитывать локальные динамические корреляционные эффекты в реальных соединениях. Приведены результаты вычисления перенормировок квазичастичной массы m^*/m , а также моделирования интегральных и разрешенных по волновому вектору спектральных функций, выполнено сравнение рассчитанных величин и характеристик с экспериментом.

5.2 Детали расчетов

Расчеты электронной структуры были выполнены методом DFT+DMFT с использованием гамильтониана $\hat{H}(\mathbf{k})$, рассчитанного в базисе функций Ванье. Базисные функции и матричные элементы $\hat{H}(\mathbf{k})$ получены в рамках процедуры проектирования из энергетического интервала, содержащего 16 зон двух формульных единиц LiFeAs в окрестности уровня Ферми (10 зон с преимущественным вкладом $3d$ состояний железа и 6 $4p$ зон, соответствующих мышьяку). Зонная структура без учета кулоновских корреляций рассчитывалась полнопотенциальным методом DFT (программный комплекс ELK, <http://elk.sourceforge.net/>) с обменно-корреляционным потенциалом, взятым в приближении обобщенной градиентной поправки. Коррекция двойного учета кулоновского взаимодействия производилась методом полностью локализованных электронов. Примесная задача DMFT решалась методом квантового Монте-Карло с непрерывным временем в варианте гибридизационного разложения [60] для температуры $T = 290$ К. Локальное кулоновское взаи-

модействие между $3d$ электронами железа учитывалось в виде 'плотность-плотность'. Численные значения кулоновского потенциала для $3d$ состояний вычислялись с использованием хаббардовского параметра $U = 3.5$ эВ и хундовского параметра $J = 0.85$ эВ. Для расчета перенормировок квазичастичной массы m^*/m , соответствующей различным $3d$ состояниям железа, а также для расчета спектральных свойств, было выполнено аналитическое продолжение локальной собственно-энергетической части на ось действительных энергий методом аппроксимации Паде [77].

5.3 Влияние кулоновских корреляций на спектральные свойства

На первом этапе работы было определено влияние кулоновских корреляций на электронную структуру LiFeAs. Для этого было проведено сравнение интегральных спектральных функций, получаемых в рамках методов DFT и DFT+DMFT (Рисунок 5.1). Как DFT, так и DFT+DMFT дают четкое разделение положения вкладов $4p$ и $3d$ состояний на энергетической шкале. А именно, было получено, что спектральный вес $3d$ состояний железа преимущественно локализован в интервале от -2 эВ до $+2$ эВ относительно энергии Ферми, а спектральный вес состояний мышьяка располагается от -6 эВ до -2 эВ. Особенность спектральной функции $3d$ состояний в виде широкого пика, расположенного в интервале -4 эВ до -2 эВ, в случае расчета методом DMFT не является следствием переноса спектрального веса, вызванного корреляционными эффектами. Это следует из отсутствия новых полюсов функции Грина, получаемой в DMFT (по сравнению с DFT), в данном энергетическом окне. Таким образом, отличная от нуля плотность состояний железа в интервале от -6 эВ до -2 эВ не является хаббардовской зоной, а

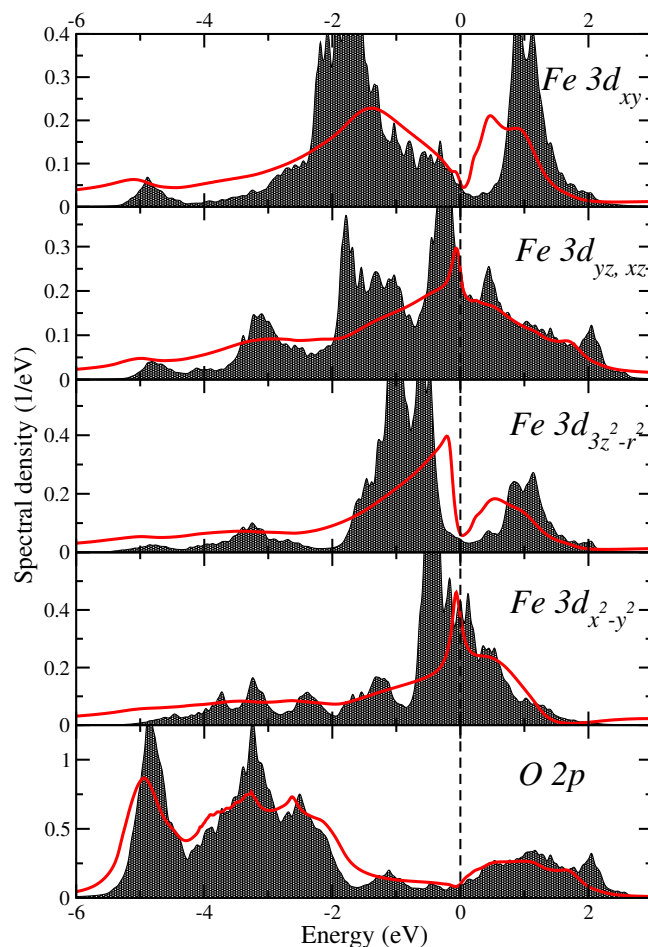


Рисунок 5.1 – Орбитально-разрешенные спектральные функции $3d$ состояний железа и полная спектральная функция мышьяка в соединении LiFeAs , рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

объясняется p - d гибридизацией.

Учет корреляционных эффектов в рамках DMFT не приводит к качественным изменениям формы $3d$ спектральных функций железа, рассчитанных в DFT. Влияние электронных корреляций на спектральные свойства проявляется в существенной перенормировке DFT плотностей состояний, наиболее выраженной в окрестности ± 1.5 эВ относительно энергии Ферми. Наиболее значительным следствием перенормировки является сдвиг пиков спектральных функций заполненных состояний к уровню Ферми. Данные пики присутствуют в спектральных функциях всех $3d$ орбиталей, кроме xy . При этом состояния с симметрией xz, yz и $x^2 - y^2$ характеризуются наибольшей

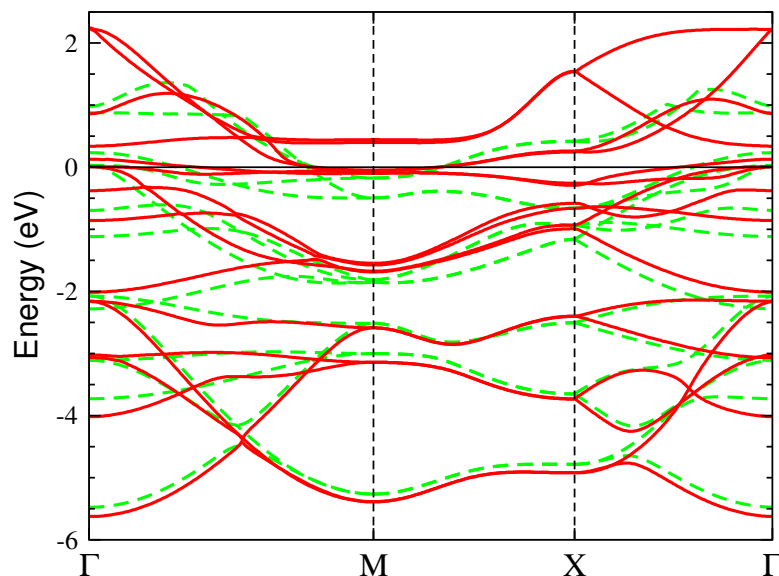


Рисунок 5.2 – Энергетические зоны LiFeAs для пути $\Gamma - M - X - \Gamma$ в тетрагональной зоне Бриллюэна, рассчитанные методом DFT (пунктирные кривые) и DMFT (сплошные кривые). За начало отсчета энергии выбран уровень Ферми.

перенормировкой, а упомянутые пики их спектральных функций располагаются (100 мэВ) ближе к энергии Ферми по сравнению с орбиталью xy (200 мэВ). Наблюдаемая разница в перенормировке спектральных функций, соответствующих орбиталям различной симметрии качественно указывает на орбитальную селективность корреляционных эффектов в $3d$ оболочке железа.

С целью более детального понимания влияния кулоновских корреляций на электронную структуру было произведено сравнение энергетических зон, рассчитанных методами DFT и DFT+DMFT. Результаты, полученные для пути Γ - M - X - Γ в зоне Бриллюэна, приведены на Рисунке 5.2. Зонная структура, соответствующая DFT+DMFT, была визуализирована путем вычисления положения действительной части полюсов решеточной функции Грина на сетке \mathbf{k} -точек выбранных направлений в обратном пространстве. Результат, изображенный на Рисунке 5.2, демонстрирует, что учет корреляционных эффектов эквивалентен масштабному преобразованию зон в окрестно-

Таблица 5.1 – Значения перенормировки квазичастичной массы m^*/m для $3d$ состояний железа, в соединении LiFeAs, полученные в DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К.

	d_{xy}	$d_{yz,xz}$	$d_{3z^2-r^2}$	$d_{x^2-y^2}$
m^*/m	2.01	3.32	2.41	4.09

сти энергии Ферми, полученных в DFT, имеющих преимущественный вклад от $3d$ состояний железа. Важным наблюдением также является неизменность количества и формы зон, пересекающих уровень Ферми, что говорит об отсутствии качественных изменений поверхности Ферми под действием кулоновских корреляций. Положение плоских участков рассчитанной зонной структуры указывает на то, что пики спектральных функций, по положению которых можно судить о величине перенормировки, являются следствием слабой дисперсии зон в окрестности точек X и M .

Для количественной оценки силы кулоновских корреляций было вычислено усиление квазичастичной массы. В случае одной зоны эффективная масса связана с законом дисперсии $\epsilon(\mathbf{k})$ соотношением $m^* = \hbar^2 [1/\nabla_{\mathbf{k}}^2 \epsilon(\mathbf{k})]$. Однако в многоорбитальном случае такой подход плохо подходит для микроскопического анализа, поскольку не позволяет определить эффективную массу для состояний с определенной симметрией. При использовании метода DFT+DMFT, учитывающего только локальные (т.е. не зависящие от волнового вектора) корреляционные эффекты, более удобной величиной для количественного описания силы корреляций является отношение квазичастичных масс, соответствующих DFT (m) и DMFT (m^*) расчетам, которое связывает величину m^*/m с локальной собственно-энергетической частью DFT+DMFT $\Sigma(\omega)$ соотношением $m^*/m = 1 - \frac{\partial \text{Re}\Sigma(\omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=0}$. Так как в рамках подхода DFT+DMFT собственно-энергетическая часть является матрицей в

пространстве орбиталей, возможно определение силы корреляционных эффектов для состояний с конкретной симметрией. Результаты расчета m^*/m для температуры $T = 290$ К представлены в Таблице 5.1. Было получено, что наибольшая перенормировка массы $m^*/m = 4.09$ характеризует состояния с симметрией $x^2 - y^2$. Несколько меньшее значение $m^*/m = 3.32$ было вычислено для орбиталей xz и yz . Остальные $3d$ состояния характеризуются значительной, но, тем не менее, существенно меньшей величиной m^*/m порядка 2. Усредненная по $3d$ оболочке величина m^*/m составляет 3.03, что хорошо согласуется со значением 3.01, полученным в работе [145] путем сравнения фотоэмиссионных спектров с угловым разрешением с результатами зонных расчетов. Величины перенормировок, рассчитанные в данной работе, демонстрируют орбитальную селективность корреляционных эффектов в LiFeAs и хорошо согласуются с наблюдаемым преобразованием спектральных функций, рассчитанных в DFT и DFT+DMFT (Рисунок 5.1). А именно, в окрестности энергии Ферми, где квазичастицы хорошо определены, т.е. действительная часть $\Sigma(\omega)$ является линейной функцией, а мнимая - квадратичной, результат расчета методом DFT+DMFT может быть получен из данных DFT путем масштабного преобразования с коэффициентом m^*/m . Также большая величина перенормировки спектра в окрестности энергии Ферми совместно с отсутствием переноса спектрального веса от уровня Ферми в область больших энергий позволяет классифицировать соединение LiFeAs как промежуточно-коррелированное.

5.4 Моделирование фотоэмиссионных спектров с угловым разрешением

Следующим шагом исследования был анализ зонной структуры и сравнение результатов расчета спектральных свойств с данными фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением. Полученная зонная структура LiFeAs в плоскости, определяемой точками Γ , M и X обратного пространства (Рисунок 5.2) показывает, что уровень Ферми в окрестности точки Γ пересекают три зоны дырочного типа, а в окрестности точки M - три зоны электронного типа, две из которых пересекаются достаточно близко к уровню Ферми. При этом в окрестности точки X отсутствуют зоны, пересекающие уровень Ферми. В силу квазидвумерного характера кристаллической структуры данным дисперсионным кривым соответствуют три цилиндрических дырочных кармана поверхности Ферми, с осью на направлении Γ - Z и три электронных кармана, окружающих направление M - A . Как было отмечено выше, данная конфигурация зон, полученная в рамках расчета методом DFT, сохраняется и при учете локальных динамических корреляционных эффектов методом DFT+DMFT.

Вместе с тем, учет локальных кулоновских корреляций в DFT+DMFT приводит к важным количественным изменениям в распределении спектрального веса на уровне Ферми. В рамках расчета методом DFT сечение карманов поверхности Ферми, центрированных на направлениях Γ - Z и M - A , близко к окружности. При этом диаметр данных окружностей является достаточно близким, что открывает возможность нестинга поверхности Ферми, характеризуемого плоскостным вектором (π, π) , свойственного многим представителям пниктидных и халькогенидных ВТСП систем на основе железа, но не наблюдаемого экспериментально в LiFeAs. Перенормировка зонной струк-

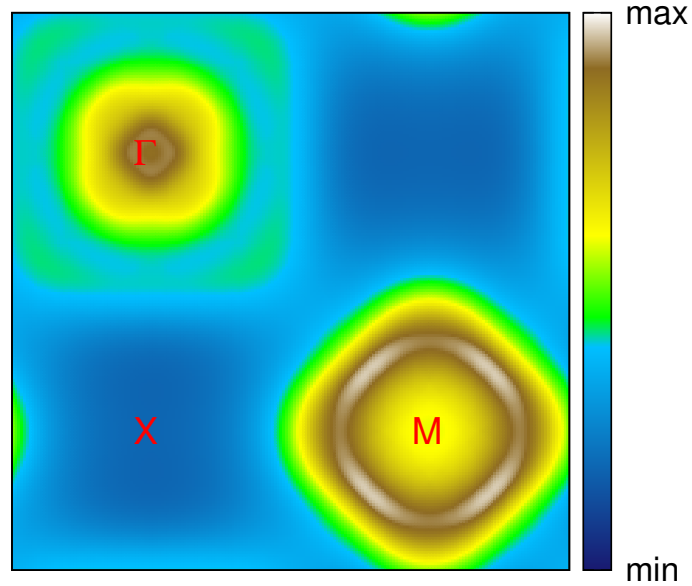


Рисунок 5.3 – Распределение спектрального веса системы LiFeAs в плоскости ΓXM зоны Бриллюэна, рассчитанное методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К и проинтегрированное в энергетическом интервале ± 5 мэВ относительно уровня Ферми.

туры, вычисляемой в DFT, корреляционными эффектами приводит к тому, что положение точки пересечения уровня Ферми зонами на направлении Γ - M смещается ближе к M , а на направлении Γ - X практически не изменяется. Вследствие этого сечение данных карманов поверхности Ферми в плоскости ΓXM вытягивается по направлению Γ - M . В то же время перенормировка практически не оказывает влияния на форму сечения электронных карманов, центрированных на направлении M - A . Для наглядной визуализации сечения поверхности Ферми плоскостью ΓXM , получаемого в DMFT, для волновых векторов, лежащих в данной плоскости была рассчитана спектральная функция $A(\mathbf{k}, \omega)$. Результат интегрирования $A(\mathbf{k}, \omega)$ в энергетическом окне ± 5 эВ относительно энергии Ферми изображен на Рисунке 5.3. Как следует из рассчитанного распределения спектрального веса, форму сечения поверхности Ферми в окрестности точек Γ и M можно охарактеризовать как вложенные квадраты с общим центром пересечения диагоналей. Однако при этом электронные карманы оказываются повернутыми относительно дырочных на

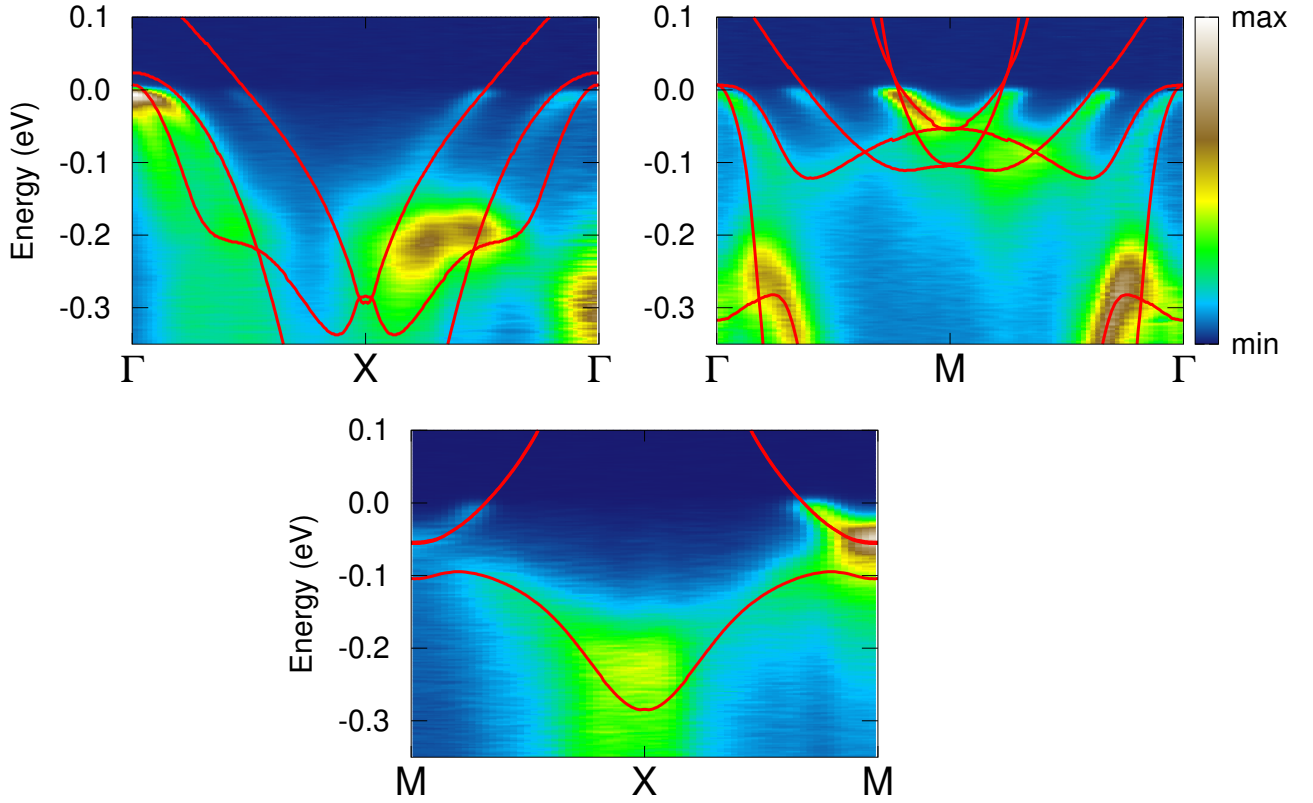


Рисунок 5.4 – Сравнение экспериментального распределения интенсивности фотоэлектронов (цветные контуры) [145] в соединении LiFeAs для путей Γ - X - Γ , Γ - M - Γ , M - X - M тетрагональной зоны Бриллюэна и зонной структуры, рассчитанной методом DFT+DMFT (сплошные линии) для температуры $T = 290$ К. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

угол $\pi/2$. Таким образом, можно утверждать, что поверхность Ферми не имеет протяженных участков электронных и дырочных карманов, совпадающих при трансляции на вектор (π, π) . То есть, учет перенормировки электронной структуры методом DMFT позволяет получить поверхность Ферми, форма которой достаточно плохо удовлетворяет условию нестинга с вектором (π, π) , что согласуется с экспериментом.

Далее было выполнено сравнение расчетного спектра низкоэнергетических возбуждений с экспериментом. Для этого в энергетическом интервале ± 1 эВ на сетке точек обратного пространства были рассчитаны полюсы функции Грина $\hat{G}(\mathbf{k}, \omega) = [(\omega + \mu)\hat{I} - \hat{H}(\mathbf{k}) - \hat{\Sigma}(\omega)]^{-1}$, характеризующие спектр ква-

зичастиц. В данном выражении $\hat{\Sigma}(\omega)$ – собственно-энергетическая часть метода DFT+DMFT, $\hat{H}(\mathbf{k})$ – гамильтониан в базисе функций Ванье (включающий поправку двойного учета кулоновского взаимодействия), μ – химический потенциал. Сравнение положения полюсов $\hat{G}(\mathbf{k}, \omega)$ на направлениях обратного пространства Γ - M , Γ - X и M - X с фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешением [145] представлено на Рисунке 5.4. Данное сравнение демонстрирует качественное и количественное согласие результатов выполненных расчетов с экспериментом в широком энергетическом интервале. А именно, полное совпадение точек пересечения рассчитанных дисперсионных кривых с уровнем Ферми говорит о правильном описании формы поверхности Ферми, особенности которой обсуждались в предыдущем абзаце. Полученный спектр заполненных состояний, включая форму и взаимное расположение зон, также находится в хорошем количественном согласии с экспериментом. Несущественное расхождение положения полюсов и максимумов интенсивности в окрестности точки Γ может являться следствием пренебрежения нелокальностью корреляционных эффектов в DFT+DMFT (т.е. зависимостью величины перенормировки от волнового вектора). В целом, представленные результаты показывают, что орбитальная и энергетическая зависимость локальных корреляционных эффектов, учитываемая в DMFT, является определяющей для получения требуемых перенормировок зонной структуры, что позволяет добиться корректного описания спектральных свойств LiFeAs.

В настоящей главе диссертации приведены результаты исследования влияния кулоновских корреляционных эффектов на спектральные свойства соединения LiFeAs. Моделирование выполнено в рамках метода DFT+DMFT, позволяющего учитывать локальные динамические кулоновские корреляции в частично заполненных электронных оболочках. Было показано, что корреляционные эффекты обладают выраженной орбитальной селективностью

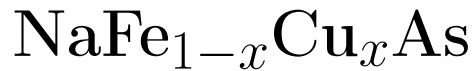
и наиболее сильно проявляют себя для состояний с симметрией t_2 (при выбранной ориентации системы координат это соответствует орбиталям xz , yz и $x^2 - y^2$). Для данных состояний это проявляется в больших значениях перенормировки эффективной массы квазичастиц m^*/m и более сильном масштабном преобразовании соответствующих спектральных функций (рассчитанных методом DFT) в окрестности уровня Ферми. Продемонстрировано, что полученные в $DFT+DMFT$ расчете различия в сдвиге и перенормировке зон вблизи уровня Ферми, обусловленные орбитальной селективностью, приводят к изменению формы поверхности Ферми, рассчитываемой методом DFT . Это объясняет слабо выраженный нестинг между электронными и дырочными карманами поверхности Ферми (по сравнению с другими ВТСП системами на основе железа), регистрируемый в фотоэмиссионных экспериментах с угловым разрешением. Вычисленная величина усредненной перенормировки эффективной массы, а также распределение спектрального веса в обратном пространстве, полученное в подходе $DFT+DMFT$, находятся в хорошем согласии с данными спектроскопии и указывает на важность учета кулоновских корреляций для описания особенностей электронной структуры $LiFeAs$.

Представленные результаты расчетов электронной структуры $LiFeAs$ методом DFT выполнены автором совместно с Д. Ю. Новоселовым и Т. Гюрелем. Расчеты спектральных свойств $LiFeAs$ в рамках подхода $DFT+DMFT$ выполнены лично автором. Анализ полученных результатов проведен автором совместно с В. И. Анисимовым.

Полученные результаты докладывались на семинаре лаборатории Оптики металлов Института физики металлов УрО РАН (апрель 2012 г.) и опубликованы в журнале Письма в ЖЭТФ (*Spectral properties of LiFeAs: an LDA+DMFT study* / S. L. Skornyakov, D. Y. Novoselov, T. Gurel, V. I.

Anisimov // Письма в ЖЭТФ. — 2012. — Т. 96. — С. 123–127.)

6 Переход металл-диэлектрик в



6.1 Литературный обзор

С момента возникновения колоссального интереса к слоистым пниктидным и халькогенидным системам на основе железа, предпринимались неоднократные попытки интерпретировать аномалии в поведении электронных свойств данных соединений (прежде всего переход в сверхпроводящее состояние) путем проведения аналогий с хорошо изученными ВТСП купратами. Такой подход представляется вполне обоснованным по нескольким причинам. Прежде всего, как в ВТСП соединениях на основе железа, так и в купратах, переход в сверхпроводящее состояние связывают с подавлением дальнего антиферромагнитного порядка или нематической фазы [157, 158, 159, 160, 13, 161, 162, 35, 163]. Во многом на основании этого наблюдения была выдвинута гипотеза об определяющей роли антиферромагнитных флуктуаций как составной части механизма перехода данных систем в сверхпроводящее состояние [14, 21, 164, 165, 166, 167]. Еще одной важной особенностью, объединяющей ВТСП купраты со сверхпроводниками на основе пниктидных и халькогенидных соединений, является необходимость учета сильного кулоновского взаимодействия между электронами. При этом изучение свойств, обусловленных межэлектронным взаимодействием (формирование локальных моментов, увеличение эффективной массы) в данных соединениях, указывает на выраженную орбитальную селективность корреляционных

эффектов [168, 130, 169, 170, 171, 172].

Несмотря на явную общность части свойств сверхпроводников на основе железа и ВТСП-купратов, базовые системы данных классов веществ обладают принципиально отличающейся электронной структурой. В случае купратов родительские (т.е. не легированные) соединения являются диэлектриками Мотта с локализованными магнитными моментами [157, 158, 159, 160]. В противоположность этому, родительские системы сверхпроводников на основе железа являются так называемыми 'плохими' металлами, зачастую не проявляющими сверхпроводящих свойств. Это позволяет предположить промежуточную степень кулоновских корреляций и возможность описания свойств электронной подсистемы в рамках коллективизированной картины. Применимость подхода коллективизированных электронов к пниктидам и халькогенидам часто объясняется моноорбитальным характером их электронной структуры в окрестности уровня Ферми, что отличает данные системы от ВТСП купратов, в которых поверхность Ферми сформирована вкладками состояний только одной симметрии ($x^2 - y^2$). И хотя наблюдаемое состояние 'плохого' металла, а также существенные орбитально-селективные перенормировки зонной структуры, фиксируемые в фотоэмиссионных экспериментах с угловым разрешением (в сравнении с результатами расчета методом DFT), не исключают близость пниктидов и халькогенидов железа к моттовскому орбитально-селективному переходу металл-диэлектрик, до сих пор не удавалось синтезировать соединение данного класса, проявляющее диэлектрические свойства [173, 174, 175].

Впервые возможность реализации диэлектрика с кристаллической структурой сверхпроводников на основе железа была продемонстрирована в работе Сонга и соавторов [176]. Было показано, что в соединении NaFeAs замещение железа медью (состав $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$) приводит к пространственному упо-

рядочению ионов меди и железа и сопровождается моттовским переходом металл-диэлектрик. Анализ других свойств, в частности температурной зависимости электросопротивления, также подтвердил диэлектрические свойства $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ и позволил оценить энергию активации [176, 177, 178]. Кроме того, было обнаружено, что ниже температуры Нееля T_N (приблизительно 200 К), диэлектрическая фаза сосуществует с дальним магнитным порядком, характеризуемым волновым вектором $(1, 0, \frac{1}{2})$. Данные сканирующей туннельной микроскопии указывают на то, что диэлектрические свойства $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ сохраняются при повышении температуры существенно выше T_N , что указывает на моттовскую природу диэлектрического состояния [179]. Качественно, о локализации электронных состояний в $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ по сравнению с NaFeAs говорит величина локального момента $1.1 \mu_B$ ($0.09-0.32 \mu_B$ в спин-волновой фазе NaFeAs) [180, 181, 182, 183]. На усиление магнитных взаимодействий при замещении железа медью указывает увеличение температуры Нееля с 40 К в нелегированном соединении до 200 К в $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$.

В контексте сверхпроводимости важным наблюдением является то, что при снижении концентрации меди x в $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$, величина упорядоченного магнитного момента плавно уменьшается. При значении x , близком к 0.5, легированное соединение является сверхпроводником ($T_c = 11$ К) [177, 184]. В этом отношении $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ представляет собой уникальную серию соединений класса сверхпроводников на основе железа, в которых сверхпроводящие составы 'непрерывно' связаны с диэлектриками Мотта, что подчеркивает важность кулоновских корреляций для понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости.

На качественном уровне необходимость учета кулоновских корреляций в частично заполненных оболочках для описания электронной структуры $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ была продемонстрирована в работе Матта и соавторов [178].

Путем расчета электронной структуры магнитно-упорядоченной фазы методом DFT+U и сравнения результатов с фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешением было показано, что $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ при $x = 0.44$ является узкозонным диэлектриком, в котором энергетическая щель формируется за счет сильного локального кулоновского взаимодействия между $3d$ электронами железа. Существование щели в спектре электронных возбуждений было подтверждено в работе [185]. Авторами данного исследования было продемонстрировано, что учет локальных кулоновских корреляций методом DFT+DMFT позволяет добиться значительного улучшения согласия между расчетной и экспериментально определенной зонной структурой. Сравнивая данные расчетов с результатами экспериментов по оптической проводимости, были сделаны выводы, что система $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ является коррелированным диэлектриком, а сам переход металл-диэлектрик при легировании может быть описан как кроссовер между диэлектрической и металлической фазой с сильно некогерентными транспортными свойствами, обусловленными большими флуктуирующими магнитными моментами.

Необходимо отметить, что хотя упомянутые экспериментальные и теоретические работы говорят об определяющей роли локального кулоновского взаимодействия в формировании диэлектрического состояния в $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$, существует возможность и других механизмов локализации электронов. Например, данные экспериментов по ядерному магнитному резонансу, выполненные для магнитно-упорядоченной фазы при $x \leq 0.5$ указали на возможный пространственный беспорядок в цепочках железа и меди [186]. Это дает основание считать, что андерсоновская локализация потенциально также может вносить вклад в формирование диэлектрического состояния $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$.

Данная глава диссертации содержит результаты расчетов электронной структуры и магнитных свойств системы $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$, произведенных с

учетом локальных динамических корреляционных эффектов в рамках метода DFT+DMFT. Представлены результаты моделирования электронной структуры и магнитных свойств при замещении железа медью, полученные с использованием двух физических подходов. Так как в случае NaFeAs легирование медью в первом приближении эквивалентно уменьшению числа валентных электронов в системе, сначала были выполнены модельные DMFT расчеты с различным числом электронов (что также эквивалентно сдвигу уровня Ферми в нелегированном NaFeAs). Это позволило качественно проследить закономерности в эволюции спектральных и магнитных свойств и получить результаты, справедливые для малых концентраций меди. В случае равных концентрации меди и железа сдвиг уровня Ферми нелегированного соединения не является физически оправданным подходом для количественного описания электронных свойств. Это связано с необходимостью учета разности локальных потенциалов меди и железа, что было сделано путем построения сверхъячеек, соответствующих случаю $x = 0.5$. Расчеты, произведенные методом зарядово-согласованного DFT+DMFT для реального пространственного упорядочения меди и железа, позволили корректно описать валентную зону $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ и оценить влияние легирования на обменные взаимодействия.

6.2 Детали расчетов

На этапе исследования влияния легирования медью на спектральные и магнитные свойства NaFeAs в модельном подходе (сдвиг уровня Ферми) были выполнены расчеты зарядовой плотности в рамках подхода DFT, реализованного в базисе плоских волн с использованием метода псевдопотенциала и обобщенной градиентной поправки для обменно-корреляционной энергии.

Далее, применяя процедуру проектирования, в базисе волновых функций Ванье, центрированных на атомах, были рассчитаны матричные элементы гамильтониана $\hat{H}_{mod}(\mathbf{k})$. Построение $\hat{H}_{mod}(\mathbf{k})$ осуществлялось в рамках процедуры проектирования с использованием единого энергетического окна в окрестности уровня Ферми, охватывающего область зон с преимущественным вкладом от шести $4p$ и десяти $3d$ атомных состояний мышьяка и железа, соответственно (две формульных единицы NaFeAs в элементарной ячейке). Корреляционные эффекты в частично заполненной $3d$ оболочке железа были учтены методом DMFT. Уравнения DMFT были решены самосогласованно для парамагнитной фазы NaFeAs. Присутствие меди в ячейке моделировалось косвенным образом путем выполнения расчетов для различного числа электронов. В данном подходе нелегированному соединению в выбранном базисе соответствует 24 электрона на элементарную ячейку, а составу $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ – 22 электрона.

Как в модельном, так и в реалистичном зарядово-согласованном подходе примесная задача DMFT решалась квантовым методом Монте-Карло с непрерывным термодинамическим временем для температуры $T = 290$ К. Локальное кулоновское взаимодействие учитывалось в виде 'плотность-плотность' и параметризовывалось локальным хаббардовским параметром $U = 3.5$ эВ и хундовским внутриатомным обменным параметром $J = 0.85$ эВ. Для поправки двойного учета энергии кулоновского взаимодействия использовался метод полностью локализованных электронов. Интегрированные и разрешенные по волновому вектору спектральные свойства исследовались путем вычисления функции Грина на оси действительных энергий.

6.3 Переход металл-диэлектрик в NaFe_{1-x}Cu_xAs: модель сдвига уровня Ферми

6.3.1 Спектральные свойства

Исследование влияния замещения железа медью в рамках модели было начато с расчета спектральных свойств. На Рисунке 6.1 представлены $3d$ орбитально-разрешенные спектральные функции железа, рассчитанные методом DMFT для различного заполнения $3d$ оболочки. Здесь параметр x имеет смысл одной четверти от числа дырок относительно заполнения зон нелегированного NaFeAs. Таким образом, $x = 0$ соответствует нелегированному соединению (NaFeAs), а $x = 0.5$ - случаю равных концентрации меди и железа (NaFe_{0.5}Cu_{0.5}As). Для более детального понимания эволюции спектральных свойств при легировании, наряду с орбитально-разрешенными интегральными спектральными функциями, методом DFT+DMFT было рассчитано распределение спектрального веса по высокосимметричным направлениям обратного пространства. Результаты данных расчетов изображены на Рисунке 6.2 в сравнении с энергетическими зонами, полученными методом DFT.

Для случая $x = 0$, в согласии с данными предыдущих исследований NaFeAs методом DMFT, рассчитанная электронная структура соответствует коррелированному металлу, что является типичным результатом для сверхпроводников на основе железа и их родительских соединений. А именно, было получено, что $3d$ состояния железа формируют зону шириной около 4 эВ. Спектральные функции t_2 состояний железа ($xy, xz/yz$) имеют выраженные пики под уровнем Ферми, которые являются следствием существования осо-

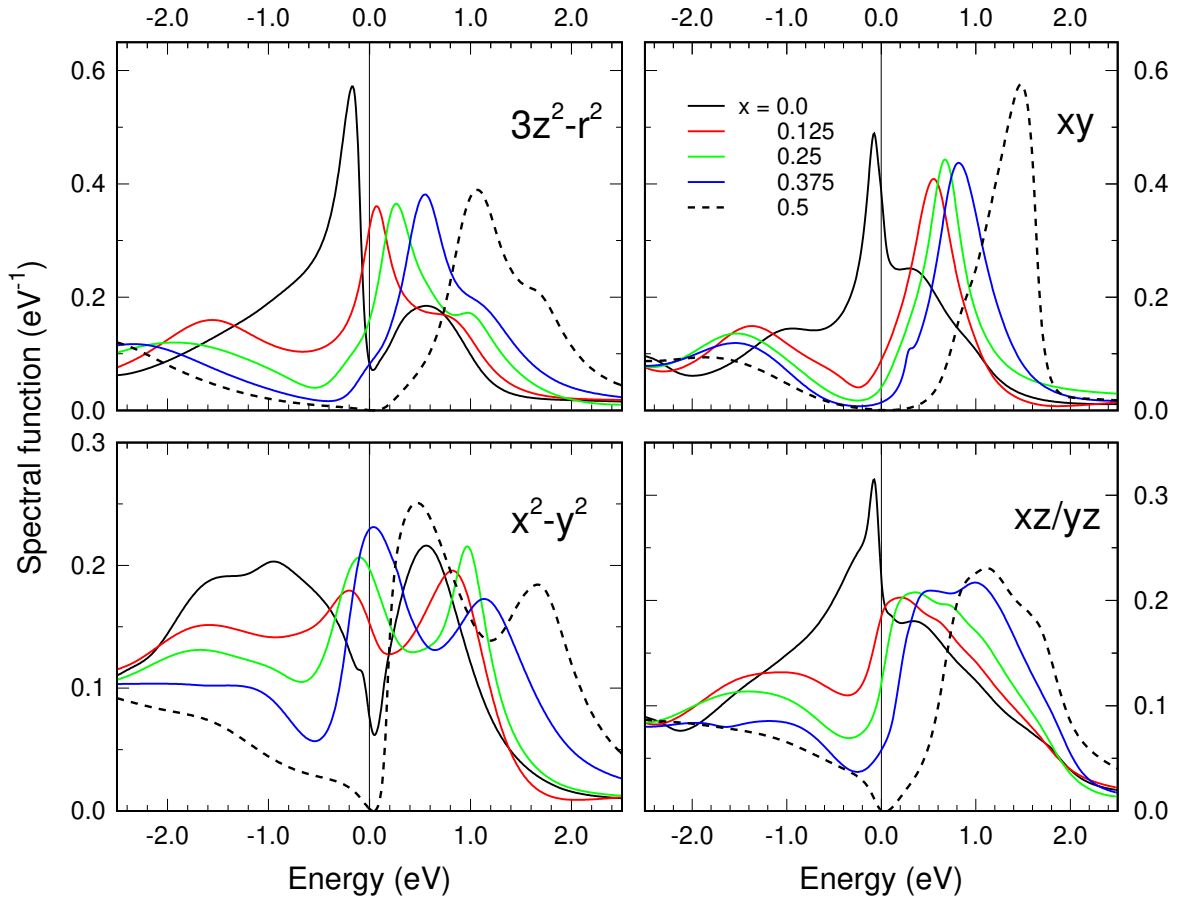


Рисунок 6.1 – Орбитально-разрешенные спектральные функции $3d$ состояний железа в парамагнитном $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$, рассчитанные в рамках модели сдвига уровня Ферми для различных значений параметра легирования x методом DMFT ($T = 290$ K). Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

бенностей Ван Хова в данных системах в окрестности точки M зоны Бриллюэна. Так как распределение спектрального веса в окрестности уровня Ферми характеризуется достаточно слабым размытием, анализ результатов, представленных на Рисунке 6.2, позволяет заключить, что поверхность Ферми состоит из двух пересекающихся дырочных эллиптических карманов, окружающих точку M , и двух почти вырожденных электронных цилиндрических карманов с осью, проходящей через точку Γ , и образующими, параллельными направлению Γ - Z . Таким образом, результат, полученный с учетом корреляционных эффектов для $x = 0$, качественно повторяет все особенности

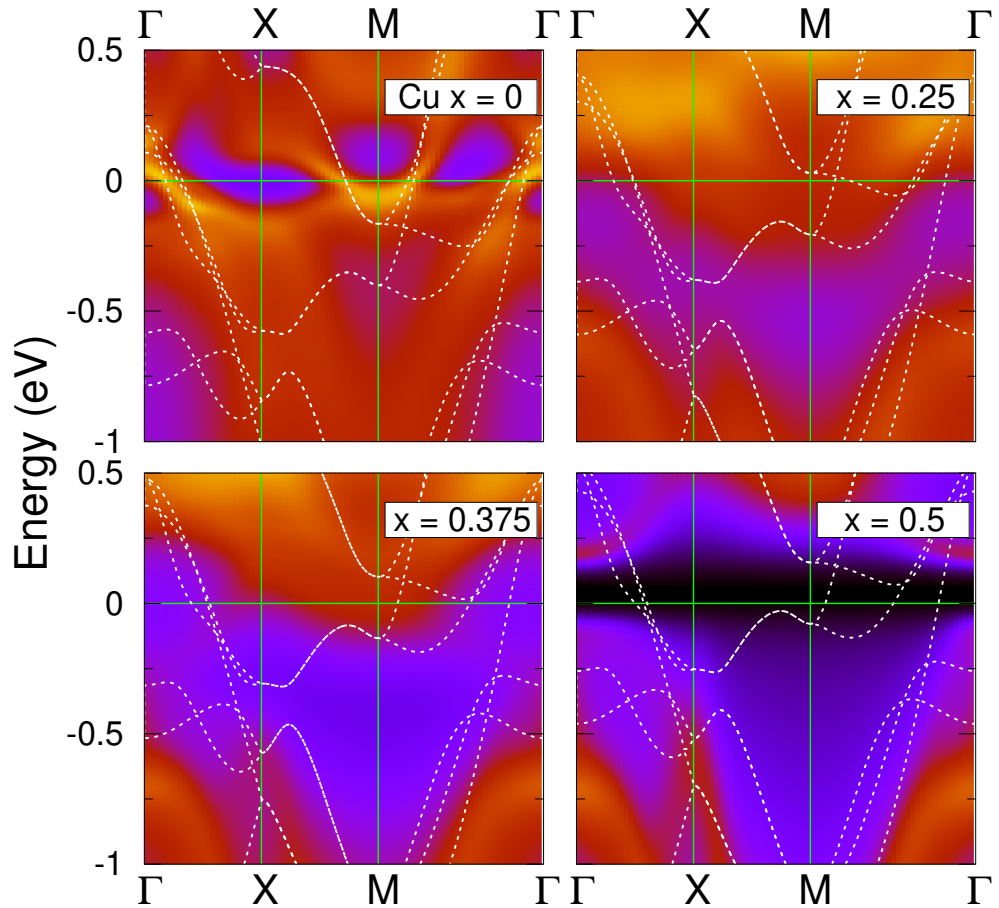


Рисунок 6.2 – Контурные графики: Распределение спектрального веса в парамагнитном $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ вдоль пути Γ - X - M - Γ обратного пространства, рассчитанное в рамках модели сдвига уровня Ферми для различных значений параметра легирования x методом DFT+DMFT. Пунктирные линии: результат расчета зонной структуры методом DFT. Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

зонной структуры и поверхности Ферми, получаемые в рамках DFT. Однако при этом сами энергетические зоны, а также объем электронных и дырочных карманов демонстрируют существенную перенормировку корреляционными эффектами.

