Уральский Федеральный Университет

Первопринципные методы расчета изотропных и анизотропных обменных взаимодействий в соединениях переходных металлов

Владимир Мазуренко

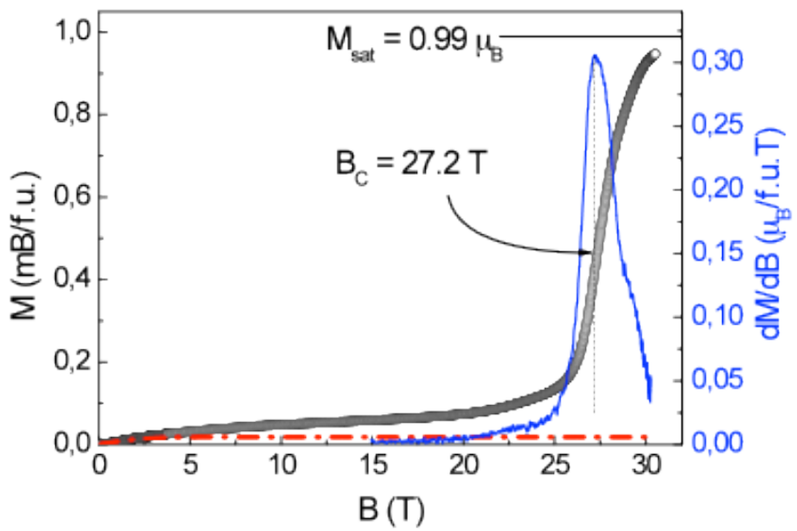
Содержание

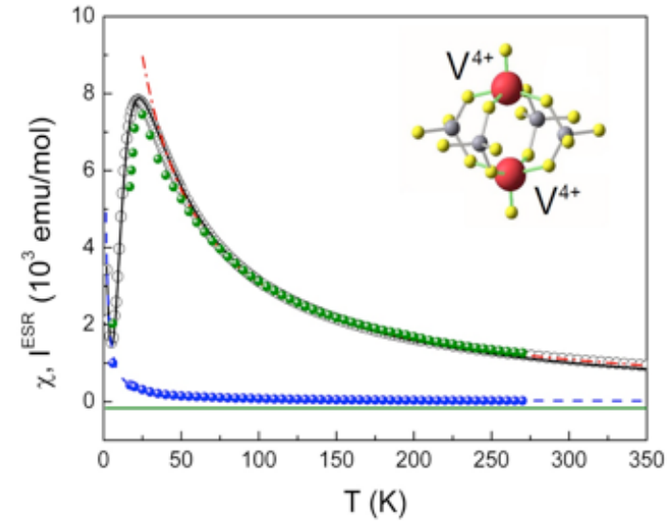
- Базовые модели магнетизма
- Расчет модельных параметров
- Примеры
- Магнетизм $Fe_{1-x}Co_xSi$, MnSi, FeGe

