

01,11

Структурный α – γ -переход в железе в рамках метода GGA + DMFT с учетом вращательной инвариантности кулоновского взаимодействия

© А.С. Белозеров^{1,2}, В.И. Анисимов^{1,2}

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.s.belozеров@gmail.com

(Поступила в Редакцию 12 января 2015 г.)

Структурный α – γ -переход в железе исследован в рамках метода GGA + DMFT, объединяющего приближение градиентной поправки (GGA) и теорию динамического среднего поля (DMFT). Для решения примесной задачи в DMFT использован недавно предложенный метод, основанный на алгоритме Хирша–Фая, позволяющий приближенно учитывать вращательную инвариантность кулоновского взаимодействия. Показано, что уменьшение расчетного значения температуры Кюри–Вейсса сопровождается уменьшением расчетного значения температуры α – γ -перехода при учете вращательной инвариантности кулоновского взаимодействия. При этом улучшается согласие расчетной температуры α – γ -перехода с ее экспериментальным значением. Полученные результаты находятся в согласии с ранее предложенным объяснением механизма этого перехода, согласно которому основной движущей силой является магнитная корреляционная энергия.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-22-00004).

1. Введение

Сплавы железа имеют чрезвычайно большое значение для многих отраслей промышленности. Несмотря на то что эти сплавы достаточно хорошо изучены экспериментально, микроскопическая теория их свойств далека от завершения. В частности, структурные переходы даже в чистом железе до сих пор являются предметом многих теоретических исследований. При этом особый интерес представляет выявление основных механизмов этих переходов.

Создание теории функционала плотности (DFT — density functional theory) [1] привело к появлению нового направления теоретических исследований свойств твердых тел — так называемым *ab initio* методам расчета. Исследования железа в рамках DFT позволили количественно описать многие структурные и магнитные свойства ферромагнитного состояния [2–4]. Однако парамагнитное состояние не может быть удовлетворительно описано с помощью немагнитных DFT-расчетов. Один из наиболее перспективных подходов для преодоления этой трудности основан на методах LDA + DMFT и GGA + DMFT (совместно обозначаемых как DFT + DMFT) [5], в которых приближения локальной плотности (LDA — local density approximation) или обобщенной градиентной поправки (GGA — generalized gradient approximation) объединены с теорией динамического среднего поля (DMFT — dynamical mean-field theory). Следует отметить, что метод DFT + DMFT в настоящее время представляет собой универсальный и хорошо зарекомендовавший себя инструмент для исследо-

вания переходных металлов и их соединений [6]. В частности, расчеты методом DFT + DMFT позволили описать многие магнитные и структурные свойства как ферромагнитного, так и парамагнитного железа [7–12]. Однако в большинстве этих расчетов была получена значительная (практически двукратная) переоценка температуры Кюри [7,9–11] по сравнению с экспериментальным значением (1043 К). Вследствие этого описание температурных свойств производилось в зависимости от приведенной температуры T/T_C^{theor} , где T_C^{theor} — расчетное значение температуры Кюри. Это касается и структурного α – γ -перехода в железе, который был обнаружен при $T_{\alpha-\gamma}^{\text{theor}} = 1.3T_C^{\text{theor}} = 2100$ К [9], что значительно превосходит экспериментальное значение 1185 К. В недавних исследованиях [13–15] было показано, что значительная часть полученной переоценки температуры Кюри в железе обусловлена использованием приближенной формы одноузельного кулоновского взаимодействия. Эта приближенная форма, называемая плотность–плотность, нарушает симметрию кулоновского взаимодействия, что приводит к потере вращательной инвариантности. В настоящее время форма плотность–плотность используется в подавляющем большинстве расчетов методом DFT + DMFT. Это обусловлено тем, что вычисления с полной вращательно-инвариантной формой требуют чрезвычайно больших вычислительных ресурсов.

В настоящей работе исследован α – γ -переход в железе в рамках подхода GGA + DMFT с использованием метода решения примесной задачи DMFT, представленного в работе [14] и приближенно учитывающего вращательную инвариантность кулоновского взаимодействия.