Для количественной оценки перенормировок электронной структуры было рассчитано усиление эффективной массы квазичастиц m^*/m , связанное с собственно-энергетической частью $\Sigma(\omega)$ соотношением $m^*/m = 1 - \partial\Sigma(\omega)/\partial\omega|_{\omega \rightarrow 0}$. Так как в рассматриваемом случае $\Sigma(\omega)$ является диагональной матрицей с ненулевыми элементами для $3d$ состояний железа, воз-

Таблица 6.1 – Перенормировка квазичастичной массы m^*/m для $3d$ состояний железа системы $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$, рассчитанная в рамках модели сдвига уровня Ферми при различных значениях параметра легирования x методом DMFT для температуры $T = 290$ К.

Cu x	$3z^2 - r^2$	xz/yz	xy	$x^2 - y^2$
0.0	2.60	3.49	4.34	2.16
0.125	3.31	3.06	5.68	2.03
0.25	3.43	4.95	8.29	2.27
0.375	3.46	6.14	9.60	2.83

можно оценить влияние кулоновских корреляций на орбитали различной симметрии. Результаты расчета m^*/m приведены в Таблице 6.1. Полученные значения позволяют сделать вывод о том, что корреляции являются орбитально-селективными. В данном случае это проявляется в том, что наиболее сильные корреляционные эффекты (m^*/m от 3.5 до 4.3) соответствуют t_2 состояниям, в то время как e состояния оказываются менее коррелированными (m^*/m от 2.2 до 2.6).

Следующим шагом исследования было определение влияния легирования на рассчитанную электронную структуру, а также магнитные свойства NaFeAs . Как было упомянуто выше, замещение железа медью в первом приближении эквивалентно дырочному легированию, т.е. уменьшению числа валентных электронов в системе. Расчеты зонной структуры при различных значениях параметра легирования x , выполненные в рамках теории функционала электронной плотности, приводят к монотонному сдвигу уровня Ферми, что видно по смещению пунктирных кривых на Рисунке 6.2. В частности, для $x = 0.5$ данный сдвиг составляет 330 мэВ, а получаемая электронная структура соответствует металлу с существенной плотностью состояний на уровне Ферми, что находится в качественном противоречии с экспериментальными

данными, указывающими на формирование при данных условиях диэлектрика моттовского типа. Невозможность получения диэлектрика в рамках DFT говорит о важности учета кулоновских корреляций для правильного описания электронной структуры $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$.

Анализ изменения электронной структуры при дырочном легировании, выполненный методом DFT+DMFT, указывает на существенный перенос спектрального веса из окрестности уровня Ферми в область больших энергий. Было получено, что в результате данного переноса происходит формирование диэлектрического состояния при $x > 0.375$. Полученный переход металл-диэлектрик является моттовским, поскольку моделирование было выполнено для парамагнитного состояния. Проявлением изменения спектральных свойств при легировании является существенный сдвиг пиков спектральных функций, а также перемещение данных особенностей из-под уровня Ферми в область энергий пустых состояний (Рисунок 6.1). Например, пики спектральных функций t_2 орбиталей смещаются выше E_F при $x > 0.125$, тогда как для орбиталей с симметрией $x^2 - y^2$ это происходит при $x > 0.375$. Также было отмечено, что в отличие от орбиталей t_2 и $3z^2 - r^2$, в спектральной функции $x^2 - y^2$ при легировании над уровнем Ферми формируются два пика, которые смещаются в область высоких энергий.

Интересным наблюдением является то, что, согласно проведенным расчетам, формирование моттовского диэлектрика $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ происходит через промежуточную стадию, в которой проявляется орбитальная селективность корреляционных эффектов. Например, для $x = 0.375$ спектральная функция состояний с симметрией xy , демонстрирующих наибольшую перенормировку квазичастичной массы, соответствует диэлектрику, в то время как спектральные функции остальных состояний по-прежнему описывают металл. Данную орбитальную селективность также можно проследить из за-

висимости перенормировок m^*/m различных орбиталей от x . При граничном значении параметра легирования ($x = 0.375$) m^*/m для орбиталей xy и xz/yz составляет 9.6 и 6.1, соответственно. В то время как для e орбиталей расчет усиления массы дает 2.8 ($x^2 - y^2$) и 3.5 ($3z^2 - r^2$). Анализ изменения $\Sigma(\omega)$ при легировании указывает на тенденцию к расходимости $\text{Im}\Sigma_{xy}(\omega)$ при $\omega \rightarrow 0$ и приближении к точке перехода, в то время как для орбиталей e симметрии наблюдается плавное нарастание затухания квазичастиц. Таким образом, выполненные расчеты указывают, что легирование сначала приводит к формированию орбитально-селективной моттовской фазы, а при $x = 0.5$ вся система становится диэлектриком с энергетической щелью 0.2 эВ. Данный результат качественно согласуется с DFT+DMFT расчетом электронной структуры NaFeAs без учета дальнего магнитного порядка, в котором для решения примесной задачи использовался метод связанных спинов [187].

Необходимо отметить, что хотя на качественном уровне представленные результаты полностью описывают формирование диэлектрика Мотта в NaFeAs при замещении железа медью, а получаемая величина энергетической щели находится в хорошем количественном согласии с экспериментом, некоторые важные особенности распределения спектрального веса в обратном пространстве не согласуются с данными фотоэмиссионных экспериментов с угловым разрешением [178]. Расчеты с другими значениями параметров U и J (варьируемых в физически обоснованном диапазоне) не привели к улучшению согласия с экспериментом. Предположительно, данное расхождение связано с пренебрежением разностью локальных потенциалов меди и железа в рамках модели сдвига уровня Ферми, которая играет важную роль при больших x . Тем не менее, сама модель физически применима при малых концентрациях меди, когда разница локальных потенциалов не оказывает существенного влияния на сдвиг зон металла нелегированного соединения. Сле-

довательно, полученные результаты необходимо рассматривать в первую очередь с точки зрения понимания тенденций изменения электронных свойств $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ при малых x .

6.3.2 Магнитные свойства

Следующим шагом исследования было изучение влияния легирования на магнитные свойства системы $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$. Как было продемонстрировано в предыдущем параграфе, увеличение x приводит к ослаблению когерентности электронных состояний, как видно, например, из усиления размытия распределения спектрального веса в обратном пространстве, что является одним из признаков приближения родительских систем сверхпроводящих пниктидов и халькогенидов железа к переходу Мотта [168, 130, 170, 171]. В рассматриваемом случае было установлено, что это поведение сопровождается формированием и существенным ростом величин флуктуирующих парамагнитных локальных моментов. В частности, при изменении x от 0 до 0.5 среднее значение мгновенного локального момента $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ увеличивается с 2.3 до 4.4 μ_B . Соответствующий флуктуирующий момент M_{loc} , вычисляемый как среднее по мнимому времени от локальной спиновой восприимчивости $\chi(\tau) = \langle \hat{m}_z(\tau) \hat{m}_z(0) \rangle$ как $M_{\text{loc}} = \left[k_B T \int_0^{1/k_B T} \chi(\tau) d\tau \right]^{1/2}$, где $\hat{m}(\tau)$ - оператор мгновенного локального момента, возрастает с 1.5 до 4.3 μ_B . Таким образом, увеличение x сопровождается усилением локализации магнитных моментов $3d$ электронов. Более наглядно данная локализация может быть проиллюстрирована путем анализа изменения формы зависимости локальной спиновой восприимчивости от мнимого времени (Рисунок 6.3). Как следует из Рисунок 6.3, легирование приводит к уменьшению диапазона изменения $\chi(\tau)$ на интервале от 0 до β : с ростом x кривые $\chi(\tau)$ становятся более 'плоскими' и располагаются ближе к максимально возможному значению. В частности,

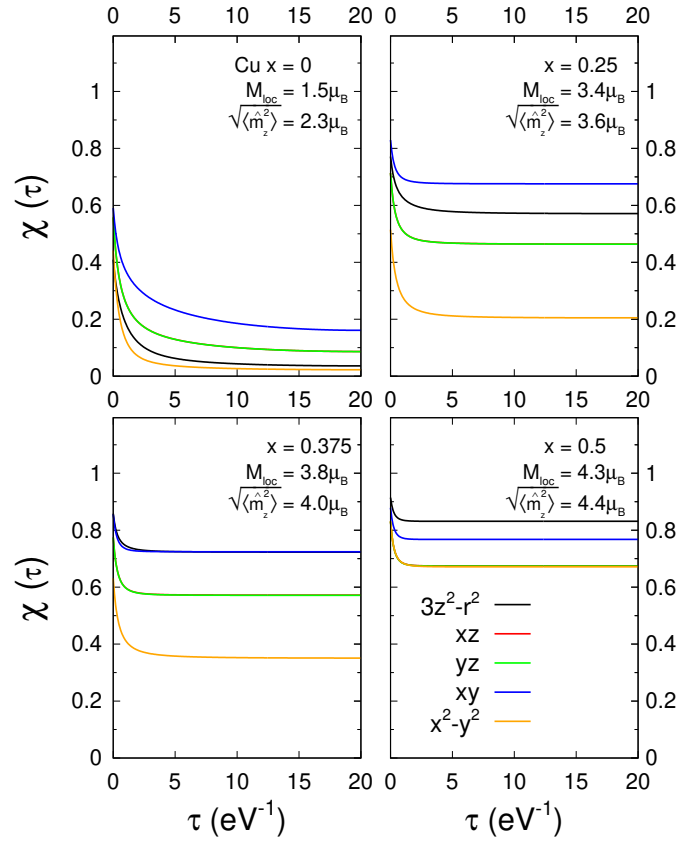


Рисунок 6.3 – Орбитально-разрешенные локальные $3d$ спиновые восприимчивости парамагнитного $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$, рассчитанные в рамках модели сдвига уровня Ферми для различных значений параметра легирования x методом DMFT. На графиках приведены значения среднего квадрата мгновенного локального момента $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$, а также флуктуирующий момент M_{loc} атомов железа.

было получено, что наиболее локализованные моменты соответствуют $3d$ орбиталиям с симметрией xy и $3z^2 - r^2$.

Анализ изменения распределения спектрального веса в обратном пространстве (Рисунок 6.2) указывает на то, что варьирование x (при $x < 0.375$ т.е., когда система еще не перешла в диэлектрическое состояние) сопровождается изменением поверхности Ферми. В этой связи представляется важным изучение влияния легирования на амплитуду и симметрию спиновых флуктуаций. С этой целью была рассчитана зависимость статической спиновой восприимчивости от волнового вектора $\chi(\mathbf{q})$. Результаты расчета, выполненного в приближении петлевой диаграммы, представлены на Рисунке 6.4 для

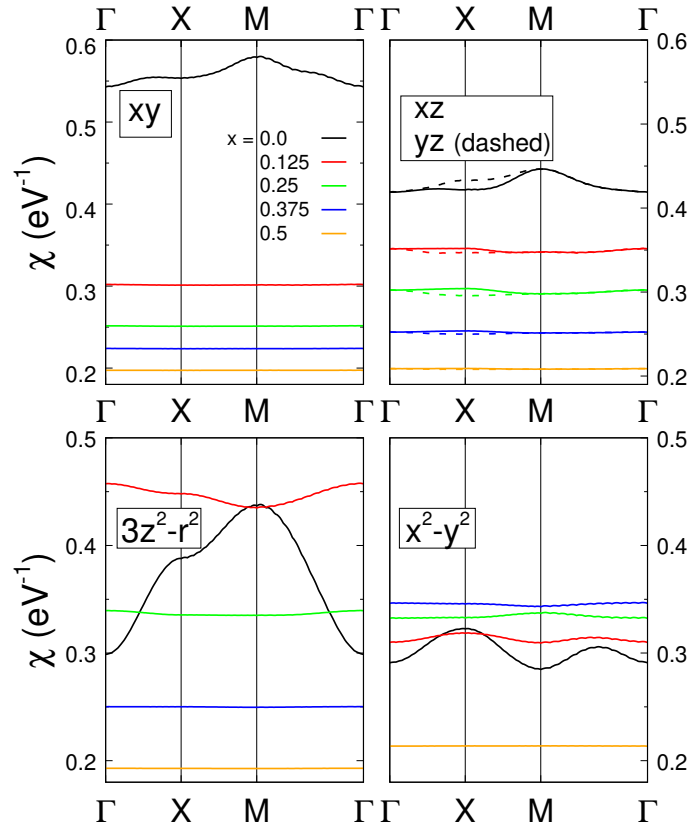


Рисунок 6.4 – Вклады различных $3d$ состояний в статическую спиновую восприимчивость $\chi(\mathbf{q})$ парамагнитного $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$, рассчитанные в рамках модели сдвига уровня Ферми для различных значений x методом DFT+DMFT ($T = 290$ К).

пути Γ - X - M - Γ в обратном пространстве. В нелегированном случае полученные зависимости указывают на то, что $\chi(\mathbf{q})$ имеет выраженный максимум на векторе, соответствующем точке M зоны Бриллюэна. Это хорошо согласуется с вектором нестинга (π, π) в плоскости $k_z = 0$, характерным для нормального состояния родительских систем сверхпроводников на основе железа [14, 15, 161, 146]. Таким образом, полученные данные говорят о том, что как и в других классах сверхпроводников на основе железа, наиболее сильная магнитная неустойчивость нелегированного NaFeAs в отсутствии искажений решетки характеризуется волновым вектором (π, π) , что находится в согласии с имеющимися экспериментальными спектрами спиновых возбуждений [188, 189, 190].

Расчеты зависимости $\chi(\mathbf{q})$ для легированной дырками системы демонстрируют, что с ростом x происходит плавное уменьшение величины восприимчивости орбиталей симметрии t_2 , которая становится независимой от \mathbf{q} уже при $x = 0.125$. В противоположность этому, форма кривых $\chi(\mathbf{q})$ для e орбиталей демонстрирует менее тривиальную зависимость от легирования. Например, для орбитали $3z^2 - r^2$ при $x = 0.125$ сначала происходит подавление пика в точке M и рост ферромагнитных флуктуаций. При этом дальнейшее увеличение x для данной орбитали сопровождается ослаблением зависимости формы кривой восприимчивости от волнового вектора и плавным уменьшением значения $\chi(\mathbf{q})$.

Подытоживая материал данного и предыдущего параграфов, можно сделать вывод, что в системе $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ увеличение концентрации меди x приводит к локализации электронов. При малых значениях x происходит перестройка электронной структуры и уменьшение когерентности состояний $3d$ состояний железа (по сравнению с нелегированным случаем). Данные эффекты являются проявлением моттовской физики и ассоциируются с формированием и усилением локальных моментов вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик, который, как было продемонстрировано, происходит при $x = 0.5$ в согласии с экспериментальными данными. Изложенные результаты указывают на принципиальную важность учета кулоновских корреляционных эффектов для описания перехода металл-диэлектрик в $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$. Как было отмечено, недостатком описания данного перехода в рамках представленного модельного подхода является невозможность получения в расчете важных особенностей валентной зоны диэлектрического $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$. Это происходит по причине пренебрежения изменением локального потенциала при замещении железа медью, что делает подход сдвига уровня Ферми непригодным для изучения физических свойств при больших x . Для решения этой пробле-

мы и исследования электронной структуры диэлектрического $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ был применен метод сверхъячеек, явно учитывающий присутствие в узлах решетки ионов меди.

6.4 Моделирование перехода металл-диэлектрик в $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ методом сверхъячеек

Как было показано в работе Сонга и соавторов, в случае, когда замещение железа медью в NaFeAs близко к половинному, происходит пространственное упорядочение ионов Fe и Cu в виде чередующихся цепочек [176], что делает возможным моделирование свойств состава $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ методом сверхъячеек. В данном параграфе представлены результаты расчета электронной структуры и параметров обменных взаимодействий в NaFeAs и $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ для экспериментально определенных антиферромагнитных упорядочений, изображенных на Рисунке 6.5.

Результаты расчета интегральных и разрешенных по волновому вектору спектральных функций $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$, выполненных спин-поляризованным методом DFT+DMFT, изображены на Рисунке 6.6. Полученные спектральные функции соответствуют диэлектрику с запрещенной щелью 0.3 эВ. Распределение спектрального веса в обратном пространстве для рассмотренной антиферромагнитной конфигурации имеет достаточно малое размытие, что хорошо согласуется с данными модельного расчета для $x = 0.5$, представленными в предыдущем параграфе. Также можно отметить существенное различие положения центров тяжести $3d$ спектральных функций железа, соответствующих различным проекциям спина, вероятно имеющее обменную природу. Рассчитанная величина упорядоченного локального момента

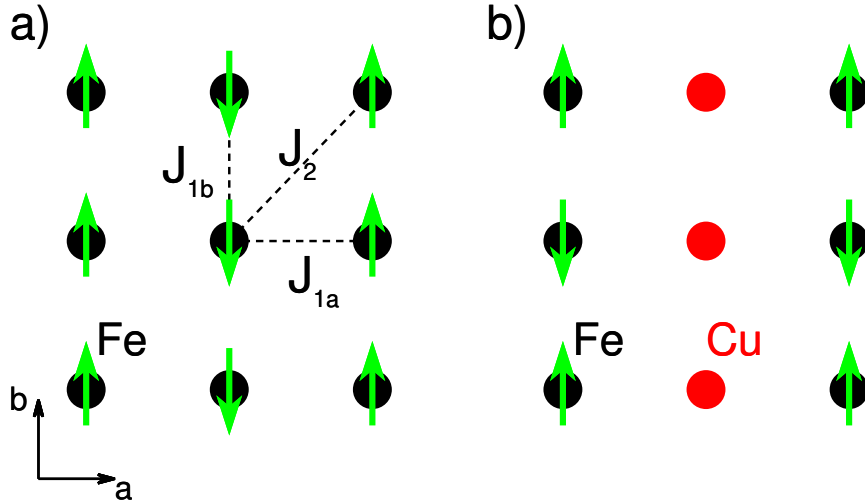


Рисунок 6.5 – Магнитные конфигурации атомов железа в плоскости ab систем NaFeAs (слева) и NaFe_{0.5}Cu_{0.5}As (справа), исследованные методом DFT+DMFT. Обменные пути между соседними атомами железа первого и второго порядка показаны пунктирными линиями.

$3.61 \mu_B$ хорошо согласуется со значением $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle} = 3.65 \mu_B$, полученным в квантовом Монте-Карло, что говорит о стабильности антиферромагнитного решения. Значение полученного локального магнитного момента намного превосходит экспериментальную оценку $1.1 \mu_B$ (на один атом железа). Переоценка степени локализации электронов может быть связана с важностью межузельных флуктуаций, не учитываемых в рамках применяемого метода, а также с возможным разупорядочением ионов меди и железа [191]. Далее были выполнены расчеты спектральных свойств для магнитной конфигурации NaFe_{0.5}Cu_{0.5}As, изображенной на Рисунке 6.5 методом DFT. Полученные спектральные функции соответствуют металлу с большой величиной плотности состояний на уровне Ферми, что говорит об определяющей роли корреляционных эффектов в частично заполненных $3d$ оболочках железа для объяснения формирования диэлектрического состояния при легировании. Учет магнитного упорядочения в NaFe_{0.5}Cu_{0.5}As на уровне DFT сводится к уменьшению ширины $3d$ зоны приблизительно на 20% (по сравнению с NaFeAs).

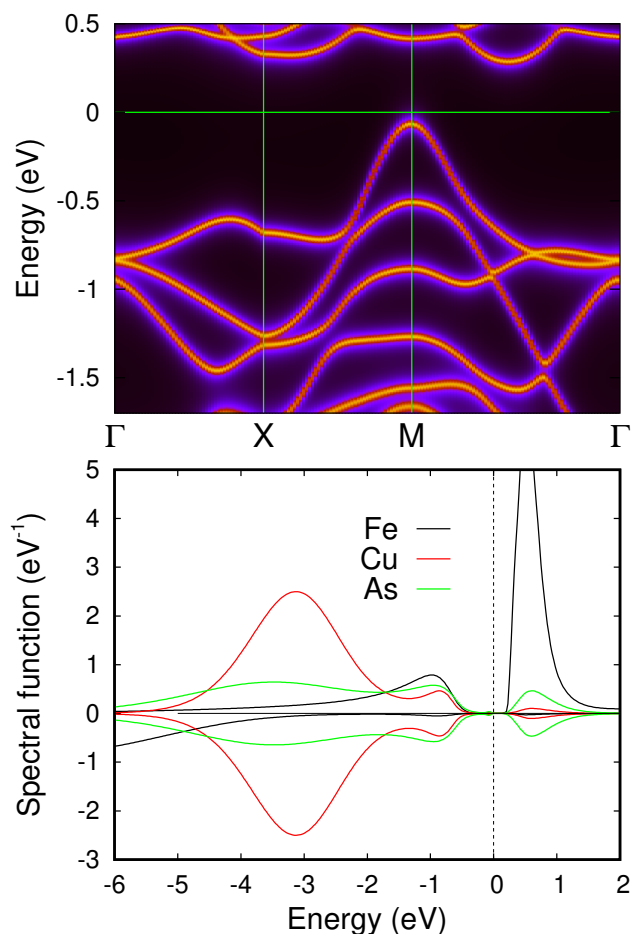


Рисунок 6.6 – Распределение спектрального веса для пути Γ - X - M - Γ в зоне Бриллюэна (сверху) и плотности состояний, соответствующие вкладам различных атомов (снизу) системы $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$, рассчитанные методом DFT+DMFT ($T = 290$ К). Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

Рассчитанное методом DFT+DMFT распределение спектрального веса $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ в обратном пространстве (Рисунок 6.6, верхний график) находится в согласии с экспериментом как по качественному характеру электронной структуры, т.е. диэлектрик с величиной щели приблизительно 0.3 эВ, так и по положению отдельных особенностей низкоэнергетической зонной структуры относительно потолка валентной зоны. Например, в окрестности точки Γ как выполненный расчет, так и фотоэмиссионный эксперимент с угловым разрешением, дают зону, локализованную в энергетическом интервале от -0.7 эВ до -0.5 эВ. Также в согласии с экспериментом находится

и зона, расположенная на направлении X - M - Γ , с максимумом, касающимся уровня Ферми в точке M . Представленный результат демонстрирует значительное улучшение описания экспериментальных спектров $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ по сравнению с модельным подходом, изложенным в предыдущем параграфе. Это подтверждает высказанную гипотезу о важности учета как корреляционных эффектов в $3d$ оболочке, так и явного присутствия ионов меди в узлах решетки.

На завершающем этапе исследования было оценено влияние кулоновского взаимодействия и легирования на обменные взаимодействия. Для этого, используя магнитную теорему локальных сил [192], с функциями Грина, вычисленными в спин-поляризованном DFT+DMFT [193, 194], были рассчитаны обменные интегралы J_{ij} модели Гайзенберга, записанной в виде: $\sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$. Обменные пути, для которых производились расчеты, изображены на Рисунке 6.5. Было получено, что для системы $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ наибольшим является обменный интеграл между ближайшими атомами железа, $J_{1a} = 23$ мэВ (вычислен для температуры $T = 290$ К и $S = 2$). Обменные параметры между соседями второго порядка, а также между ближайшими атомами железа, находящимися в разных слоях, на порядок меньше J_{1a} . В нелегированном соединении были получены следующие плоскостные обменные интегралы: между соседними атомами железа первого порядка $J_{1a} = 31$ мэВ и $J_{1b} = -22$ мэВ, а для соседей второго порядка $J_2 = 11$ мэВ (вычислены для температуры $T = 145$ К и $S = 1/2$). Этот результат хорошо согласуется с данными, извлеченными из анализа дисперсии спиновых волн в NaFeAs [183]. Вычисленный в квантовом Монте-Карло средний локальный момент составил $2.03 \mu_B$. Также было получено, что антиферромагнитное упорядочение в NaFeAs становится нестабильным при $T > 145$ К. Данная оценка нижней границы температуры стабильности антиферромагнетизма хорошо согласуется с эксперименталь-

ными данными для температуры Нееля в NaFeAs .

В данной главе диссертации описаны и проанализированы результаты моделирования перехода металл-диэлектрик в системе NaFeAs при легировании медью по железу. Исследование выполнено в рамках подхода $DFT+DMFT$, учитывающего локальные динамические кулоновские корреляции в частично заполненных оболочках железа. Применены два метода учета замещения атомов железа. В первом методе различные концентрации меди моделировались путем сдвига уровня Ферми (т.е. как дырочное легирование NaFeAs). Во втором методе рассматривался случай равных концентраций меди и железа ($\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$) с экспериментально установленным пространственным упорядочением данных ионов, для чего был использован метод сверхъядер.

Было получено, что учет легирования медью в модели сдвига уровня Ферми в рамках подхода $DFT+DMFT$ позволяет описать переход металл-диэлектрик при значениях концентрации дырок (относительно нелегированного NaFeAs), соответствующей системе $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$. Показано, что использование данной модели при расчетах электронной структуры методом DFT дает металлическое решение, что указывает на принципиальную важность учета кулоновских корреляций. Полученная в рамках $DFT+DMFT$ величина энергетической щели, равная 0.2 эВ, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Рассчитанные локальная спиновая восприимчивость и зависимость статической спиновой восприимчивости от волнового вектора позволили сделать вывод об орбитально-селективной локализации электронов и изменении симметрии спиновых флуктуаций при малых концентрациях меди. В то же время, полученное распределение спектрального веса в валентной зоне имеет существенные расхождения с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешени-

ем. Таким образом, описание перехода металл-диэлектрик в модели сдвига уровня Ферми возможно только на качественном уровне и только только при учете межэлектронного взаимодействия. В то же самое время, данная модель является физически пригодной для понимания тенденций изменения спектральных и магнитных свойств $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ при малых x . Был сделан вывод, что описание валентной зоны требует принятия в рассмотрение разности локальных потенциалов меди и железа, а также реального пространственного упорядочения данных ионов.

Расчеты электронной структуры, выполненные методом $\text{DFT}+\text{DMFT}$, в которых присутствие меди в узлах решетки было учтено явным образом путем построения соответствующей элементарной ячейки (состав $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$), позволили существенно улучшить описание спектральных свойств. Рассчитанные спектральные функции и распределение спектрального веса в обратном пространстве для соединения $\text{NaFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{As}$ соответствуют диэлектрику с энергетической щелью 0.3 эВ, что близко к величине щели, рассчитанной в модели сдвига уровня Ферми, и находится в хорошем согласии с экспериментом. Важным отличием рассчитанной зонной структуры от результата, получаемого без явного учета присутствия меди в элементарной ячейке, является корректное описание распределения спектрального веса в валентной зоне, воспроизводящее фотоэмиссионные спектры с угловым разрешением. Дополнительно были вычислены обменные параметры модели Гайзенберга, величины которых находятся в хорошем согласии с экспериментальными оценками.

Таким образом, была продемонстрирована возможность описания электронной структуры и магнитных свойств системы $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ с использованием комбинированного подхода $\text{DFT}+\text{DMFT}$. Было показано, что ключевым фактором для объяснения изменения физических свойств NaFeAs

при легировании медью является учет локальных динамических корреляционных эффектов. Продемонстрировано, что при малых концентрациях меди применима модель сдвига уровня Ферми исходного соединения NaFeAs , а описание спектральных свойств и обменных параметров вблизи формирования диэлектрического состояния (x близко к 0.5) возможно в подходе сверхъядер, что обусловлено существенным различием локальных потенциалов меди и железа.

Расчет спектральных свойств $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ выполнен лично автором. Интерпретация и анализ полученных данных произведена автором совместно с И. В. Леоновым и В. И. Анисимовым.

По результатам исследования опубликована статья в журнале *Physical Review B* (Skornyakov, S. L. *Orbital-selective coherence-incoherence crossover and metal-insulator transition in Cu-doped NaFeAs* / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, I. Leonov // *Phys. Rev. B.* — 2021. — Vol. 103. — P. 155115(8).).

7 Структурные и магнитные переходы в FeSe

7.1 Литературный обзор

Среди сверхпроводящих соединений на основе железа особое место занимают бинарные системы (так называемое семейство '11'). Представителем данных соединений является селенид железа FeSe, который при нормальных условиях имеет тетрагональную структуру (Рисунок 7.1), описываемую пространственной группой симметрии $P4/nmm$. Кристаллическая решетка FeSe является квазидвумерной, состоящей из слоев ионов железа, находящихся в тетраэдрическом окружении селена. В случае FeSe двумерность выражена сильнее по сравнению с ВТСП пниктидами, так как упомянутые слои связаны слабыми короткодействующими силами Ван-дер-Ваальса. Поскольку плоскости из ионов железа в тетраэдрическом окружении лигандов являются общим структурным элементом всех ВТСП соединений на основе железа, FeSe часто рассматривается как простейшая модельная система, достаточная для понимания механизмов формирования аномальных свойств родительских соединений нового класса сверхпроводников.

Сверхпроводящие свойства FeSe чрезвычайно чувствительны к изменению параметров кристаллической структуры. Температура сверхпроводящего перехода T_c , которая при нормальном давлении для состава, близкого к стехиометрическому, составляет 8 К [11], может быть увеличена в разы. Например, расширение решетки при частичном замещении селена теллуром

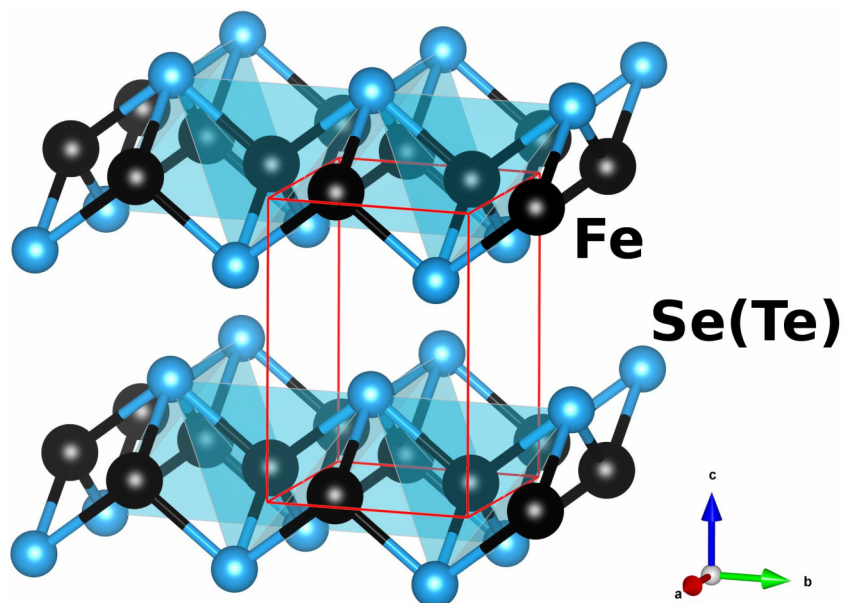


Рисунок 7.1 – Кристаллическая структура соединений FeSe(Te) в тетрагональной фазе. Черные шары соответствуют атомам железа, светлые - атомам селена (теллура).

сопровождается увеличением T_c до 14 К [195, 196, 197]. Данное замещение принято называть химическим отрицательным давлением, так как ионный радиус теллура больше, чем у селена, а число валентных электронов не меняется. Еще более высокие значения критической температуры регистрируются под давлением ($T_c = 37$ К) [198] или при интеркаляции калием между слоев FeSe₄ ($T_c = 40$ К) [199]. Дальнейшее увеличение T_c до 65 – 109 К обнаружено для монослоя FeSe, выращенного на подложке SrTiO₃ [200]. Необходимо отметить, что сжатие решетки ‘химическим’ способом, например путем замещения селена серой (меньший ионный радиус), не приводит к росту T_c . Напротив, в тетрагональной фазе FeS критическая температура падает до $T_c = 5$ К [201, 202].

В сравнении с большинством ВТСП пниктидов, FeSe демонстрирует необычный магнетизм. Например, в стехиометрическом случае в данной системе не обнаружено фазы с дальним магнитным порядком при нормальном давлении, хотя при тех же условиях FeSe становится сверхпроводником с

понижением температуры. В то же время установлено, что вблизи сверхпроводящего перехода, как и в пниктидах, усиливаются спиновые флуктуации, характеризуемые волновым вектором (π, π) [203, 204, 205, 206, 207]. Также известно, что полное замещение селена теллуrom (изоэлектронная изоструктурная система FeTe) приводит к появлению дальнего магнитного порядка ниже температуры Нееля $T_N = 70$ К, однако, в отличие от магнитных фаз пниктидов, антиферромагнетизм FeTe характеризуется вектором магнитной структуры $Q_m = (\pi, 0)$ [208, 188, 209, 210]. Под давлением система FeTe демонстрирует переход в тетрагональную фазу с меньшим объемом, сопровождаемый коллапсом локальных магнитных моментов [211, 212]. При этом, несмотря на возможность подавления магнетизма, FeTe не проявляет сверхпроводящих свойств.

Электронная структура FeSe активно исследовалась методами фотоэмиссионной спектроскопии, а также в рамках теоретических вычислительных подходов. Фотоэмиссионные эксперименты с угловым разрешением указывают на существенное сужение электронных зон вблизи уровня Ферми (по сравнению с результатами зонных расчетов) и дают оценку увеличения эффективной массы m^*/m в широком диапазоне от 3 до 20 [213, 214, 215, 216]. Это указывает на сильные кулоновские корреляции, демонстрирующие орбитально-селективную природу [217, 218]. Фотоэмиссионные эксперименты указывают на подавление когерентных квазичастиц в серии систем $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ при увеличении x [217, 218, 219], что может быть связано с увеличением силы корреляций. С ростом концентрации теллура регистрируется уменьшение спектрального веса в окрестности точки M зоны Бриллюэна, сопровождаемое появлением спектрального веса в окрестности точки X [217, 218], что говорит о перестройке электронной структуры при легировании ('химическом' расширении решетки) и о важной роли электронного взаимодействия в этом

процессе. Влияние дальнего магнитного порядка и искажений решетки на электронную структуру представителей класса '11' в основном исследовалось в рамках теории функционала плотности [220, 221, 222].

Следует отметить, что кулоновские корреляции важны не только для понимания особенностей фотоэмиссионных спектров. Например, в рамках теоретических исследований установлено, что корреляционные эффекты вносят определяющий вклад в формирование аномалии в сжимаемости при изменении отношения ширины зоны к параметру кулоновского взаимодействия [223]. Это коррелирует с увеличением T_c под давлением и указывает на сложную взаимосвязь электронных и решеточных степеней свободы в FeSe. Показано, что область фазовой диаграммы, в которой фиксируется аномалия, определяется в первую очередь параметром Хунда J , что находится в согласии с наблюдением орбитально-зависимой перенормировки зонной структуры.

Изложенные выше экспериментальные данные указывают, что изоэлектронное изменение параметров кристаллической структуры является эффективным средством для контроля как магнитных, так и сверхпроводящих свойств семейства '11'. При этом кулоновское взаимодействие между валентными электронами во многом определяет спектральные и решеточные свойства данного соединения. По этой причине взаимосвязь структурных свойств, электронной структуры и магнетизма FeSe заслуживает дальнейшего всестороннего изучения.

В данной главе диссертации приведены результаты численного моделирования и анализа изменения структурных, магнитных и спектральных свойств соединения FeSe при расширении и сжатии кристаллической решетки. Большинство расчетов выполнено для конечных температур с учетом динамических кулоновских корреляций между электронами частично заполненных оболочек железа.

7.2 Детали расчетов

Моделирование свойств селенида железа было выполнено для тетрагональной фазы и осуществлялось двумя классами методов. Для парамагнитного случая применялся метод DFT+DMFT, позволяющий учесть динамику одноузельных кулоновских корреляций. Использовались две реализации расчетной схемы DFT+DMFT: с самосогласованием по зарядовой плотности и без. При этом качественного влияния эффекта самосогласования зарядовой плотности на основные результаты выявлено не было. Расчеты для различных типов дальнего магнитного порядка производились методом функционала электронной плотности в приближении обобщенной градиентной поправки.

Была применена реализация DFT в рамках метода 'ультрамягких' псевдопотенциалов и базиса плоских волн. Энергетические отсечки разложения зарядовой плотности и волновых функций составляли 450 Ry и 45 Ry, соответственно. Обменно-корреляционный потенциал был взят в виде PBE (Perdew-Burke-Erzenhof) [92]. Для интегрирования по элементарной ячейке обратного пространства использовалась равномерная сетка из 512 точек.

Решение примесной задачи теории динамического среднего поля выполнялось методом квантового Монте-Карло с непрерывным временем в варианте гибридизационного разложения [60]. Кулоновский член примесной модели Андерсона учитывался в виде 'плотность-плотность'. Матричные элементы кулоновского взаимодействия в частично заполненных $3d$ оболочках железа вычислялись с использованием параметризации слэтеровскими интегралами ($U = 3.5$ эВ и $J = 0.85$ эВ), взятыми из литературы [27, 28]. Предполагалось, что рассмотренные изменения кристаллической структуры не оказывают существенного влияния на значения параметров кулоновского взаимодействия. Спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось. Коррекция двойного уче-

та кулоновского взаимодействия производилась в пределе полной локализации электронов (FLL - Fully Localized Limit) [41, 224, 76].

Определение объема ячейки для нормального давления и объемного модуля выполнялось путем интерполяции рассчитанных точек энергетического профиля (зависимости внутренней энергии элементарной ячейки от ее объема) уравнением состояния Бирча-Мурнагана третьего порядка [225, 226]. Точность самосогласованного расчета внутренней энергии (на элементарную ячейку) составляла 10^{-10} эВ в рамках DFT, и 10^{-4} эВ в DFT+DMFT .

Для расчета спектральных свойств применялась процедура аналитического продолжения собственно-энергетической части, зависящей от мнимой (мацубаровской) частоты, на ось действительных энергий с использованием аппроксимации Паде [77]. Полученная функция $\Sigma(\omega)$ использовалась для вычисления решеточной функции Грина и построения интегральных спектров $A(\omega)$, а также вычисления распределения спектрального веса в обратном пространстве $A(\mathbf{k}, \omega)$. Также для расчета плотностей $3d$ состояний железа применялся метод максимизации энтропии [78, 79].

Анализ симметрии спиновых возбуждений в парамагнитной фазе выполнялся путем расчета зависимости статической восприимчивости от волнового вектора с использованием петлевой диаграммы,

$$\hat{\chi}(\mathbf{q}, T) = -k_B T \sum_{\mathbf{k}, i\omega} \hat{G}(\mathbf{k}, i\omega) \hat{G}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\omega), \quad (7.2.1)$$

где $\hat{G}(\mathbf{k}, i\omega)$ - локальная функция Грина, вычисляемая в DFT+DMFT. Степень локализации спинов в различных состояниях оценивалась из анализа вида корреляционной функции $\chi_i(\tau) = \langle m_i(\tau) m_i(0) \rangle$, рассчитываемой методом Монте-Карло. Здесь $\langle \dots \rangle$ - обозначение термодинамического среднего $m_i(\tau)$ - мгновенное значение магнитного момента в состоянии с номером i . Необходимо отметить, что точное вычисление восприимчивости $\hat{\chi}(\mathbf{q}, T)$ тре-

бует учета вершинных поправок, что является нетривиальной задачей, не имеющей систематического решения. Авторами работы [227] было показано, что в случае сверхпроводников на основе железа вершинные поправки могут существенно менять вид динамической восприимчивости $\hat{\chi}(\mathbf{q}, \omega, T)$, однако в пределе $\omega \rightarrow 0$ эффект данных поправок сводится к масштабному преобразованию, не изменяющему форму кривой $\hat{\chi}(\mathbf{q})$.

7.3 Структурная оптимизация при пропорциональном изменении параметров ячейки

На первом этапе исследования влияния корреляционных эффектов на решеточные свойства FeSe была выполнена оптимизация объема элементарной ячейки тетрагональной структуры. Изменение объема считалось гидростатическим, то есть рассматривалось только пропорциональное расширение и сжатие ячейки в направлениях базисных векторов. Это достигалось фиксацией отношения a и c на экспериментально определенном значении $c/a = 1.458$ [228, 229] и варьированием постоянной решетки a . Зависимости внутренней энергии элементарной ячейки FeSe от a , рассчитанные в рамках метода DFT+DMFT для температуры $T = 390$ К и спин-неполяризованного метода обобщенной градиентной поправки изображены на Рисунке 7.2 пунктирной кривой.

В рамках GGA энергетический профиль имеет вид, близкий к параболическому, в широком диапазоне изменения постоянной решетки a . Рассчитанная постоянная для нормального давления решетки составила $a = 6.92 a_0$ (a_0 - боровский радиус), что на 3% меньше экспериментально определенного значения. Данный профиль описывается уравнением состояния с упругим

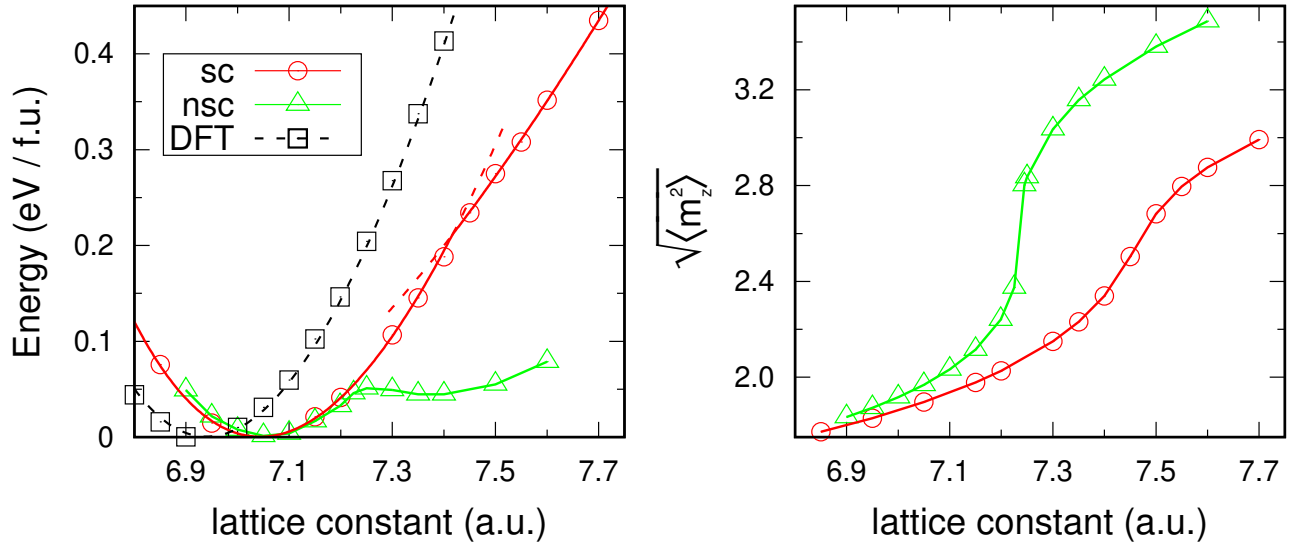


Рисунок 7.2 – Зависимости внутренней энергии (левые графики) элементарной ячейки и локального момента атома железа (правые графики) от постоянной решетки a в системе FeSe, рассчитанные зарядово-несогласованным (треугольники) и зарядово-согласованным (круги) методом DFT+DMFT для температуры $T = 390$ К. Для сравнения приведен энергетический профиль, полученный спин-неполяризованным методом DFT (квадраты, пунктирная линия).