Зеленогорск 2015

Примеры магнитных возбуждений

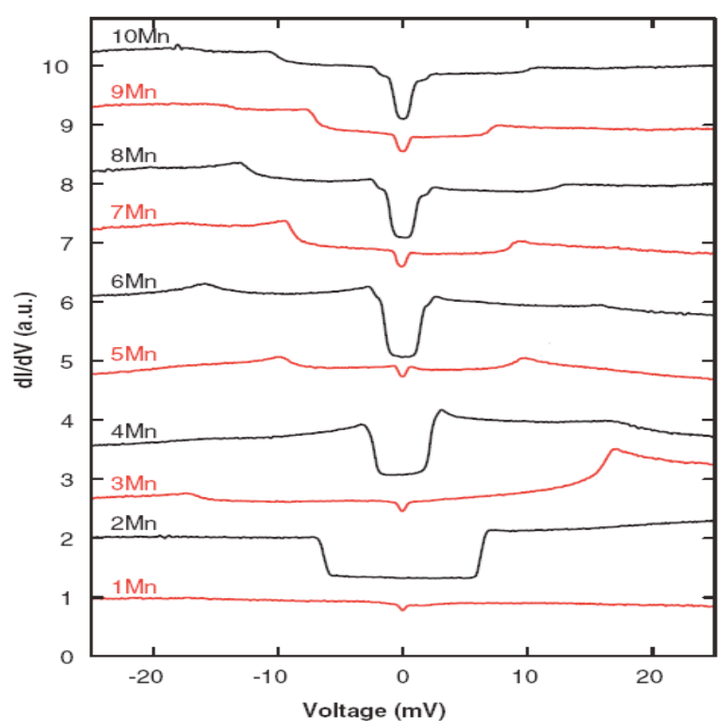
Низкоразмерные квантовые магнетики



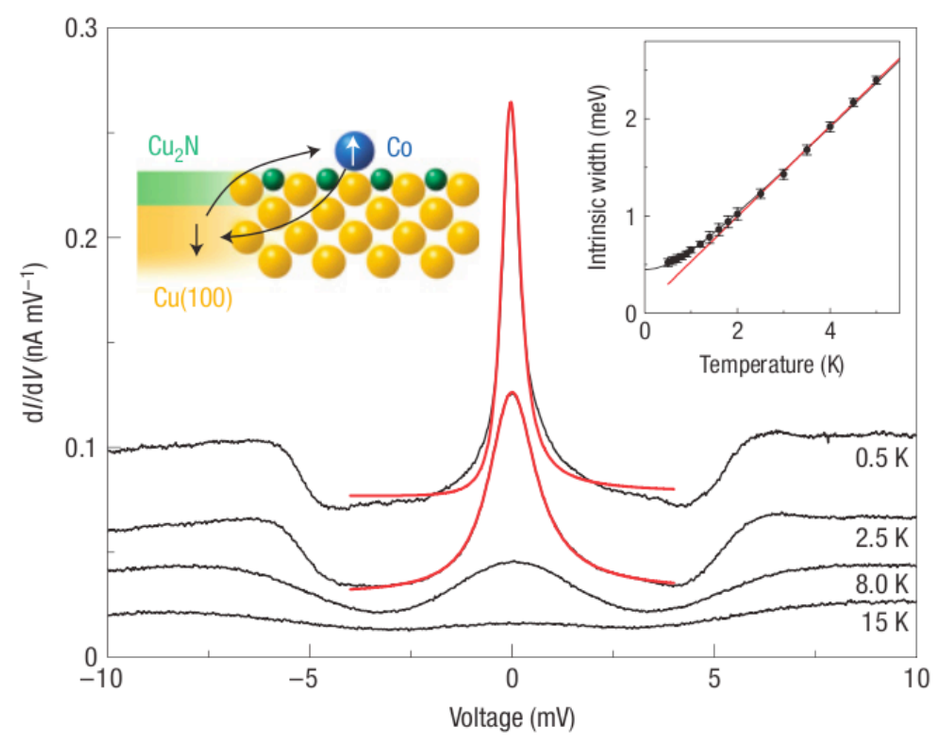


O.S. Volkova et al., Phys. Rev. B

Поверхностные наносистемы



C.F. Hirjibehedin et al., Science 312, 1021 (2006)



A.F. Otte et al., Nature Physics 4, 847 (2008)