2. Метод

Один из основных недостатков приближений LDA и GGA заключается в некорректном описании систем с сильными электронными корреляциями. Для устранения этого недостатка были предложены методы LDA + DMFT и GGA + DMFT [5], в которых производится явный учет кулоновского взаимодействия на узлах кристаллической решетки в рамках DMFT. В основе DMFT лежит предположение о локальности собственно-энергетической части, что соответствует пределу бесконечного координационного числа [16]. Как показывают многие исследования [6], в большинстве случаев это приближение оказывается вполне оправданным для реальных соединений. Использование DMFT позволяет существенно упростить исходную многочастичную задачу и свести решение модели Хаббарда к решению однопримесной модели Андерсона.

Стандартная вычислительная схема метода DFT + DMFT имеет следующий вид. Сначала производится самосогласованный расчет в рамках DFT с обменно-корреляционным функционалом в приближении LDA или GGA. Затем для состояний вблизи уровня Ферми строится матрица эффективного гамильтониана $H_{\text{DFT}}^{\text{WF}}$ в базе центрированных на узлах ортогональных волновых функций. В качестве таких функций широко используются функции Ванье. После этого производится самосогласованный расчет в рамках DMFT с гамильтонианом

$$\hat{H}_{\text{DMFT}} = \hat{H}_{\text{DFT}}^{\text{WF}} + \hat{H}_{\text{Coul}} - \hat{H}_{\text{DC}}, \quad (1)$$

где \hat{H}_{Coul} — гамильтониан кулоновского взаимодействия d -электронов на узлах решетки, \hat{H}_{DC} — поправка на двойной учет кулоновского взаимодействия для d -состояний. В настоящей работе эта поправка вводилась в виде добавки $\epsilon_{\text{DC}} = -\bar{U}(n_{\text{DMFT}}^d - 1/2)$ к энергии примесного уровня непосредственно перед решением примесной задачи в DMFT. Здесь \bar{U} — среднее арифметическое элементов матрицы кулоновского взаимодействия, n_{DMFT}^d — число d -электронов, полученное в DMFT-расчете.

В подавляющем большинстве расчетов методом DFT + DMFT используется приближенная форма гамильтониана одноузельного взаимодействия — форма плотность–плотность, которая имеет следующий вид:

$$\hat{H}_{\text{Coul}}^{\text{dd}} = U_{mm'}^{\sigma\sigma'} \hat{n}_{im\sigma}^d \hat{n}_{im'\sigma'}^d, \quad (2)$$

где $\hat{n}_{im\sigma}^d$ — оператор числа d -электронов со спином σ на орбитали m узла i , $U_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ — матрица кулоновского взаимодействия. Использование формы плотность–плотность позволяет значительно уменьшить вычислительные затраты. Однако при этом происходит нарушение симметрии кулоновского взаимодействия, которое теряет вращательную инвариантность. Некоторые методы решения примесной модели Андерсона позволяют производить вычисления с полной

вращательно-инвариантной формой кулоновского взаимодействия [17–19]. Однако ввиду больших вычислительных затрат область их применения в основном ограничена модельными системами. В настоящей работе для учета вращательной инвариантности кулоновского взаимодействия использован недавно предложенный метод [14], основанный на алгоритме Хирша–Фая [20], обладающий достаточной вычислительной эффективностью для исследования реальных соединений в рамках метода DFT + DMFT. В основе используемого метода лежит усреднение по всем возможным направлениям оси квантования относительно направления вспомогательных полей, вводимых с помощью дискретного преобразования Хаббарда–Стратоновича. Подробное описание этого метода представлено в работе [14].

Полная энергия в рамках метода DFT + DMFT может быть определена как

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{kin}}^{\text{corr}} + E_{\text{Coul}}^{\text{corr}}, \quad (3)$$

где E_{DFT} — полная энергия в DFT-расчете, $E_{\text{kin}}^{\text{corr}}$ и $E_{\text{Coul}}^{\text{corr}}$ — поправки к кинетической и потенциальной энергии за счет динамического учета электронных корреляций в DMFT. Поправка к кинетической энергии имеет следующий вид:

$$E_{\text{kin}}^{\text{corr}} = E_{\text{kin}}^{\text{DMFT}} - E_{\text{kin}}^{\text{DFT}}, \quad (4)$$

$$E_{\text{kin}}^{\text{DFT(DMFT)}} = T \sum_{n, \mathbf{k}} \text{Tr}[H_{\text{DFT}}^{\text{WF}}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}}^{\text{DFT(DMFT)}}(i\omega_n)] e^{i\omega_n 0^+}. \quad (5)$$