объемным модулем $K = 116$ ГПа, что значительно превышает любые имеющиеся экспериментальные оценки K для FeSe. Переоценка упругого объемного модуля, недооценка объема ячейки, а также экспериментальные данные относительно перенормировки зонной структуры в окрестности уровня Ферми и большой эффективной массе говорят о важности эффектов межэлектронного взаимодействия для понимания решеточных свойств FeSe. Как было отмечено выше, в данном исследовании использовались две реализации метода DFT+DMFT: с самосогласованием зарядовой плотности и без таковой. Так как оба подхода дают качественно одинаковые результаты, дальнейшее изложение основано на описании данных зарядово-самосогласованных расчетов без заострения внимания на количественных различиях с зарядово-несогласованным случаем.

Учет корреляционных эффектов методом DFT+DMFT приводит к суще-

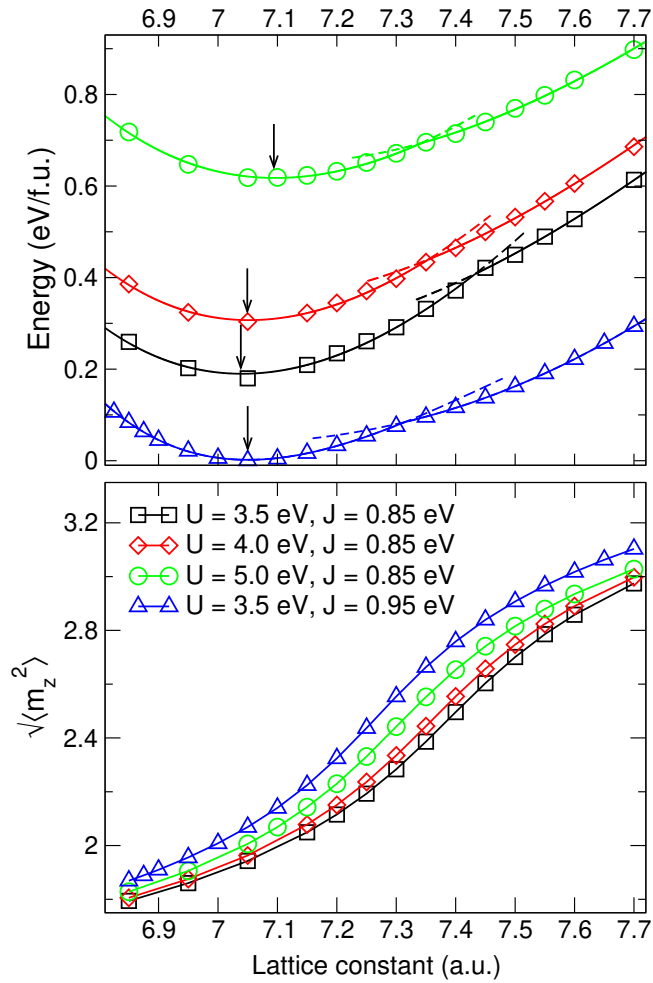


Рисунок 7.3 – Зависимость внутренней энергии элементарной ячейки (верхние графики) и локального момента атома железа (нижние графики) от постоянной решетки a в системе FeSe, рассчитанные зарядово-согласованным методом DFT+DMFT ($T = 390$ K) при различных значениях хаббардовского параметра U и хундовского параметра J .

ственным изменениям энергетического профиля, изображенного в левой части Рисунка 7.2 сплошными кривыми. Теперь полученная зависимость $E(a)$ не может быть удовлетворительно интерполирована с использованием только одного уравнения состояния. Зависимость $E(a)$ условно может быть разбита на две области, каждая из которых хорошо описывается своим уравнением Бирча-Мурнагана. Часть кривой, соответствующую меньшим значениям a будем называть фазой меньшего объема, больших - фазой большего объема. Положение минимума энергии фазы меньшего объема (и глобального мини-

мума всего профиля) $a = 7.05 a_0$ находится в существенно лучшем согласии с экспериментом (отличие менее 1%) по сравнению с результатом оптимизации методом DFT. Рассчитанное значение упругого объемного модуля в фазе меньшего объема составило $K = 79$ ГПа, а его производной по давлению $K' = 4.3$. Также было получено, что в точке минимума внутренней энергии фазе низкого объема соответствует локальный момент $1.9 \mu_B$.

При увеличении постоянной решетки было получено, что в системе происходит изоструктурный фазовый переход, характеризующийся аномалией (изломом) энергетического профиля при постоянной решетки порядка $7.45 a_0$ и сопровождающийся значительным ростом локального момента $\sqrt{\langle m_z^2 \rangle}$. Анализ поведения решеточных и магнитных свойств изоструктурной системы FeTe [212, 211] позволяет интерпретировать наблюдаемую аномалию как переход из тетрагональной фазы меньшего объема в тетрагональную фазу большего объема (расширение, соответствующее отрицательному давлению -7.6 ГПа). При этом происходит скачкообразный рост постоянной решетки a с $7.35 a_0$ до $7.60 a_0$, что соответствует скачку объема элементарной ячейки на 11 %. Фаза большего объема характеризуется меньшим упругим объемным модулем $K = 49$ ГПа и большим локальным моментом $2.9 \mu_B$.

Дополнительно была исследована устойчивость обнаруженной аномалии к изменениям параметров кулоновского взаимодействия между $3d$ электронами. Энергетические профили FeSe и соответствующие им зависимости локального момента от постоянной решетки a , полученные для нескольких значений хаббардовского параметра U и хундовского параметра J , приведены на Рисунке 7.3. Как следует из Рисунка 7.3, аномалия энергетического профиля устойчива к изменениям параметров взаимодействия в пределах значений, характерных для пниктидов и халькогенидов железа. Также необходимо отметить, что данная аномалия является чисто корреляционным эффектом,

поскольку она не обнаружена ни в спин-неполяризованном расчете методом DFT, ни в расчетах с различными типами антиферромагнитного упорядочения, свойственными ВТСП системам на основе железа (параграф 7.6).

7.4 Переход Лифшица при расширении ячейки

Следующим этапом исследования является определение микроскопического механизма обнаруженной решеточной и магнитной аномалии. Сначала было проанализировано изменение спектральных свойств FeSe до и после изоструктурного перехода. На Рисунке 7.4 изображены плотности электронных состояний FeSe, рассчитанные методом DFT+DMFT и соответствующие глобальному минимуму внутренней энергии ($a = 7.05 a_0$), а также началу области стабилизации фазы большего объема ($a = 7.60 a_0$). Данные результаты показывают, что при параметре решетки, соответствующего минимуму энергии, кулоновские корреляции приводят к существенной перенормировке спектральных функций $3d$ состояний железа (по сравнению с DFT). Такое поведение является характерным для родительских систем пниктидов и халькогенидов железа и хорошо согласуется с результатами других расчетов свойств FeSe в рамках метода DFT+DMFT [28]. При расширении решетки наблюдается сильное перераспределение спектрального веса, приводящее, в частности, к исчезновению пика плотности состояний на энергии приблизительно 0.2 эВ относительно уровня Ферми. Как будет продемонстрировано ниже, данный пик является результатом дисперсии t_2 состояний (xz/yz , xy) в окрестности точки M зоны Бриллюэна тетрагональной решетки. Также следует отметить, что спектры обеих фаз имеют особенность в виде широкого пика с максимумом в интервале энергий от -1.4 до -1.2 эВ, которая,

как предполагается в ряде работ, может быть интерпретирована как нижняя хаббардовская зона [219, 28]. Анализ, проведенный в данном исследовании, не выявил появления новых полюсов функции Грина в упомянутом энергетическом окне. Это наблюдение, а также присутствие схожей особенности в спектральных функциях, получаемых в DFT, позволяет делать вывод о том, что широкий пик в интервале от -1.4 до -1.2 эВ является проявлением чисто зонных эффектов. Основные тенденции изменения спектральной функции FeSe при расширении решетки, полученные в данной работе, совпадают с данными спектроскопических экспериментов над образцами, в которых Fe замещается на Te (расширение решетки отрицательным химическим давлением) [213, 214, 215, 216, 230, 231, 232, 217, 218].

Далее было исследовано влияние изменения параметров кристаллической структуры на спектральные функции, разрешенные по волновому вектору $A(\mathbf{k}, \omega)$, а также на заселенность $3d$ орбиталей железа и положение центров тяжести зон с преобладающим вкладом от $3d$ состояний железа. Интегральные спектральные функции, рассчитанные для постоянных решетки $a = 7.05 a_0$ и $a = 7.60 a_0$ вдоль пути Γ - X - M - Γ в зоне Бриллюэна, изображены в левой части Рисунка 7.5. Зависимость положения центров тяжести и заселенностей от постоянной решетки приведена на Рисунке 7.6. Анализ изменения спектральных функций по сравнению с результатом, получаемым в DFT, указывает на существенную перестройку электронной структуры FeS при увеличении объема элементарной ячейки. Было получено, что изменение спектральных функций e состояний $(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$ можно описать масштабным преобразованием по оси энергий. В то же самое время спектральные функции t_2 состояний в области больших объемов ячейки демонстрируют качественное отличие от спектров в области меньших объемов. Это проявляется, в первую очередь, в изменении их формы под уровнем Фер-

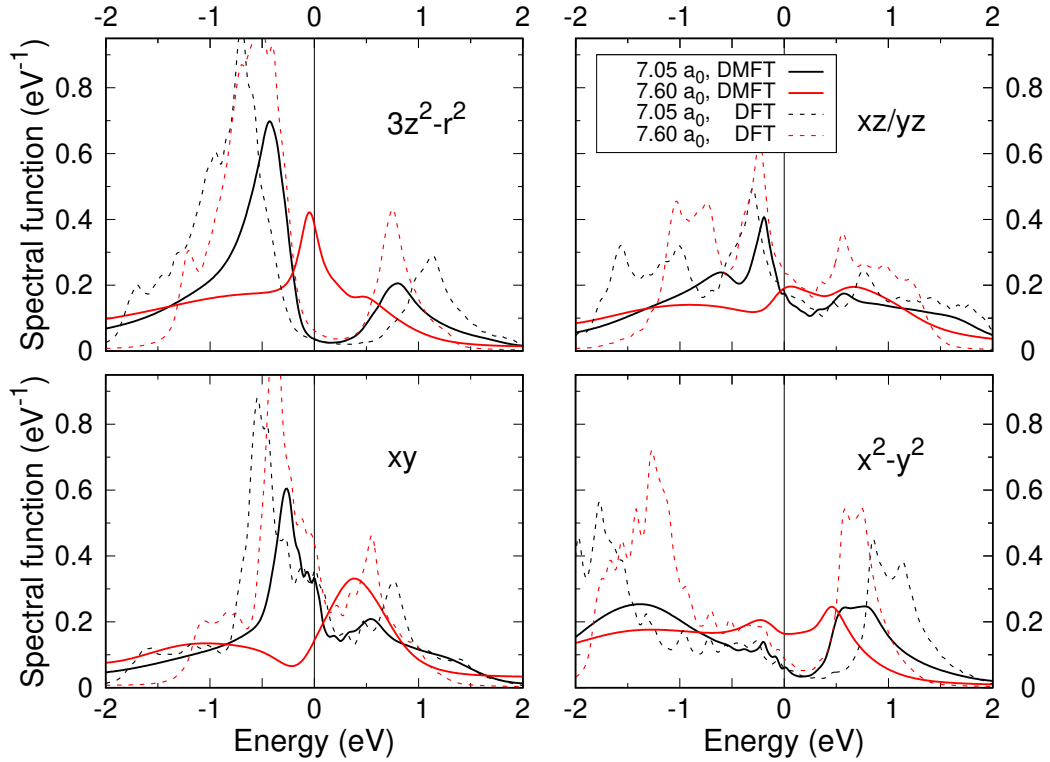


Рисунок 7.4 – Плотности состояний $3d$ орбиталей железа, рассчитанные для системы FeSe в рамках DFT (пунктирные кривые) и зарядово-согласованным методом DFT+DMFT (сплошные кривые) для постоянных решетки $a = 7.05 a_0$ и $a = 7.60 a_0$. Расчеты методом DFT+DMFT выполнялись для температуры $T = 390$ К. Вертикальная сплошная линия соответствует уровню Ферми (0 эВ).

ми. В частности, пик t_2 плотностей состояний, расположенный на энергии -0.25 эВ при $a = 7.05 a_0$, существование которого обусловлено наличием особенности Ван Хова в окрестности точки M , отсутствует для постоянной решетки $a = 7.60 a_0$. Следует отметить, что увеличение спектрального веса над уровнем Ферми, происходящее для всех $3d$ состояний железа, наиболее сильно выражено для орбитали с симметрией xy .

Полученное поведение спектральных функций сопровождается немонотонной зависимостью положения центров тяжести $3d$ зон от объема элементарной ячейки, которая характеризуется областями роста и спада, разделенных точкой перегиба в окрестности аномалии энергетического профиля. Как следует из представленных спектральных функций $A(\mathbf{k}, \omega)$, наблюдаемый

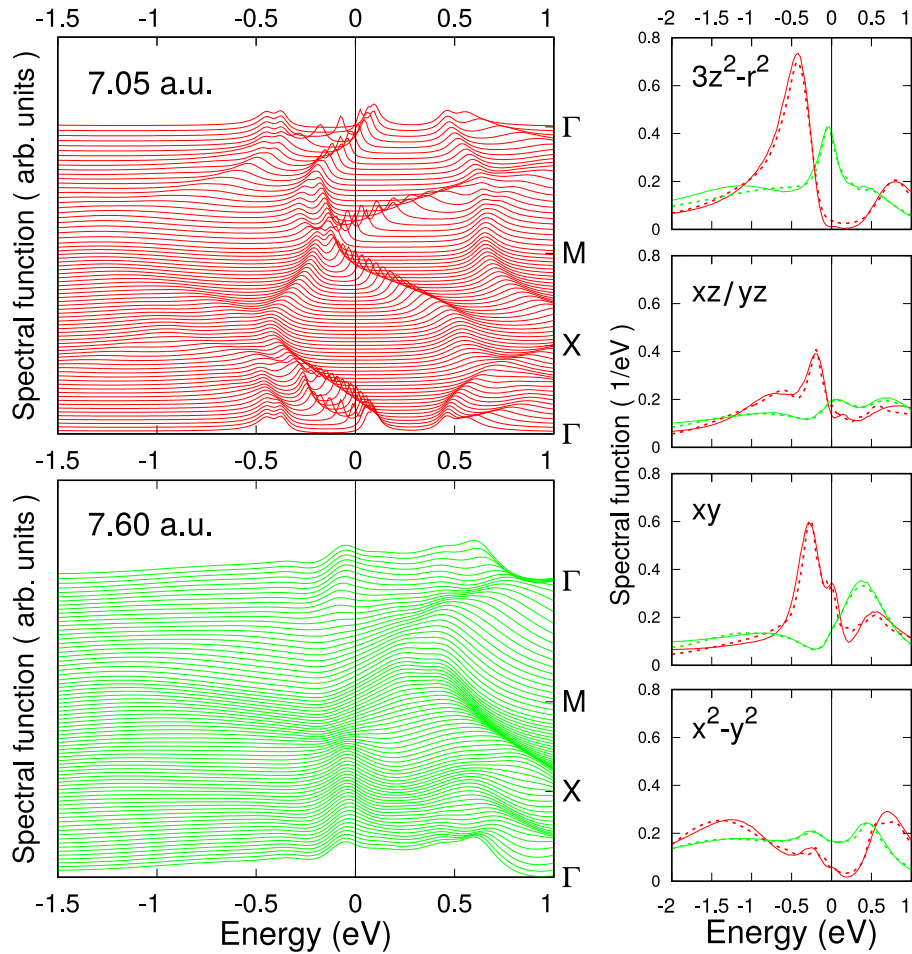


Рисунок 7.5 – Спектральные функции, разрешенные по волновому вектору (слева) и интегральные орбитально-разрешенные спектральные функции (справа), рассчитанные для системы FeSe зарядово-согласованным методом DFT+DMFT для постоянных решетки $a = 7.05 a_0$ и $a = 7.60 a_0$. Расчеты выполнялись для температуры $T = 390$ К.

перенос спектрального веса из заполненных состояний в пустые, который также можно видеть на зависимостях заселенностей $3d$ состояний от постоянной решетки, связан с перестройкой электронной структуры в окрестности точки M зоны Бриллюэна. Необходимо отметить, что в рамках спин-неполяризованных расчетов методом DFT увеличение постоянной решетки с $a = 7.05 a_0$ до $a = 7.60 a_0$ не приводит к качественным изменениям электронной структуры. Поэтому определяющую роль в изменении спектральных свойств FeSe при увеличении объема элементарной ячейки играют кулоновские корреляции и вызванное ими пересечение особенностью Ван Хова уровня

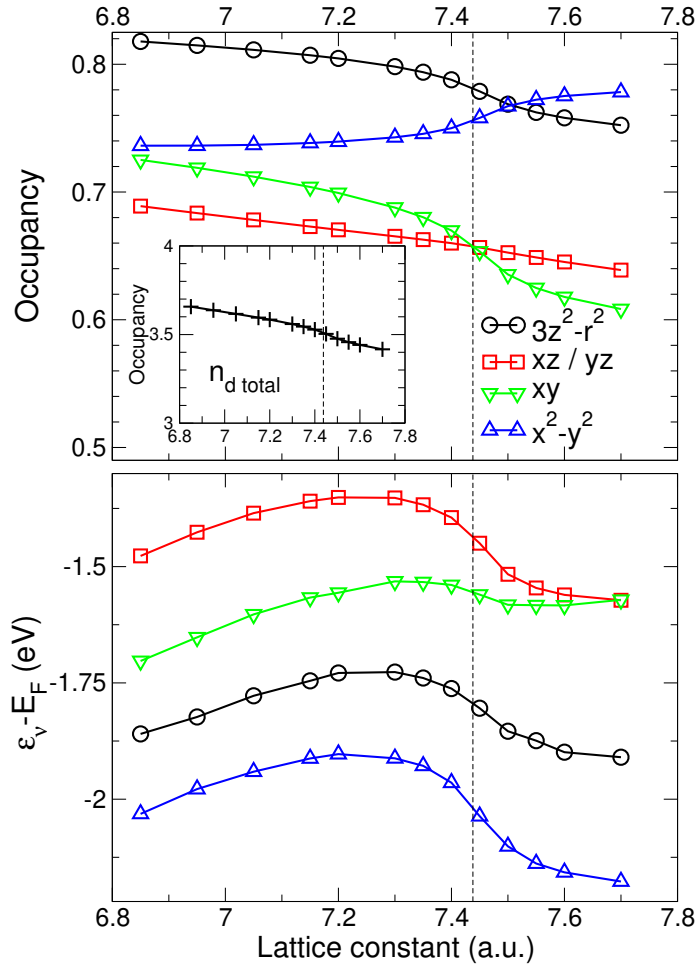


Рисунок 7.6 – Зависимости чисел заполнения в расчете на спин (верхний график) и положения центров тяжести зон (нижний график), соответствующих различным $3d$ орбиталям железа, от постоянной решетки, полученные для FeSe в рамках метода DFT+DMFT для температуры $T = 390$ К. Вертикальная штриховая линия соответствует точке фазового перехода.

Ферми. При этом корреляционные эффекты проявляют себя по-разному для состояний с разной симметрией, т.е. демонстрируют орбитальную селективность.

Для более детального анализа причин возникновения аномалии энергетического профиля проанализируем изменение поверхности Ферми при расширении решетки. Распределение спектрального веса в плоскости обратного пространства $k_z = 0$ для параметров решетки $7.05 a_0$ и $7.60 a_0$, полученное интегрированием спектральной функции $A(\mathbf{k}, \omega)$ в энергетическом окне ± 5 мэВ

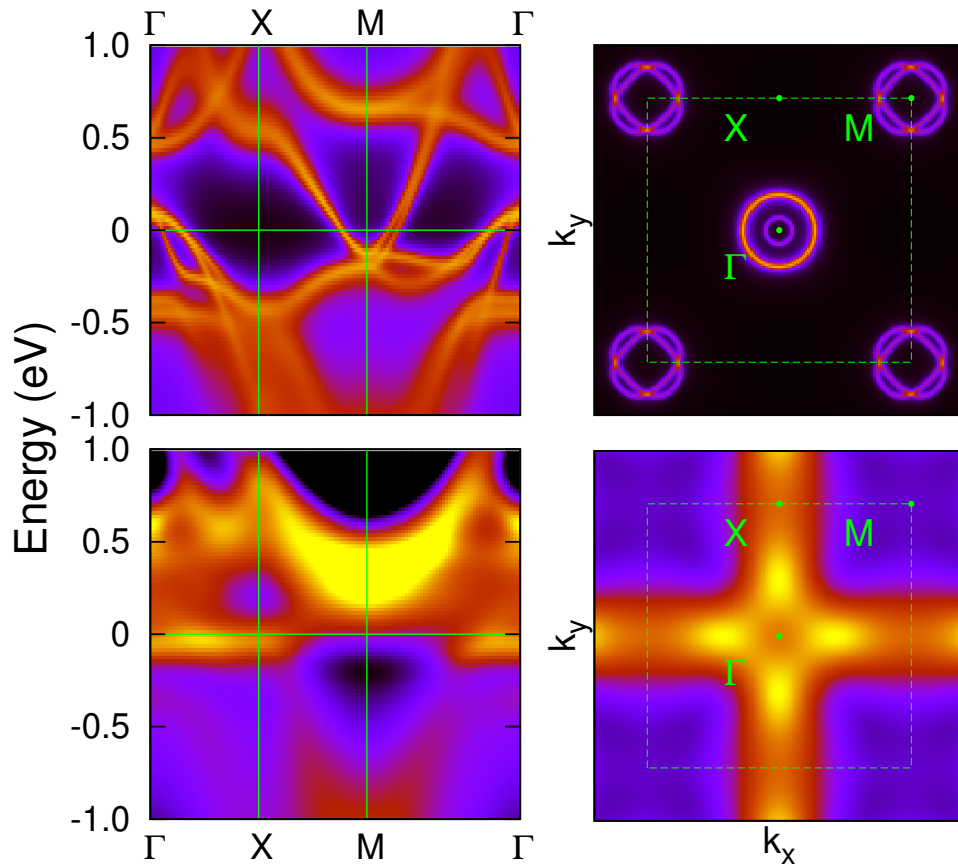


Рисунок 7.7 – Распределение спектрального веса для пути Γ -X-M- Γ (слева) и на уровне Ферми (0 эВ, справа) для системы FeSe, рассчитанное зарядово-согласованным методом DFT+DMFT ($T = 390$ K). Более светлые области соответствуют большей интенсивности. В верхней части рисунка изображен результат для постоянной решетки $a = 7.05 a_0$ на нижней – для $a = 7.6 a_0$.

относительно энергии Ферми, изображено правой части Рисунка 7.7. Данный результат показывает, что для фазы меньшего объема ($a = 7.05 a_0$) поверхность Ферми хорошо определена (когерентное распределением спектрального веса) и на качественном уровне совпадает с поверхностью Ферми большинства пниктидных сверхпроводников на основе железа [146, 233]. Она характеризуется плоскостным вектором нестинга (π, π) , соединяющим участки двух эллиптических пересекающихся карманов электронного типа в окрестности точки M и двух концентрических карманов дырочного типа, центрированных на точке Γ . Отметим, что размер карманов, получаемых в DFT+DMFT

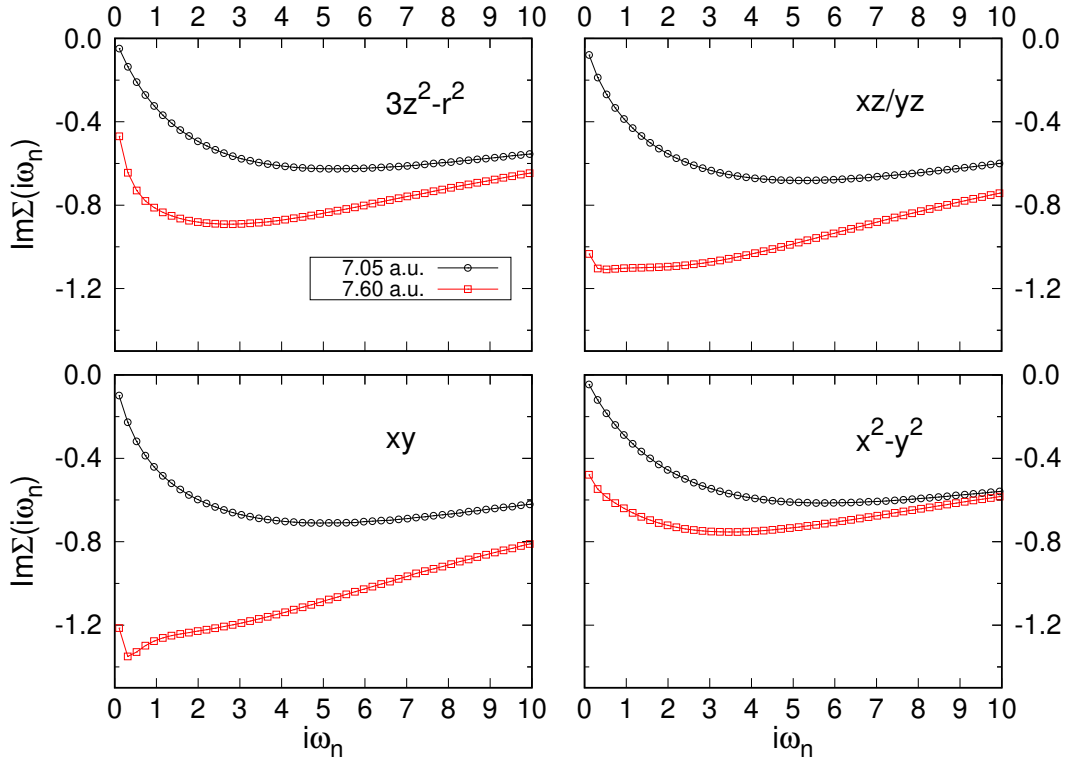


Рисунок 7.8 – Диагональные матричные элементы локальной собственно-энергетической части, рассчитанные для системы FeSe зарядово-согласованным методом DFT+DMFT для постоянных решетки $a = 7.05 a_0$ (круги) и $a = 7.60 a_0$ (квадраты). Расчеты выполнялись для температуры $T = 390$ К.

оказывается больше экспериментально определенного. Это может говорить о том, что наряду с локальными корреляциями важную роль в формировании спектральных свойств FeSe играют, например, нелокальные эффекты, а также спин-орбитальное взаимодействие [234].

При расширении ячейки было получено скачкообразное изменение поверхности Ферми, называемое переходом Лифшица. Это выражается в исчезновении карманов электронного типа в окрестности точки M и связанного с ними спектрального веса. Спектральный вес цилиндрических дырочных карманов, окружающих точку Γ , перераспределяется в четыре области, лежащих на осях координат. Таким образом, данный переход связан с изменением доминирующего вектора нестинга с (π, π) на $(\pi, 0)$. Полученное

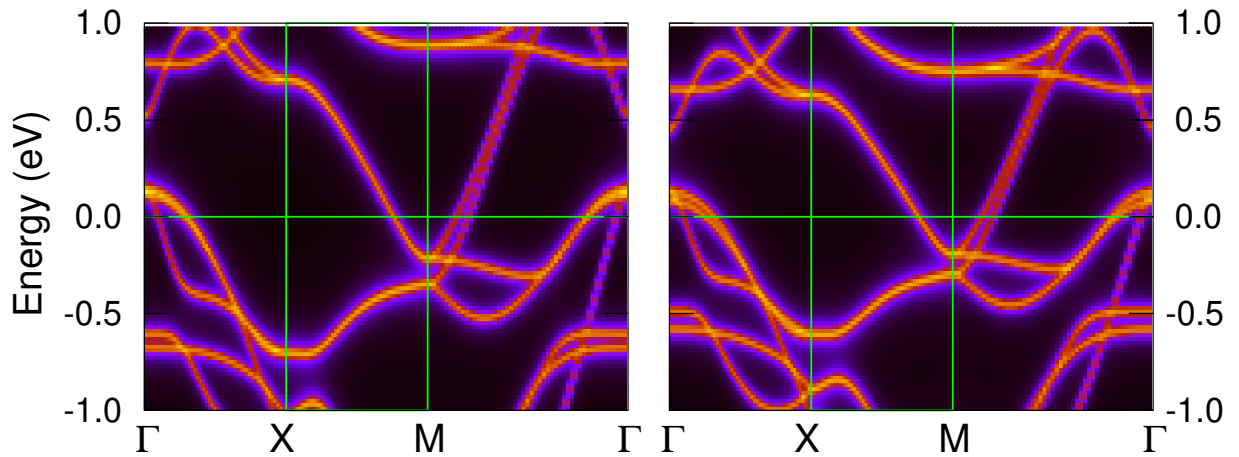


Рисунок 7.9 – Зонная структура соединения FeSe, рассчитанная методом DFT для постоянных решетки $a = 7.05 a_0$ (левый рисунок) и $a = 7.60 a_0$ (правый рисунок) вдоль пути Γ - X - M - Γ в зоне Бриллюэна. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

поведение хорошо согласуется с данными фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением для серии соединений $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [217, 218], в которой увеличение объема происходит ввиду большего ионного радиуса теллура по сравнению с селеном. В эксперименте, в полной аналогии с рассчитанным преобразованием поверхности Ферми, наблюдается подавление интенсивности в окрестности точки M и возникновению вкладов в окрестности точки X при $x > 0.7$.

Выполненные расчеты показали, что расширение ячейки и корреляционные эффекты влияют положение зон не только в малой окрестности уровня Ферми, но также приводят к полной перестройке зонной структуры FeSe. Для иллюстрации изменения энергетических зон в рамках DFT+DMFT было вычислено распределение спектрального веса в окне энергий от -1 до 1 эВ относительно уровня Ферми вдоль пути Γ - X - M - Γ в зоне Бриллюэна, изображенное в левой части Рисунка 7.7. Для демонстрации роли корреляционных эффектов на Рисунке 7.9 также приведены результаты расчета зонной структуры для фаз большего и меньшего объема методом DFT. Было получено, что зоны, рассчитанные в рамках DFT при изменении постоянной решетки

от $7.05 a_0$ до $7.60 a_0$, качественно не изменяются. Результат, соответствующий $7.60 a_0$, в рамках DFT представляет собой перенормированные данные для постоянной решетки $7.05 a_0$, что может быть интерпретировано как следствие изменения расщепления $3d$ состояний кристаллическим полем и уменьшения ширины $3d$ зоны. Как и в случае других сверхпроводников на основе железа, включение в рассмотрение корреляционных эффектов для глобального минимума внутренней энергии ($a = 7.05 a_0$) приводит только к перенормировке зон в окрестности уровня Ферми по сравнению с результатом, получаемым в DFT. В то же самое время учет кулоновских корреляций в случае $a = 7.60 a_0$ дает качественный эффект, который не может быть описан масштабным преобразованием и сдвигом зон, получаемых в DFT. В данном случае наблюдается полная перестройка электронной структуры с наиболее существенными изменениями, происходящими в окрестности точки M зоны Бриллюэна. В частности, плоский участок зон, расположенный в DFT на энергии -0.25 эВ (особенность Ван Хова) не просто смещается к уровню Ферми, а оказывается сдвинутым на энергию 0.4 эВ. Зоны в точке X , находящиеся на энергии -0.7 эВ оказываются сдвинутыми вплотную к уровню Ферми, но не пересекают его. Таким образом, анализ изменения зонной структуры находится в качественном согласии с поведением спектральной функции $A(\mathbf{k}, \omega)$ при варьировании параметра решетки и явным образом указывает на определяющую роль особенности Ван Хова в качественной перестройке поверхности Ферми при расширении ячейки.

Для более детального анализа корреляционных эффектов была изучена частотная зависимость диагональных элементов мнимой части собственной энергии $\Sigma(i\omega)$ метода DFT+DMFT (Рисунок 7.8). Полученные данные указывают на то, что по мере расширения ячейки происходит существенное изменение поведения $Im\Sigma_{ii}(i\omega)$ в окрестности энергии Ферми, наиболее выра-

Таблица 7.1 – Орбитально-разрешенное усиление квазичастичной массы $3d$ состояний железа в соединении FeSe, рассчитанное зарядово-согласованным методом DFT+DMFT ($T = 390$ K) для различных постоянных решетки a .

a, a_0	xy	xz/yz	$3z^2 - r^2$	$x^2 - y^2$
7.05	1.42	1.48	1.73	1.89
7.20	1.59	1.66	2.10	2.37
7.35	1.97	2.13	2.85	3.07
7.60	2.33	2.83	3.19	5.35
7.70	2.48	3.35	4.41	6.66

женное для орбиталей с симметрией t_2 ($xy, xz/yz$). В фазе меньшего объема мнимые части всех диагональных элементов $\Sigma(i\omega)$ демонстрируют фермижидкостное поведение с очень малым затуханием квазичастиц. В противоположность этому, в фазе большего объема наблюдается разделение орбиталей на две группы. А именно, в области малых энергий абсолютная величина $Im\Sigma(i\omega)$ увеличивается для всех t_2 состояний, а для орбитали xy даже имеется явная тенденция к расходимости. В то же время, форма $Im\Sigma(i\omega)$ для e орбиталей по-прежнему качественно соответствует ходу кривых, характерному для ферми-жидкости, но с гораздо большим затуханием квазичастиц (величина $|\Sigma(\omega = 0)|$ в пять раз больше по сравнению с фазой меньшего объема). Орбитальная селективность корреляционных эффектов также хорошо прослеживается при анализе изменения значения увеличения квазичастичной массы $m^*/m = 1 - \partial Re\Sigma(\omega)/\partial\omega|_{\omega=0}$, являющейся количественной мерой силы корреляционных эффектов. Вычисленные значения m^*/m при изменении постоянной решетки в диапазоне от $7.05 a_0$ до $7.70 a_0$ приведены в Таблице 7.1. При малых отклонениях постоянной решетки от значения, соответствующему глобальному минимуму внутренней энергии, величины m^*/m

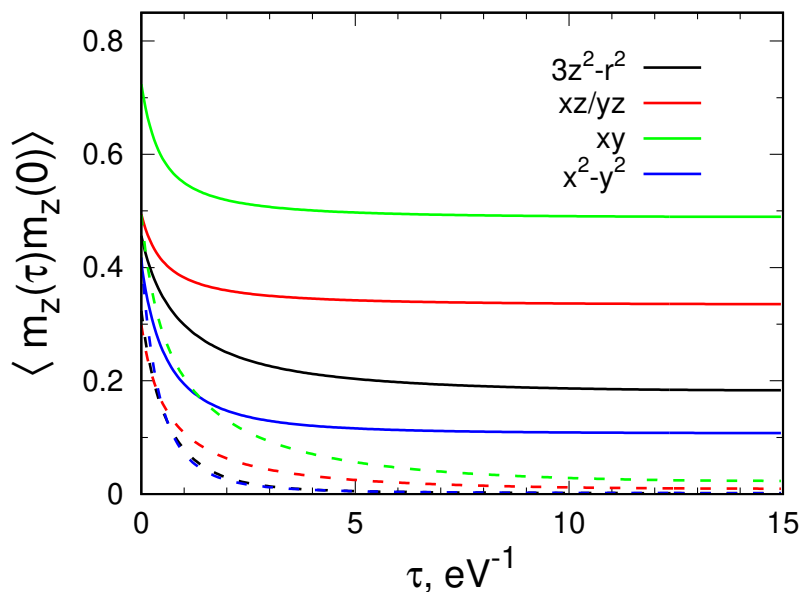


Рисунок 7.10 – Корреляционная функция $\langle m_z(\tau)m_z(0) \rangle$ для различных $3d$ орбиталей железа в соединении FeSe, рассчитанная зарядово-согласованным методом DFT+DMFT для температуры $T = 390$ К. Сплошные кривые соответствуют постоянной решетки $a = 7.60 a_0$ пунктирные – $a = 7.05 a_0$.

приблизительно одинаковы для всех орбиталей и лежат в диапазоне от 1.5 до 2. При расширении ячейки и прохождении точки фазового перехода (приблизительно $7.50 a_0$) m^*/m для t_2 состояний демонстрирует резкий рост по сравнению с состояниями e симметрии, достигая значения 6.5 для орбиталей с симметрией xy .

7.5 Изменение симметрии спиновых корреляций при расширении ячейки и формирование локальных моментов

Поскольку полученный переход Лифшица сопровождается существенным ростом локального момента $\sqrt{\langle m_z^2 \rangle}$, был выполнен орбитальный анализ

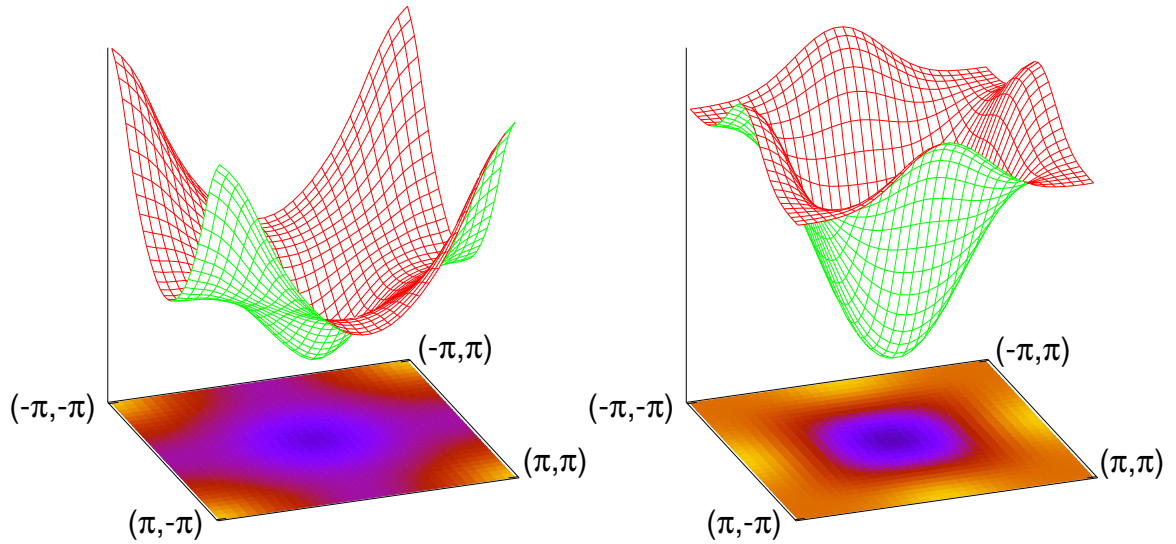


Рисунок 7.11 – Зависимость статической спиновой восприимчивости от волнового вектора $\chi(\mathbf{q})$ соединения FeSe, рассчитанная зарядово-согласованным методом DFT+DMFT для температуры $T = 390$ К. В левой части рисунка изображен результат для постоянной решетки $a = 7.05 a_0$ на правой – для $a = 7.6 a_0$.

локализации спинов в фазах меньшего и большего объема. Для этого в рамках использованного алгоритма квантового Монте-Карло, была вычислена корреляционная функция $\langle m_z(\tau)m_z(0) \rangle$ ($m_z(\tau)$ -мгновенное значение спинового момента для $3d$ состояний определенной симметрии). Полученный результат, приведенный на Рисунке 7.10, показывает, что в фазе меньшего объема значение корреляторов для всех орбиталей быстро достигает нуля, что указывает на тенденцию к делокализации $3d$ электронов. В противоположность этому, в фазе высокого объема зависимость корреляторов от мнимого времени выражена слабее, а сами их значения отличны от нуля на всем интервале мнимого времени. Таким образом, переход Лифшица в FeSe можно связать с орбитально-селективным усилением локального момента, демонстрирующего наибольшую локализацию для xy состояниях. Данный результат находится в качественном согласии со сценарием перехода в некогерентное состояние системы $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ при увеличении концентрации теллура [217, 218].

Далее было исследовано влияние перехода Лифшица при расширении

ячейки на симметрию спиновых возбуждений. Для этого в фазах большего и меньшего объема в рамках DFT+DMFT была рассчитана зависимость статической спиновой восприимчивости от волнового вектора $\chi(\mathbf{q})$ в плоскости обратного пространства $\mathbf{q}_z = 0$. Результаты расчета, приведенные на Рисунке 7.11, показывают, что в фазе меньшего объема функция $\chi(\mathbf{q})$ имеет выраженные максимумы на волновых векторах $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$, соответствующих точкам M зоны Бриллюэна. Положение максимумов согласуется с экспериментальными данными, показывающими, что при атмосферном давлении доминирующая магнитная неустойчивость в FeSe, как и в арсенидных сверхпроводниках на основе железа, характеризуется вектором (π, π) , совпадающим с вектором нестинга поверхности Ферми [203, 204, 205, 206, 207]. При расширении ячейки и переходе в фазу большего объема происходит полная перестройка симметрии спиновых флуктуаций. Это выражается в изменении положения максимумов $\chi(\mathbf{q})$, которые смещаются в точки X , т.е. имеют координаты $\mathbf{q} = (\pi, 0)$, что соответствует нестингу поверхности Ферми фазы большего объема. Полученное изменение $\chi(\mathbf{q})$ при расширении решетки находится в согласии с экспериментально регистрируемой перестройкой магнитных корреляций в серии соединений FeSe(Te) [208, 188, 209, 210]. В данных системах замещение селена теллуром (расширение решетки отрицательным химическим давлением) приводит к подавлению антиферромагнитных флуктуаций, характеризуемых вектором (π, π) , в парамагнитной фазе и возникновению дальнего магнитного порядка, описываемого вектором магнитной структуры $(\pi, 0)$, что на качественном уровне совпадает с результатами представляемой работы.

Для более детального анализа симметрии спиновых флуктуаций в фазах меньшего и большего объема были рассчитаны орбитальные вклады в статическую спиновую восприимчивость вдоль пути Γ - X - M - Γ в зоне Бриллюэна.