Базовые модели магнетизма

Модель Гейзенберга

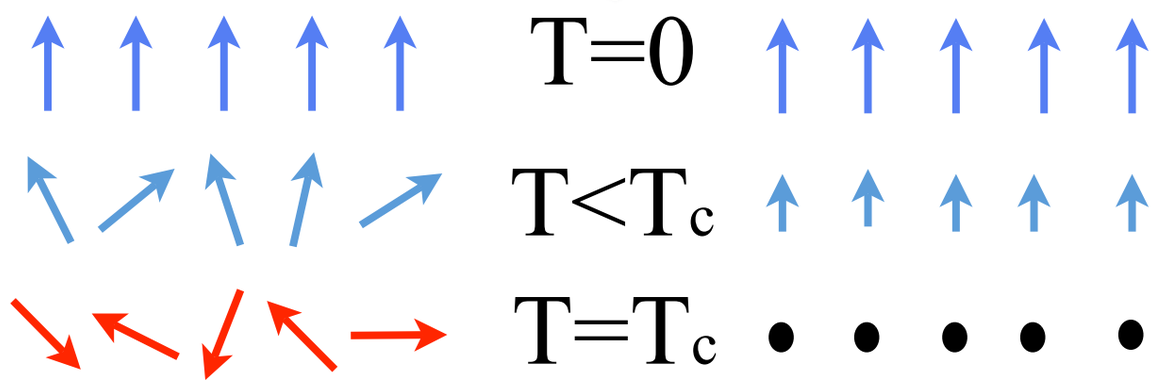
$$H = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

обменное взаимодействие

Модель Стонера

$$H = \sum_{k\sigma} (\epsilon_k + I\langle N_{-\sigma}\rangle) a^+_{k\sigma} a_{k\sigma}$$

энергия зоны



Модель Хаббарда

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a^+_{i\sigma} a_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma}$$

перескок электронов

кулоновское отталкивание

атомный предел

$U >> t_{ij}$

$U \approx t_{ij}$

сильнокоррелированный металл

зонный предел

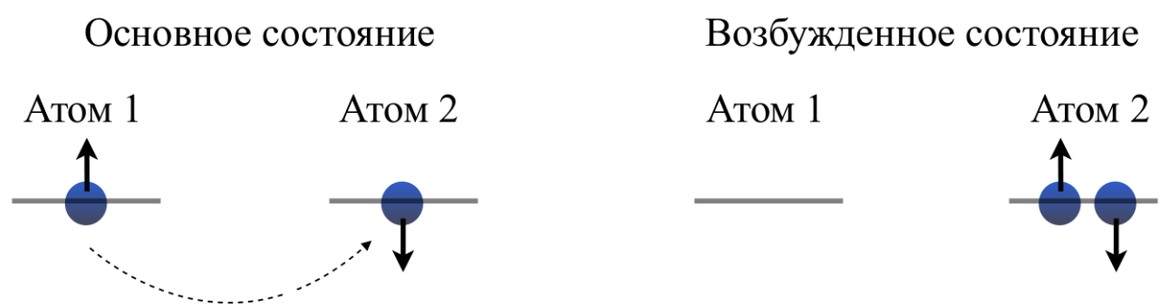
$U << t_{ij}$

Связь между моделями

изотропное взаимодействие

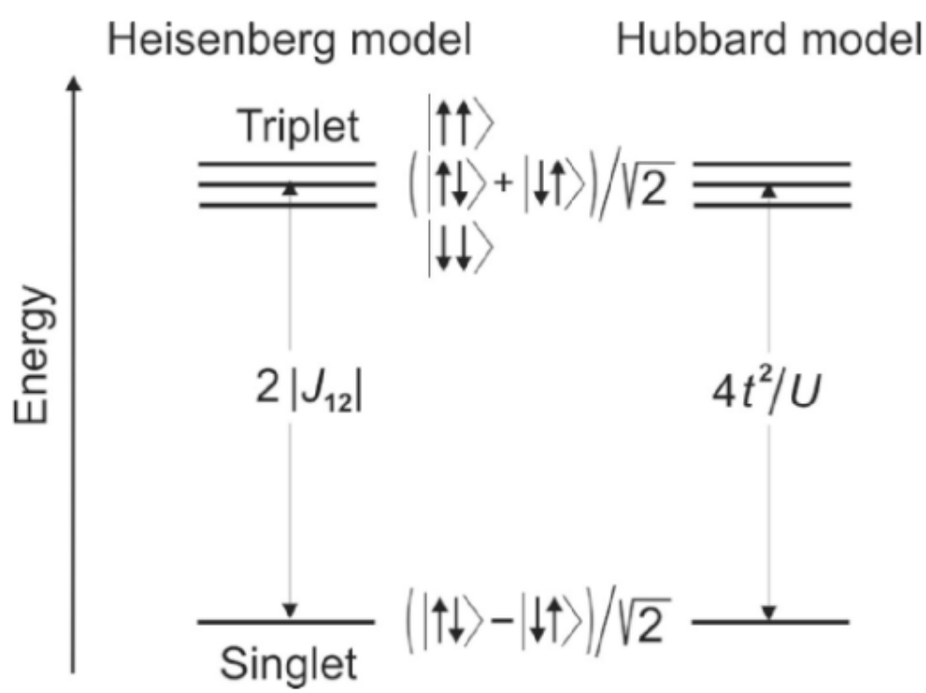
- Теория возмущений P.W. Anderson, Phys. Rev. 115, 2 (1959)