Здесь T — температура, $G_{\mathbf{k}}^{\text{DFT(DMFT)}}(i\omega_n)$ — одночастичная электронная функция Грина для волнового вектора \mathbf{k} в зависимости от мацубаровской частоты ω_n . При этом $G_{\mathbf{k}}^{\text{DMFT}}(i\omega_n)$ определяется как

$$G_{\mathbf{k}}^{\text{DMFT}}(i\omega_n) = [(\mu + i\omega_n)I - H_{\text{DFT}}^{\text{WF}}(\mathbf{k}) - \Sigma(i\omega_n)]^{-1}, \quad (6)$$

где μ — химический потенциал, I — единичная матрица, $\Sigma(i\omega_n)$ — собственно-энергетическая часть. Для вычисления $G_{\mathbf{k}}^{\text{DFT}}(i\omega_n)$ используется аналогичная формула, в которой отсутствует собственно-энергетическая часть. Следует отметить, что формула (6) справедлива лишь при указанном выше способе введения поправки на двойной учет кулоновского взаимодействия. Используя формулу Галицкого-Мигдала [21], поправку к потенциальной энергии можно выразить как

$$E_{\text{Coul}}^{\text{corr}} = \frac{T}{2} \sum_n \text{Tr}[\Sigma(i\omega_n) G^{\text{DMFT}}(i\omega_n)] e^{i\omega_n 0^+}. \quad (7)$$

Как отмечалось в работе [22], энергия кулоновского взаимодействия в DMFT может быть также выражена через двойные заселенности. Если поправку на двойной учет кулоновского взаимодействия вводить в виде добавки к матрице $H_{\text{DFT}}^{\text{WF}}$, то в формулу (7) должен быть добавлен член, соответствующий энергии кулоновского взаимодействия d -электронов в DFT.

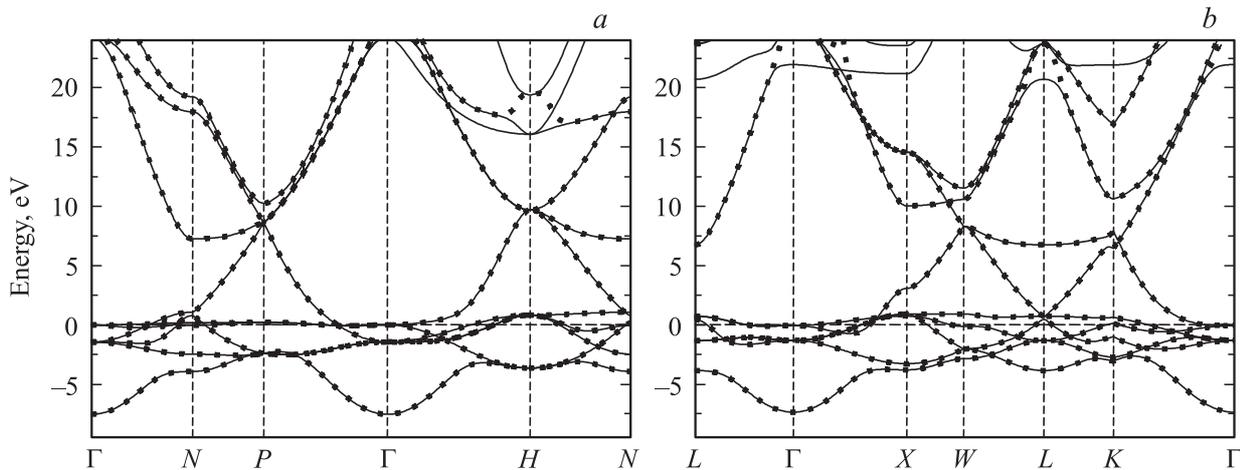


Рис. 1. Энергетические зоны α -железа (а) и γ -железа (б), полученные в приближении GGA (сплошные линии), а также зоны, соответствующие эффективным гамильтонианам в базисе функций Ванье (точки). Уровень Ферми соответствует нулю.