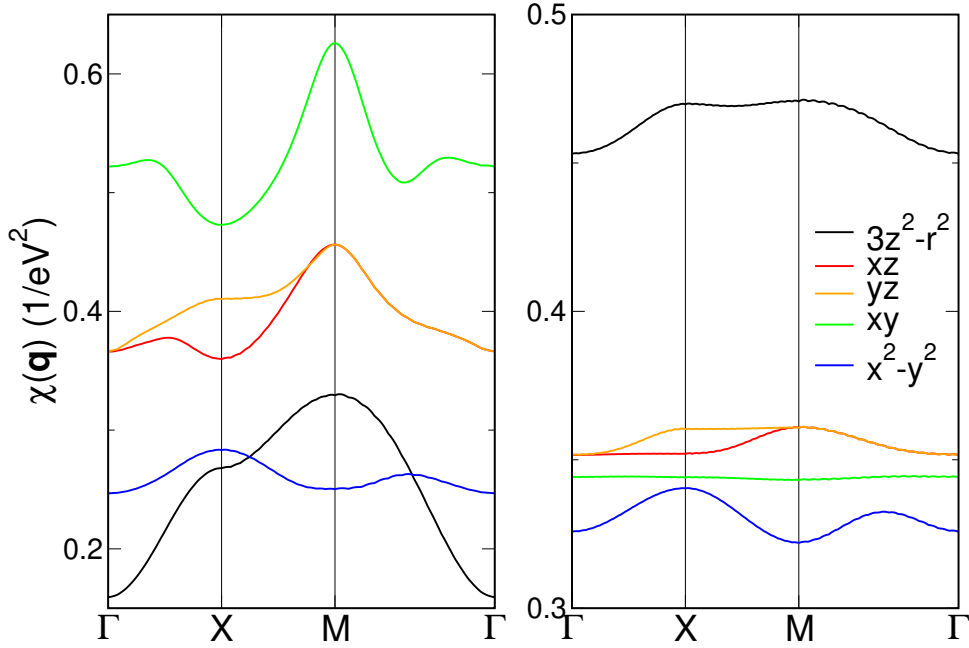


Рисунок 7.12 – Вклады различных $3d$ орбиталей в статическую спиновую восприимчивость $\chi(\mathbf{q})$, рассчитанные зарядово-согласованным методом DFT+DMFT для температуры $T = 390$ К. Левые графики соответствуют постоянной решетке $a = 7.05 a_0$ правые – $a = 7.6 a_0$.

эна (Рисунок 7.12). Было получено, что для постоянной решетки $7.05 a_0$ магнитные корреляции демонстрируют выраженную орбитальную зависимость с максимальным вкладом от орбитали xy вдоль всего пути Γ - X - M - Γ . Наиболее важным является то, что данная орбиталь дает основной вклад в максимум $\chi(\mathbf{q})$ на точке M и, таким образом, именно орбиталь xy определяет симметрию (π, π) спиновых флуктуаций FeSe в фазе меньшего объема. При расширении решетки и переходе в фазу большего объема меняется как симметрия спиновых флуктуаций, так и величина орбитальных вкладов в статическую спиновую восприимчивость. Например, для $a = 7.05 a_0$ наибольший по величине вклад в $\chi(\mathbf{q})$ дает орбиталь $3z^2 - r^2$, однако при этом зависимость матричного элемента $\langle 3z^2 - r^2 | \chi(\mathbf{q}) | 3z^2 - r^2 \rangle$ от волнового вектора выражена довольно слабо. Отметим, что вклад в $\chi(\mathbf{q})$ от t_2 состояний демонстрирует еще меньшую зависимость от \mathbf{q} . Из Рисунка 7.12 следует, что матричный эле-

мент $\langle x^2 - y^2 | \chi(\mathbf{q}) | x^2 - y^2 \rangle$ имеет наиболее выраженную зависимость от \mathbf{q} с четким максимумом в точке X . Таким образом, форма функции $\chi(\mathbf{q})$ в фазе большего объема, а следовательно и переход к магнитным корреляциям с волновым вектором $(\pi, 0)$ главным образом определяется состояниями с симметрией $x^2 - y^2$.

7.6 Изменение электронной структуры при расширении ячейки и учете дальнего магнитного порядка

Результаты расчета решеточных, магнитных и спектральных свойств при переходе Лифшица в системе FeSe, изложенные в предыдущих параграфах, были получены для парамагнитного состояния, которое реализуется в семействе халькогенидных сверхпроводящих систем типа '11' при достаточно высоких температурах. Вместе с тем известно, что некоторые соединения данного класса (например, FeTe с температурой Нееля $T_N = 70$ К) в низкотемпературной области имеют антиферромагнитную фазу [208, 188, 209, 210]. По этой причине представляет интерес исследование стабильности различных типов магнитного упорядочения, а также определение их влияния на решеточные и спектральные аномалии FeSe. Несмотря на то, что в реальности фазы с дальним магнитным порядком в FeSe не обнаружены, подобные расчеты дадут ответ на вопрос о важности вклада энергии магнитных взаимодействий во внутреннюю энергию системы, и, таким образом позволят выделить роль корреляционных эффектов в аномальном поведении свойств FeSe при увеличении объема ячейки.

В данном параграфе представлены результаты расчета зависимости внутренней энергии, локальных магнитных моментов и спектральных свойств

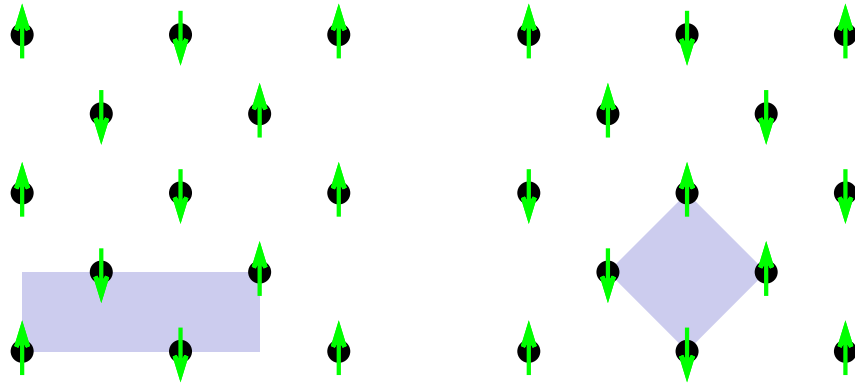


Рисунок 7.13 – Антиферромагнитные конфигурации в подрешетке железа соединения FeSe, исследованные методом GGA. Левый рисунок соответствует вектору магнитной структуры (π, π) правый – $(\pi, 0)$. Затененные области изображают элементарную ячейку для каждого упорядочения магнитных моментов.

FeSe от постоянной решетки, полученные при задании дальнего магнитного порядка в подрешетке железа и последующим согласовании зарядовой плотности методом GGA. Как и в предыдущих параграфах, расчеты выполнялись в рамках модели всестороннего сжатия/растяжения. Так как зависимость статической спиновой восприимчивости от волнового вектора, представленная в предыдущем параграфе, имеет максимумы для $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ и $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$, были рассмотрены два типа антиферромагнитного упорядочения, задаваемые этими векторами магнитной структуры (Рисунок 7.13). Вектору магнитной структуры $(\pi, 0)$ соответствует ромбическая магнитная элементарная ячейка $2a \times a \times c$, а вектору (π, π) – тетрагональная ячейка $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c$, где a и c являются параметрам исходной кристаллической структуры FeSe без учета понижения симметрии. Также был исследован случай ферромагнитного упорядочения.

На Рисунке 7.14 представлены результаты расчета зависимости внутренней энергии элементарной ячейки и магнитного момента атома железа

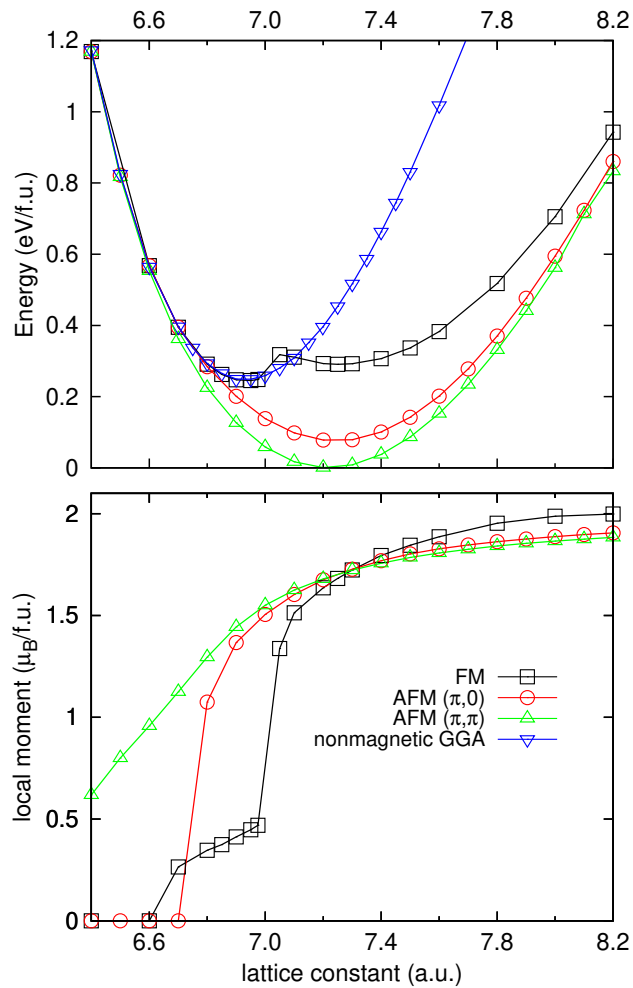


Рисунок 7.14 – Зависимости внутренней энергии (верхний график) и магнитного момента атома железа (нижний график) в соединении FeSe, полученные методом GGA для различных типов магнитного упорядочения.

в FeSe от постоянной решетки. Было получено, что для обеих рассмотренных антиферромагнитных конфигураций энергетический профиль имеет параболический вид с минимумом при постоянной решетки $a = 7.06 a_0$, что превышает экспериментальное значение на 1%. Рассчитанные упругие модули составили 47 и 54 ГПа для упорядочений $(\pi, 0)$ и (π, π) , соответственно. Данные значения сравнимы с величинами, экспериментально определенными для арсенидных сверхпроводников на основе железа [235, 236]. В отличие от антиферромагнитных конфигураций и спин-неполяризованного случая, зависимость внутренней энергии от постоянной решетки для ферромагнитного

упорядочения имеет два выраженных минимума, разделенных переходным участком шириной приблизительно $0.2 a_0$, качественно повторяя ход кривой, полученной при учете корреляционных эффектов. Решению с минимальной энергией соответствует постоянная решетки $6.90 a_0$ и объемный упругий модуль 135 ГПа, что близко к значениям, полученным в спин-неполяризованном расчете методом GGA. Метастабильное решение соответствует постоянной решетки $a = 7.30 a_0$, что на 3% больше экспериментального значения и характеризуется объемным упругим модулем 35 ГПа, который является существенно недооцененным по сравнению с экспериментом. При сжатии ячейки ($a \leq 6.60 a_0$) зависимости внутренней энергии спин-неполяризованного и магнитно-упорядоченного решений от объема становятся неразличимыми.

Несмотря на то, что ни одна из рассмотренных магнитных конфигураций не дает одновременного правильного описания структурных и упругих свойств FeSe (в рамках спин-поляризованного DFT), полученный результат является важным для понимания причин немонотонности в поведении внутренней энергии при расширении ячейки. Как и при анализе результатов расчета методом DFT+DMFT, была исследована зависимость величин локальных магнитных моментов, электронной структуры и спектральных свойств от постоянной решетки.

Расчеты показали, что магнитный момент атома железа увеличивается с ростом объема элементарной ячейки, достигая насыщенного значения $2\mu_B$. Решение, соответствующее вектору магнитной структуры (π, π) , стабильно во всем диапазоне рассмотренных постоянных решетки. При данном упорядочении магнитный момент является монотонно растущей функцией объема элементарной ячейки. В противоположность этому, магнитная конфигурация, характеризуемая вектором $(\pi, 0)$ стабилизируется начиная с $a \geq 6.70 a_0$, демонстрируя более резкий рост магнитного момента при расширении ячей-

ки. Ферромагнитная конфигурация становится стабильной при $a \geq 6.60 a_0$. В этом случае локальный момент плавно возрастает в окрестности глобального энергетического минимума, а при дальнейшем увеличении объема скачкообразно увеличивается в области постоянной решетки, соответствующей излому на графике зависимости внутренней энергии от объема.

Для анализа аномального поведения внутренней энергии и локального момента было проанализировано изменение зонной структуры и плотности электронных состояний. В случае рассмотренных антиферромагнитных конфигураций форма плотности электронных состояний и зонная структура не претерпевают качественных изменений при варьировании постоянной решетки. Изменение объема ячейки главным образом сказывается на общей ширине $3d$ зоны и положении уровня Ферми, что можно объяснить перетеканием заряда вследствие изменения $p - d$ гибридизации.

Для ферромагнитной конфигурации электронная структура проявляет гораздо более выраженную чувствительность к изменению объема (Рисунок 7.15). В частности, в окрестности глобального минимума внутренней энергии полученная зонная структура и плотности состояний качественно совпадают с результатами спин-неполяризованного расчета методом GGA и спектральными функциями для парамагнитного состояния, вычисленными методом DFT+DMFT. Энергетические зоны, соответствующие различным проекциям спина, оказываются сдвинутыми друг относительно друга (в окрестности уровня Ферми) на постоянную величину, что обеспечивает ненулевой магнитный момент атомов железа. Расширение ячейки при ферромагнитном упорядочении моментов атомов железа, как и в парамагнитном состоянии, приводит к существенной перестройке зонной структуры во всех областях обратного пространства. Данная перестройка не может быть описана комбинацией простого масштабного преобразования по оси энергий и сдви-

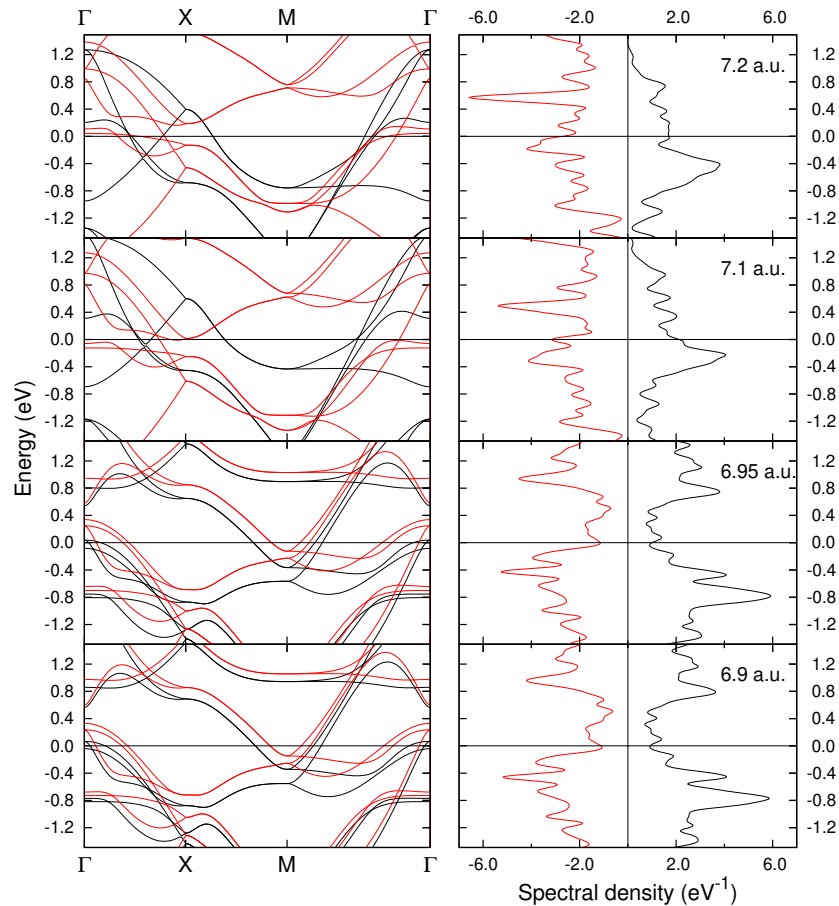


Рисунок 7.15 – Зонная структура (левые графики) и плотности состояний (правые графики) для разных постоянных решетки соединения FeSe, полученные в рамках спин-поляризованного метода GGA для ферромагнитного упорядочения магнитных моментов атомов железа. Красные и черные кривые соответствуют проекциям спина. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

га уровня Ферми. Наиболее существенные изменения дисперсионных кривых происходят в окрестности точки M зоны Бриллюэна. В частности, в интервале от -0.4 до 0.0 эВ, по мере расширения элементарной ячейки наблюдается сдвиг плоских участков зон к уровню Ферми. При достижении постоянной решетки значения порядка $7.0 a_0$ для одной из проекций спина данные зоны скачкообразно переходят уровень Ферми, перемещаясь в энергетический интервал от 0.4 до 0.8 эВ, что сопровождается значительным подавлением спектрального веса в окрестности точки M .

Полученные результаты имеют качественное сходство с данными расчета структурных и спектральных свойств в парамагнитном состоянии методом DFT+DMFT. Как в парамагнитном, так и в магнитно-упорядоченном случае при определенных условиях возможно формирование энергетического профиля, имеющего стабильный и метастабильный минимумы. Переход системы в метастабильное состояние сопровождается скачкообразным ростом локального момента атома железа и качественными изменениями электронной структуры. Сравнивая результаты парамагнитного расчета и расчетов с дальним магнитным порядком, можно сделать вывод о том, что немонотонность поведения внутренней энергии при варьировании объема элементарной ячейки и связанный с ней переход Лифшица являются следствием перестройки зонной структуры в окрестности точки M зоны Бриллюэна. Так как экспериментально ферромагнитное состояние в системе FeSe не реализуется ни при каких условиях, можно сделать вывод об определяющей роли кулоновских корреляций в формировании решеточных и спектральных аномалий FeSe при расширении элементарной ячейки.

7.7 Переход Лифшица при сжатии ячейки

В параграфах 7.3 и 7.6 обсуждались аномалии структурных, спектральных и магнитных свойств FeSe при увеличении объема элементарной ячейки, что на практике может быть реализовано путем изоэлектронного замещения атома халькогена (например, заменой селена теллуром). При этом было сделано достаточно серьезное ограничение на изменение формы ячейки, что заключалось в применении модели всестороннего расширения и сжатия. Между тем известно, что при сжатии элементарной ячейки физическим давлением соединение FeSe также проявляет ряд интересных свойств, самым значимым

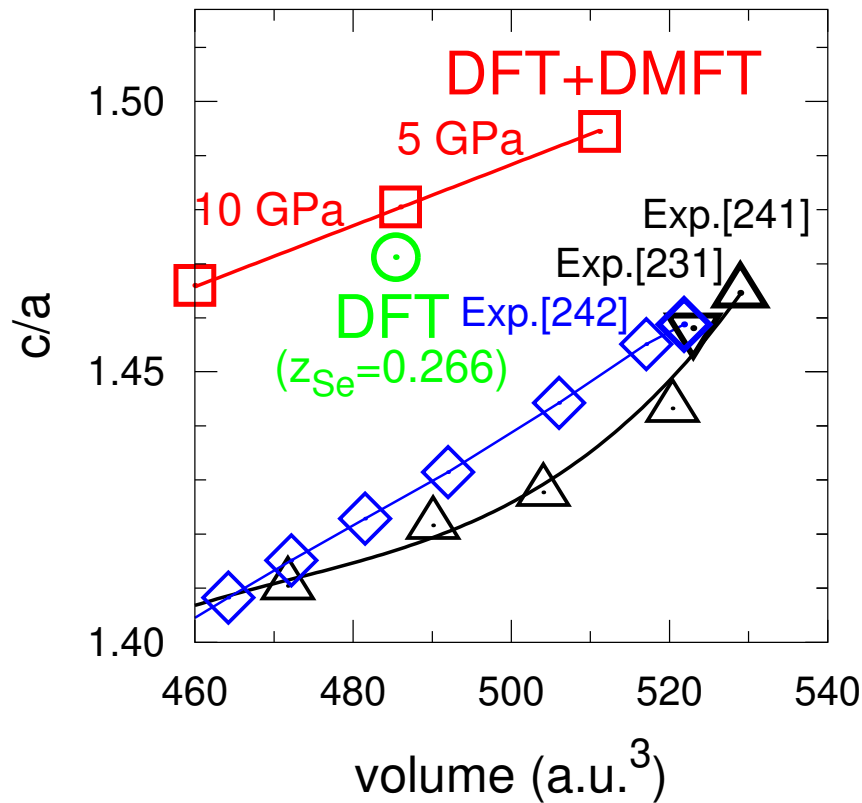


Рисунок 7.16 – Зависимость объема элементарной ячейки и отношения c/a тетрагональной фазы FeSe от давления (квадраты), полученная в рамках метода DFT+DMFT при значении для температуры $T = 290$ К. Структурные параметры при нулевом давлении, полученные методом DFT обозначены кругом. Остальными символами показаны экспериментально определенные зависимости структурных параметров от давления [228, 237, 238].

из которых является достижение максимума критической температуры в стехиометрическом составе. В данном параграфе представлены результаты моделирования зависимости структурных параметров, спектральных и магнитных свойств от приложенного давления, полученные при учете кулоновских корреляций методом DFT+DMFT. В расчетах применена модель, не использующая приближение пропорционального изменения длин базисных векторов при вариациях объема, что позволяет лучше учесть квазидвумерный характер кристаллической структуры FeSe.

На первом этапе исследования методами DFT и DFT+DMFT была вы-

полнена оптимизация структурных параметров без учета внешнего давления. Для этого была рассчитана зависимость внутренней энергии от объема V и отношения c/a тетрагональной элементарной ячейки (Рисунок 7.16). Дополнительно, для параметров, соответствующих минимуму внутренней энергии, произведена оптимизация координаты селена z_{Se} . Величины структурных параметров, полученные в рамках спин-неполяризованного метода DFT (nm-DFT), составили $V = 563 a_0$, $c/a = 1.671$ и $z_{\text{Se}} = 0.227$. Данные значения существенно (на 6 – 15%) отличаются от экспериментальных [228, 237, 238] и выходят за диапазон значений, изображенный на Рисунке 7.16. Необходимо отметить, что при фиксировании координаты селена на экспериментально определенном значении $z_{\text{Se}} = 0.266$, отклонение структурных параметров от эксперимента уменьшается до 1 – 8% ($V = 485 a_0$, $c/a = 1.471$), оставаясь по-прежнему существенным. Полученная чувствительность результата к положению селена относительно плоскости атомов железа может быть связана с необходимостью учета короткодействующих магнитных флуктуаций, важность которых в FeSe продемонстрирована в работе [205]. Также следует отметить, что учет дальнего магнитного порядка в рамках DFT позволяет уменьшить (по сравнению с результатами спин-неполяризованных расчетов) отклонение вычисленных структурных параметров от эксперимента, которое, тем не менее, остается достаточно большим [239].

В противоположность данным DFT, отклонение параметров элементарной ячейки, рассчитанных в рамках DFT+DMFT ($V = 511 a_0$ и $c/a = 1.494$), не превышает 3% от экспериментальных значений. Полученное значение координаты селена $z_{\text{Se}} = 0.261$ с хорошей точностью совпадает с экспериментальным. Также оказалось, что, в отличие от DFT, результаты, получаемые в DFT+DMFT, не обнаруживают аномальной чувствительности к оптимизации z_{Se} , что говорит о важном стабилизирующем влиянии кулоновских

корреляций на решеточные свойства FeSe. Рассчитанное значение локального момента $\sqrt{\langle m_z^2 \rangle} \sim 1.86 \mu_B$ близко к результату, получаемому в рамках DFT+DMFT с фиксированным отношением c/a . Вычисленный объемный упругий модуль составил 85 ГПа, что на 20% меньше величины, получаемой методом DFT (116 ГПа). Отношение c/a , получаемое в DFT+DMFT, на 3% превышает экспериментально определенное, что, предположительно, является следствием пренебрежения в схеме метода DFT+DMFT взаимодействием Ван дер Ваальса между электрически нейтральными слоями, образованными тетраэдрами FeSe₄. Учет сил Ван дер Ваальса (взаимодействия притяжения) позволил бы компенсировать данную переоценку, поскольку известно, что на уровне DFT это позволяет уменьшить значение c/a , получаемое при полной структурной оптимизации [240].

Далее было выполнено моделирование поведения объема элементарной ячейки и отношения c/a под давлением. В данных расчетах внутренняя координата z_{Se} была зафиксирована на экспериментальном значении, которое достаточно близко к величине, получаемой в DFT+DMFT для случая отсутствия внешнего давления. Для давления 10 ГПа была выполнена полная структурная оптимизация, показавшая незначительное уменьшение z_{Se} на 2%, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [237]. Рассчитанная зависимость объема V и отношения c/a при сжатии ячейки является монотонной и с точностью до погрешности вычисления энергии в данном исследовании может быть аппроксимирован прямой линией (Рисунок 7.16), наклон которой хорошо согласуется с экспериментом в диапазоне давлений 2 – 11 ГПа [228, 237]. В частности для давления 10 ГПа рассчитанный объем элементарной ячейки составил $V = 460 a_0^3$ а отношение $c/a = 1.464$. Полученные величины менее чем на 1% и на 4%, соответственно, превышают экспериментальные. Полный набор параметров элементарной ячейки FeSe под

Таблица 7.2 – Сравнение структурных параметров тетрагональной фазы FeSe, рассчитанных в рамках DFT+DMFT и спин-неполяризованного DFT (nm-DFT) для давлений 0 ГПа и 10 ГПа, с данными эксперимента [228, 237]. Величина h_{Se} соответствует расстоянию от атома селена до плоскости атомов железа, $d_{\text{Fe-Se}}$ и $d_{\text{Fe-Fe}}$ обозначают расстояния между соответствующими ионами.

p (ГПа)	V (a_0^3)	c/a	z_{Se}	$d_{\text{Fe-Se}}$ (a_0)	$d_{\text{Fe-Fe}}$ (a_0)	h_{Se} (a_0)
DFT+DMFT						
0	511	1.494	0.261	4.438	4.950	2.729
10	460	1.464	0.280	4.395	4.807	2.787
nm-DFT						
0	563	1.671	0.227	4.366	4.920	2.638
10	433	1.402	0.282	4.307	4.781	2.670
Эксперимент						
0 [228]	523	1.458	0.266	4.498	5.024	2.759
0 [237]	529	1.464	0.288	4.657	5.036	3.001
8.5 [237]	456	1.406	0.319	4.614	4.858	3.080
11 [237]	447	1.397	0.306	4.487	4.824	2.915

давлением, рассчитанных методами DFT и DFT+DMFT, приведен в Таблице 7.2. Значение локального магнитного момента составило $1.82 \mu_{\text{B}}$, что незначительно отличается от величины, полученной для 0 ГПа.

Необходимо отметить, что теоретическая зависимость объема и отношения c/a не воспроизводит вогнутую форму кривой зависимости структурных параметров от давления, получаемую в некоторых экспериментах. Предположительно, это связано с пренебрежением в расчетах взаимодействием притяжения силами Ван дер Ваальса между слоями тетраэдров FeSe₄. В целом, несмотря на отмеченные расхождения с экспериментом, данные результаты

достаточно убедительно демонстрируют важность учета корреляционных эффектов для описания поведения структурных параметров FeSe под давлением.

7.7.1 Спектральные свойства FeSe под давлением

На следующем этапе исследований был выполнен анализ влияния сжатия элементарной ячейки FeSe на спектральные свойства. На Рисунке 7.17 изображены орбитально-разрешенные спектральные функции $3d$ состояний железа, рассчитанные методом DFT+DMFT для давлений 0 и 10 ГПа. Результаты, полученные для 0 ГПа, находятся в хорошем согласии со спектральными функциями, получаемыми при минимизации внутренней энергии путем пропорционального (гидростатического) изменения параметров элементарной ячейки по всем направлениям. В частности, для 0 ГПа получено, что все пять $3d$ состояний железа формируют общую зону с преобладающим вкладом состояний с симметрией t_2 в окрестности уровня Ферми. Также отмечается уменьшение ширины $3d$ зоны вследствие корреляционных эффектов (в сравнении с DFT), при этом наибольшая перенормировка наблюдается для состояний с симметрией t_2 . Данные состояния формируют четкий пик на энергии -0.2 эВ относительно уровня Ферми. Полученные результаты показывают, что при уменьшении объема элементарной ячейки не происходит существенного перераспределения спектрального веса, которое было обнаружено при расширении решетки. Сжатие элементарной ячейки приводит к небольшому увеличению ширины $3d$ зоны и расщеплению пиков спектральных функций e состояний на энергиях ± 1 эВ относительно уровня Ферми, при этом качественных изменений общей формы самих спектральных функций не отмечается. При давлении 10 ГПа расчеты показали несущественное (порядка 1%) уменьшение спектрального веса на уровне Ферми. Данное наблюдение

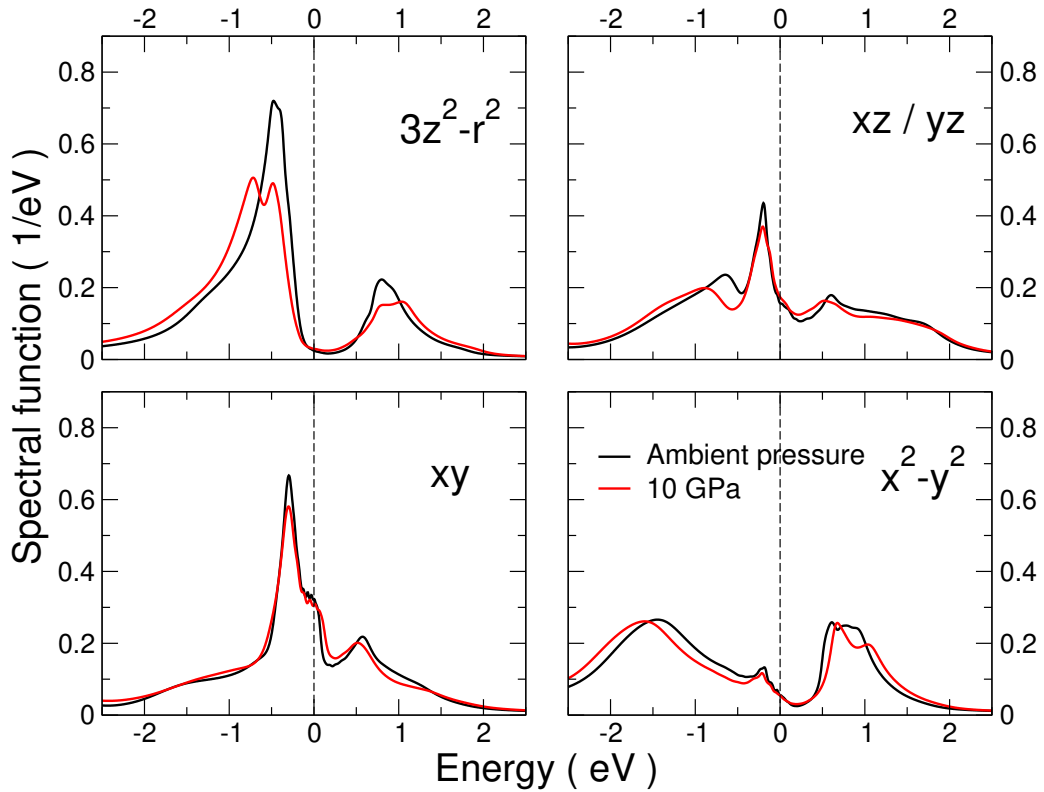


Рисунок 7.17 – Плотности $3d$ состояний железа соединения FeSe при давлении 0 ГПа и 10 ГПа, полученные методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

хорошо согласуется с рассчитанными для различных орбиталей значениями увеличения квазичастичной массы $m^*/m = 1 - \partial \text{Re}\Sigma(i\omega)/\partial i\omega|_{i\omega=0}$, которые являются количественной мерой силы кулоновских корреляций. Производная $\partial \text{Re}\Sigma(i\omega)/\partial i\omega|_{i\omega=0} = \partial \text{Im}\Sigma(\omega)/\partial \omega|_{\omega=0}$ вычислялась путем аналитического продолжения матричных элементов $\Sigma(i\omega)$ на действительную ось комплексной плоскости аппроксимантами Паде. Вычисленные значения m^*/m для давлений 0 ГПа и 10 ГПа, соответствующие различным $3d$ состояниям, приведены в Таблице 7.3. В частности, было получено, что увеличение давления с 0 до 10 ГПа сопровождается уменьшением m^*/m на 5% для e состояний и на 1% для t_2 состояний.

Далее было исследовано влияние давления на спектральные функции FeSe, разрешенные по волновому вектору. Сначала было проанализировано

Таблица 7.3 – Орбитально-разрешенное усиление квазичастичной массы $3d$ состояний железа в соединении FeSe, рассчитанное методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К и давлений 0 и 10 ГПа.

p , ГПа	$3z^2 - r^2$	xz	yz	xy	$x^2 - y^2$
0	1.42	1.67	1.67	1.82	1.38
10	1.35	1.66	1.66	1.83	1.33

влияние давления на поверхность Ферми. Для этого было рассчитано распределение спектрального веса на уровне Ферми. На Рисунке 7.18 приведены результаты интегрирования спектральной функции $A(\mathbf{k}, \omega) \equiv -\frac{1}{\pi}G(\mathbf{k}, \omega)$ в энергетическом окне ± 5 эВ относительно энергии Ферми, изображенные в виде контурного графика. Получено, что при 0 ГПа поверхность Ферми состоит из двух пересекающихся карманов электронного характера, имеющих эллиптическое сечение (в плоскостях $k_z = const$), центрированных на точке M зоны Бриллюэна с образующими, параллельными направлению M - A . Также имеется три концентрических цилиндрических кармана, центрированных на точке Γ и параллельных направлению Γ - X . Общий вид рассчитанной поверхности Ферми находится в хорошем согласии с данными предыдущих теоретических работ. При этом необходимо отметить, что объем рассчитанных электронных и дырочных карманов оказывается сильно переоцененным по сравнению с данными низкотемпературных фотоэмиссионных экспериментов с угловым разрешением [241, 242, 37, 243]. Данное несоответствие теории и эксперимента, получившее название проблемы "синего и красного" смещения [244], связанного со сдвигом экспериментально наблюдаемых зон дырочного и электронного типа по направлению к уровню Ферми относительно их теоретического положения. Переоценка объема поверхности Ферми, получаемая как в данном, так и в других исследованиях, предположительно связана

с учетом нелокальных корреляционных эффектов.

Полученные результаты структурной оптимизации показывают, что при 0 ГПа FeSe является коррелированным металлом. Это проявляется в малой величине мнимой части $\Sigma(i\omega)$ на уровне Ферми и, как следствие, хорошо определенной поверхности Ферми (когерентное распределение спектрального веса). В данном случае полная структурная оптимизация, которая включает релаксацию внутренней координаты селена z_{Se} , не приводит к качественным изменениям формы поверхности Ферми. В частности, это проявляется в сохранении доминирующего вектора нестинга (π, π) , соединяющего электронные и дырочные карманы.

В противоположность результатам для 0 ГПа, при сжатии элементарной ячейки выполненные расчеты показывают качественные изменения электронной структуры и поверхности Ферми (правая часть Рисунка 7.18). При давлении 10 ГПа спектральный вес в окрестности уровня Ферми демонстрирует достаточно слабое размытие, а сама поверхность Ферми хорошо определена. Сравнивая данные для 0 и $p = 10$ ГПа, было получено, что при $p = 10$ ГПа внутренний дырочный карман становится трехмерным, замыкаясь приблизительно на половине отрезка $\Gamma - X$. В то же время электронные карманы, параллельные ребрам зоны Бриллюэна, не претерпевают существенных изменений. Тем не менее, наблюдаются трансформации, связанные с более выраженным трехмерным характером данных частей поверхности Ферми. Это проявляется в существенном изменении площади их сечения плоскостями, (k_x, k_y, z) для различных значений z (становится важной зависимостью сразу от всех трех компонент волнового вектора). То есть, при сжатии элементарной ячейки в системе FeSe происходит переход Лифшица, характеризующийся ослаблением квазидвумерного характера поверхности Ферми. Таким образом, согласно полученным результатам, сильная чувствительность спектральных

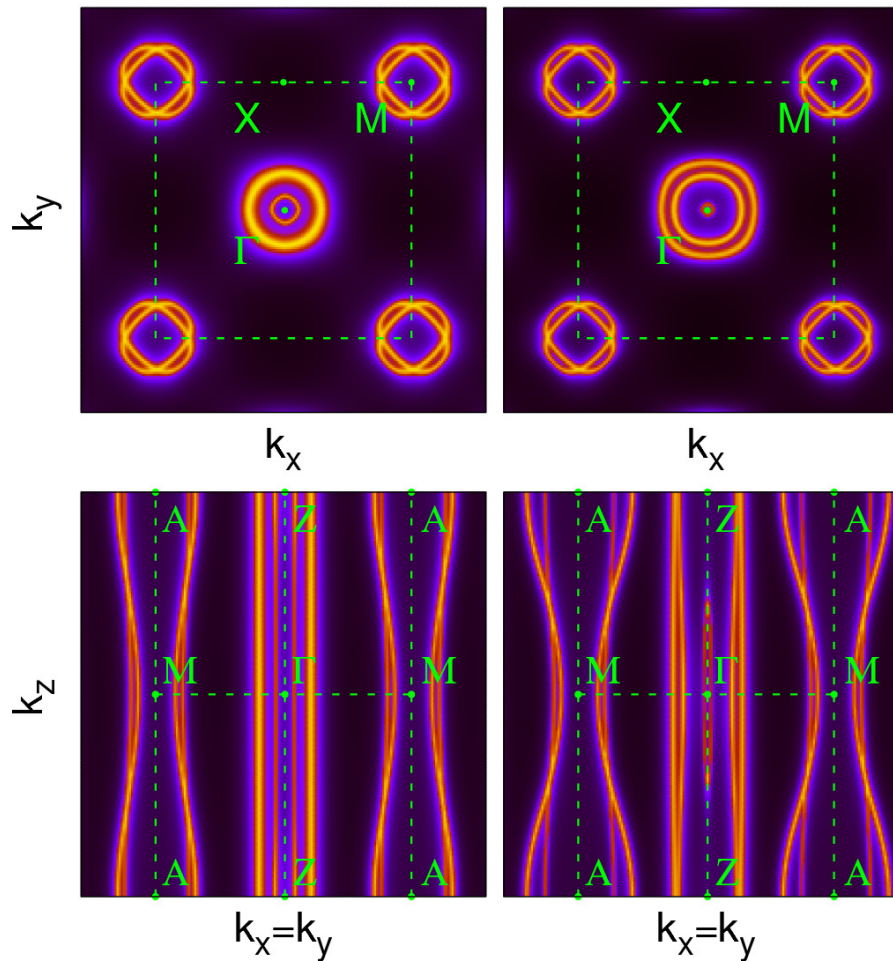


Рисунок 7.18 – Распределение спектрального веса в обратном пространстве (сверху - плоскость $k_z = 0$, снизу - плоскость $k_x = k_y$) при 0 ГПа (левые рисунки) и при давлении 10 ГПа (правые рисунки), рассчитанное методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К.

свойств к изменению структурных параметров является характерной особенностью FeSe. Данная чувствительность выражается в переходе Лифшица как при сжатии, так и при расширении элементарной ячейки. Однако в случае сжатия данный переход не сопровождается кроссовером между когерентным и некогерентным распределением спектрального веса.

В данном случае, как и в ситуации отрицательного давления, рассмотренной в предыдущих параграфах, изменение поверхности Ферми отражается на характере спиновых возбуждений. Результаты расчета зависимости спиновой восприимчивости от волнового вектора $\chi(\mathbf{q})$, представленные на Ри-

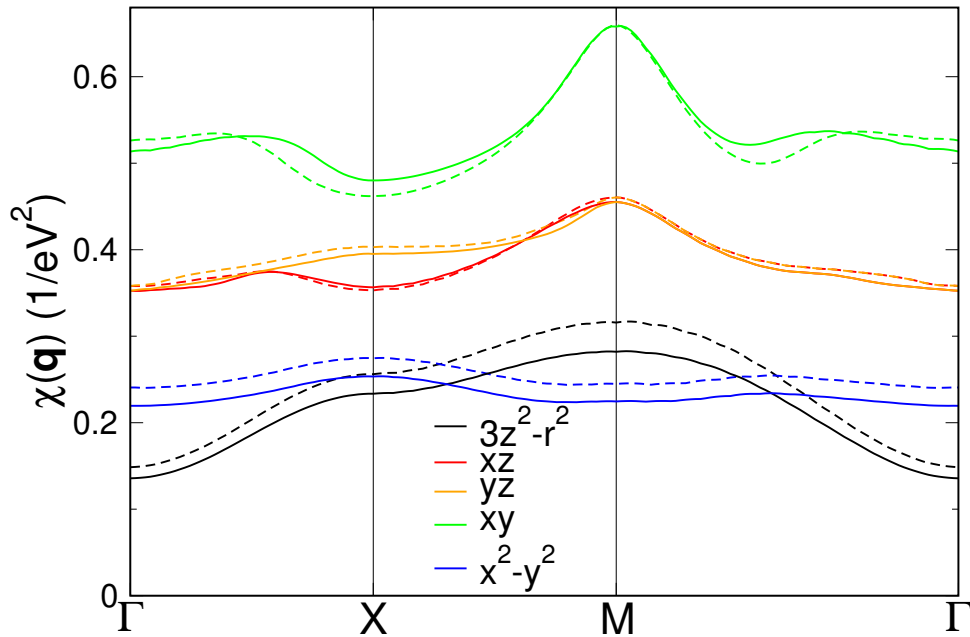


Рисунок 7.19 – Орбитальные вклады в зависимость статической спиновой восприимчивости FeSe от волнового вектора, рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. Сплошные кривые соответствуют давлению 10 ГПа, пунктирные – 0 ГПа.

сунке 7.19, позволяют сделать вывод об общем уменьшении амплитуды спиновых флуктуаций с ростом давления. Данное уменьшение, главным образом, связано с ослаблением вклада в восприимчивость от e состояний, при этом, вне зависимости от величины внешнего давления, доминирующими являются флуктуации, соответствующие волновому вектору (π, π) . Таким образом, в случае сжатия элементарной ячейки, в отличие от случая отрицательного давления, рассмотренного ранее, не происходит качественного изменения доминирующего вектора спиновых флуктуаций.