$U >> t_{ij}$



$$J_{ij} = \frac{2t_{ij}^2}{U}.$$

- Сравнение спектров возбуждений



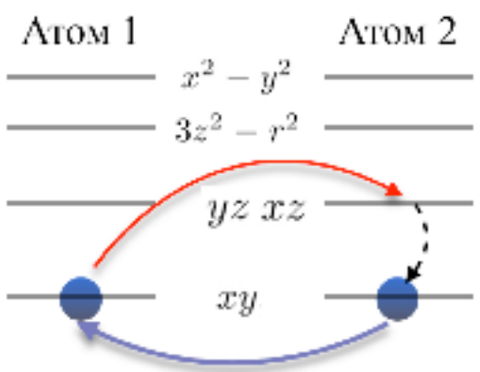
Связь между моделями

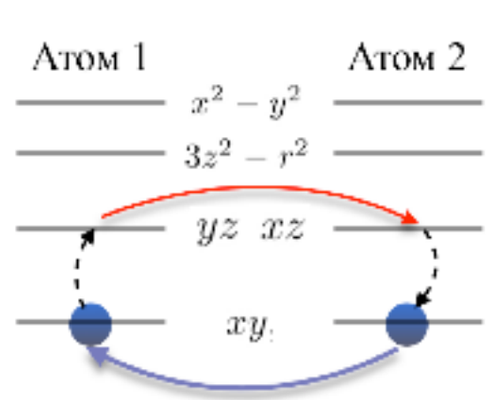
анизотропные взаимодействия

- Смешанная теория возмущений

Toru Moriya, Phys. Rev. 120, 91 (1960).

$$H_{anis} = \sum_{ij} \boldsymbol{D}_{ij}[\boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j] + \sum_{ij\mu\nu} S_i^{\mu} \Gamma_{ij}^{\mu\nu} S_j^{\nu}$$





$$\vec{D}_{ij} = \frac{8i}{U}[t_{ij}\vec{C}_{ji} - \vec{C}_{ij}t_{ji}]$$

Модельные подходы

Достоинства:

- Наглядность картины физических взаимодействий
- Возможность аналитического решения
- Численное решение: методы Монте Карло, точная диагонализация, ренорм-группа и др. (alps.comp-phys.org)

Проблема: неопределенность в выборе параметров модели

Первопринципные методы

- Теория функционала электронной плотности (P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964))

$$\left[-\nabla^2 - \sum_I \frac{2Z_I}{|\vec{r}-\vec{R}_I|} + 2\int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r})\right]\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \qquad n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\vec{r})|^2$$