3. Детали расчетов и полученные результаты

Для расчета электронной структуры в рамках DFT был использован программный пакет Exciting-plus (модифицированная версия пакета ELK [23]), основанный на полнопотенциальном методе в базисе линеаризованных присоединенных плоских волн. Расчеты проводились с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенной градиентной поправки в форме Пердю–Бурке–Эрнзерхофа [24]. Были заданы параметры кристаллической решетки $a = 2.91 \text{ \AA}$ для α -Fe и $a = 3.666 \text{ \AA}$ для γ -Fe, соответствующие экспериментальным значениям для исследуемого интервала температур при равном объеме элементарной ячейки [25]. Для суммирования по первой зоне Бриллюэна использовалась равномерная сетка из 5832 k -точек. Маффин-тин радиусы, равные 1.197 \AA для α -Fe и 1.231 \AA для γ -Fe были получены с помощью встроенной в программный пакет процедуры. Самосогласование расчетов проводилось до достижения изменения полной энергии менее 10^{-6} Ry . Для проведения расчетов в рамках DMFT были построены матрицы эффективных гамильтонианов (размерности 9×9) в базисе функций Ванье с симметрией s -, p - и d -орбиталей. Энергетические зоны, полученные в немагнитных DFT-расчетах, а также зоны, соответствующие эффективным гамильтонианам в базисе функций Ванье, представлены на рис. 1.

Величина шага по оси мнимого времени во всех DMFT-расчетах задавалась равной 0.1 eV^{-1} . Функции Грина вычислялись до 500 eV на мацубаровских частотах. Расчеты проводились с хаббардовским параметром $U = 4 \text{ eV}$ и параметром хундовского обменного взаимодействия $J = 0.9 \text{ eV}$, вычисленными методом constrained DFT в работе [15].

Для вычисления температуры Кюри–Вейсса проводились расчеты температурной зависимости магнитной восприимчивости, которая затем интерполировалась методом наименьших квадратов к закону Кюри–Вейсса. Полученное значение температуры Кюри–Вейсса $T_C^{\text{theor}} = 1400 \text{ K}$ находится в лучшем согласии с экспериментальной величиной $T_C^{\text{exp}} = 1043 \text{ K}$, чем значения от 1600 до 2060 K, вычисленные с взаимодействием в форме плотность–плотность [7,9,14]. При этом следует отметить, что полученное значение $T_C^{\text{theor}} = 1400 \text{ K}$ больше расчетного значения 1270 K, приведенного в работе [15]. Это отличие может быть вызвано использованием различных обменно-корреляционных функционалов, а также различных методов решения уравнений DFT.

В результате немагнитных расчетов в приближении GGA основное состояние γ -фазы было найдено лежащим по энергии на 221 meV ниже, чем основное состояние α -фазы. Близкое к этому значение около 240 meV было получено в работе [9] с помощью метода псевдопотенциала в базисе плоских волн. Температурная зависимость полных энергий, полученная методом GGA + DMFT, представлена на рис. 2. Видно, что структурный переход между α - и γ -фазами происходит при $T_{\alpha-\gamma}^{\text{theor}} \sim 1800 \text{ K}$, что значительно превосходит экспериментальное значение 1185 K . Однако полученное значение меньше предыдущих оценок методом GGA + DMFT с взаимодействием в форме плотность–плотность, которые приводили к температуре α - γ -перехода, примерно равной 2100 K [9]. Интересно отметить, что полученные нами значения температур структурного и магнитного переходов соотносятся как $T_{\alpha-\gamma}^{\text{theor}}/T_C^{\text{theor}} \sim 1.3$. В таком же соотношении находятся температуры переходов, полученные с взаимодействием в форме плотность–плотность [9]. Таким образом, учет вращательной инвариантности кулоновского взаимодействия привел к улучшению согласия с