Для более детального анализа изменения спектральных свойств FeSe при сжатии элементарной ячейки было выполнено сравнение зонной структуры, рассчитанной в GGA при 0 и 10 ГПа, и распределения спектрального веса в обратном пространстве, получаемого в DFT+DMFT для тех же давлений. На Рисунке 7.20 представлены результаты расчета вкладов $3d$ состояний железа в распределение спектрального веса для пути Γ -X-M- Γ -Z в окрестности

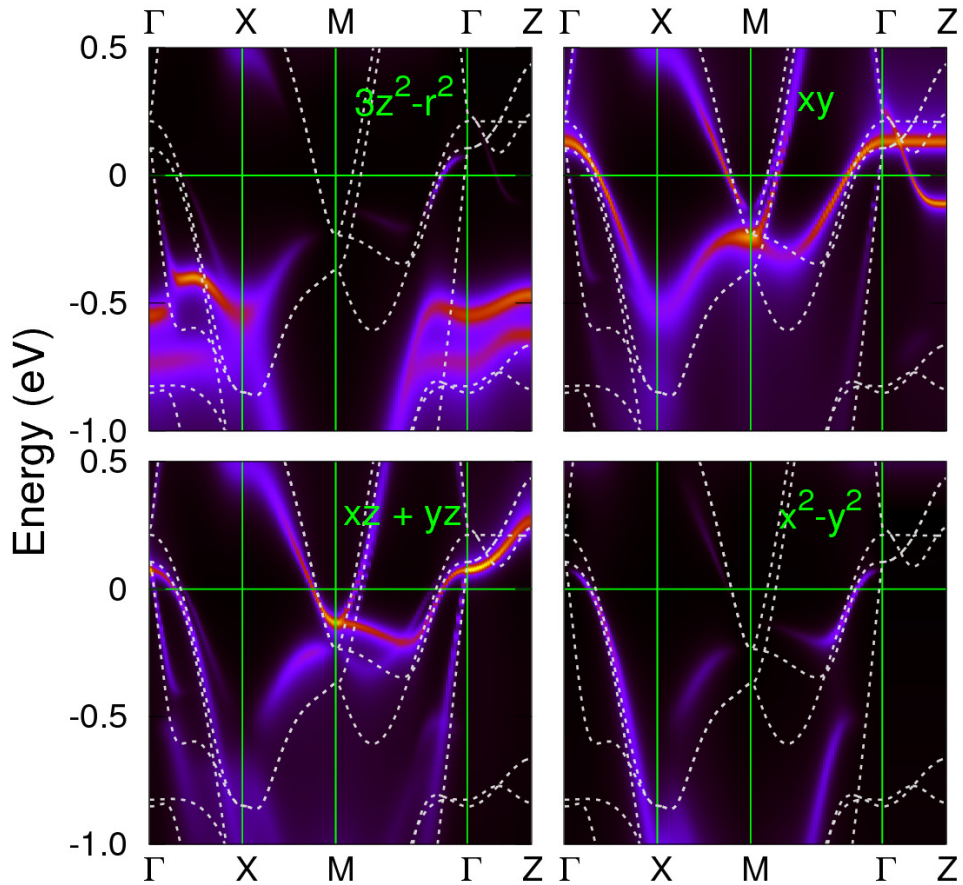


Рисунок 7.20 – Орбитальные вклады в распределение спектрального веса на пути Γ - X - M - Γ - Z в зоне Бриллюэна соединения FeSe, рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. Нижние рисунки соответствуют давлению 10 ГПа, верхние – 0 ГПа. Пунктиром приведена зонная структура, рассчитанная методом GGA без учета спиновой поляризации. Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

уровня Ферми, вычисленных в DFT+DMFT. Распределение спектрального веса в том же энергетическом интервале без разделения на орбитальные вклады, рассчитанное для путей Γ - X - M - Γ (плоскость обратного пространства $k_z = 0$) и Z - R - A - Z (плоскость $k_z = \pi$), приведено на Рисунке 7.21. Сравнение Рисунка 7.20 и Рисунка 7.21 позволяет сделать вывод о сильной орбитально-зависимой перенормировке энергетических зон, получаемых в DFT+DMFT, по сравнению с зонной структурой, рассчитанной в DFT. Это хорошо согласуется как с данными, представленными в предыдущих параграфах, так и с теоретическими результатами других авторов и является следствием ор-

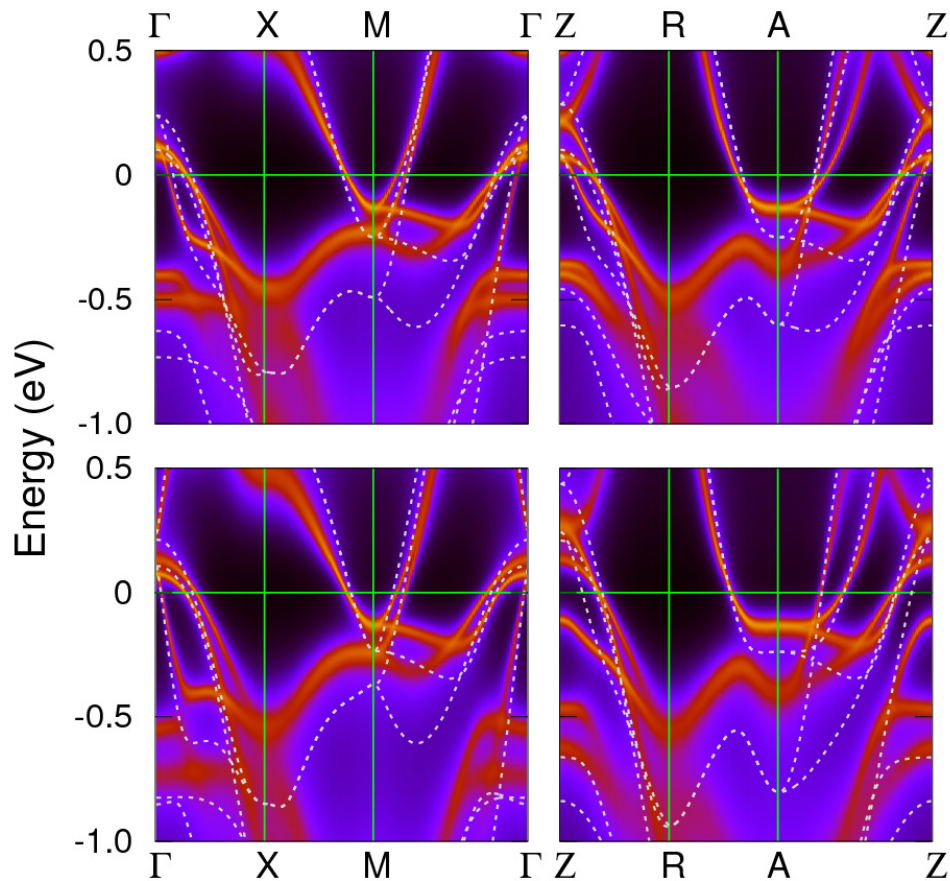


Рисунок 7.21 – Распределения спектрального веса для путей Γ -X-M- Γ и Z-R-A-Z в зоне Бриллюэна соединения FeSe, рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. Нижние рисунки соответствуют давлению 10 ГПа, верхние – 0 ГПа. Пунктиром приведена зонная структура, рассчитанная методом GGA без учета спиновой поляризации. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

битальной зависимости собственно-энергетической части [245]. В частности, данная зависимость приводит к различному сдвигу зон с разными доминирующими орбитальными вкладами. В представленных электронных структурах наблюдается упомянутая ранее ситуация "синего и красного" смещения результатов расчета методом DFT+DMFT относительно данных DFT. А именно, было получено, что зоны в окрестности точки M смещаются выше по энергии, а в окрестности точки Γ - ниже. Также следует отметить плоскую зону на энергии около -0.15 эВ в окрестности точки M , вклад в которую дают преимущественно состояния симметрии t_2 .

Электронная структура, вычисленная для 0 ГПа, демонстрирует качественно похожие особенности вдоль путей Γ - X - M - Γ и Z - R - A - Z в зоне Бриллюэна (Рисунок 7.21). В каждом случае можно выделить три зоны дырочного типа, пересекающие уровень Ферми в окрестности точки Γ отрезка Γ - Z , а также две зоны электронного типа, расположенных в окрестности точек A и Z отрезка A - Z . При давлении 10 ГПа расчеты показывают орбитально-зависимый сдвиг энергетических зон в окрестности точки Z . Данный сдвиг приводит к качественным изменениям поверхности Ферми по направлению Γ - Z , т.е. к переходу Лифшица. В частности, зона с доминирующим вкладом от состояний xy сдвигается по направлению к уровню Ферми в плоскости обратного пространства $k_z = 0$, но не пересекает его (в точке Γ). В плоскости $k_z = \pi$ данная зона опускается ниже уровня Ферми в окрестности точки Γ , что приводит к замыканию дырочного кармана поверхности Ферми в направлении Γ - Z . Таким образом, механизм перехода Лифшица, который в данном случае проявляется как кроссовер из квазидвумерной в трехмерную поверхность Ферми, заключается в сдвиге зоны с доминирующим вкладом от xy состояний. Следует отметить, что зоны с доминирующим вкладом от данных состояний демонстрируют наибольшую перенормировку вследствие корреляционных эффектов. При этом усредненное по $3d$ состояниям значение m^*/m при давлении 10 ГПа меньше, чем при 0 ГПа, что характерно для коррелированного металла.

Полученная в расчетах перестройка электронной структуры и поверхности Ферми FeSe под давлением находится в качественном согласии с экспериментальными данными. Представленные результаты согласуются с наблюдаемым увеличением объема карманов поверхности Ферми при замещении селена на серу в серии изоструктурных соединений $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ [246, 247]. Соединение FeS в тетрагональной фазе является изоструктурным и изоэлек-

тронным по отношению к исследуемой системе FeSe. Поэтому замещение части селена серой, имеющей меньший ионный радиус, может рассматриваться как положительное химическое давление, оказываемое на FeSe, а свойства семейства $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ могут служить базой для понимания поведения FeSe при сжатии решетки. Используя данную аналогию, представленные результаты показывают, что как соединения ряда $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$, так и FeSe под давлением являются менее коррелированными, чем FeSe при 0 ГПа, что хорошо согласуется с перенормировками зон, извлекаемыми из сравнения эксперимента и зонных расчетов [247]. Полученная форма поверхности Ферми и вид зависимости спиновой спиновой восприимчивости от волнового вектора позволяют говорить о существовании спиновых возбуждений с вектором (π, π) , которые ослабевают при сжатии решетки, что также согласуется с экспериментом [246].

Выполненные расчеты спектральных свойств для повышенного давления показывают, что поверхность Ферми при 10 ГПа имеет три дырочных кармана вдоль направления Γ - Z , при этом внутренний карман является замкнутым (трехмерным). Также было продемонстрировано, что с ростом давления зависимость площади сечения электронных карманов от компоненты k_z становится гораздо более выраженной. При дальнейшем сжатии элементарной ячейки было получено, что внутренний карман исчезает, и остаются только два внешних квазидвумерных кармана. Данный результат находится в качественном согласии с фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешением для системы FeS [248] и позволяет сделать предположение о том, что рост температуры сверхпроводящего перехода в FeSe до 37 К под давлением имеет не спин-флуктуационную природу, а является электрон-фононным. Это предположение также находится в согласии с данными теоретической работы [245], в которой в рамках подхода DFT+DMFT было показано увели-

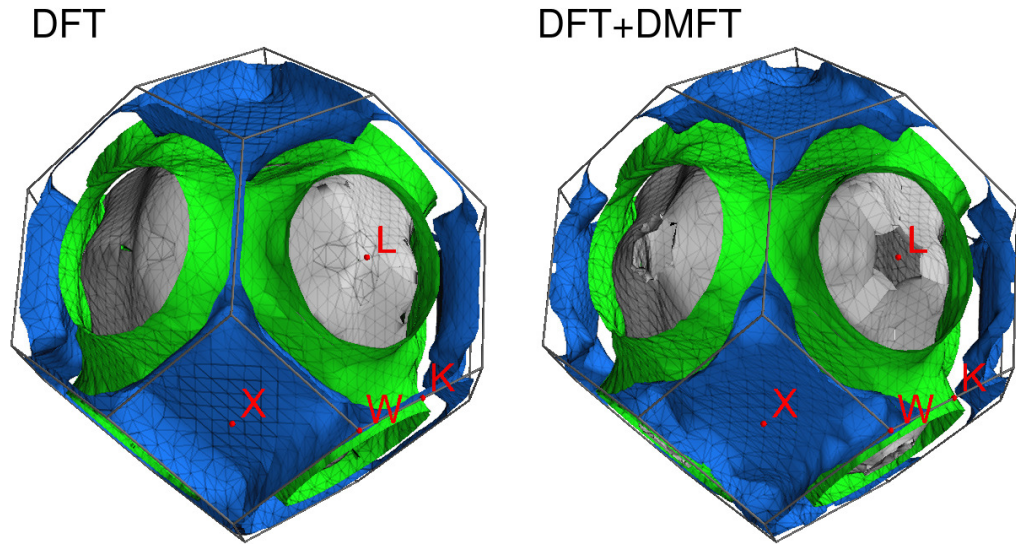


Рисунок 7.22 – Поверхности Ферми $ZrZn_2$, рассчитанные методом DFT (слева) и DFT+DMFT (справа, $T = 290$ K).

чение константы электрон-фононного взаимодействия в FeSe под давлением.

В заключение данной главы отметим, что несмотря на уникальность системы FeSe в смысле вызываемого корреляционными эффектами и расширением решетки изменения спектральных и магнитных свойств, сама по себе важность принятия во внимание кулоновских корреляций довольно часто выступает необходимым фактором для правильного описания особенностей поверхности Ферми как в случае отсутствия внешних воздействий, так и при искажении кристаллической структуры. В качестве иллюстрации можно привести два примера металлических систем, в которых происходит переход Лифшица (пусть и не столь ярко выраженный, как в FeSe). В качестве первого соединения рассмотрим итинерантный магнетик $ZrZn_2$ (система с $4d$ валентными состояниями). Как было показано автором диссертации, несмотря на большую пространственную протяженность $4d$ состояний (по сравнению с $3d$), корреляционные эффекты в $ZrZn_2$ не являются пренебрежимо слабыми и характеризуются усилением квазичастичной массы $m^*/m \sim 1.4$. Кроме масштабного преобразования (перенормировки) зон в

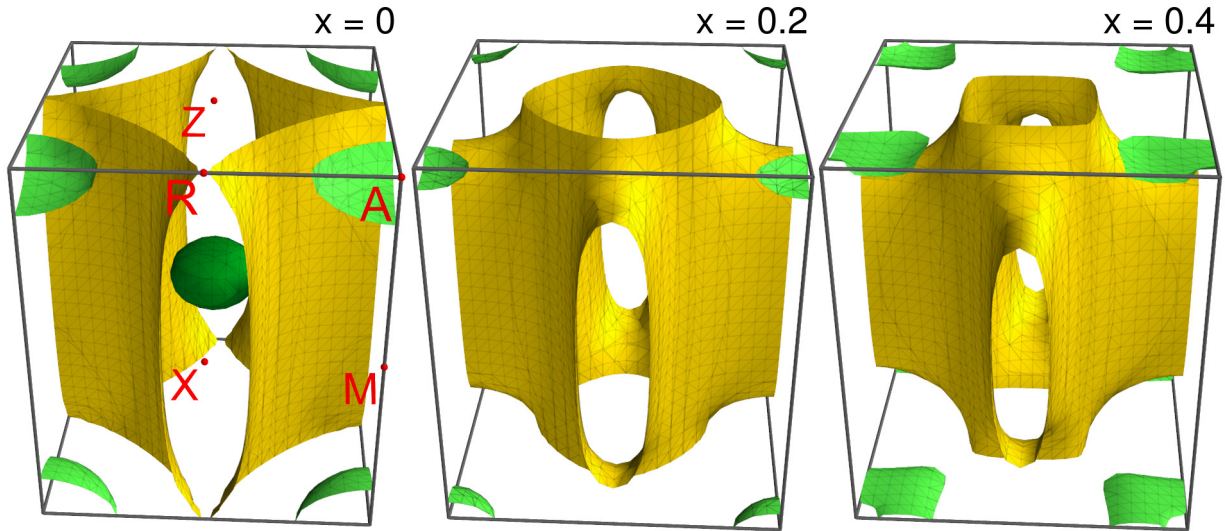


Рисунок 7.23 – Поверхность Ферми соединения $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$, рассчитанная методом DFT+DMFT для $x = 0, 0.2, 0.4$ и температуры $T = 290$ К. Различные листы выделены цветом.

окрестности уровня Ферми, учет корреляционных эффектов оказывается важен для правильного воспроизведения связности некоторых листов поверхности Ферми (Рисунок 7.22). Как следует из Рисунка 7.22, расчет методом DFT дает полностью замкнутые внешний и внутренний карманы. Применение подхода DFT+DMFT позволяет учесть локальные кулоновские корреляции, приводящие к сдвигу зон и перераспределению спектрального веса. В данном случае это выражается в появлении отверстий на внутреннем кармане поверхности Ферми в окрестности точки L и разрыву кармана на направлении W - K в полном согласии с экспериментальными данными [249]. Таким образом, описанное преобразование поверхности Ферми можно также рассматривать как своего рода переход Лифшица, возникающий при учете локального кулоновского взаимодействия.

Другим примером металлических систем, в которых кулоновские корреляции важны для понимания эволюции спектральных свойств, является серия соединений $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$. Тонкие пленки с химическим составом $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$, выращенные на подложке SrTiO_3 , имеют критическую тем-

пературу $T_c = 15$ К и привлекают внимание исследователей ввиду того, что кристаллическая структура и условия возникновения сверхпроводимости в базовой системе NdNiO_2 близки к таковым у родительского соединения ВТСП купратов CaCuO_2 (T_c до 110 К в случае $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$). Как показывают расчеты, выполненные автором диссертации методом DFT+DMFT (Рисунок 7.23), при концентрациях стронция $x \geq 0.2$ в системе $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ происходит переход Лифшица, проявляющийся в ослаблении квазидвумерного характера поверхности Ферми, и исчезновении кармана, окружающего точку Г. При этом, как и в FeSe , путем сравнения результатов расчетов методами DFT и DFT+DMFT, было установлено, что определяющим фактором для данного перехода являются именно корреляционные эффекты. Анализ влияния легирования на спектральные свойства, локальную спиновую восприимчивость и значения обменных параметров модели Гайзенберга указывает на связь изменения формы поверхности Ферми в результате перехода Лифшица с усилением плоскостных спиновых флуктуаций. Это позволяет предположить спин-флуктуационный сценарий перехода $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ в сверхпроводящее состояние, реализующийся благодаря сильному локальному кулоновскому взаимодействию.

В данной главе диссертации изложены результаты детального исследования влияния кулоновских корреляций на структурные, спектральные и магнитные свойства базового соединения ВТСП систем на основе железа FeSe . Для моделирования использован подход DFT+DMFT, позволяющий точно учесть локальные динамические корреляционные эффекты.

Выполненные расчеты показали, что теоретическое описание структурных параметров FeSe , вычисляемых путем минимизации внутренней энергии в модели всестороннего расширения (сжатия), невозможно без учета энергии кулоновского взаимодействия. Это следует из недооценки

на 3% постоянной решетки, получаемой в рамках метода *DFT*, и существенного улучшения согласия с экспериментом значения, вычисленного с использованием подхода *DFT+DMFT* (отклонение менее 1%). Далее, было показано, что при расширении ячейки происходит изоструктурный переход первого рода в фазу большего объема, характеризуемую большим значением локального парамагнитного момента и меньшим объемным упругим модулем. Данный переход проявляется на вычисленной зависимости внутренней энергии от объема в виде особенности формы кривой (излома), что делает невозможным ее описание одним уравнением Бирча-Мурнагана. Было показано, что кулоновские корреляции являются определяющим фактором перехода системы в фазу большего объема, а само изоструктурное превращение при расширении элементарной ячейки *FeSe* не зависит от выбора величины локального кулоновского Хаббардовского параметра для *3d* оболочке железа.

Для понимания микроскопического механизма данного изоструктурного превращения был выполнен сравнительный анализ силы корреляционных эффектов, спектральных и магнитных свойств фаз меньшего и большего объема. Было получено, что расширение решетки приводит к усилению орбитальной селективности перенормировки квазичастичных масс, при этом для орбиталей с симметрией *x_y* прослеживается тенденция к расходимости собственно-энергетической части вблизи энергии Ферми. Показано, что усиление корреляционных эффектов сопровождается орбитально-селективным формированием и ростом величин локальных моментов, что следует из качественно разных форм кривых локальных спиновых восприимчивостей, вычисленных для различных орбиталей *3d* оболочки железа. Данные теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментально регистрируемой потерей когерентности системы *FeSe_{1-x}Te_x*

при росте концентрации теллура (отрицательном химическом давлении).

Было продемонстрировано, что следствием выраженной орбитальной селективности в фазе большего объема является не только масштабное преобразование зонной структуры (по сравнению с результатом, получаемым в *DFT*) в окрестности уровня Ферми, характерное для ВТСП систем на основе железа, а качественное изменение формы спектральной функции и поверхности Ферми (переход Лифшица). Последнее заключается в переходе от доминирующего вектора нестинга (π, π) в фазе меньшего объема к $(\pi, 0)$ в фазе большего объема. Было получено, что при переходе в фазу большего объема изменение рассчитанной поверхности Ферми и зависимости статической спиновой восприимчивости от волнового вектора согласуется с экспериментально установленным поведением спектральных и магнитных свойств серии соединений $FeSe_{1-x}Te_x$. Выполненный анализ поведения зонной структуры показал, что переход Лифшица в *FeSe* при расширении ячейки является следствием пересечения уровня Ферми особенностью Ван Хофа в точке *M* зоны Бриллюэна.

В завершении исследования была изучена зависимость структурных, спектральных и магнитных свойств *FeSe* от давления. Расчеты выполнялись в рамках модели, учитывающей наличие слабо связанных плоскостей атомов железа путем возможности изменения всех структурных параметров элементарной ячейки (включая координату селена z_{Se}). Вычисленная в рамках *DFT+DMFT* зависимость параметров элементарной ячейки от давления находится в хорошем согласии с экспериментом, а наблюдаемые отличия связаны с необходимостью учета взаимодействия Ван дер Ваальса, которым пренебрегается в расчетной схеме *DFT+DMFT*. Также было показано, что моделирование данной зависимости методом *DFT* дает качественно неверный результат, что говорит об определяющей роли

кулоновского взаимодействия для объяснения эволюции структурных параметров $FeSe$ под давлением.

Анализ полученных результатов показал, что сжатие элементарной ячейки также способно вызвать переход Лифшица. Однако в данном случае характер изменения спектральных свойств отличен от того, который был получен при расширении ячейки, и заключается в ослаблении двумерного характера поверхности Ферми. Это выражается в более сильной зависимости формы карманов поверхности Ферми от компоненты волнового вектора k_z , наиболее выраженной для центрального дырочного кармана, который замыкается при давлении около 10 ГПа. Подобное поведение спектральных свойств хорошо согласуется с результатами фотоэмиссионной спектроскопии, полученными для серии соединений $FeSe_{1-x}S_x$, представители которой в первом приближении могут рассматриваться как $FeSe$, сжатый 'химическим' способом (ввиду меньшего ионного радиуса серы по сравнению с селеном).

Выполненные расчеты магнитных свойств не выявили существенных изменений величин локальных магнитных моментов и симметрии спиновых флуктуаций (а также их амплитуды). Это позволило обоснованно предположить электрон-фононный механизм образования куперовских пар в $FeSe$ под давлением, что также косвенно подтверждается опубликованными теоретическими данными по расчетам константы электрон-фононной связи при сжатии элементарной ячейки данного соединения.

Оптимизация структурных параметров $FeSe$ методом $DFT+DMFT$ без согласования зарядовой плотности выполнена автором диссертации совместно с И. В. Леоновым. Исследование структурных, спектральных и магнитных свойств $FeSe$ в рамках зарядово-согласованной схемы $DFT+DMFT$, а также методом GGA , произведено автором лично. Ин-

терпретация результатов расчетов производилась автором совместно с И. В. Леоновым, В. И. Анисимовым и Д. Вольхардтом.

На различных этапах выполненной работы полученные результаты представлялись в виде устных и стендовых докладов на ряде международных конференций: ежегодном собрании Немецкого физического общества (*Deutsche Physikalische Gesellschaft*) (март 2015 г., г. Берлин, Германия) ежегодном мартовском собрании Американского физического общества (*APS March Meeting 2016*) (март 2016 г., г. Балтимор, США), симпозиуме и семинаре "*Electronic Structure Theory for the Accelerated Design of Structural Materials*" (октябрь 2015 г., г. Москва, Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС)), международной конференции "*Ab Initio Based Modeling of Advanced Materials*" (сентябрь 2016 г., г. Екатеринбург), международной конференции "*Electronic Structure Theory for Accelerated Materials Design: New Tool for Materials Science*" (октябрь 2017 г., г. Москва, Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС)), международной конференции "*56th EHPRG Meeting*" (сентябрь 2018 г., г. Авейру, Португалия), международном семинаре "*UK-Russia scientific workshop*" (март 2019 г., г. Екатеринбург), международной конференции "*Ab-Initio Modeling of Advanced Materials*" (сентябрь 2019 г., г. Екатеринбург).

По результатам исследований свойств соединения FeSe, изложенных в данной главе, была опубликована статья в журнале Письма в ЖЭТФ (*Skornyakov, S. L. Effect of magnetic order on the phase stability of the parent chalcogenide compound FeSe / S. L. Skornyakov, I. Leonov, V. I. Anisimov // Письма в ЖЭТФ. — 2016. — Т. 103. — С. 291 – 297.*), статья в журнале *Physical Review Letters* (*Correlation-Driven Topological Fermi Surface Transition in FeSe / I. Leonov, S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Vol. 115. — P. 106402(6).*) и две статьи в журна-

ле *Physical Review B* (Effect of electron correlations on the electronic structure and phase stability of FeSe upon lattice expansion / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, and I. Leonov // *Phys. Rev. B.* — 2017. — Vol. 96. — P. 035137(10).; Correlation strength, Lifshitz transition, and the emergence of a two-dimensional to three-dimensional crossover in FeSe under pressure / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, and I. Leonov // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Vol. 100. — P. 115165(9).). Результаты исследования перехода Лифшица в $ZrZn_2$ и в серии соединений $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ представлены в статьях *Effect of electronic correlations on the spectral and magnetic properties of $ZrZn_2$* / S. L. Skornyakov, V. S. Protsenko, V. I. Anisimov, A. A. Katanin // *Phys. Rev. B.* — 2020. — Vol. 102. — P. 085101(12) и *Leonov, I. Lifshitz transition and frustration of magnetic moments in infinite-layer $NdNiO_2$ upon hole doping* / I. Leonov, S. L. Skornyakov, S. Y. Savrasov // *Phys. Rev. B.* — 2020. — Vol. 101. — P. 241108(5).

8 Эволюция электронной структуры и решеточных свойств при увеличении объема тетрагональной фазы FeS

8.1 Литературный обзор

Сульфид железа FeSe имеет богатое разнообразие структурных фаз, решеточные свойства которых во многом обусловлены влиянием кулоновских корреляций [250, 251]. В контексте сверхпроводников на основе железа интерес к FeS обусловлен тем, что его тетрагональная фаза является структурным и изоэлектронным аналогом селенида железа FeSe, представляющего собой базовую систему для понимания свойств новых ВТСП соединений. Одинаковая кристаллическая структура и конфигурация валентных электронов предполагают общность основных физических свойств FeSe и FeS. Однако в действительности оказывается, что поведение структурных и электронных свойств FeS при внешних воздействиях существенно отличается как от FeSe, так и от других сверхпроводников на основе железа. Например, в FeS не наблюдается переход в ромбическую фазу с понижением температуры [201, 202, 247, 252]. Также была установлена необычная связь структурных свойств со сверхпроводимостью. А именно, было обнаружено, что с ростом давления температура сверхпроводящего перехода ведет себя немонотонно: сначала падает, а потом возрастает. Таким образом, на фазовой диаграмме FeS в координатах температура-давление имеются две области, в которых данная система является сверхпроводником, что не характерно для ВТСП

систем на основе железа [253, 254]. Как было показано, подобное поведение может быть связано с переходом Лифшица, в результате которого при приложении давления возникает дополнительный карман поверхности Ферми [255]. Результаты фотоэмиссионных экспериментов с угловым разрешением и данные зонных расчетов показывают, что при атмосферном давлении поверхности Ферми соединений FeS и FeSe имеют одни и те же особенности: два электронных кармана, расположенных вдоль ребер (параллельных оси k_z) зоны Бриллюэна тетрагональной решетки и два дырочных цилиндрических кармана, с осью на направлении Γ - Z [247, 252, 256, 248]. Отличие поверхности Ферми FeSe и FeS заключается в отсутствии для последнего третьего дырочного кармана на направлении Γ - Z [247, 252, 248]. Также, согласно данным фотоэмиссии с угловым разрешением, увеличение концентрации серы в твердом растворе $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ приводит к увеличению объема поверхности Ферми и сопровождается уменьшением количества ее участков, удовлетворяющих вектору нестинга (π, π) , что косвенно указывает на подавление спиновых флуктуаций в FeS по сравнению с FeSe [247, 252, 246].

Экспериментальные данные по зонной структуре FeS, извлекаемые из фотоэмиссионных спектров, указывают на существенную перенормировку ширины $3d$ зоны по сравнению с результатами зонных расчетов [256]. Как и в FeSe, для FeS перенормировки зонной структуры являются орбитально-зависимыми, при этом их значения находятся в диапазоне от 1.5 до 2, что значительно меньше величин, характерных для FeSe, и позволяет говорить о меньшей силе корреляционных эффектов в FeS [257, 219]. Данный вывод был на качественном уровне подтвержден в расчетах электронной структуры в рамках подхода DFT+DMFT [257]. В контексте сверхпроводимости и более слабых корреляционных эффектов в FeS по сравнению с FeSe, интересным является результат теоретико-экспериментальной работы [258], демонстриру-

ющей важность электрон-фононного взаимодействия в FeS.

Таким образом, до выполнения исследований, результаты которых приведены в данной главе диссертации, существовала только одна работа, посвященная теоретическому изучению влияния корреляционных эффектов на электронную структуру FeS [257]. Основная же масса работ по оценке силы корреляционных эффектов в FeS являлась экспериментально-теоретическими, с выводами, основанными на сравнении результатов расчетов зонной структуры в приближениях LDA/GGA, не учитывающих кулоновские корреляции, с экспериментальными данными. Также важным фактором, мотивировавшим представленное исследование являлось отсутствие данных о микроскопической природе кулоновских корреляций, их влиянии на магнетизм и взаимосвязь электронных и решеточных степеней свободы в данном соединении.

В данной главе диссертации представлены результаты теоретического исследования влияния изменения параметров кристаллической структуры, включая координаты атомов внутри элементарной ячейки, на электронную структуру и магнитные свойства тетрагональной фазы FeS в парамагнитном состоянии. Расчеты выполнены как в рамках стандартных зонных подходов, так и с учетом динамических кулоновских корреляционных эффектов при конечных температурах.

8.2 Детали расчетов

Расчеты внутренней энергии, электронной структуры и магнитных свойств FeS выполнялись для тетрагональной фазы (группа симметрии P_4/nmm). Минимизация внутренней энергии производилась путем варьирования параметра решетки a и внутренней координаты атома серы z_S . При этом отношение параметров c и a было зафиксировано на экспериментально

определенном значении $c/a = 1.367$, то есть рассматривалось гидростатическое расширение и сжатие элементарной ячейки.

Внутренняя энергия и электронная структура без учета кулоновских корреляций рассчитывались в рамках теории функционала электронной плотности методом обобщенной градиентной поправки, реализованного с использованием подхода 'ультрамягких' псевдопотенциалов в базисе плоских волн. Обменно-корреляционный потенциал был выбран в виде PBE [92]. Для разложения зарядовой плотности и волновых функции были установлены энергетические отсечки 450 и 45 Ry, соответственно. Интегрирование по зоне Бриллюэна производилось на равномерной сетке из 512 точек.

Оптимизация структурных параметров, расчеты электронной структуры и магнитных свойств с учетом локальных динамических кулоновских корреляций выполнялись в рамках самосогласованного по зарядовой плотности подхода DFT+DMFT. Расчет матричных элементов эффективного гамильтониана производился в базисе атомно-центрированных функций Ванье, вычисленных для единого энергетического окна, охватывающего вклады $3d$ состояний железа и $4p$ состояний серы. Решение примесной задачи DMFT выполнялось методом квантового Монте-Карло с непрерывным термодинамическим временем. Кулоновский член модели Андерсона был выбран в виде 'плотность-плотность'. Для вычисления матричных элементов локального кулоновского взаимодействия между $3d$ электронами использовались Хаббардовский параметр $U = 3.5$ эВ и Хундовский параметр $J = 0.85$ эВ, со значениями, взятыми из литературы [27, 28, 257, 255]. Выборки Монте-Карло генерировались для температуры $T = 290$ К. Поправка двойного учета кулоновского взаимодействия V_{DC} производилась методом полностью локализованных электронов [41, 76]. Стабильность получаемых результатов исследована для других широко используемых подходах вычисления V_{DC} . Рассмотрены

случаи т.н. 'номинального' (вычисляемого с использованием числа электронов исходя из формальной валентности) [259, 260, 261] и AMF (Around Mean Field - разложение относительно среднеполевого решения) методов расчета V_{DC} [41, 76].

Структурные параметры для атмосферного давления определялись путем аппроксимации рассчитанных зависимостей внутренней энергии от объема элементарной ячейки уравнением состояния Бирча-Мурнагана третьего порядка [225, 226]. Точность самосогласования внутренней энергии составляла 10^{-11} Ry для расчетов методом DFT и 10^{-4} Ry для расчетов методом DFT+DMFT.

Методика вычисления и анализа спектральных и магнитных свойств полностью аналогична примененной для исследования свойств FeSe (Глава 6.4). Для расчета поверхности Ферми был реализован алгоритм поиска полюсов решеточной функции Грина $G(\mathbf{k}, \omega)$ в обратном пространстве с последующей их визуализацией методом триангуляции.

8.3 Оптимизация параметров элементарной ячейки

На первом этапе исследования была выполнена оптимизация объема элементарной ячейки и внутренней координаты атома серы. Зависимости внутренней энергии от объема (при фиксированном отношении структурных параметров $c/a = 1.367$), рассчитанные методами DFT и DFT+DMFT, изображены в верхней части Рисунка 8.1. В рамках DFT энергетический профиль имеет форму, близкую к параболической. Минимум внутренней энергии достигается при постоянной решетки $a = 6.84 a_0$ и координате серы $z_S = 0.241$. Минимизации внутренней энергии при фиксированной на экспериментальном

значении внутренней координате $z_S = 0.252$ дает уменьшение рассчитываемой постоянной решетки до $6.78 a_0$. В первом случае найденные структурные параметры меньше экспериментально определенных на 4% и 2%, соответственно. В то время как оптимизация z_S не оказывает существенного влияния на вычисляемую постоянную решетки, рассчитываемый объемный упругий модуль K демонстрирует сильную чувствительность к значению z_S . Было получено, что объемный упругий модуль, определяемый из уравнения состояния Бирча-Мурнагана при $z_S = 0.252$, составляет $K = 137$ ГПа (в данном расчете производная $dK/dP = 4.8$ считалась неизменной). Для случая одновременного варьирования a и z_S было получено двукратное уменьшение K до 67 ГПа. Тем не менее, данное значение приблизительно в два раза превышает величину, экспериментально определенную для поликристаллического сульфида железа [262].

Релаксация элементарной ячейки FeS в рамках DFT+DMFT позволяет добиться общего улучшения описания структурных параметров по сравнению с результатами, получаемыми в спин-неполяризованных расчетах методом GGA. В результате расчетов методом DFT+DMFT были получены постоянная решетки $a = 6.93 a_0$ и внутренняя координата серы $z_S = 0.247$, величины которых находятся в хорошем согласии с экспериментом. Недооценка вычисленных структурных параметров составляет менее 1% и 2%, соответственно. Было получено, что при фиксировании z_S на экспериментальном значении, упругий объемный модуль равен 106 ГПа. При одновременной оптимизации постоянной решетки и z_S , упругий модуль составляет 50 ГПа, что находится в разумном согласии с данными для нанокристаллического FeS (приблизительно 30 ГПа) и достаточно близко к значению объемного упругого модуля FeSe (32 ГПа)[263]. Следует отметить, что рассчитанное расстояние от атома халькогена (серы) до плоскости атомов железа в FeS, $h_S = 2.332 a_0$ на 15% меньше,

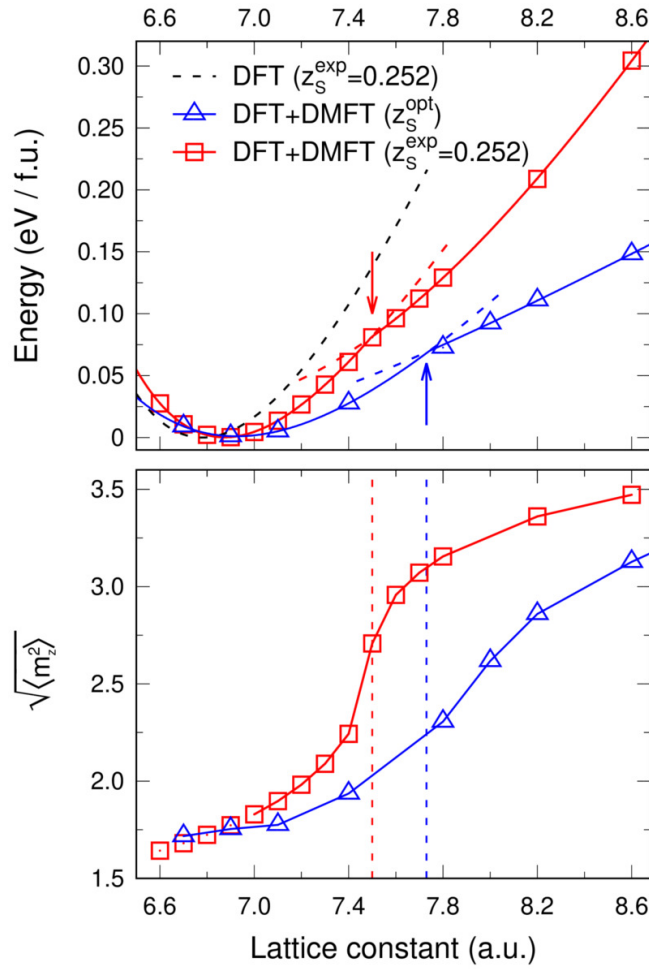


Рисунок 8.1 – Зависимости внутренней энергии (верхние графики) и локального парамагнитного момента (нижние графики) соединения FeS от постоянной решетки, полученные методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. Пунктирная кривая на верхнем графике соответствует результатам, полученным спин-неполяризованным методом DFT. Расчеты выполнены для экспериментальной (z_S^{exp}) и оптимизированной (z_S^{opt}) координаты атома серы. Положение особенности энергетического профиля отмечено стрелками на верхнем графике и вертикальными пунктирными линиями на нижнем.

чем аналогичная величина, получаемая для соединения FeSe ($h_{\text{Se}} = 2.729 a_0$). В рамках метода DFT+DMFT минимуму энергии соответствует локальный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle} = 1.75 \mu_B$, что на 8% меньше значения $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$, рассчитанного для соединения FeSe. Результаты расчета структурных параметров соединений FeS и FeSe методом DFT+DMFT приведены в Таблице 8.1.

Далее была исследована зависимость внутренней энергии от постоян-

Таблица 8.1 – Вычисленные структурные параметры FeS и FeSe, а также положение особенности Ван Хова в точке M $E_{\text{VHS}}^{\text{DMFT}}$ (относительно уровня Ферми), соответствующие минимуму внутренней энергии. Расчеты выполнены в рамках зарядово-согласованного метода DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. В данной таблице h_{ch} имеет смысл расстояния от атома халькогена (ch=S, Se) до плоскости атомов железа, а $E_{\text{VHS}}^{\text{GGA}}$ обозначает положение особенности Ван Хова, получаемое в спин-неполяризованном методе GGA.

	$E_{\text{VHS}}^{\text{GGA}}$	$E_{\text{VHS}}^{\text{DMFT}}$	z_{ch}	h_{ch}	c/a
	(eV)	(eV)		(а. е.)	
FeS	-0.35	-0.21	0.247	2.332	1.367
FeSe	-0.25	-0.12	0.261	2.729	1.494

ной решетки при расширении и сжатии элементарной ячейки. Было получено, что при уменьшении объема элементарной ячейки внутренняя энергия описывается гладкой кривой, имеющей форму, близкую к параболической. При этом локальный парамагнитный момент также демонстрирует плавное уменьшение. В случае расширения ячейки зависимость внутренней энергии от объема имеет выраженную особенность (излом) и не может быть описана одним уравнением состояния Бирча-Мурнагана. Данный излом соответствует постоянной решетки $7.5 a_0$ при фиксированной координате z_{S} и $7.8 a_0$ при одновременной оптимизации постоянной решетки и z_{S} . При этом локальный момент $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$ демонстрирует рост от $1.75 \mu_{\text{B}}$ в минимуме энергии до $3.36 \mu_{\text{B}}$ и $2.86 \mu_{\text{B}}$, соответственно, при приближении к особенности энергетического профиля. Полученная форма кривых качественно совпадает с результатами структурной оптимизации FeSe. По аналогии с FeSe, наличие особенности зависимости внутренней энергии от постоянной решетки было интерпретировано как изоструктурный переход, сопровождающийся скачком объема элементарной ячейки (переход в фазу большего объема). Было установлено, что дополнительная оптимизация относительно координаты z_{S} слабо влия-

ет на положение минимума энергии и расширяет область изоструктурного перехода, границы которой определялись методом общей касательной. Как и в случае FeSe, излом на кривой зависимости внутренней энергии от объема не был получен в рамках теории функционала электронной плотности и, следовательно, является чисто корреляционным эффектом. Для понимания механизма формирования данной особенности, в следующих параграфах рассмотрено влияние кулоновских корреляций на изменение спектральных и магнитных свойств при вариации структурных параметров.

8.4 Спектральные свойства FeS при расширении ячейки. Переход Лифшица

На первом этапе интерпретации результатов расчета энергетического профиля было выполнено исследование влияния корреляционных эффектов и расширения ячейки на спектральные свойства. На Рисунке 8.2 приведены интегральные спектральные функции FeS, полученные методом DFT+DMFT для постоянной решетки, соответствующей минимуму внутренней энергии, а также для фазы большего объема ($a = 8.20 a_0$ для фиксированного $z_S = 0.252$ и $a = 8.60 a_0$ для оптимизированного $z_S = 0.127$). Рассчитанные спектральные функции фазы меньшего объема на качественном уровне имеют общие особенности с результатами, полученными для FeSe. Например, было получено, что на энергии -0.27 эВ относительно уровня Ферми имеется достаточно узкий пик, обусловленный вкладами орбиталей с симметрией xy и xz/yz . Также рассчитанная плотность состояний FeS имеет более широкий пик, расположенный в интервале энергии от -2 до -1 эВ относительно уровня Ферми.