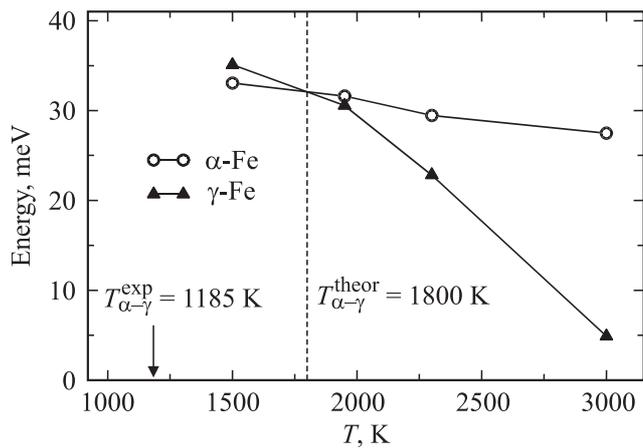


Рис. 2. Температурная зависимость полных энергий для парамагнитных α - и γ -железа, полученная методом GGA + DMFT с учетом вращательной инвариантности кулоновского взаимодействия. Экспериментальное значение температуры α - γ -перехода $T_{\alpha-\gamma}^{\text{exp}} = 1185$ K обозначено стрелкой.

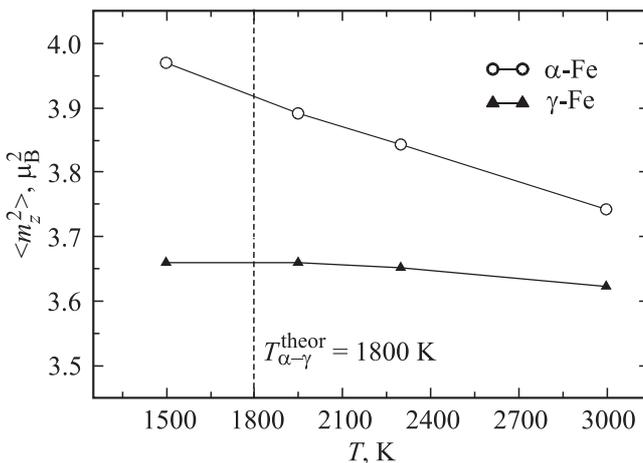


Рис. 3. Температурная зависимость среднего квадрата локального магнитного момента для α - и γ -железа, полученная методом GGA + DMFT.

экспериментальными данными температур магнитного и структурного переходов в железе. Имеющиеся количественные различия могут быть вызваны нелокальными корреляционными эффектами, которые не учитываются в DMFT.

В предыдущем исследовании железа в рамках метода GGA + DMFT с взаимодействием в форме плотность–плотность было показано, что с ростом температуры уменьшается различие величин локальных магнитных моментов в α - и γ -фазах [9]. Поскольку вклад кулоновской энергии в полную энергию пропорционален средней величине квадрата локального магнитного момента, был сделан вывод, что движущей силой α - γ -перехода является магнитная корреляционная энергия [9]. Для проверки этого вывода нами была вычислена

средняя величина квадрата локального магнитного момента по формуле

$$\langle m_z^2 \rangle = \sum_{mm'\sigma} (\langle \hat{n}_{m\sigma}^d \hat{n}_{m'\sigma}^d \rangle - \langle \hat{n}_{m\sigma}^d \hat{n}_{m'\bar{\sigma}}^d \rangle), \quad (8)$$

где $\hat{n}_{m\sigma}^d$ — оператор числа d -электронов со спином σ (\uparrow или \downarrow) на орбитали m . Полученная температурная зависимость $\langle m_z^2 \rangle$ представлена на рис. 3. Сравнивая полученные результаты с представленными в работе [9], можно отметить довольно существенное различие в величинах $\langle m_z^2 \rangle$. При этом их разница для α - и γ -фаз не столь значительна при температуре, соответствующей структурному переходу. В частности, нами была получена разница величин $\langle m_z^2 \rangle$, равная $0.25 \mu_B^2$, тогда как в работе [9] эта разница составляла примерно $0.4 \mu_B^2$. Однако в обоих исследованиях увеличение температуры приводит к уменьшению разницы величин локальных магнитных моментов для α - и γ -фаз. Это подтверждает предложенное в работе [9] объяснение механизма α - γ -перехода, согласно которому основной движущей силой является магнитная корреляционная энергия.