Для количественной оценки силы кулоновских корреляций была вычислена величина увеличения квазичастичной массы m^*/m , связанная с

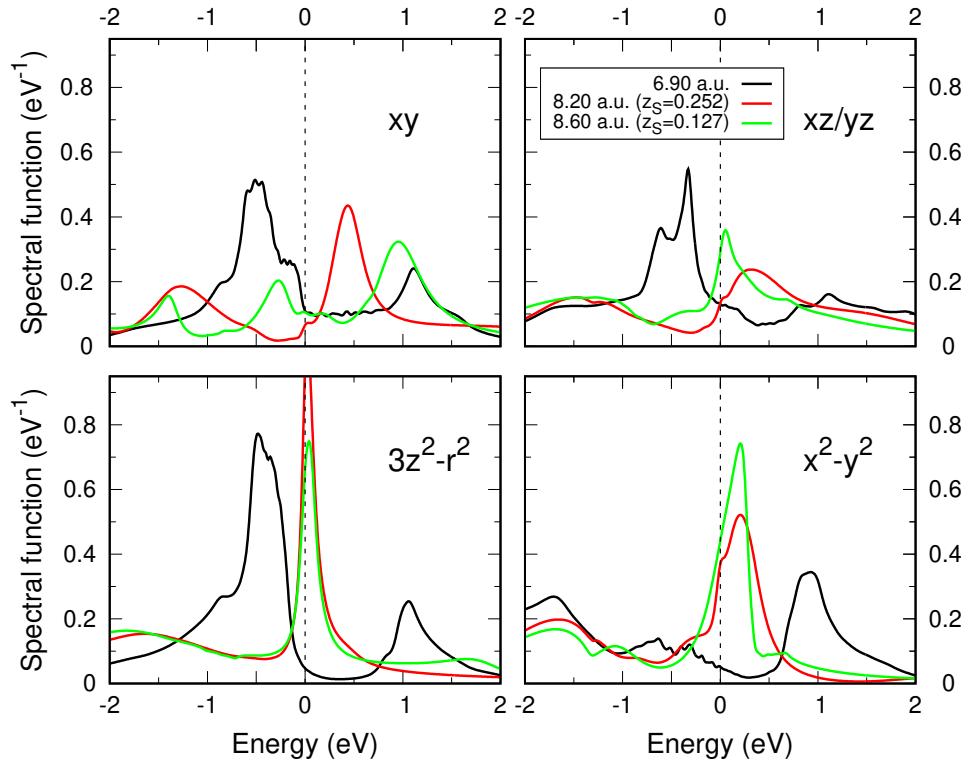


Рисунок 8.2 – Плотности $3d$ электронных состояний железа в соединении FeS, рассчитанные для постоянных решетки $a = 6.90 a_0$, $a = 8.20 a_0$ и $a = 8.60 a_0$ методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. В данных расчетах внутренняя координата атома серы z_S составляла 0.252, 0.252 и 0.127, соответственно. Уровень Ферми обозначен вертикальной пунктирной линией.

собственно-энергетической частью соотношением $m^*/m = 1 - \partial \text{Re}\Sigma(\omega) / \partial \omega|_{\omega \rightarrow 0}$. В данной работе значение $\Sigma(\omega = 0)$ было получено путем аналитического продолжения собственно-энергетической части метода DFT+DMFT $\Sigma(i\omega_n)$ на ось действительных энергий с использованием аппроксимации Паде. Так как $\Sigma(\omega)$ является матрицей в пространстве орбиталей, это приводит к орбитальной зависимости перенормировок квазичастичных масс. Величины m^*/m и значения заселенностей различных Fe- $3d$ орбиталей, рассчитанные в DFT+DMFT, приведены в Таблице 8.2. Для нормального давления проведенные расчеты дают значения m^*/m в диапазоне от 1.3 до 1.4, при этом отличие перенормировки e и t_2 орбиталей составляет около 1%. Это позволяет сделать вывод о том, что для оптимизированной структуры FeS является достаточ-

Таблица 8.2 – Увеличение квазичастичной массы m^*/m (верхняя часть таблицы) и заселенности $3d$ состояний железа (нижняя часть таблицы) в соединении FeS для различных параметров кристаллической структуры. Расчеты выполнены в рамках зарядово-согласованного метода DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К.

Структурные параметры			m^*/m		
a/a_0	z_S	$3z^2 - r^2$	xz/yz	xy	$x^2 - y^2$
6.90	0.252	1.36	1.41	1.42	1.29
8.20	0.252	3.65	7.04	6.94	2.50
8.20	0.157	4.06	3.64	2.47	2.41
8.60	0.127	4.86	5.49	2.58	1.86
заселенность(на спин)					
6.90	0.252	0.81	0.69	0.72	0.73
8.20	0.252	0.74	0.61	0.60	0.76
8.20	0.157	0.69	0.69	0.63	0.73
8.60	0.127	0.70	0.67	0.62	0.71

но слабо коррелированной системой без четко выраженной орбитальной селективности корреляционных эффектов. Общее ослабление корреляционных эффектов в FeS по сравнению с изоэлектронным соединением FeSe связано с большей (приблизительно на 10%) шириной Fe- $3d$ зоны W в FeS при близком значении хаббардовского параметра U . Несмотря на это, влияние кулоновских корреляций на энергетический спектр оптимизированной структуры FeS не является пренебрежимо малым и заключается в заметных сдвигах и перенормировках спектральных функций в окрестности уровня Ферми по сравнению с результатами расчетов в рамках DFT. Распределение спектрального веса вдоль пути Γ - X - M - Γ , рассчитанное в DFT+DMFT, а также зонная структура, полученная в рамках DFT, приведены на Рисунке 8.3. Как и в

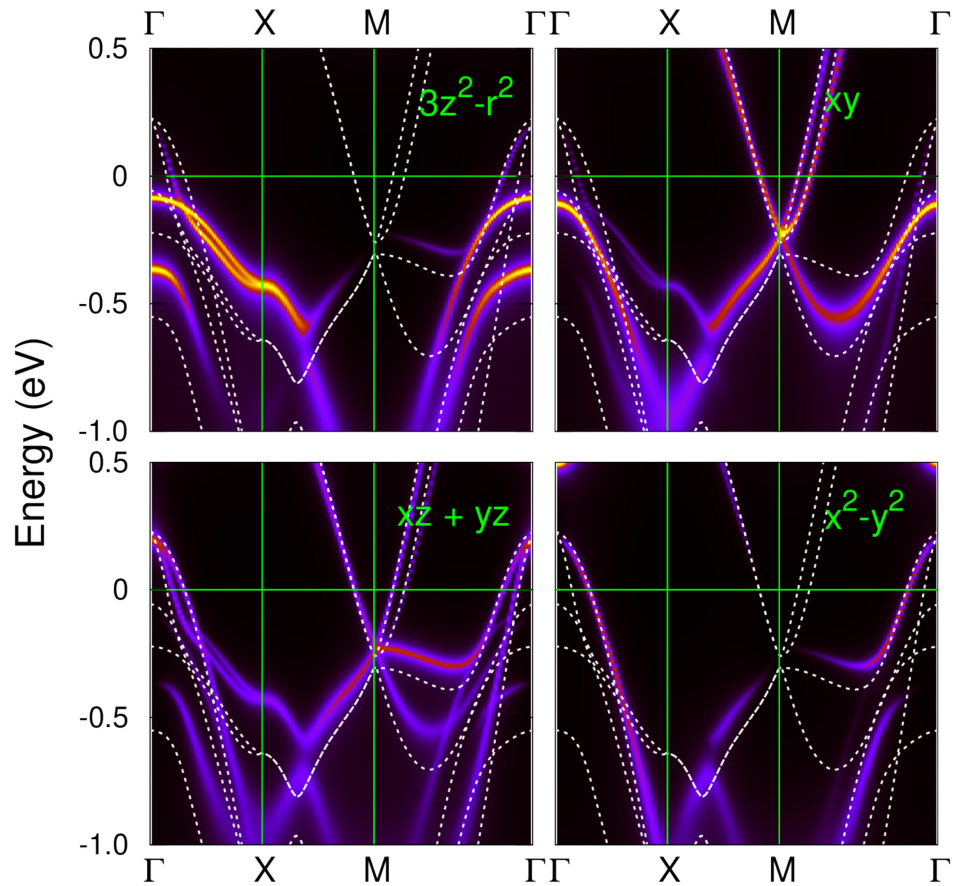


Рисунок 8.3 – Вклады Fe $3d$ состояний в распределение спектрального веса вдоль пути Γ - X - M - Γ в зоне Бриллюэна соединения FeS, рассчитанные методом DFT+DMFT (изображены контурным графиком) для структурных параметров $a = 6.93 a_0$, $z_S = 0.247$ и температуры $T = 290$ К. Результаты расчета спин-неполяризованным методом DFT приведены пунктирными кривыми. Начало отсчета энергии соответствует уровню Ферми.

случае FeSe, учет локальных кулоновских корреляций приводит к перенормировке зон вблизи уровня Ферми, что, в частности, выражается в существенном сдвиге плоского участка зон (особенности Ван Хова) в окрестности точки M зоны Бриллюэна с -0.35 эВ в спин-неполяризованном DFT на -0.21 эВ в DFT+DMFT (относительно уровня Ферми). Несмотря на то, что данное изменение зонной структуры качественно повторяет результат, получаемый для FeSe, перенормировка зон корреляционными эффектами в FeSe выражена сильнее, приводя к меньшему расстоянию между особенностью Ван Хова и уровнем Ферми (сдвиг с -0.24 эВ на -0.12 эВ).

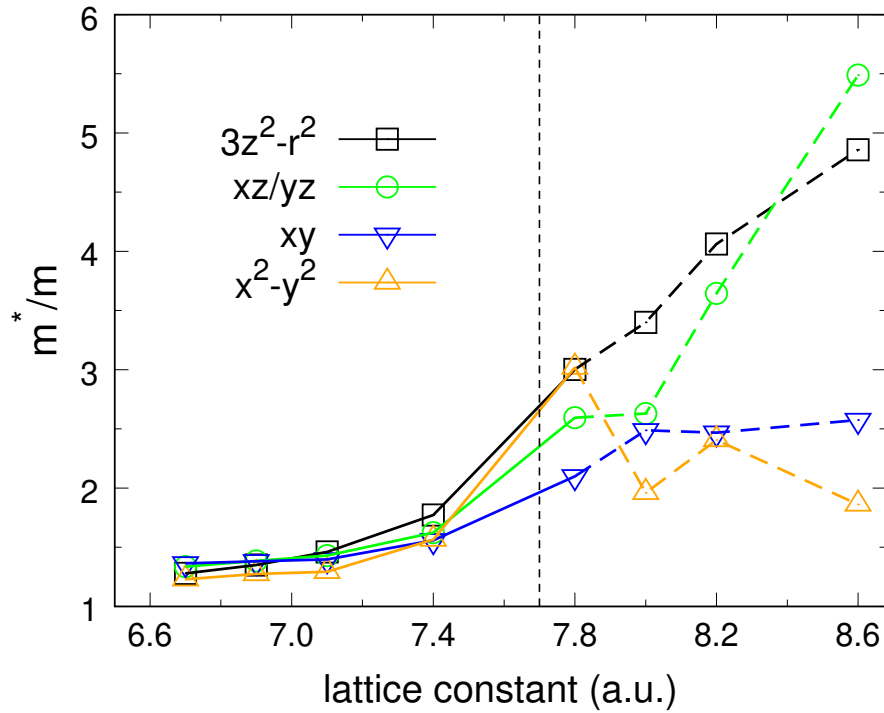


Рисунок 8.4 – Зависимости орбитально-разрешенных значений увеличения квазичастичной массы m^*/m Fe 3d состояний от постоянной решетки в соединении FeS, рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. Постоянная решетки, соответствующая излому зависимости внутренней энергии от объема, обозначена вертикальной пунктирной линией.

Зависимость увеличения квазичастичной массы m^*/m от постоянной решетки, рассчитанная в DFT+DMFT, изображена на Рисунке 8.4 (численные значения приведены в Таблице 8.2). Из Рисунка 8.4 и данных Таблицы 8.2 следует, что при увеличении постоянной решетки на 12% (до области начала изоструктурного фазового перехода) происходит резкий рост m^*/m , сопровождающийся выраженным усилением орбитальной селективности корреляционных эффектов. При дальнейшем расширении ячейки и достижении конца области фазового перехода, перенормировки составляют 5.49 для xz/yz орбиталей и 2.58 для xy орбиталей, что в 4 и 2 раза, соответственно, больше величин, рассчитанных для параметров, соответствующих минимуму внутренней энергии. Усиление m^*/m для e состояний по сравнению со значени-

ями, полученными для нормального давления, колеблется от 2 до 3.5. Было установлено, что m^*/m зависит не только от постоянной решетки, но также проявляет чувствительность к внутренней координате атома серы. Например, для координаты $z_S = 0.127$ (в фазе большего объема) величины перенормировок t_2 состояний составляют от 6.94 до 7.04, в то время как для координаты $z_S = 0.127$ данные значения уменьшаются и лежат в диапазоне от 2.47 до 3.64. Общий рост силы корреляционных эффектов при расширении ячейки находится в согласии с рассчитанным уменьшением заселенности $3d$ состояний, приводящему к приближению заселенности каждой отдельно взятой спин-орбитали к состоянию половинного заполнения.

Усиление корреляционных эффектов при расширении ячейки сопровождается значительным изменением интегральных спектральных функций в окрестности уровня Ферми (Рисунок 8.2). В частности, при переходе в фазу большего объема пики, обусловленные вкладами t_2 состояний, смещаются выше уровня Ферми. Пик над уровнем Ферми, расположенный на энергии порядка 1 эВ и связанный с вкладом орбиталей с симметрией $x^2 - y^2$, смещается ближе к уровню Ферми (с 1 на 0.25 эВ). Орбитали с симметрией $3z^2 - r^2$ в фазе большего объема также формируют пики над уровнем Ферми. Рост спектрального веса пустых состояний приводит к уменьшению заселенности $3d$ оболочки и согласуется с рассчитанным увеличением m^*/m . Сравнение распределения спектрального веса в обратном пространстве, рассчитанного для фаз меньшего и большего объема показало, что изменение интегральных спектральных функций при увеличении объема ячейки главным образом связано с преобразованием зонной структуры в окрестности точки M зоны Бриллюэна. Было установлено, что это преобразование вызвано пересечением уровня Ферми особенностью Ван Хова, что качественно совпадает с поведением спектральных свойств соединения FeSe при увеличении объема

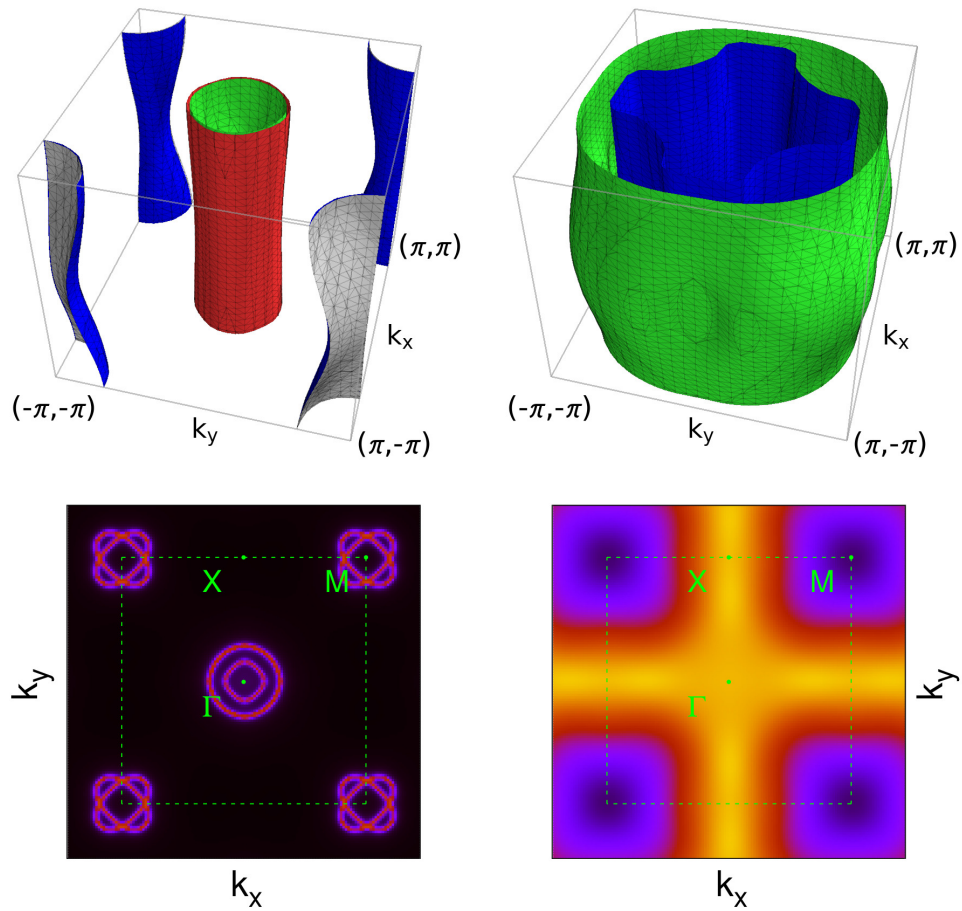


Рисунок 8.5 – Поверхность Ферми (верхние рисунки) и распределение спектрального веса на уровне Ферми (нижние рисунки) соединения FeS, рассчитанные методом DFT+DMFT для параметров элементарной ячейки $a = 6.90 a_0$ (левый ряд) и $a = 8.20 a_0$ (правый ряд), и температуры $T = 290$ К. Внутренняя координата атома серы зафиксирована на экспериментально определенном значении $z_S = 0.252$.

ячейки, исследованных в Главе 7.

Для более детального понимания связи расширения ячейки и спектральных свойств был выполнен анализ распределения полюсов функции Грина в обратном пространстве. Данная информация позволяет сделать выводы о влиянии кулоновских корреляций и изменения параметров элементарной ячейки на форму поверхности Ферми. Дополнительно было вычислено распределение спектрального веса в окрестности энергии Ферми путем интегрирования спектральной функции $A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr} \hat{G}(\mathbf{k}, \omega)$ в интервале ± 5 мэВ

($\hat{G}(\mathbf{k}, \omega)$ – решеточная функция Грина метода DFT+DMFT). Результаты расчетов для случаев фиксированной и оптимизированной внутренней координаты z_S представлены на Рисунке 8.5 и Рисунке 8.6. Было получено, что для структурных параметров, соответствующих минимуму внутренней энергии, вне зависимости от оптимизации z_S , поверхность Ферми состоит из двух дырочных и двух электронных карманов (левая часть Рисунка 8.5 и Рисунка 8.6). Дырочные карманы с хорошей точностью можно считать цилиндрическими, с осью на направлении Γ - Z . Площадь их поперечного сечения (в плоскости, перпендикулярной Γ - Z) слабо зависит от координаты k_z , т.е. данные участки поверхности Ферми являются квазидвумерными. Электронные карманы, центрированные на ребрах тетрагональной зоны Бриллюэна, демонстрируют более выраженную зависимость площади поперечного сечения от k_z . Рассчитанные спектральные функции указывают на хорошо локализованное распределение спектрального веса, что говорит о слабом затухании квазичастиц для случая оптимизированных параметров элементарной ячейки.

При расширении элементарной ячейки было получено, что поверхность Ферми существенно изменяет форму в фазе большего объема (правая часть Рисунка 8.5 и Рисунка 8.6). При фиксированной координате $z_S = 0.252$ переход в фазу большего объема приводит к исчезновению электронных карманов и изменению формы дырочных карманов, которые тем не менее, сохраняют квазидвумерный характер. В данном случае поверхность Ферми состоит из двух дырочных карманов, внешний из которых имеет форму, близкую к цилиндрической с незначительным уширением в направлении диагоналей в плоскости, перпендикулярной k_z . Внутренний дырочный карман имеет крестообразное сечение, площадь которого слабо зависит от k_z . Для фазы большего объема, по сравнению с фазой меньшего объема, распределение спек-

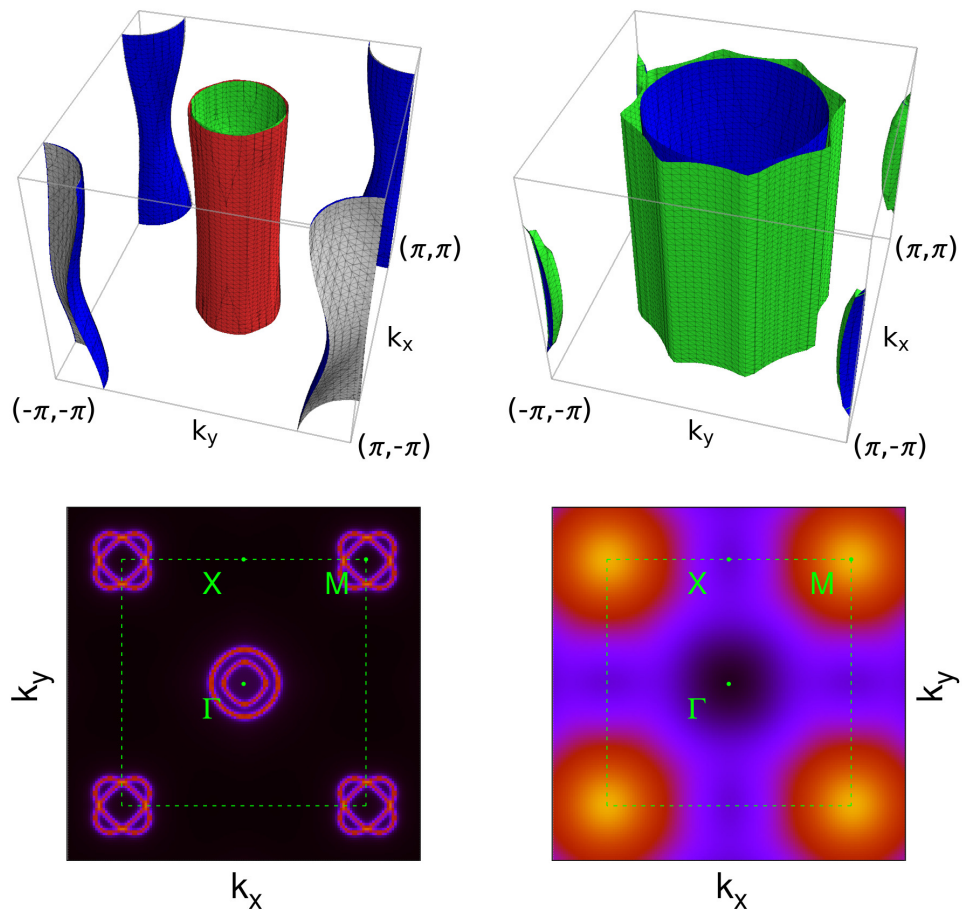


Рисунок 8.6 – Поверхность Ферми (верхние рисунки) и распределение спектрального веса на уровне Ферми (нижние рисунки) соединения FeS, рассчитанные методом DFT+DMFT для параметров элементарной ячейки $a = 6.90 a_0$ (левый ряд) и $a = 8.60 a_0$ (правый ряд) и температуры $T = 290$ К. Для каждой постоянной решетки внутренняя координата атома серы оптимизирована в рамках DFT+DMFT.

тального веса в обратном пространстве является гораздо менее локализованным. Основной вклад в спектральный вес на уровне Ферми дает внутренний дырочный карман, а сам спектральный вес преимущественным образом локализован в четырех областях, располагающихся на осях координат. Менее локализованное распределение спектрального веса в фазе большего объема указывает на более сильное затухание квазичастиц по сравнению с фазой меньшего объема, что хорошо согласуется с полученным общим ростом m^*/m при расширении ячейки. Таким образом, в случае гидростатического увеличе-

нии объема элементарной ячейки и фиксированной координате z_S , изменение поверхности Ферми FeS качественно совпадает с результатом, полученным для FeSe.

Оптимизация внутренней координаты не оказывает влияния на форму поверхности Ферми фазы меньшего объема. В противоположность этому, результат, получаемый для фазы большего объема, сильно зависит от z_S . В частности, для структурных параметров $a = 8.60 a_0$ и оптимизированного значения $z_S = 0.127$ было получено, что карманы поверхности Ферми на ребрах зоны Бриллюэна становятся трехмерными (замкнутыми), а объем дырочных карманов значительно увеличивается по сравнению с фазой низкого объема. Помимо увеличения размеров, расширение ячейки приводит к появлению волнообразных структур на поверхности внешнего дырочного кармана. Как и в случае с фиксированной внутренней координатой атома серы, распределение спектрального веса в фазе большего объема является менее локализованным, чем в фазе низкого объема. Отличие заключается в том, что теперь основной вклад в спектральный вес на уровне Ферми дают электронные карманы, центрированные на ребрах зоны Бриллюэна.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что вне зависимости от оптимизации внутренней координаты атома серы, в тетрагональной фазе FeS при увеличении объема элементарной ячейки происходит переход Лифшица. Данный переход выражается в преобразовании участков поверхности Ферми, окружающих направления $M-A$ зоны Бриллюэна, и сопровождается существенным усилением корреляционных эффектов, ростом величины локального момента атома железа, а также ослаблением когерентности распределения спектрального веса. Качественно аналогичным образом изменяются спектральные и магнитные свойства системы FeSe при расширении ячейки. При этом как в FeS, так и в FeSe переход в фазу большего объема

происходит при пересечении уровня Ферми особенностью Ван Хова в точке M зоны Бриллюэна. В фазе меньшего объема FeS особенность Ван Хова находится существенно дальше от уровня Ферми, чем в FeSe, что коррелирует с необходимостью большего расширения ячейки FeS для перехода в фазу большего объема. На этом основании был сделан вывод об общности механизма перехода Лифшица и изоструктурного перехода систем FeS и FeSe при увеличении объема ячейки, заключающегося в пересечении особенностью Ван Хова уровня Ферми.

8.5 Магнитные свойства FeS при расширении ячейки

Так как полученный фазовый переход связан с сильным ростом локального момента $\sqrt{\langle \hat{m}_z^2 \rangle}$, был выполнен детальный анализ влияния расширения решетки на магнитные свойства. На Рисунке 8.7 представлены результаты расчета зависимости спиновой корреляционной функции $\chi(\tau) = \langle m_z(\tau)m_z(0) \rangle$ от мнимого времени, полученные в рамках метода DFT+DMFT. Поскольку по построению функция $\chi(\tau)$ является симметричной относительно точки $\tau = \beta/2$, приведены данные расчета на отрезке от 0 до $\beta/2$ ($\beta = 1/k_B T$). Из изменения значений $\chi(\tau)$ в начальный момент времени ($\tau = 0^+$) следует, что расширение ячейки сопровождается существенным ростом локального момента железа. Также происходит уменьшение диапазона изменения функции $\chi(\tau)$, что указывает на переход от итинерантных к локализованным магнитным моментам, демонстрирующим выраженную орбитальную селективность в фазе большего объема. Из Рисунка 8.7 можно сделать вывод о том, что симметрия доминирующих спиновых корреляций зависит от координаты атома серы z_S , но общая тенденция к формированию

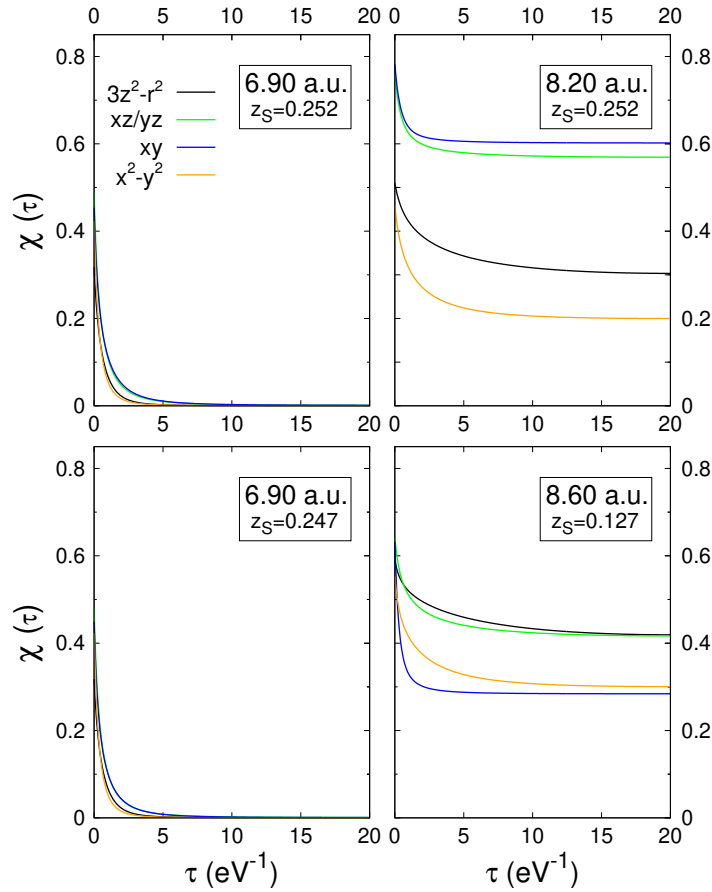


Рисунок 8.7 – Спиновые корреляционные функции $\langle m_z(\tau)m_z(0) \rangle$ для различных орбиталей железа соединения FeS, рассчитанные методом DFT+DMFT ($T = 290$ K). Верхние графики соответствуют постоянной решетки $a = 6.90 a_0$ (слева), $a = 8.20 a_0$ (справа) и фиксированной координате атома серы $z_S = 0.252$. В нижнем ряду изображены результаты для постоянной решетки $a = 6.90 a_0$ (слева), $a = 8.60 a_0$ (справа) для z_S , оптимизированных методом DFT+DMFT.

орбитально-селективных магнитных моментов при расширении решетки не зависит от оптимизации данного структурного параметра. В частности, при одновременной оптимизации a и z_S было получено, что спиновые моменты, соответствующие орбиталям с симметрией $3z^2 - r^2$, являются более локализованными по сравнению со спинами орбиталей с симметриями $x^2 - y^2$ и xy .

Далее, для изучения влияния расширения ячейки на симметрию и амплитуду спиновых флуктуаций, была рассчитана зависимость статической спиновой восприимчивости χ от волнового вектора \mathbf{q} . Результаты расчета ор-

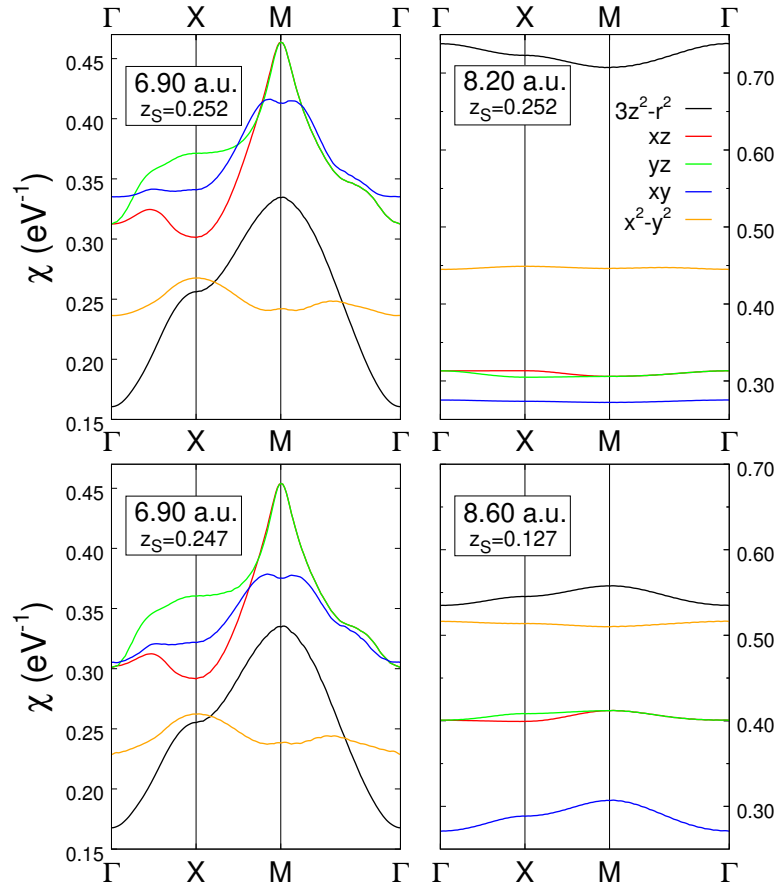


Рисунок 8.8 – Орбитальные вклады в зависимость статической спиновой восприимчивости соединения FeS от волнового вектора, рассчитанные методом DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К. Верхние графики соответствуют постоянным решетки $a = 6.90 a_0$ (слева), $a = 8.20 a_0$ (справа) и фиксированной внутренней координате атом серы $z_S = 0.252$. В нижнем ряду изображены результаты для $a = 6.90 a_0$ (слева), $a = 8.60 a_0$ (справа) для z_S , оптимизированных методом DFT+DMFT.

битальных вкладов в $\chi(\mathbf{q})$, полученные в приближении петлевой диаграммы для пути Γ -X-M- Γ в зоне Бриллюэна, изображены на Рисунке 8.8. Для структурных параметров, соответствующих минимуму внутренней энергии (левые графики), полученный результат качественно совпадает с данными расчета $\chi(\mathbf{q})$ для соединения FeSe. Это выражается в том, что зависимость $\chi(\mathbf{q})$ имеет максимум в точке M, обусловленный вкладами состояний с симметрией t_2 , что соответствует флуктуациям, задаваемым вектором (π, π) . Однако, в отличие от FeS, наибольший вклад в $\chi(\mathbf{q})$ в точке M дают орбитали с симмет-

рией xz/yz , а не xy . Также следует отметить меньшую амплитуду спиновых флуктуаций в фазе нормального давления FeS по сравнению с FeSe.

Представленные результаты для фазы большего объема (Рисунок 8.8, правые графики) указывают на качественное изменение симметрии спиновых корреляций при расширении ячейки. В частности было получено, переход в фазу большего объема приводит к росту восприимчивости и ослаблению изменения зависимости от волнового вектора по сравнению с фазой низкого объема. Также было установлено, что, независимо от оптимизации координаты z_S , основной вклад в $\chi(\mathbf{q})$ вносят состояния с симметрией $3z^2 - r^2$. Для фиксированной координаты z_S расчеты дают подавление пика в точке M и рост $\chi(\mathbf{q})$ в окрестности точки Γ , что может указывать на важность ферромагнитных флуктуаций. В случае оптимизации z_S доминирующие спиновые флуктуации соответствуют волновому вектору (π, π) и связаны со вкладами орбиталей с симметрией $3z^2 - r^2$ и xy . Полученные результаты демонстрируют выраженный отклик магнитных свойств на малые изменения кристаллической структуры FeS.

8.6 Влияние поправки двойного учета кулоновского взаимодействия на фазовые переходы в FeS

Коррекция двойного учета энергии кулоновского взаимодействия является важной и неотъемлемой частью расчетов физических свойств реальных соединений методом DFT+DMFT в случаях, когда в базисный набор включены как локализованные частично заполненные состояния атомов металлов, так и менее локализованные, зачастую полностью заполненные состояния атомов лигандов. Поскольку до настоящего времени не выработано единого

подхода к оценке энергии кулоновского взаимодействия E_{DC} , описываемой в рамках методов, реализующих теорию функционала электронной плотности, остается открытым вопрос о стабильности получаемых результатов относительно метода расчета данной поправки. Кроме очевидного влияния величины E_{DC} на взаимное расположение центров тяжести зон лигандов и металла, данное слагаемое вносит существенный вклад в энергетику системы. Последнее может выражаться в существенном сдвиге положения энергетических минимумов и границ фазовых переходов в пространстве структурных параметров.

В данном параграфе представлены результаты расчетов электронной структуры и решеточных свойств соединения FeS методом DFT+DMFT для различных схем вычисления поправки энергии двойного учета кулоновского взаимодействия. Для самосогласованного способа расчета E_{DC} применялся метод среднего поля (AMF – Around Mean Field) [41, 76]. Также представлены результаты, получаемые с фиксированным, так называемым 'номинальным' методом определения E_{DC} [259, 260, 261]. В последнем случае поправка к потенциалу кулоновского взаимодействия вычисляется по той же формуле, что и в методе полной локализации электронов (FLL), использовавшемся в предыдущих параграфах. Отличие заключается в том, что заселенность $3d$ оболочки считается фиксированной и вычисляется исходя из формальной валентности атома переходного металла. Представленные результаты получены для степеней окисления Fe^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Как и при использовании методики FLL, на первом этапе была выполнена оптимизация параметров элементарной ячейки путем минимизации внутренней энергии относительно постоянной решетки a и внутренней координаты атома серы z_S . Также для возможности полного сравнения с ранее представленными результатами были произведены расчеты с координатой

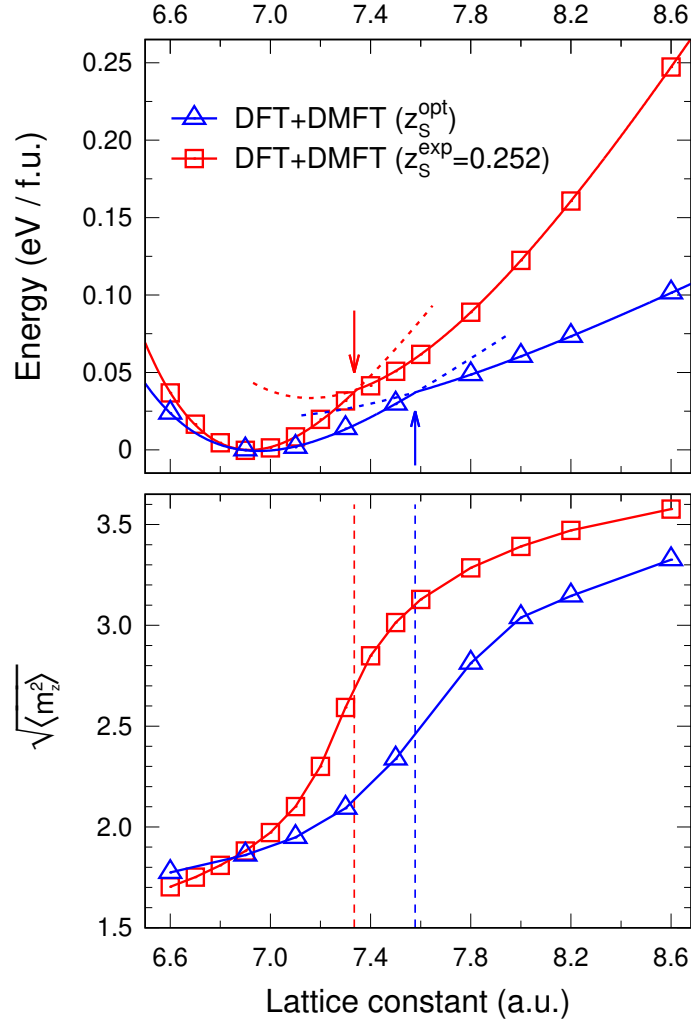


Рисунок 8.9 – Зависимости внутренней энергии (верхние графики) и локального момента (нижние графики) от постоянной решетки, полученные в рамках DFT+DMFT для температуры $T = 290$ К с поправкой двойного учета кулоновского взаимодействия, вычисленной методом AMF. Расчеты выполнены для экспериментальной (z_S^{exp}) и оптимизированной (z_S^{opt}) координаты атома серы. Точки фазового перехода отмечены стрелками на верхнем графике и вертикальными пунктирными линиями на нижнем.

z_S , фиксированной на экспериментальном значении. На Рисунке 8.9 представлены энергетический профиль и зависимость локального момента $\sqrt{\langle m_z^2 \rangle}$ от постоянной решетки, рассчитанные с использованием выражения E_{DC} , рассчитанному согласно методу AMF, то есть записи поправки к потенциалу в виде $V_{\text{DC}} = \sum_{m'} U_{mm'} n_d^0 + \sum_{m \neq m'} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_d^0$, где заполнение $n_d^0 = 1/(2(2l + 1)) \sum_{m\sigma} n_{m\sigma}$ вычисляется самосогласованно, исходя их за-

селенностей $n_{m\sigma}$ функций Ванье. Параметры полученного энергетического профиля находятся в хорошем качественном и количественном согласии с результатами, представленными в параграфе 8.3. В частности, было получено, что минимуму внутренней энергии соответствует постоянная решетки $6.95 a_0$ и координата серы $z_S = 0.246$. Рассчитанное значение объемного упругого модуля составило 50 ГПа. Данные величины хорошо согласуются с экспериментальными структурными данными для FeS.

Наряду с хорошим описанием структурных параметров, соответствующих нормальному давлению, результат, получаемый с использованием методики АМФ, демонстрирует наличие особенности энергетического профиля в виде излома в области значений постоянной решетки от 7.3 до 7.6 a_0 . Качественно совпадающая зависимость внутренней энергии от постоянной решетки при расширении элементарной ячейки была получена в методике FLL для FeS и для изоструктурного соединения FeSe. Использование обеих самосогласованных методик расчета E_{DC} дает рост локального момента $\sqrt{\langle m_z^2 \rangle}$ при увеличении объема элементарной ячейки. Данная зависимость имеет точку перегиба в окрестности постоянной решетки, соответствующей излому энергетического профиля. Изменение электронной структуры (поведение энергетических зон в окрестности энергии Ферми), получаемое в методике АМФ при расширении решетки качественно повторяет результаты, получаемые при использовании схемы FLL. Таким образом, изменение метода самосогласованного расчета поправки двойного учета энергии кулоновского взаимодействия не приводит к качественным изменениям результатов, представленных в параграфах 8.3 и 8.4. Основным эффектом от перехода к другой самосогласованной схеме вычисления E_{DC} заключается в сдвиге точки фазового перехода при расширении ячейки на 3% в сторону меньших постоянных решетки.

Далее было исследовано влияние использования фиксированного 'номи-

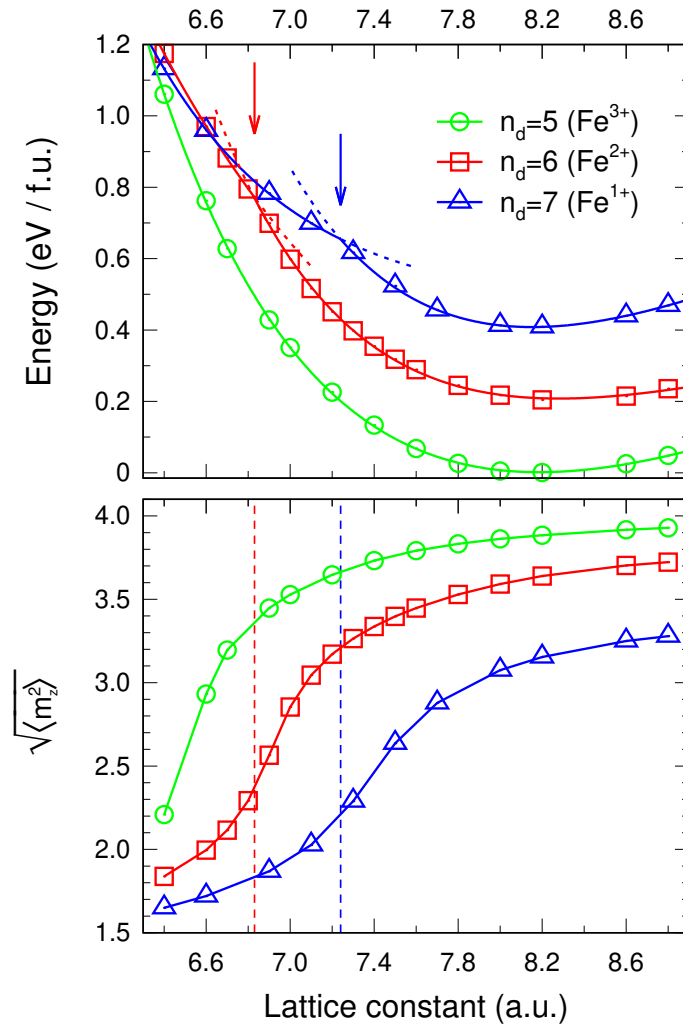


Рисунок 8.10 – Зависимости внутренней энергии (верхние графики) и локального момента (нижние графики) от постоянной решетки, полученные методом DFT+DMFT для температуры $T = 1160$ К и поправки двойного учета кулоновского взаимодействия, вычисленной с использованием 'номинальных' значений заселенности N_d Fe-3d оболочки. Расчеты выполнены для экспериментальной координаты атома серы $z_S = 0.252$. Точки фазового перехода отмечены стрелками и вертикальными пунктирными линиями. Для удобства, кривые внутренней энергии, соответствующие различным N_d , сдвинуты друг относительно друга на 0.2 эВ.

нального' кулоновского потенциала V_{DC} на получаемые результаты. Расчеты были выполнены для значений заселенности N_d функций Ванье, описывающих дисперсию 3d состояний железа, равной 7(Fe^+), 6(Fe^{2+}) и 5(Fe^{3+}), при этом поправка на двойной учет вычислялась согласно выражению $V_{\text{DC}} =$

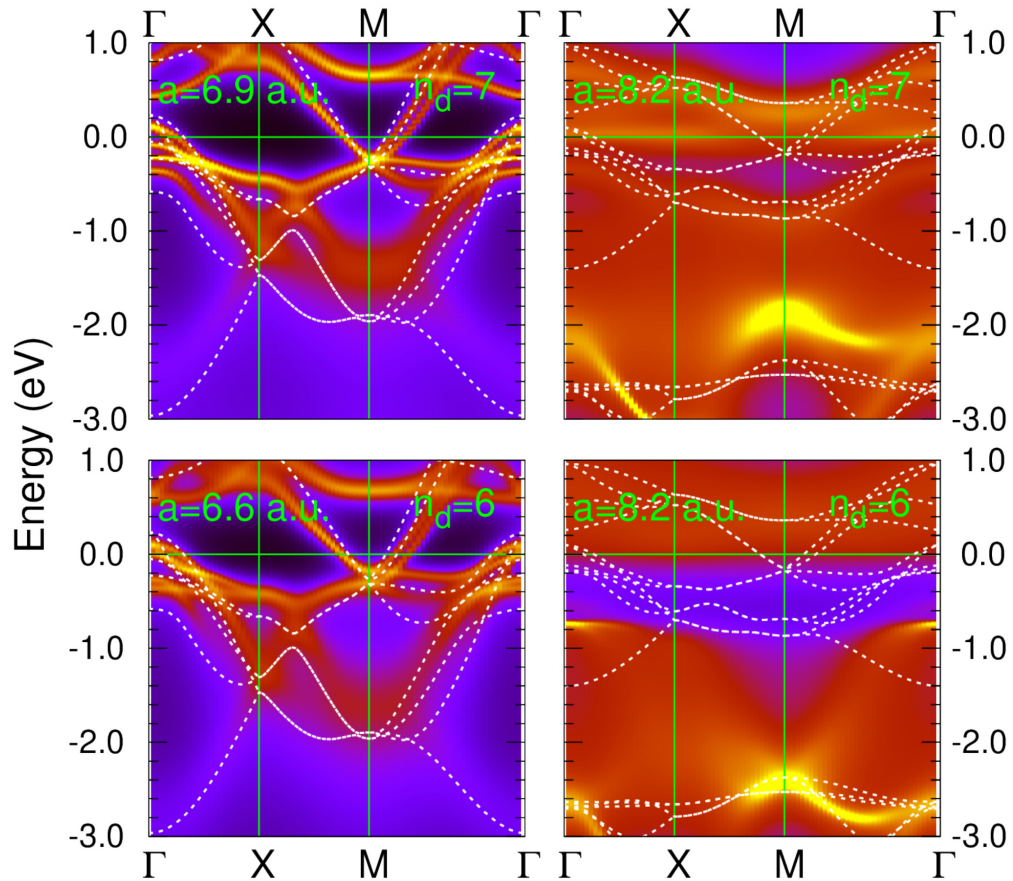


Рисунок 8.11 – Распределение спектрального веса по пути Γ - X - M - Γ в зоне Бриллюэна соединения FeS, рассчитанное методом DFT+DMFT (изображено контурными графиками) для параметров элементарной ячейки, полученных с использованием 'номинального' способа расчета поправки двойного учета кулоновского взаимодействия. Слева приведены результаты для оптимизированной кристаллической структуры, справа - для фазы большего объема ($a = 8.20 a_0$). Результаты расчета спин-неполяризованным методом DFT изображены пунктирными кривыми.

$U(N_d - 1/2) - J/2(N_d - 1)$. На Рисунке 8.10 приведено сравнение энергетических профилей FeS, полученных для каждой из перечисленных заселенностей $3d$ оболочки железа. В данных расчетах варьировалась только постоянная решетки a при фиксированном (экспериментальном) значении z_S . Для полноты анализа влияния V_{DC} на спектральные свойства, было вычислено распределение спектрального веса по высокосимметричным направлениям зоны Бриллюэна во всем диапазоне рассмотренных значений заселенности $3d$ оболочки

(Рисунок 8.11). Как и в случаях самосогласованных схем FLL и AMF, рассчитанный энергетический профиль демонстрирует особенность в виде излома, ассоциируемую с изоструктурным фазовым переходом и переходом Лифшица. При этом локальный момент, являющийся возрастающей функцией a , в данной области постоянных решетки имеет точку перегиба. Спектральные функции, рассчитанные для фазы меньшего объема ($a = 6.6 a_0$ для $N_d = 6$ и $a = 6.9 a_0$ для $N_d = 7$), качественно согласуются с результатами, получаемыми с использованием схем расчета FLL и AMF. В частности, было получено, что рассчитанные спектральные функции в окрестности уровня Ферми описывают когерентное распределение спектрального веса, соответствующее хорошо определенной поверхности Ферми с вектором нестинга (π, π) . При увеличении постоянной решетки с $6.6 a_0$ до $8.2 a_0$ происходит переход в некогерентное металлическое состояние для $N_d = 6, 7$ или в диэлектрическое для $N_d = 5$. Основное отличие результатов, получаемых в рамках 'номинальной' схемы, от данных с самосогласованной формой вычисления V_{DC} заключается в существенной переоценке постоянной решетки стабильной фазы ($a = 8.2 a_0$), что на $\sim 18\%$ превышает экспериментально определенную постоянную решетки $6.95 a_0$. При этом само наличие двух фаз - меньшего и большего объема - качественно совпадает с результатами, полученными для FeS в рамках схем FLL и AMF.

Необходимо также отметить, что расчеты электронной структуры с использованием 'номинальной' схемы расчета V_{DC} дают сдвиг особенности Ван Хофа к уровню Ферми. Например, для $N_d = 6$ и $a = 6.6 a_0$ данная особенность находится на энергии -0.18 эВ, при этом кулоновские корреляции являются более сильными, чем в схемах FLL и AMF и демонстрируют выраженную орбитальную селективность. Данный результат является дополнительным аргументом в пользу гипотезы о важности положения особенности Ван Хофа

относительно уровня Ферми как фактора, определяющего степень коррелированности и влияющего на решеточные аномалии бинарных халькогенидов железа. Также полученные спектральные функции позволяют сделать вывод о возможности использования 'номинальной' схемы для качественного описания электронной структуры в области экспериментально определенных (и фиксированных) решеточных параметров. В то же самое время, у данного метода расчета V_{DC} имеются два заметных недостатка. Первый связан с существенной переоценкой постоянной решетки, а второй - с качественно неверным описанием электронной структуры в минимуме энергии. Таким образом, 'номинальный' метод расчета V_{DC} демонстрирует непригодность для одновременного исследования электронной структуры и решеточных свойств FeS. Это может быть связано с невозможностью учета изменения заселенности $3d$ состояний железа при вариациях структурных параметров в рамках данной методики.

В данной главе диссертации приведены результаты теоретического исследования взаимосвязи кулоновских корреляционных эффектов со структурными, спектральными и магнитными свойствами соединения FeS в тетрагональной фазе. Расчеты упомянутых физических свойств произведены в рамках метода функционала электронной плотности и подхода теории динамического среднего поля для конечных температур.

Выполненная оптимизация параметров кристаллической структуры FeS показала, что при использовании подхода функционала электронной плотности в приближении GGA, постоянная решетки недооценивается, а объемный упругий модуль существенно переоценивается в сравнении с экспериментом. При этом согласие данных величин с экспериментально определенными может быть существенно улучшено в случае применения метода DFT+DMFT, что демонстрирует важность учета кулоновских

корреляционных эффектов для описания структурных свойств FeS .

Исследования формы зависимости внутренней энергии от объема элементарной ячейки в рамках метода $DFT+DMFT$ показали, что при расширении ячейки данная кривая имеет особенность в виде излома и не может быть описана одним уравнением состояния Бирча-Мурнагана. По аналогии с выполненным исследованием структурных свойств $FeSe$, полученное поведение было интерпретировано как изоструктурный фазовый переход, сопровождающийся скачком объема элементарной ячейки.

Для понимания механизма данного перехода были проанализированы зависимости величин перенормировки эффективной массы, спектральных и магнитных свойств от объема элементарной ячейки. Было получено, что в точке минимума внутренней энергии сила и орбитальная селективность корреляционных эффектов в FeS существенно меньше, чем в $FeSe$. Количественно это выражается почти в двукратно меньшем среднем значении перенормировок квазичастичной массы m^*/m , а также меньшем отличии перенормировок, соответствующих различным $3d$ орбиталам железа. При расширении ячейки величина m^*/m сначала демонстрирует плавный рост, который сменяется резким увеличением перенормировки для группы орбиталей, что указывает на орбитальную селективность корреляционных эффектов в фазе большего объема. Проведенные расчеты локальной спиновой восприимчивости подтвердили рост величины и выраженности орбитальной зависимости локальных моментов при увеличении объема элементарной ячейки, что вместе с описанным поведением m^*/m говорит о доминирующей роли орбиталей определенной симметрии в формировании магнитных свойств фазы большего объема. Дополнительно было установлено, что конкретная симметрия орбиталей с наибольшей локализацией демонстрирует сильную чувствительность к оптимизации координаты серы, однако

общая тенденция к формированию орбитально-селективных корреляций и связанных с ними локальных моментов не зависит от вариации данного параметра.

Выполненные расчеты показали, что спектральные свойства FeS являются существенно разными для фаз большего и меньшего объема. Для нормального давления в фазе меньшего объема поверхность Ферми и распределение спектрального веса в зоне Бриллюэна качественно совпадают с результатами, полученными ранее для изоструктурного соединения $FeSe$. А именно, несмотря на меньшую величину m^*/m в фазе меньшего объема FeS , учет корреляционных эффектов приводит к достаточно заметному масштабному преобразованию спектральных функций (рассчитанных в DFT) в окрестности энергии Ферми. При расширении ячейки в FeS , как и в $FeSe$, происходит переход Лифшица, который выражается в перераспределении спектрального веса в окрестности энергии Ферми и изменении формы поверхности Ферми в фазе большего объема. Как было продемонстрировано, характер изменения спектральных функций при фазовом переходе в FeS качественно совпадает с таковым в $FeSe$. Он заключается в смещении пиков, описывающих занятые состояния в окрестности уровня Ферми, в область пустых состояний. Данные пики являются следствием наличия особенности Ван Хофа в зонной структуре квазидвумерных соединений, таких как FeS и $FeSe$. При этом была установлена корреляция между расстоянием от особенности Ван Хофа (пика) до уровня Ферми и величиной изменения объема, необходимой для достижения границы фазового перехода. Это подтверждает ранее выдвинутое предположение об определяющей роли особенности Ван Хофа для понимания механизмов изоструктурных переходов, спектральных и магнитных аномалий в квазидвумерных соединениях на основе железа при изменении объема элементарной ячейки.

Оптимизация структурных параметров FeS методом DFT+DMFT, расчеты зависимости спектральных и магнитных свойств от объема элементарной ячейки выполнены автором диссертации лично. Интерпретация результатов расчетов производилась совместно с И. В. Леоновым.

*Результаты данной главы были опубликованы в виде статьи в журнале *Physical Review B* (Skornyakov, S. L. *Correlated electronic structure, orbital-dependent correlations, and Lifshitz transition in tetragonal FeS* / S. L. Skornyakov and I. Leonov // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Vol. 100. — P. 235123(13).), а также доложены на симпозиуме 'Computational Materials Program of Excellence' (сентябрь 2019 г., Сколковский Институт Науки и Технологий).*

Заключение

Основные результаты диссертационной работы разделены на две группы. В первую группу можно выделить результаты, носящие достаточно общий характер, и потенциально способные служить основой для объяснения механизмов формирования спектральных и магнитных свойств не только пниктидов и халькогенидов железа, но и других систем с сильными кулоновскими корреляциями:

1. Введено представление о режиме 'промежуточной' силы кулоновских корреляционных эффектов, характеризуемом сосуществованием значительных перенормировок эффективной массы квазичастиц и отсутствием переноса спектрального веса в хаббардовские зоны. Показано, что данная ситуация реализуется в исследованных пниктидах и халькогенидах железа.
2. Для систем с узкими пиками плотности состояний в окрестности уровня Ферми предложена микроскопическая модель, объясняющая условия реализации режимов температурного роста и убывания магнитной восприимчивости.

Вторую группу образуют результаты, полученные при интерпретации особенностей электронной структуры, поведения магнитных и решеточных свойств характерных представителей основных классов родительских систем ВТСП пниктидов и халькогенидов железа:

3. Впервые показано, что фотоэмиссионные спектры с угловым разрешением основных классов родительских систем ВТСП пниктидов и халь-

когенидов железа количественно верно описываются при учете кулоновских корреляционных эффектов в рамках подхода DFT+DMFT.

4. Продемонстрировано, что экспериментально наблюдаемый слабый нестинг поверхности Ферми в LiFeAs формируется благодаря сильному кулоновскому взаимодействию в $3d$ оболочке железа и объясняется выраженной орбитальной селективностью корреляционных эффектов.
5. Произведено теоретическое исследование влияния легирования на спектральные и магнитные свойства серии систем $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$. Показано, что переход металл-диэлектрик при $x = 0.5$ объясняется сильным локальным кулоновским взаимодействием в $3d$ оболочке.
6. Впервые показано, что температурный рост магнитной восприимчивости в соединениях LaFeAsO и BaFe_2As_2 является следствием термического возбуждения состояний, формирующих узкие пики спектральной функции под уровнем Ферми, и может быть описан в рамках подхода DFT+DMFT.
7. Установлено, что корреляционные эффекты в KFe_2As_2 оказывают большее влияние на спектральные свойства и демонстрируют большую орбитальную селективность по сравнению с соединениями BaFe_2As_2 и LaFeAsO. Показано, что отличия температурной зависимости магнитной восприимчивости KFe_2As_2 от других представителей пниктидов железа объясняются большей перенормировкой зонной структуры в окрестности энергии Ферми.
8. Показано, что учет локальных кулоновских корреляционных эффектов между $3d$ электронами в халькогенидах FeSe и FeS позволяет получить корректные значения структурных параметров при нормальном и по-

вышенном давлении.

9. Предсказано аномальное поведение решеточных, спектральных и магнитных свойств систем FeSe и FeS при расширении элементарной ячейки. Показано, что увеличение объема ячейки приводит к переходу Лифшица, перестройке симметрии спиновых флуктуаций и усилению орбитальной селективности корреляционных эффектов.

Таким образом, в данной диссертационной работе содержится решение существенной проблемы объяснения спектральных, магнитных и решеточных свойств нового класса ВТСП систем – пниктидов и халькогенидов железа. Выполненные исследования выявили определяющую роль кулоновских корреляционных эффектов для понимания причин аномального поведения указанных физических свойств. Ряд полученных результатов представляет общезначимую физическую значимость. В частности, для металлических систем была продемонстрирована возможность реализации необычного режима промежуточных кулоновских корреляций, а также выявлены причины и условия аномального поведения температурной зависимости магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе. Другие представленные результаты описывают и объясняют аномальное поведение свойств конкретных соединений и представляют ценность с точки зрения понимания общих закономерностей, присущих пниктидам и халькогенидам железа.

В заключение автор выражает искреннюю признательность своим родителям, родным и близким. Их любовь, поддержка и понимание мотивировали и придавали силы на всем протяжении данной работы.

Автор глубоко благодарен своему учителю – профессору, доктору физико-математических наук Владимиру Ильичу Анисимову, чей опыт, эрудиция и дальновидность оказали неоценимое влияние на профессиональный рост и становление научных взглядов автора.

Также автор хотел бы поблагодарить всех сотрудников лабораторий оптики металлов, теории низкоразмерных спиновых систем и рентгеновской спектроскопии ИФМ УрО РАН за готовность прийти на помощь и создание атмосферы дружного коллектива, способствующей плодотворной совместной работе.

Список сокращений и условных обозначений

Названия и аббревиатуры большинства методов и приближений, используемых в данной работе, были введены в англоязычной литературе и являются общепринятыми. Некоторые из них не имеют адекватных русских аналогов. По этой причине в тексте диссертации для большинства англоязычных названий и сокращений сохранена оригинальная транскрипция. Расшифровка сокращений приведена ниже. Для удобства сюда же включены и русскоязычные аббревиатуры.

- DFT - Density Functional Theory
теория функционала электронной плотности
- LDA - Local Density Approximation
приближение локальной электронной плотности
- GGA - Generalized Gradient Approximation
приближение обобщенной градиентной поправки
электронной плотности
- LDA+U - приближение локальной электронной плотности с
учетом локальных кулоновских корреляций методом
статического среднего поля
- DMFT - Dynamical Mean Field Theory
теория динамического среднего поля
- DFT+DMFT - метод учета локальных динамических кулоновских
корреляций для расчета физических свойств реальных

соединений

QMC - Quantum Monte-Carlo

квантовый метод Монте-Карло

СТ-QMC - Continuous Time QMC

квантовый метод Монте-Карло с непрерывным
термодинамическим временем

ВТСП - высокотемпературный сверхпроводник

СЭЧ - собственно-энергетическая часть

ФВ - функция Ванье

ФГ - функция Грина

a_0 - боровский радиус

а. е. (а. у.) - атомная единица

Публикации автора по теме диссертации

Результаты диссертации представлены в следующих публикациях:

- [A1] Skornyakov, S. L. Orbital-selective coherence-incoherence crossover and metal-insulator transition in Cu-doped NaFeAs [Text] / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, I. Leonov // Phys. Rev. B. — 2021. — Vol. 103. — P. 155115(8).
- [A2] Effect of electronic correlations on the spectral and magnetic properties of ZrZn₂ [Text] / S. L. Skornyakov, V. S. Protsenko, V. I. Anisimov, A. A. Katanin // Phys. Rev. B. — 2020. — Vol. 102. — P. 085101(12).
- [A3] Leonov, I. Lifshitz transition and frustration of magnetic moments in infinite-layer NdNiO₂ upon hole doping [Text] / I. Leonov, S. L. Skornyakov, S. Y. Savrasov // Phys. Rev. B. — 2020. — Vol. 101. — P. 241108(5).
- [A4] Skornyakov, S. L. Correlated electronic structure, orbital-dependent correlations, and Lifshitz transition in tetragonal FeS [Text] / S. L. Skornyakov, I. V. Leonov // Phys. Rev. B. — 2019. — Vol. 100. — P. 235123(13).
- [A5] Dynamical Mean-Field Theory for Correlated Electron Materials [Text] / D. Vollhardt, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, I. Leonov // Materials Today: Proceedings. — 2019. — Vol. 14. — P. 176–180.
- [A6] Correlation strength, Lifshitz transition, and the emergence of a two-dimensional to three-dimensional crossover in FeSe under pressure [Text] / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, I. Leonov // Phys. Rev. B. — 2018. — Vol. 97. — P. 115165(9).

- [A7] Anisimov, V. I. Electronic Structure and Magnetic Properties of Strongly Correlated Transition Metal Compounds [Text] / V. I. Anisimov, A. V. Lukoyanov, S. L. Skornyakov // Physics of Metals and Metallography. — 2018. — Vol. 119. — P. 1254–1258.
- [A8] Effect of electron correlations on the electronic structure and phase stability of FeSe upon lattice expansion [Text] / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt, I. Leonov // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 96. — P. 035137(10).
- [A9] Skornyakov, S. L. Effect of magnetic order on the phase stability of the parent chalcogenide compound FeSe [Text] / S. L. Skornyakov, I. Leonov, V. I. Anisimov // ПИСЬМА В ЖЭТФ. — 2016. — Т. 103. — С. 291–297.
- [A10] Correlation-Driven Topological Fermi Surface Transition in FeSe [Text] / I. Leonov, S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Vol. 115. — P. 106402(6).
- [A11] Skornyakov, S. L. Computation of electronic structure and magnetic properties of strongly correlated materials with LDA+DMFT method [Text] / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov // Phil. Mag. — 2015. — Vol. 95. — P. 1244–1259.
- [A12] Skornyakov, S. L. Effect of correlations and doping on the spin susceptibility of iron pnictides: the case of KFe_2As_2 [Text] / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // ПИСЬМА В ЖЭТФ. — 2014. — Т. 100. — С. 128–133.
- [A13] Correlated band structure of superconducting $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$: dynamical mean-field study [Text] / S. L. Skornyakov, I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, V. I. Anisimov // ПИСЬМА В ЖЭТФ. — 2013. — Т. 98. — С. 427–431.

- [A14] Spectral properties of LiFeAs: an LDA+DMFT study [Text] / S. L. Skornyakov, D. Y. Novoselov, T. Gurel, V. I. Anisimov // Письма в ЖЭТФ. — 2012. — Т. 96. — С. 123–127.
- [A15] Skornyakov, S. L. Microscopic origin of the linear temperature increase of the magnetic susceptibility of BaFe₂As₂ [Text] / S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, D. Vollhardt // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 86. — P. 125124(7).
- [A16] Skornyakov, S. L. Linear-Temperature Dependence of Static Magnetic Susceptibility in LaFeAsO from Dynamical Mean-Field Theory [Text] / S. L. Skornyakov, A. A. Katanin, V. I. Anisimov // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 106. — P. 047007(4).
- [A17] Correlation effects in Ni 3d states of LaNiPO [Text] / A. V. Lukoyanov, S. L. Skornyakov, J. A. McLeod, M. Abu-Samak, R. G. Wilks, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, N. A. Skorikov, Yu. A. Izyumov, L. D. Finkelstein, V. I. Anisimov, and D. Johrendt // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 235121(5).
- [A18] LDA+DMFT spectral functions and effective electron mass enhancement in the superconductor LaFePO [Text] / S. L. Skornyakov, N. A. Skorikov, A. V. Lukoyanov, A. O. Shorikov, and V. I. Anisimov // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 174522(6).
- [A19] Classification of the electronic correlation strength in the iron pnictides: The case of the parent compound BaFe₂As₂ [Text] / S. L. Skornyakov, A. V. Efremov, N. A. Skorikov, M. A. Korotin, Yu. A. Izyumov, V. I. Anisimov, A. V. Kozhevnikov, and D. Vollhardt // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 092501(4).
- [A20] Coulomb correlation effects in LaFeAsO: An LDA+DMFT(QMC) study [Text] / A. O. Shorikov, M. A. Korotin, S. V. Streltsov, S. L. Skornyakov,

Dm. M. Korotin, V. I. Anisimov // ЖЭТФ. — 2009. — Т. 135. — С. 134–138.

Список литературы

- [1] Gor'kov, L. P. Mixed-valence manganites: fundamentals and main properties [Text] / L. P. Gor'kov, V. Z. Kresin // Phys. Rep. — 2004. — Vol. 400. — P. 149–208.
- [2] Coey, J. M. D. Mixed-valence manganites [Text] / J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnár // Adv.Phys. — 2010. — Vol. 48. — P. 169–293.
- [3] Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure [Text] / M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 58. — P. 908–910.
- [4] A New High-Temperature Superconductor: $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ [Text] / M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan J. C. Calabrese, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, A. W. Sleight // Science. — 1988. — Vol. 239. — P. 1015–1017.
- [5] Hagg, G. X-Ray Investigation of the System Iron-Selenium [Text] / G. Hagg, A. L. Kindstrom // Z. Phys. Chem. B. — 1933. — Vol. 22. — P. 453–464.
- [6] Rózsa, S. Zur Struktur von KFe_2As_2 , KCo_2As_2 , KRh_2As und KRh_2P_2 [Text] / S. Rózsa, H.-U. Schuster // Z. Naturforsch. — 1981. — Vol. 36. — P. 1668–1670.
- [7] Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP [Text] / Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — Vol. 128. — P. 10012–10013.

- [8] Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ [Text] / Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao // Chin. Phys. Lett. — 2008. — Vol. 25. — P. 2215–2216.
- [9] Rotter, M. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ [Text] / M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 107006(4).
- [10] Superconductivity at 39 K in magnesium diboride [Text] / J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu // Nature. — 2001. — Vol. 410. — P. 63–64.
- [11] Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$ [Text] / 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. Yi. Chu, D. C. Yan, M. K. Wu // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 2008. — Vol. 105. — P. 14262–14264.
- [12] Electronic and magnetic phase diagram of $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure [Text] / 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. — P. 630–633.
- [13] Sadovskii, M. V. High-temperature superconductivity in iron-based layered iron compounds [Text] / M. V. Sadovskii // Sov. Phys.–Uspekhi. — 2008. — Vol. 51. — P. 1201–1227.
- [14] Mazin, I. I. Superconductivity gets an iron boost [Text] / I. I. Mazin // Nat. Phys. — 2010. — Vol. 464. — P. 183–186.

- [15] Paglione, J. High-temperature superconductivity in iron-based materials [Text] / J. Paglione, R. L. Greene // Nat. Phys. — 2010. — Vol. 6. — P. 645–658.
- [16] Boeri, L. Is LaFeAsO_{1-x}F_x an Electron-Phonon Superconductor? [Text] / L. Boeri, O. V. Dolgov, A. A. Golubov // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 026403(4).
- [17] Nekrasov, I. A. High-temperature superconductivity in transition metal oxypnictides: A rare-earth puzzle? [Text] / I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, M. V. Sadovskii // JETP Lett. — 2008. — Vol. 87. — P. 560–564.
- [18] Haule, K. Correlated Electronic Structure of LaO_{1-x}F_xFeAs [Text] / K. Haule, J. H. Shim, G. Kotliar // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 100. — P. 226402(4).
- [19] Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered LaO_{1-x}F_xFeAs systems [Text] / C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, W. Jiying Li, W. Ratcliff II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, P. Dai // Nature. — 2008. — Vol. 453. — P. 899–902.
- [20] Tsuei, C. C. Pairing symmetry in cuprate superconductors [Text] / C. C. Tsuei, J. R. Kirtley // Rev. Mod. Phys. — 2000. — Vol. 72. — P. 969–1016.
- [21] Scalapino, D. J. A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors [Text] / D. J. Scalapino // Rev. Mod. Phys. — 2012. — Vol. 84. — P. 1383–1417.
- [22] Large Temperature Dependence of the Number of Carriers in Co-Doped BaFe₂As₂ [Text] / V. Brouet, P.-H. Lin, Y. Texier, J. Bobroff, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, M. Casula, P. Werner, S. Biermann,

- F. Rullier-Albenque, A. Forget, D. Colson // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 110. — P. 167002(5).
- [23] ARPES view of orbitally resolved quasiparticle lifetimes in iron pnictides [Text] / V. Brouet, D. LeBoeuf, P.-H. Lin, J. Mansart, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, A. Forget, D. Colson // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 93. — P. 085137(8).
- [24] Effect of impurity substitution on band structure and mass renormalization of the correlated $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ superconductor [Text] / S. Thirupathaiiah, J. Fink, P. K. Maheshwari, V. V. Ravi Kishore, Z.-H. Liu, E. D. L. Rienks, B. Büchner, V. P. S. Awana, D. D. Sarma // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 93. — P. 205143(7).
- [25] *d*- and *f*-Orbital Correlations in the REFeAsO Compounds [Text] / T. Miyake, L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann, A. Georges // J. Phys. Soc. Jpn. — 2008. — Vol. 77. — P. 99–102.
- [26] Normal-state correlated electronic structure of iron pnictides from first principles [Text] / L. Craco, M. S. Laad, S. Leoni, H. Rosner // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 78. — P. 134511(7).
- [27] Dynamical mean-field theory within an augmented plane-wave framework: Assessing electronic correlations in the iron pnictide LaFeAsO [Text] / M. Aichhorn, L. Pourovskii, V. Vildosola, M. Ferrero, O. Parcollet, T. Miyake, A. Georges, S. Biermann // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 085101(15).
- [28] Theoretical evidence for strong correlations and incoherent metallic state in FeSe [Text] / M. Aichhorn, S. Biermann, T. Miyake, A. Georges, M. Imada // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82. — P. 064504(5).

- [29] Universal linear-temperature dependence of static magnetic susceptibility in iron pnictides [Text] / G. M. Zhang, Y. H. Su, Z. Y. Lu, Z. Y. Weng, D. H. Lee, T. Xiang // *Europhys. Lett.* — 2009. — Vol. 86. — P. 37006(5).
- [30] Local antiferromagnetic correlations in the iron pnictide superconductors $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ as seen via normal-state susceptibility [Text] / R. Klingeler, N. Leps, I. Hellmann, A. Popa, U. Stockert, C. Hess, V. Kataev, H.-J. Grafe, F. Hammerath, G. Lang, S. Wurmehl, G. Behr, L. Harnagea, S. Singh, B. Büchner // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81. — P. 024506(5).
- [31] Nonanalytic Spin Susceptibility of a Fermi Liquid: The Case of Fe-Based Pnictides [Text] / M. M. Korshunov, I. Eremin, D. V. Efremov, D. L. Maslov, A. V. Chubukov // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 236403(4).
- [32] Aichhorn, M. Importance of electronic correlations for structural and magnetic properties of the iron pnictide superconductor LaFeAsO [Text] / M. Aichhorn, L. Pourovskii, A. Georges // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 054529(7).
- [33] Haule, K. Forces for structural optimizations in correlated materials within a DFT+embedded DMFT functional approach [Text] / K. Haule, G. L. Pascut // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 94. — P. 195146(16).
- [34] In-Plane Resistivity Anisotropy in an Underdoped Iron Arsenide Superconductor [Text] / J.-H. Chu, J. G. Analytis, K. de Greve, P. L. McMahon, Z. Islam, Y. Yamamoto, I. R. Fisher // *Science.* — 2010. — Vol. 329. — P. 824–826.

- [35] Fernandes, R. M. What drives nematic order in iron-based superconductors? [Text] / R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Schmalian // Nat. Phys. — 2014. — Vol. 10. — P. 97–104.
- [36] Energy scale of nematic ordering in the parent iron-based superconductor BaFe_2As_2 [Text] / A. Fedorov, A. Yaresko, E. Haubold, Y. Kushnirenko, T. Kim, B. Büchner, S. Aswartham, S. Wurmehl, S. Borisenko // Phys. Rev. B. — 2019. — Vol. 100. — P. 024517(7).
- [37] Böhmer, A. E. Nematicity, magnetism and superconductivity in FeSe [Text] / A. E. Böhmer, A. Kreisel // J. Phys.: Condens. Matter. — 2018. — Vol. 30. — P. 023001(28).
- [38] A first-principle perspective on electronic nematicity in FeSe [Text] / X. Long, S. Zhang, F. Wang, Z. Liu // npj Quant. Mater. — 2020. — Vol. 5. — P. 50(9).
- [39] Yamada, T. Multipolar nematic state of nonmagnetic FeSe based on DFT+U [Text] / T. Yamada, T. Tohyama // Phys. Rev. B. — 2021. — Vol. 104. — P. L161110(6).
- [40] Born, M. Zur quantentheorie der molekeln [Text] / M. Born, R. Oppenheimer // Ann. Phys. (Leipzig). — 1927. — Vol. 84. — P. 457 – 484.
- [41] Anisimov, V. I. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I [Text] / V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 44. — P. 943–954.
- [42] Anisimov, V. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method [Text] /

- V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9. — P. 767–808.
- [43] Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas [Text] / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. B. — 1964. — Vol. 136. — P. B864 – B871.
- [44] Levy, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem [Text] / M. Levy // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 1979. — Vol. 76. — P. 6062–6065.
- [45] Кон, В. Электронная структура вещества - волновые функции и функционалы плотности [Текст] / В. Кон // Phys. Usp. — 2002. — Vol. 172. — P. 336–348.
- [46] Ambladh, C.-O. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functionals eigenvalues [Text] / C.-O. Ambladh, U. Von Barth // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 31. — P. 3231–3244.
- [47] Wannier, G. H. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals [Text] / G. H. Wannier // Phys. Rev. — 1937. — Vol. 52. — P. 191–197.
- [48] Marzari, N. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands [Text] / N. Marzari, D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. — 1997. — Vol. 56. — P. 12847–12865.
- [49] Insulating Ferromagnetism in $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$: An Ab Initio Wannier Function Analysis [Text] / Wei Ku, H. Rosner, W. E. Pickett, R. T. Scalettar // Phys. Rev. Lett. — 2002. — Vol. 89. — P. 167204(4).

- [50] Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands [Text] / J. Hubbard // Proc. R. Soc. London Ser. A. — 1963. — Vol. 276. — P. 238–257.
- [51] Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands III [Text] / J. Hubbard // Proc. R. Soc. London Ser. A. — 1964. — Vol. 281. — P. 401–419.
- [52] Metzner, W. Correlated Lattice Fermions in $d = \infty$ Dimensions [Text] / W. Metzner, D. Vollhardt // Phys. Rev. Lett. — 1989. — Vol. 62. — P. 324–327.
- [53] Georges, A. Hubbard model in infinite dimensions [Text] / A. Georges, G. Kotliar // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 45. — P. 6479–6483.
- [54] Anderson, P. W. New approach to the theory of superexchange interactions [Text] / P. W. Anderson // Phys. Rev. — 1959. — Vol. 115. — P. 2–12.
- [55] Anderson, P. W. Moment formation in solids edited by W. J. L. Buyers [Text] / P. W. Anderson // New York and London. — 1981. — P. 313–329.
- [56] Blankenbecler, R. Monte Carlo calculations of coupled boson-fermion systems. I [Text] / R. Blankenbecler, D. J. Scalapino, R. L. Sugar // Phys. Rev. D. — 1981. — Vol. 24. — P. 2278–2286.
- [57] Hirsch, J. E. Two-dimensional Hubbard model: Numerical simulation study [Text] / J. E. Hirsch // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 31. — P. 4403–4419.
- [58] Hirsch, J. E. Monte Carlo Method for Magnetic Impurities in Metals [Text] / J. E. Hirsch, R. M. Fye // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 56. — P. 2521–2524.

- [59] Rubtsov, A. N. Continuous-time quantum Monte-Carlo method for fermions [Text] / A. N. Rubtsov, V. V. Savkin, A. I. Lichtenstein // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 035122(9).
- [60] Continuous-time Monte Carlo methods for quantum impurity models [Text] / E. Gull, A. J. Millis, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, M. Troyer, P. Werner // Rev. Mod. Phys. — 2011. — Vol. 83. — P. 349–404.
- [61] Wilson, K. G. The renormalization group: Critical phenomena and the Kondo problem [Text] / K. G. Wilson // Rev. Mod. Phys. — 1975. — Vol. 47. — P. 773–840.
- [62] Caffarel, M. Exact diagonalization approach to correlated fermions in infinite dimensions: Mott transition and superconductivity [Text] / M. Caffarel, W. Krauth // Phys. Rev. Lett. — 1994. — Vol. 72. — P. 1545–1548.
- [63] Zhang, X. Y. Mott transition in the $d = \infty$ Hubbard model at zero temperature [Text] / X. Y. Zhang, M. J. Rozenberg, G. Kotliar // Phys. Rev. Lett. — 1993. — Vol. 70. — P. 1666–1669.
- [64] Rozenberg, M. J. Mott-Hubbard transition in infinite dimensions. II [Text] / M. J. Rozenberg, G. Kotliar, X. Y. Zhang // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 49. — P. 10181–10193.
- [65] Katsnelson, M. I. Electronic structure and magnetic properties of correlated metals A local self-consistent perturbation scheme [Text] / M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein // Eur. Phys. J. B. — 2002. — Vol. 30. — P. 9–15.
- [66] Trotter, H. F. On the Product of Semi-Groups of Operators [Text] / H. F. Trotter // Proc. Amer. Math. Soc. — 1959. — Vol. 10. — P. 545–551.

- [67] 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 [Text] / M. Suzuki // Progrss of Theoretical Physics. — 1976. — Vol. 56. — P. 1454–1469.
- [68] Hirsch, J. E. Discrete Hubbard-Stratonovich transformation for fermion lattice models [Text] / J. E. Hirsch // Phys. Rev. B. — 1983. — Vol. 28. — P. 4059–4061.
- [69] Hirsch, J. E. Erratum: Discrete Hubbard-Stratonovich transformation for fermion lattice models [Text] / J. E. Hirsch // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 29. — P. 4159–4159.
- [70] Fye, R. M. Monte Carlo study of the symmetric Anderson-impurity model [Text] / R. M. Fye, J. E. Hirsch // Phys. Rev. B. — 1988. — Vol. 38. — P. 433–441.
- [71] Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [Text] / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. A. — 1965. — Vol. 140. — P. A1133–A1138.
- [72] Hedin, L. Explicit local exchange-correlation potentials [Text] / L. Hedin, B. Lundqvist // J. Phys. C.: Solid State Phys. — 1971. — Vol. 4. — P. 2064–2083.
- [73] Jones, R. O. The density functional formalism, its applications and prospects [Text] / R. O. Jones, O. Gunnarsson // Rev. Mod. Phys. — 1989. — Vol. 61. — P. 689–746.
- [74] First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: dynamical mean-field theory [Text] /

- V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin, G. Kotliar // J. Phys.: Condens. Matter. — 1997. — Vol. 9. — P. 7359–7367.
- [75] Realistic investigations of correlated electron systems with LDA + DMFT [Text] / K. Held, I. A. Nekrasov, G. Keller, V. Eyert, N. Blümer, A. K. McMahan, R. T. Scalettar, T. Pruschke, V. I. Anosomov, D. Vollhardt // Phys. Stat. Sol. B. — 2006. — Vol. 243. — P. 2599–2631.
- [76] Czyżyk, M. T. Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 [Text] / M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 49. — P. 14211–14228.
- [77] Vidberg, H. J. Solving the Eliashberg equations by means of N-point Padé approximants [Text] / H. J. Vidberg, J. W. Serene // J. Low Temp. Phys. — 1977. — Vol. 29. — P. 179–192.
- [78] Jarrell, M. Bayesian inference and the analytic continuation of imaginary-time quantum Monte Carlo data [Text] / M. Jarrell, J. E. Gubernatis // Physics Reports. — 1996. — Vol. 269. — P. 133–195.
- [79] Sandvik, A. W. Stochastic method for analytic continuation of quantum Monte Carlo data [Text] / A. W. Sandvik // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 57. — P. 10287–10290.
- [80] Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05–0.12$) with $T_c=26$ K [Text] / Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono // J. Am. Chem. Soc. — 2008. — Vol. 130. — P. 3296–3297.
- [81] Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Nd}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ [Text] / Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, Z.-X. Zhao // Europhys. Lett. — 2008. — Vol. 82. — P. 57002(2).

- [82] Johnston, D. C. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides [Text] / D. C. Johnston // *Adv. Phys.* — 2010. — Vol. 59. — P. 803–1061.
- [83] Anisotropy in the Electrical Resistivity and Susceptibility of Superconducting BaFe_2As_2 Single Crystals [Text] / X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. H. Chen // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 117005(4).
- [84] Structural transition and anisotropic properties of single-crystalline SrFe_2As_2 [Text] / J.-Q. Yan, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kracher, R. J. McQueeney, R. W. McCallum, T. A. Lograsso, A. I. Goldman, P. C. Canfield // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 78. — P. 024516(4).
- [85] Synthesis and properties of CaFe_2As_2 single crystals [Text] / F. Ronning, T. Klimczuk, E. D. Bauer, H. Volz, J. D. Thompson // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2008. — Vol. 20. — P. 322201(4).
- [86] K-Doping Dependence of the Fermi Surface of the Iron-Arsenic $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconductor Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy [Text] / C. Liu, G. D. Samolyuk, Y. Lee, N. Ni, T. Kondo, A. F. Santander-Syro, S. L. Bud'ko, J. L. McChesney, E. Rotenberg, T. Valla, A. V. Fedorov, P. C. Canfield, B. N. Harmon, A. Kaminski // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 177005(4).
- [87] Electronic structure of the iron-based superconductor LaOFeP [Text] / D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J.-H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher, Z.-X. Shen // *Nature.* — 2008. — Vol. 455. — P. 81–84.