4. Заключение

Структурный α - γ -переход в железе был исследован в рамках метода GGA + DMFT, объединяющего приближение градиентной поправки (GGA) и теорию динамического среднего поля (DMFT). Для решения примесной задачи в DMFT был использован недавно предложенный метод, основанный на алгоритме Хирша–Фая, позволяющий приближенно учитывать вращательную инвариантность кулоновского взаимодействия. Полученные результаты свидетельствуют об улучшении согласия расчетных и экспериментальных значений как температуры магнитного перехода, так и температуры структурного перехода при учете вращательной инвариантности кулоновского взаимодействия. Это может объясняться тем, что замена вращательно-инвариантной формы взаимодействия на форму плотность–плотность приводит к нарушению симметрии между компонентами локального магнитного момента. В результате этого происходит переоценка как температуры магнитного упорядочения, так и температуры структурного перехода, которая в значительной степени определяется магнитной корреляционной энергией. Имеющиеся количественные различия экспериментальных и расчетных значений могут быть также вызваны нелокальными корреляционными эффектами, которые не учитываются в DMFT. Наши результаты находятся в согласии с ранее предложенным объяснением механизма α - γ -перехода, согласно которому основной движущей силой является магнитная корреляционная энергия.

Авторы выражают благодарность А.И. Потеряеву и С.Л. Скорнякову за обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **145**, 561 (1966).
- [2] D.J. Singh, W.E. Pickett, H. Krakauer. Phys. Rev. B **43**, 11 628 (1991).
- [3] L. Stixrude, R.E. Cohen, D.J. Singh. Phys. Rev. B **50**, 6442 (1994).
- [4] E.G. Moroni, G. Kresse, J. Hafner, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **56**, 15 629 (1997).
- [5] V.I. Anisimov, A.I. Poteryaev, M.A. Korotin, A.O. Anokhin, G. Kotliar. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 7359 (1997).
- [6] V. Anisimov, Yu. Izyumov. Electronic structure of strongly correlated materials. Springer, Berlin (2010). 291 p.
- [7] A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, G. Kotliar. Phys. Rev. Lett. **87**, 067 205 (2001).
- [8] M. Katsnelson, A. Lichtenstein. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 1037 (1999).
- [9] I. Leonov, A.I. Poteryaev, V.I. Anisimov, D. Vollhardt. Phys. Rev. Lett. **106**, 106 405 (2011).
- [10] I. Leonov, A.I. Poteryaev, V.I. Anisimov, D. Vollhardt. Phys. Rev. B. **85**, 020 401(R) (2012).
- [11] I. Leonov, A.I. Poteryaev, Yu.N. Gornostyrev, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, V.I. Anisimov, D. Vollhardt. Sci. Rep. **4**, 5585 (2014).
- [12] A.A. Katanin, A.I. Poteryaev, A.V. Efremov, A.O. Shorikov, S.L. Skornyakov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov. Phys. Rev. B **81**, 045 117 (2010).
- [13] V.I. Anisimov, A.S. Belozero, A.I. Poteryaev, I. Leonov. Phys. Rev. B **86**, 035 152 (2012).
- [14] A.S. Belozero, I. Leonov, V.I. Anisimov. Phys. Rev. B **87**, 125 138 (2013).
- [15] A.S. Belozero, V.I. Anisimov. J. Phys.: Cond. Matter **26**, 375 601 (2014).
- [16] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M.J. Rozenberg. Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [17] A.N. Rubtsov, V.V. Savkin, A.I. Lichtenstein. Phys. Rev. B **72**, 035 122 (2005).
- [18] R. Bulla, T.A. Costi, T. Pruschke. Rev. Mod. Phys. **80**, 395 (2008).
- [19] M. Caffarel, W. Krauth. Phys. Rev. Lett. **72**, 1545 (1994).
- [20] J.E. Hirsch, R.M. Fye. Phys. Rev. Lett. **56**, 2521 (1986).
- [21] A.L. Fetter, J.D. Walecka. Quantum theory of many-particle systems. McGraw-Hill, N.Y. (1971). 601 p.
- [22] A.K. McMahan, K. Held, R.T. Scalettar. Phys. Rev. B **67**, 075 108 (2003).
- [23] <http://elk.sourceforge.net/>
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [25] Z.S. Basinski, W. Hume-Rothery, A.L. Sutton. Proc. Roy. Soc. A. **229**, 459 (1955).