- [88] ARPES studies of the electronic structure of LaOFe(P, As) [Text] / D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, J. G. Analytis, J.-H. Chu, A. S. Erickson, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher, Z.-X. Shen // *Physica C*. — 2009. — Vol. 469. — P. 452–458.
- [89] Valence-band and core-level photoemission spectroscopy of LaFeAsO_{1-x}F_x [Text] / A. Koitzsch, D. Inosov, J. Fink, M. Knupfer, H. Eschrig, S. V. Borisenko, G. Behr, A. Köhler, J. Werner, B. Büchner, R. Follath, H. A. Dürr // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 78. — P. 180506(4).
- [90] Andersen, O. K. Linear methods in band theory [Text] / O. K. Andersen // *Phys. Rev. B*. — 1975. — Vol. 12. — P. 3060–3083.
- [91] Gunnarsson, O. Self-consistent impurity calculations in the atomic-spheres approximation [Text] / O. Gunnarsson, O. Jepsen, O. K. Andersen // *Phys. Rev. B*. — 1983. — Vol. 27. — P. 7144–7168.
- [92] Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Text] / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — P. 3865–3868.
- [93] Full orbital calculation scheme for materials with strongly correlated electrons [Text] / 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(16).
- [94] Construction and solution of a Wannier-functions based Hamiltonian in the pseudopotential plane-wave framework for strongly correlated materials [Text] / 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. 91–98.
- [95] Continuous-Time Solver for Quantum Impurity Models [Text] / P. Werner, A. Comanac, L. de'Medici, M. Troyer, A. J. Millis // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 97. — P. 076405(4).
- [96] Liechtenstein, A. I. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators [Text] / A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 52. — P. 5467–5470.
- [97] Coulomb repulsion and correlation strength in LaFeAsO from density functional and dynamical mean-field theories [Text] / 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.: Condens. Matter. — 2009. — Vol. 21. — P. 075602(7).
- [98] Haule, K. Coherence-incoherence crossover in the normal state of iron oxypnictides and importance of Hund's rule coupling [Text] / K. Haule, G. Kotliar // New J. Phys. — 2009. — Vol. 11. — P. 025021(13).
- [99] Orbital-selective formation of local moments in α -iron: First-principles route to an effective model [Text] / A. A. Katanin, A. I. Poteryaev, A. V. Efremov, A. O. Shorikov, S. L. Skornyakov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 045117(8).
- [100] Orbital-selective pressure-driven metal to insulator transition in FeO from dynamical mean-field theory [Text] / A. O. Shorikov, Z. V. Pchelkina, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, M. A. Korotin // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82. — P. 195101(4).

- [101] Orbital-Selective Mott Transition out of Band Degeneracy Lifting [Text] / L. de' Medici, S. R. Hassan, M. Capone, X. Dai // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 126401(4).
- [102] Levitin, R. Z. Itinerant metamagnetism [Text] / R. Z. Levitin, A. S. Makrosyan // Sov. Phys.–Uspekhi. — 1988. — Vol. 31. — P. 730–749.
- [103] Katanin, A. Quantum critical behavior of antiferromagnetic itinerant systems with van Hove singularities [Text] / A. Katanin // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 165118(5).
- [104] Electronic properties of iron arsenic high temperature superconductors revealed by angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) [Text] / C. Liu, T. Kondo, A. D. Palczewski, G. D. Samolyuk, Y. Lee, M. E. Tillman, N. Ni, E. D. Mun, R. Gordon A. F. Santander-Syro, S. L. Bud'ko, J. L. McChesney, E. Rotenberg, A. V. Fedorov, T. Valla, O. Copie, M. A. Tanatar, C. Martin, B. N. Harmon, P. C. Canfield, R. Prozorov, J. Schmalian, A. Kaminski // Physica C. — 2009. — Vol. 469. — P. 491 – 497.
- [105] Singh, D. J. Electronic structure of Fe-based superconductors [Text] / D. J. Singh // Physica C. — 2009. — Vol. 469. — P. 418–424.
- [106] Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe_2As_2 [Text] / M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pottgen // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 78. — P. 020503(4).
- [107] Solovyev, I. V. Screening of Coulomb interactions in transition metals [Text] / I. V. Solovyev, M. Imada // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71. — P. 045103(11).

- [108] Calculations of Hubbard U from first-principles [Text] / F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, U. Schönberger // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 125106(9).
- [109] Miyake, T. Screened Coulomb interaction in the maximally localized Wannier basis [Text] / T. Miyake, F. Aryasetiawan // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77. — P. 085122(9).
- [110] Nakamura, K. Ab initio Derivation of Low-Energy Model for Iron-Based Superconductors LaFeAsO and LaFePO [Text] / K. Nakamura, R. Arita, M. Imada // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 2008. — Vol. 77. — P. 093711(4).
- [111] Ground States of Constrained Systems: Application to Cerium Impurities [Text] / P. H. Dederichs, S. Blügel, R. Zeller, H. Akai // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Vol. 53. — P. 2512–2515.
- [112] Density-functional calculation of the parameters in the Anderson model: Application to Mn in CdTe [Text] / O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen, J. Zaanen // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 39. — P. 1708–1722.
- [113] Anisimov, V. I. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals [Text] / V. I. Anisimov, O. Gunnarsson // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 43. — P. 7570–7574.
- [114] Evidence for weak electronic correlations in iron pnictides [Text] / W. L. Yang, A. P. Sorini, C.-C. Chen, B. Moritz, W.-S. Lee, F. Vernay, P. Olalde-Velasco, J. D. Denlinger, B. Delley, J.-H. Chu, J. G. Analytis, I. R. Fisher, Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, Z. X. Zhao, J. van den Brink, Z. Hussain, Z.-X. Shen, T. P. Devereaux // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 014508(10).

- [115] Superconducting Fe-Based Compounds ($A_{1-x}\text{Sr}_x$)Fe₂As₂ with $A = \text{K}$ and Cs with Transition Temperatures up to 37 K [Text] / K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. M. Guloy, F. Chen, Y.-Y. Xu, Ch.-W. Chu // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 107007(4).
- [116] Coexistence of the spin-density wave and superconductivity in Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ [Text] / H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, W. Bao, R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y. L. Xie, X. F. Wang, Q. Huang, X. H. Chen // Europhys. Lett. — 2009. — Vol. 85. — P. 17006(5).
- [117] Single Crystal Growth and Characterization of the Iron-Based Superconductor KFe₂As₂ Synthesized by KAs Flux Method [Text] / K. Kihou, T. Saito, Sh. Ishida, Y. Tomioka M. Nakajima, H. Fukazawa, Y. Kohori, T. Ito, Sh. i. Uchida, A. Iyo, Ch.-H. Lee, H. Eisaki // J. Phys. Soc. Jpn. — 2010. — Vol. 79. — P. 124713(5).
- [118] Fermi Surface and Mass Enhancement in KFe₂As₂ from de Haas-van Alphen Effect Measurements [Text] / T. Terashima, M. Kimata, N. Kurita, H. Satsukawa, A. Harada, K. Hazama, M. Imai, A. Sato, K. Kihou, Ch.-H. Lee, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, H. Harima, Sh. Uji // J. Phys. Soc. Jpn. — 2010. — Vol. 79. — P. 053702(4).
- [119] Fermi surfaces and quasi-particle band dispersions of the iron pnictides superconductor KFe₂As₂ observed by angle-resolved photoemission spectroscopy [Text] / T. Yoshida, I. Nishia, A. Fujimori, M. Yic, R.G. Moorec, D.-H. Luc, Z.-X. Shenc, K. Kihoub, P. M. Shirageb, H. Kitob, C. H. Leeb, A. Iyob, H. Eisakib, H. Harima // J. Phys. Chem. Solids. — 2011. — Vol. 72. — P. 465–468.

- [120] Evidence of Strong Correlations and Coherence-Incoherence Crossover in the Iron Pnictide Superconductor KFe_2As_2 [Text] / F. Hardy, A. E. Böhmer, D. Aoki, P. Burger, T. Wolf, P. Schweiss, R. Heid, P. Adelman, Y. X. Yao, G. Kotliar, J. Schmalian, C. Meingast // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 111. — P. 027002(6).
- [121] Electronic properties of $3d$ transitional metal pnictides: A comparative study by optical spectroscopy [Text] / B. Cheng, B. F. Hu, R. Y. Chen, G. Xu, P. Zheng, J. L. Luo, N. L. Wang // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 86. — P. 134503(7).
- [122] High-resolution, hard x-ray photoemission investigation of BaFe_2As_2 : Moderate influence of the surface and evidence for a low degree of Fe $3d$ - As $4p$ hybridization of electronic states near the Fermi energy [Text] / S. de Jong, Y. Huang, R. Huisman, F. Masee, S. Thirupathaiiah, M. Gorgoi, F. Schaefer, R. Follath, J. B. Goedkoop, M. S. Golden // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79. — P. 115125(8).
- [123] Electronic structure of the BaFe_2As_2 family of iron-pnictide superconductors [Text] / M. Yi, D. H. Lu, J. G. Analytis, J.-H. Chu, S.-K. Mo, R.-H. He, R. G. Moore, X. J. Zhou, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, Z. Hussain, D. J. Singh, I. R. Fisher, Z.-X. Shen // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 024515(5).
- [124] Electronic structure of optimally doped pnictide $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$: a comprehensive angle-resolved photoemission spectroscopy investigation [Text] / H. Ding, K. Nakayama, P. Richard, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, M. Neupane, Y.-M. Xu, Z.-H. Pan, A. V. Federov, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang // J. Phys.: Condens. Matter. — 23. — Vol. 2011. — P. 135701(6).

- [125] Fermi Surface of Superconducting LaFePO Determined from Quantum Oscillations [Text] / A. I. Coldea, J. D. Fletcher, A. Carrington, J. G. Analytis, A. F. Bangura, J.-H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher, N. E. Hussey, R. D. McDonald // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 216402(4).
- [126] Vonsovsky, S. V. Anomalies in properties of d- and f-metals and alloys due to charge density fluctuations [Text] / S. V. Vonsovsky, M. I. Katsnelson, A. V. Trefilov // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1985. — Vol. 61. — P. 83–87.
- [127] Pnictogen height as a possible switch between high- T_c nodeless and low- T_c nodal pairings in the iron-based superconductors [Text] / K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, H. Aoki // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 224511(16).
- [128] Evidence for a Nodal-Line Superconducting State in LaFePO [Text] / J. D. Fletcher, A. Serafin, L. Malone, J. G. Analytis, J.-H. Chu, A. S. Erickson, I. R. Fisher, A. Carrington // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 147001(4).
- [129] Thermal conductivity measurements of the energy-gap anisotropy of superconducting LaFePO at low temperatures [Text] / M. Yamashita, N. Nakata, Y. Senshu, S. Tonegawa, K. Ikada, K. Hashimoto, H. Sugawara, T. Shibauchi, Y. Matsuda // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 220509(4).
- [130] Electronic correlations in the iron pnictides [Text] / M. M. Qazilbash, J. J. Hamlin, R. E. Baumbach, L. Zhang, D. J. Singh, M. B. Maple, D. N. Basov // *Nat. Phys.* — 2009. — Vol. 5. — P. 647–650.

- [131] Systematic Study on Fluorine-Doping Dependence of Superconducting and Normal State Properties in $\text{LaFePO}_{1-x}\text{F}_x$ [Text] / S. Suzuki, S. Miyasaka, S. Tajima, T. Kida, M. Hagiwara // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 2009. — Vol. 78. — P. 114712(6).
- [132] Lebégue, S. Electronic structure and properties of the Fermi surface of the superconductor LaOFeP [Text] / S. Lebégue // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75. — P. 035110(5).
- [133] Nickel-Based Oxyphosphide Superconductor with a Layered Crystal Structure, LaNiOP [Text] / T. Watanabe, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, H. Hosono // *Inorg. Chem.* — 2007. — Vol. 46. — P. 7719–7721.
- [134] Tegel, M. Synthesis, crystal structure and superconductivity of LaNiPO [Text] / M. Tegel, D. Bichler, D. Johrendt // *Solid State Sci.* — 2008. — Vol. 10. — P. 193–197.
- [135] Boeri, L. Electron–phonon properties of pnictide superconductors [Text] / L. Boeri, O. V. Dolgov, A. A. Golubov // *Physica C.* — 2009. — Vol. 469. — P. 628–634.
- [136] QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials [Text] / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samson, N. Marzari, F. Mauri, R. Marzarello, S. Paolino, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Slauzero, A. P. Seitsonen,

- A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — Vol. 21. — P. 395502(19).
- [137] Optimized pseudopotentials [Text] / A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos // Phys. Rev. B. — 1990. — Vol. 41. — P. 1227–1230.
- [138] The rare earth transition metal phosphide oxides LnFePO, LnRuPO and LnCoPO with ZrCuSiAs type structure [Text] / B. I. Zimmer, W. Jeitschko, J. H. Albering, R. Glaum, M. Reehuis // J. Alloys Compd. — 1995. — Vol. 229. — P. 238–242.
- [139] Strength of correlations in pnictides and its assessment by theoretical calculations and spectroscopy experiments [Text] / V. I. Anisimov, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, I. A. Izyumov // Physica C. — 2009. — Vol. 469. — P. 442–447.
- [140] Fermi Surface of SrFe₂P₂ Determined by the de Haas–van Alphen Effect [Text] / J. G. Analytis, C. M. J. Andrew, A. I. Coldea, A. McCollam, J.-H. Chu, R. D. McDonald, I. R. Fisher, A. Carrington // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 103. — P. 176401(4).
- [141] Nesting between hole and electron pockets in Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ ($x = 0 - 0.3$) observed with angle-resolved photoemission [Text] / V. Brouet, M. Marsi, B. Mansart, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, F. Rullier-Albenque, A. Forget, D. Colson // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 165115(8).
- [142] Insight into the physics of Fe-pnictides from optical and $T = 0$ penetration depth data [Text] / S. Drechsler, H. Rosner, M. Grobosch, G. Behr, F. Roth, G. Fuchs, K. Koepernik, R. Schuster, J. Malek, S. Elgazzar, M. Rotter,

- D. Johrendt, H-H. Klauss, B. Büchner, M. Knupfer // *Physica C*. — 2010. — Vol. 470. — P. S332–S333.
- [143] Local correlations and hole doping in NiO: A dynamical mean-field study [Text] / J. Kuneš, V. I. Anisimov, A. V. Lukoyanov, D. Vollhardt // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Vol. 75. — P. 165115(4).
- [144] LiFeAs: An intrinsic FeAs-based superconductor with $T_c = 18$ K [Text] / J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, A. M. Guloy // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 78. — P. 060505(4).
- [145] Superconductivity without Nesting in LiFeAs [Text] / S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, B. Büchner // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 105. — P. 067002(4).
- [146] Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [Text] / I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M. H. Du // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 057003(4).
- [147] Evolution of symmetry and structure of the gap in iron-based superconductors with doping and interactions [Text] / S. Maiti, M. M. Korshunov, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld, A. V. Chubukov // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 224505(22).
- [148] Maiti, S. Gap symmetry in KFe_2As_2 and the $\cos 4\theta$ gap component in LiFeAs [Text] / S. Maiti, M. M. Korshunov, A. V. Chubukov // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 014511(9).
- [149] Structure, antiferromagnetism and superconductivity of the layered iron arsenide NaFeAs [Text] / D. R. Parker, M. J. Pitcher, P. J. Baker, I. Franke,

- T. Lancaster, S. J. Blundell, S. J. Clarke // Chem. Commun. — 2009. — P. 2189–2191.
- [150] InterfaceInduced Superconductivity and Strain-Dependent Spin Density Waves in FeSe / SrTiO₃ Thin Films [Text] / S. Y. Tan, M. Xia, Y. Zhang, Z. R. Ye, F. Chen, X. Xie, R. Peng, D. F. Xu, Q. Fan, H. C. Xu, J. Juan, X. C. Lai T. Zhang, T. Xiang, J. P. Hu, B. P. Xie, D. L. Feng // Nat. Mater. — 2013. — Vol. 12. — P. 634–640.
- [151] Nodeless Superconducting Gap in A_xFe₂Se₂ (A = K, Cs) Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy [Text] / Y. Zhang, L. X. Yang, M. Xu, Z. R. Ye, F. Chen, C. He, H. C. Xu, J. Jiang, B. P. Xie, J. J. Ying, X. F. Wang, X. H. Chen, J. P. Hu, M. Matsunami, S. Kimura, D. L. Feng // Nat. Mater. — 2011. — Vol. 10. — P. 273–277.
- [152] Phase Diagram and Electronic Indication of High-Temperature Superconductivity at 65 K in Single-Layer FeSe Films [Text] / S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Peng, Y. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, X. J. Zhou // Nat. Mater. — 2013. — Vol. 12. — P. 605–610.
- [153] Nekrasov, I. A. Electronic structure of new LiFeAs high-T_c superconductor [Text] / I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, M. V. Sadovskii // JETP Lett. — 2008. — Vol. 88. — P. 543–545.
- [154] Singh, D. J. Electronic structure and doping in BaFe₂As₂ and LiFeAs: Density functional calculations [Text] / D. J. Singh // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 78. — P. 094511(7).

- [155] Li, Y.-F. Striped antiferromagnetic order and electronic properties of stoichiometric LiFeAs from first-principles calculations [Text] / Y.-F. Li, B. G. Liu // *Eur. Phys. J. B.* — 2000. — Vol. 72. — P. 153–157.
- [156] Jishi, R. A. Electronic and Lattice Dynamical Properties of the Iron-Based Superconductors LiFeAs and NaFeAs [Text] / R. A. Jishi, H. M. Alyahyai // *Adv. Cond. Matter. Phys.* — 2010. — Vol. 2010. — P. 804343(6).
- [157] Dagotto, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors [Text] / E. Dagotto // *Rev. Mod. Phys.* — 1994. — Vol. 66. — P. 763–840.
- [158] Damascelli, A. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors [Text] / A. Damascelli, Z. Hussain, Z.-X. Shen // *Rev. Mod. Phys.* — 2003. — Vol. 75. — P. 473–541.
- [159] Basov, D. N. Electrodynamics of high- T_c superconductors [Text] / D. N. Basov, T. Timusk // *Rev. Mod. Phys.* — 2005. — Vol. 77. — P. 721–779.
- [160] Lee, P. A. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity [Text] / P. A. Lee, N. Nagaosa, X.-G. Wen // *Rev. Mod. Phys.* — 2006. — Vol. 78. — P. 17–85.
- [161] Stewart, G. R. Superconductivity in iron compounds [Text] / G. R. Stewart // *Rev. Mod. Phys.* — 2011. — Vol. 83. — P. 1589–1652.
- [162] Basov, D. N. Manifesto for a higher T_c [Text] / D. N. Basov, A. V. Chubukov // *Nat. Phys.* — 2011. — Vol. 7. — P. 272–276.
- [163] Effect of magnetic frustration on nematicity and superconductivity in iron chalcogenides [Text] / J. K. Glasbrenner, I. I. Mazin, H. O. Jeschke,

- P. J. Hirschfeld, R. M. Fernandes, R. Valentí // *Nat. Phys.* — 2015. — Vol. 11. — P. 953–958.
- [164] From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides [Text] / B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida, J. Zaanen // *Nature*. — 2015. — Vol. 518. — P. 179–186.
- [165] Si, Q. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides [Text] / Q. Si, R. Yu, E. Abrahams // *Nat. Rev. Mater.* — 2016. — Vol. 1. — P. 16017(15).
- [166] Dai, P. C. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors [Text] / P. C. Dai // *Rev. Mod. Phys.* — 2015. — Vol. 87. — P. 855–896.
- [167] Dai, P. Magnetism and its microscopic origin in iron-based high-temperature superconductors [Text] / P. Dai, J. Hu, E. Dagotto // *Nat. Phys.* — 2012. — Vol. 8. — P. 709–718.
- [168] Si, Q. Strong Correlations and Magnetic Frustration in the High T_c Iron Pnictides [Text] / Q. Si, E. Abrahams // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 076401(4).
- [169] Weber, C. Strength of correlations in electron- and hole-doped cuprates [Text] / C. Weber, K. Haule, G. Kotliar // *Nat. Phys.* — 2010. — Vol. 6. — P. 574–578.
- [170] Misawa, T. Ab Initio Evidence for Strong Correlation Associated with Mott Proximity in Iron-Based Superconductors [Text] / T. Misawa, K. Nakamura, M. Imada // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108. — P. 177007(5).

- [171] Yu, R. Orbital-Selective Mott Phase in Multiorbital Models for Alkaline Iron Selenides $K_{1-x}Fe_2 - ySe_2$ [Text] / R. Yu, Q. Si // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 110. — P. 146402(5).
- [172] How Bad Metals Turn Good: Spectroscopic Signatures of Resilient Quasiparticles [Text] / R. Zitko M. Ferrero G. Kotliar X. Deng, J. Mravlje, A. Georges // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Vol. 110. — P. 086401(5).
- [173] de Medici, L. Selective Mott Physics as a Key to Iron Superconductors [Text] / L. de Medici, G. Giovannetti, M. Capone // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Vol. 112. — P. 177001(5).
- [174] Yu, R. Mott transition in multiorbital models for iron pnictides [Text] / R. Yu, Q. Si // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84. — P. 235115(11).
- [175] Nica, E. M. Orbital-selective pairing and superconductivity in iron selenides [Text] / E. M. Nica, R. Yu, Q. Si // npj Quant. Mater. — 2017. — Vol. 2. — P. 24(7).
- [176] A Mott insulator continuously connected to iron pnictide superconductors [Text] / Y. Song, Z. Yamani, C. Cao, Y. Li, C. Zhang, J. S. Chen, Q. Huang, H. Wu, J. Tao, Y. Zhu, W. Tian, S. Chi, H. Cao, Y.-B. Huang, M. Dantz, T. Schmitt, R. Yu, A. H. Nevidomskyy, E. Morosan, Q. Si, P. Dai // Nat. Commun. — 2016. — Vol. 7. — P. 13879(8).
- [177] Phase diagram and physical properties of $NaFe_{1-x}Cu_xAs$ single crystals [Text] / A. F. Wang, J. J. Lin, P. Cheng, G. J. Ye, F. Chen, J. Q. Ma, X. F. Lu, B. Lei, X. G. Luo, X. H. Chen // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 88. — P. 094516(9).
- [178] $NaFe_{0.56}Cu_{0.44}As$: A Pnictide Insulating Phase Induced by On-Site Coulomb Interaction [Text] / C. E. Matt, N. Xu, B. Lv, J. Ma, F. Bisti, J. Park,

- T. Shang, C. Cao, Yu Song, A. H. Nevidomskyy, P. Dai, L. Patthey, N. C. Plumb, M. Radovic, J. Mesot, M. Shi // *Phys. Rev. Lett.* — 2016. — Vol. 117. — P. 097001(6).
- [179] Strong Similarities between the Local Electronic Structure of Insulating Iron Pnictide and Lightly Doped Cuprate [Text] / C. Ye, W. Ruan, P. Cai, X. Li, A. Wang, X. Chen, Y. Wang // *Phys. Rev. X.* — 2015. — Vol. 5. — P. 021013(6).
- [180] Gradual destruction of magnetism in the superconducting family $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ [Text] / J. D. Wright, T. Lancaster, I. Franke, A. J. Steele, J. S. Möller, M. J. Pitcher, A. J. Corkett, D. R. Parker, D. G. Free, F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Clarke, S. J. Blundell // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85. — P. 054503(6).
- [181] Similar zone-center gaps in the low-energy spin-wave spectra of $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ and BaFe_2As_2 [Text] / J. T. Park, G. Friemel, T. Loew, V. Hinkov, Yuan Li, B. H. Min, D. L. Sun, A. Ivanov, A. Piovano, C. T. Lin, B. Keimer, Y. S. Kwon, D. S. Inosov // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 024437(6).
- [182] Structural and magnetic phase transitions in $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ [Text] / S. Li, C. de la Cruz, Q. Huang, G. F. Chen, T.-L. Xia, J. L. Luo, N. L. Wang, P. Dai // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 020504(4).
- [183] Effect of Pnictogen Height on Spin Waves in Iron Pnictides [Text] / 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(5).
- [184] Phase diagram and neutron spin resonance of superconducting $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ [Text] / G. Tan, Y. Song, R. Zhang, L. Lin, Z. Xu,

- L. Tian, S. Chi, M. K. Graves-Brook, S. Li, P. Dai // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 95. — P. 054501(7).
- [185] Correlation-driven metal-insulator transition in proximity to an iron-based superconductor [Text] / A. Charnukha, Z. P. Yin, Y. Song, C. D. Cao, P. Dai, K. Haule, G. Kotliar, D. N. Basov // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 96. — P. 195121(8).
- [186] Stripe antiferromagnetism and disorder in the Mott insulator $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ ($x \leq 0.5$) [Text] / Y. Xin, I. Stolt, Y. Song, P. Dai, W. P. Halperin // Phys. Rev. B. — 2020. — Vol. 101. — P. 064410(8).
- [187] Yu, R. Orbital-selective Mott phase in multiorbital models for iron pnictides and chalcogenides [Text] / R. Yu, Q. Si // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 96. — P. 125110(10).
- [188] From $(\pi, 0)$ magnetic order to superconductivity with (π, π) magnetic resonance in $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [Text] / 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. — P. 718–720.
- [189] Competition between stripe and checkerboard magnetic instabilities in Mn-doped BaFe_2As_2 [Text] / G. S. Tucker, D. K. Pratt, M. G. Kim, S. Ran, A. Thaler, G. E. Granroth, K. Marty, W. Tian, J. L. Zarestky, M. D. Lumsden, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. Kreyssig, A. I. Goldman, R. J. McQueeney // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 86. — P. 020503(5).
- [190] Mn local moments prevent superconductivity in iron pnictides $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ [Text] / Y. Texier, Y. Laplace, P. Mendels, J. T. Park,

- G. Friemel, D. L. Sun, D. S. Inosov, C. T. Lin, J. Bobroff // *Europhys. Lett.* — 2012. — Vol. 99. — P. 17002(6).
- [191] Toward the Mott state with magnetic cluster formation in heavily Cu-doped $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ [Text] / Y. Xin, I. Stolt, J. A. Lee, Y. Song, P. Dai, W. P. Halperin // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Vol. 99. — P. 155114(8).
- [192] Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys [Text] / A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, V. A. Gubanov // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1987. — Vol. 67. — P. 65–74.
- [193] Exchange parameters of strongly correlated materials: Extraction from spin-polarized density functional theory plus dynamical mean-field theory [Text] / Y. O. Kvashnin, O. Grånäs, I. Di Marco, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, O. Eriksson // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 91. — P. 125133(10).
- [194] Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green's function approach [Text] / Dm. M. Korotin, V. V. Mazurenko, V. I. Anisimov, S. V. Streltsov // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 91. — P. 224405(7).
- [195] Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$ [Text] / B. C. Sales, A. S. Sefat, M. A. McGuire, R. Y. Jin, D. Mandrus, Y. Mozharivskij // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 094521(5).
- [196] Physical properties of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ single crystals grown under different conditions [Text] / V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther, Ch. Kant, H.-A. Krug von Nidda, F. Schrettle, A. Loidl // *Eur. Phys. J. B.* — 2011. — Vol. 79. — P. 289–299.

- [197] Spatial inhomogeneity of the superconducting gap and order parameter in $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ [Text] / U. R. Singh, S. C. White, S. Schmaus, V. Tsurkan, A. Loidl, J. Deisenhofer, P. Wahl // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 88. — P. 155124(5).
- [198] Enhanced Superconductivity on the Tetragonal Lattice in FeSe under Hydrostatic Pressure [Text] / K. Miyoshi, K. Morishita, E. Mutou, M. Kondo, O. Seida, K. Fujiwara, J. Takeuchi, S. Nishigori // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 2014. — Vol. 83. — P. 013702(4).
- [199] Enhancement of the superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer [Text] / M. Burrard-Lucas, D. G. Free, S. J. Sedlmaier, J. D. Wright, S. J. Cassidy, Y. Hara, A. J. Corkett, T. Lancaster, P. J. Baker, S. J. Blundell, S. J. Clarke // *Nat. Mater.* — 2013. — Vol. 12. — P. 15–19.
- [200] Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ thin films [Text] / S. Tan, Y. Zhang, M. Xia, Z. Ye, F. Chen, X. Xie, R. Peng, D. Xu, Q. Fan, H. Xu, J. Jiang, T. Zhang, X. Lai, T. Xiang, J. Hu, B. Xie, D. Feng // *Nat. Mater.* — 2013. — Vol. 12. — P. 634–640.
- [201] Observation of Superconductivity in Tetragonal FeS [Text] / X. F. Lai, H. Zhang, Y. Q. Wang, X. Wang, X. Zhang, J. H. Lin, F. Q. Huang // *J. Am. Chem. Soc.* — 2015. — Vol. 137. — P. 10148–10151.
- [202] Pachmayr, U. Structural transition and superconductivity in hydrothermally synthesized FeX ($X = \text{S}, \text{Se}$) [Text] / U. Pachmayr, N. Fehn, D. Johrendt // *Chem. Commun.* — 2016. — Vol. 52. — P. 194–197.

- [203] Spin Gap and Resonance at the Nesting Wave Vector in Superconducting $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ [Text] / Y. Qiu, W. Bao, Y. Zhao, C. Broholm, V. Stanev, Z. Tesanovic, Y. C. Gasparovic, S. Chang, J. Hu, B. Qian, M. Fang, Zhiqiang Mao // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — P. 067008(4).
- [204] Evolution of spin excitations into the superconducting state in $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ [Text] / M. D. Lumsden, A. D. Christianson, E. A. Goremychkin, S. E. Nagler, H. A. Mook, M. B. Stone, D. L. Abernathy, T. Guidi, G. J. MacDougall, C. de la Cruz, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus // *Nat. Phys.* — 2010. — Vol. 6. — P. 182–186.
- [205] Strong $(\pi, 0)$ spin fluctuations in β -FeSe observed by neutron spectroscopy [Text] / M. C. Rahn, R. A. Ewings, S. J. Sedlmaier, S. J. Clarke, A. T. Boothroyd // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 91. — P. 180501(5).
- [206] Unconventional superconductivity in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from inelastic neutron scattering [Text] / 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.* — 2008. — Vol. 456. — P. 930–932.
- [207] Two-dimensional resonant magnetic excitation in $\text{BaFe}_{1.84}\text{Co}_{0.16}\text{As}_2$ [Text] / 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(4).
- [208] Tunable $(\delta\pi, \delta\pi)$ -Type Antiferromagnetic Order in α -Fe(Te,Se) Superconductors [Text] / 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(4).
- [209] Spin Waves in the $(\pi, 0)$ Magnetically Ordered Iron Chalcogenide $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ [Text] / O. J. Lipscombe, G. F. Chen, C. 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(4).
- [210] Real-space imaging of the atomic-scale magnetic structure of Fe_{1+y}Te [Text] / M. Enayat, Z. Sun, U. R. Singh, R. Aluru, S. Schmaus, A. Yaresko, Y. Liu¹, C. Lin, V. Tsurkan, A. Loidl, J. Deisenhofer, P. Wahl // *Science.* — 2014. — Vol. 345. — P. 653–656.
- [211] First-order magnetic and structural phase transitions in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ [Text] / 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(7).
- [212] Pressure-induced lattice collapse in the tetragonal phase of single-crystalline $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ [Text] / 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, Z. Zhao N. Wang // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 144519(5).
- [213] 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 [Text] / A. Tamai, A. Y. Ganin, E. Rozbicki, J. Bacsá, P. D. C. King W. Meevasana, M. Caffio, R. Schaub, S. Margadonna, K. Prassides,

- M. J. Rosseinsky, F. Baumberger // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 104. — P. 097002(4).
- [214] Unusual band renormalization in the simplest iron-based superconductor FeSe_{1-x} [Text] / 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(5).
- [215] 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 [Text] / K. Nakayama, T. Sato, T. Kawahara P. R., 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(4).
- [216] Electronic structure of $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.66}\text{Se}_{0.34}$ [Text] / F. Chen, B. Zhou, Y. Zhang, J. Wei, H.-W. Ou, J.-F. Zhao, C. He, Q.-Q. Ge, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Z.-Y. Lu, J. Hu, X.-Y. Cui, D. L. Feng // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 014526(7).
- [217] Measurement of Coherent Polarons in the Strongly Coupled Antiferromagnetically Ordered Iron-Chalcogenide $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}$ using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy [Text] / 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(5).

- [218] Experimental observation of incoherent-coherent crossover and orbital-dependent band renormalization in iron chalcogenide superconductors [Text] / Z. K. Liu, Y. Zhang M. Yi, 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(7).
- [219] Formation of Hubbard-like bands as a fingerprint of strong electron-electron interactions in FeSe [Text] / 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(7).
- [220] Distorted magnetic orders and electronic structures of tetragonal FeSe from first principles [Text] / Y.-F. Li, L.-F. Zhu, S.-D. Guo, Y.-C. Xu, B.-G. Liu // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2009. — Vol. 21. — P. 115701(5).
- [221] Magnetic behavior of Fe(Se,Te) systems: First-principles calculations [Text] / H. Shi, Z.-B. Huang, J. S. Tse, H.-Q. Lin // *J. Appl. Phys.* — 2011. — Vol. 110. — P. 043917(7).
- [222] Ciechan, A. Magnetic phase transitions and superconductivity in strained FeTe [Text] / A. Ciechan, M. J. Winiarski, M. Samsel-Czekala // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2014. — Vol. 26. — P. 025702(8).
- [223] Arribi, P. V. Hund-Enhanced Electronic Compressibility in FeSe and its Correlation with T_c [Text] / P. V. Arribi, L. de' Medici // *Phys. Rev. Lett.* — 2018. — Vol. 121. — P. 197001(6).
- [224] Density-functional theory and NiO photoemission spectra [Text] / V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48. — P. 16929–16934.

- [225] Murnaghan, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures [Text] / F. D. Murnaghan // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 1944. — Vol. 30. — P. 244–247.
- [226] Birch, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals [Text] / F. Birch // Phys. Rev. — 1947. — Vol. 71. — P. 809–824.
- [227] Quantum dynamical screening of the local magnetic moment in Fe-based superconductors [Text] / A. Toschi, R. Arita, P. Hansmann, G. Sangiovanni, K. Held // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 86. — P. 064411(9).
- [228] Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor [Text] / S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard, K. Prassides // Chem. Commun. (Cambridge). — 2008. — Vol. 43. — P. 5607–6509.
- [229] The crystal structure of superconducting $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ by pulsed neutron diffraction [Text] / M. C. Lehman, A. Llobet, K. Horigane, D. Louca // J. Phys. Conf. Ser. — 2010. — Vol. 251. — P. 012009(4).
- [230] Strong correlations and spin-density-wave phase induced by a massive spectral weight redistribution in $\alpha\text{-Fe}_{1.06}\text{Te}$ [Text] / 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(5).
- [231] Distinct in-plane resistivity anisotropy in a detwinned FeTe single crystal: Evidence for a Hund's metal [Text] / 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(5).

- [232] Evolution from incoherent to coherent electronic states and its implications for superconductivity in $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ [Text] / 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(5).
- [233] Chubukov, A. V. Magnetism, superconductivity, and pairing symmetry in iron-based superconductors [Text] / A. V. Chubukov, D. V. Efremov, I. Eremin // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 78. — P. 134512(10).
- [234] Direct observation of spin-orbit coupling in iron-based superconductors [Text] / S. V. Borisenko, D. V. Evtushinsky, Z.-H. Liu, I. Morozov, R. Kappenberger, S. Wurmehl, B. Büchner, A. N. Yaresko, T. K. Kim, M. Hoesch, T. Wolf, N. D. Zhigadlo // *Nat. Phys.* — 2016. — Vol. 12. — P. 311–317.
- [235] Correlated pressure effects on the structure and superconductivity of $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ [Text] / G. Garbarino, P. Toulemonde, M. Álvarez-Murga, A. Sow, M. Mezouar, M. Núñez Regueiro // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 78. — P. 100507(4).
- [236] Response of Superconductivity and Crystal Structure of LiFeAs to Hydrostatic Pressure [Text] / M. Mito, M. J. Pitcher, W. Crichton, G. Garbarino, P. J. Baker, S. J. Blundell, P. Adamson, D. R. Parker, S. J. Clarke // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — Vol. 131. — P. 2986–2992.
- [237] Crystal and Electronic Structure of FeSe at High Pressure and Low Temperature [Text] / R. S. Kumar, Y. Zhang, S. Sinogeikin, Y. Xiao, S. Kumar, P. Chow, A. L. Cornelius, C. Chen // *J. Phys. Chem.* — 2010. — Vol. 114. — P. 12597–12606.

- [238] Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c=37$ K) [Text] / 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(6).
- [239] Competing collinear magnetic structures in superconducting FeSe by first-principles quantum Monte Carlo calculations [Text] / B. Busemeyer, M. Dagrada, S. Sorella, M. Casula, L. K. Wagner // Phys. Rev. B. — 2016. — Vol. 94. — P. 035108(12).
- [240] Ricci, F. van der Waals interaction in iron-chalcogenide superconductors [Text] / F. Ricci, G. Profeta // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87. — P. 184105(6).
- [241] Electronic structure and superconductivity of FeSe-related superconductors [Text] / X. Liu, L. Zhao, S. He, J. He, D. Liu, D. Mou, B. Shen, Y. Hu, J. Huang, X. J. Zhou // J. Phys.: Condens. Matter. — 2017. — Vol. 27. — P. 183201(22).
- [242] Pustovit, Y. V. Metamorphoses of electronic structure of FeSe-based superconductors [Text] / Y. V. Pustovit, A. A. Kordyuk // Low Temp. Phys. — 2016. — Vol. 42. — P. 1268–1283.
- [243] Coldea, A. I. The Key Ingredients of the Electronic Structure of FeSe [Text] / A. I. Coldea, M. D. Watson // Ann. Rev. Condens. Matter Phys. — 2018. — Vol. 9. — P. 125–146.
- [244] Anomalous temperature evolution of the electronic structure of FeSe [Text] / Y. S. Kushnirenko, A. A. Kordyuk, A. V. Fedorov, E. Haubold, T. Wolf,

- B. Büchner, S. V. Borisenko // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 96. — P. 100504(5).
- [245] Mandal, S. Strong pressure-dependent electron-phonon coupling in FeSe [Text] / S. Mandal, R. E. Cohen, K. Haule // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 220502(5).
- [246] Suppression of orbital ordering by chemical pressure in FeSe_{1-x}S_x [Text] / M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, S. F. Blake, N. R. Davies, M. Hoesch, T. Wolf, A. I. Coldea // Phys. Rev. B. — 2015. — Vol. 92. — P. 121108(6).
- [247] Suppression of electronic correlations by chemical pressure from FeSe to FeS [Text] / P. Reiss, M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, D. N. Woodruff, M. Bruma, S. J. Clarke, A. I. Coldea // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 96. — P. 121103(6).
- [248] Electronic structure of FeS [Text] / J. Miao, X. H. Niu, D. F. Xu, Q. Yao, Q. Y. Chen, T. P. Ying, S. Y. Li, Y. F. Fang, J. C. Zhang, S. Ideta, K. Tanaka, B. P. Xie, D. L. Feng, Fei Chen // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 95. — P. 205127(6).
- [249] Direct Observation of the Multisheet Fermi Surface in the Strongly Correlated Transition Metal Compound ZrZn₂ [Text] / Zs. Major, S. B. Dugdale, R. J. Watts, G. Santi, M. A. Alam, S. M. Hayden, J. A. Duffy, J. W. Taylor, T. Jarlborg, E. Bruno, D. Benea, H. Ebert // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 92. — P. 107003(4).
- [250] Suppression of magnetism under pressure in FeS: A DFT+DMFT study [Text] / A. V. Ushakov, A. O. Shorikov, V. I. Anisimov, N. V. Baranov, S. V. Streltsov // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 95. — P. 205116(7).

- [251] Role of temperature and Coulomb correlation in the stabilization of the CsCl-type phase in FeS under pressure [Text] / A. O. Shorikov, V. V. Roizen, A. R. Oganov, V. I. Anisimov // Phys. Rev. B. — 2018. — Vol. 98. — P. 094112(5).
- [252] Evolution of the low-temperature Fermi surface of superconducting $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ across a nematic phase transition [Text] / A. I. Coldea, S. F. Blake, S. Kasahara, A. A. Haghighirad, M. D. Watson, W. Knafo, E. S. Choi, A. McCollam, P. Reiss, T. Yamashita, M. Bruma, S. C. Speller, Y. Matsuda, T. Wolf, T. Shibauchi, A. J. Schofield // npj Quant. Mater. — 2019. — Vol. 4. — P. 2(7).
- [253] Suppression of superconductivity and structural phase transitions under pressure in tetragonal FeS [Text] / X. Lai, Y. Liu, X. Lü, S. Zhang, K. Bu, C. Jin, H. Zhang, J. Lin, F. Huang. — 2016. — Vol. 6. — P. 31077(9).
- [254] Observation of two superconducting domes under pressure in tetragonal FeS [Text] / J. Zhang, F.-L. Liu, T.-P. Ying, N.-N. Li, Y. Xu, L.-P. He, X.-C. Hong, Y.-J. Yu, M.-X. Wang, J. Shen, W.-G. Yang, , S.-Y. Li // npj Quant. Mater. — 2017. — Vol. 2. — P. 49(6).
- [255] Two-Dome Superconductivity in FeS Induced by a Lifshitz Transition [Text] / M. Shimizu, N. Takemori, D. Guterding, H. O. Jeschke // Phys. Rev. Lett. — 2018. — Vol. 121. — P. 137001(6).
- [256] Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity [Text] / A. Subedi, L. Zhang, D. J. Singh, M. H. Du // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 78. — P. 134514(6).

- [257] Electronic properties of superconducting FeS [Text] / C. Tresca, G. Giovannetti, M. Capone, G. Profeta // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 95. — P. 205117(7).
- [258] Phonon anomalies in FeS [Text] / A. Baum, A. Milosavljević, N. Lazarević, M. M. Radonjić, B. Nikolić, M. Mitschek, Z. I. Maranloo, M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, N. Stojilović, M. Opel, A. Wang, C. Petrović, Z. V. Popović, R. Hackl // Phys. Rev. B. — 2018. — Vol. 97. — P. 054306(11).
- [259] Haule, K. Dynamical mean-field theory within the full-potential methods: Electronic structure of CeIrIn₅, CeCoIn₅, and CeRhIn₅ [Text] / K. Haule, C.-H. Yee, K. Kim // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 195107(30).
- [260] Haule, K. Covalency in transition-metal oxides within all-electron dynamical mean-field theory [Text] / K. Haule, T. Birol, G. Kotliar // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 90. — P. 075136(11).
- [261] Haule, K. Exact Double Counting in Combining the Dynamical Mean Field Theory and the Density Functional Theory [Text] / K. Haule // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Vol. 115. — P. 196403(5).
- [262] Structural changes in nanocrystalline mackinawite (FeS) at high pressure [Text] / L. Ehm, F. M. Michel, S. M. Antao, C. D. Martin, P. L. Lee, S. D. Shastri, P. J. Chupas, J. B. Parise // J. Appl. Cryst. — 2009. — Vol. 42. — P. 15–21.
- [263] Pressure-induced effects on the structure of the FeSe superconductor [Text] / J. N. Millican, D. Phelan, E. L. Thomas, J. B. Leão, E. Carpenter // Solid State Commun. — 2009. — Vol. 149. — P. 707–710.