взаимодействие с ядрами

кулоновское взаимодействие

обменно-корреляционный потенциал

электронная плотность

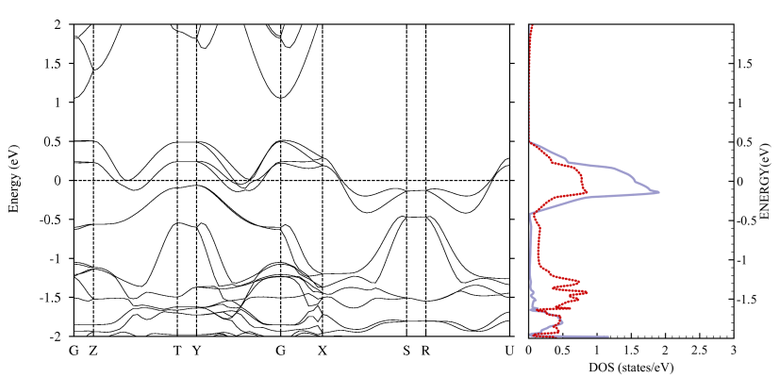
Приближение локальной электронной плотности (LDA):

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r}$$

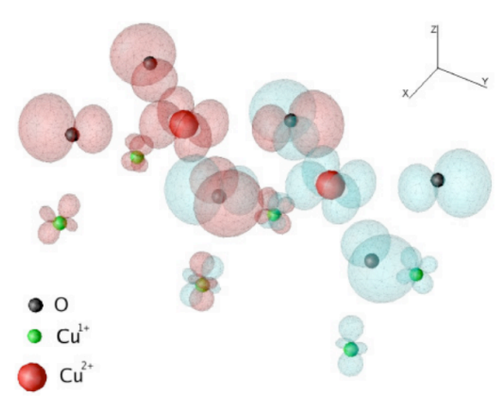
вклад обмена и корреляции в полную энергию

Основное состояние:

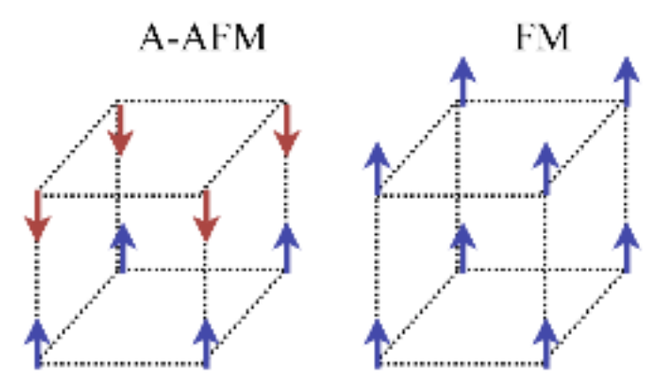
Зонная структура



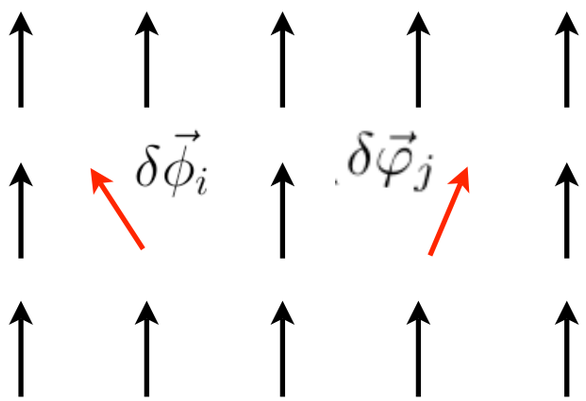
Функции Ванье



Магнитные конфигурации



Расчет обменных взаимодействий

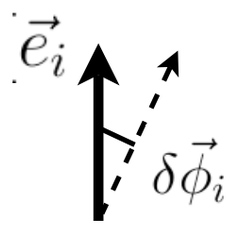


Отклик на малые отклонения магниных моментов
(A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson et al., 1987)

$$J_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{S}_i \partial \vec{S}_j}$$

Спиновый гамильтониан

$$H = \sum_{ij} J_{ij} \vec{e}_i \vec{e}_j$$



$$\delta H = \sum_{ij} J_{ij} (\delta\vec{e}_i \vec{e}_j + \vec{e}_i \delta\vec{e}_j)$$

$$\delta^2 H = \sum_{ij} J_{ij} |\delta\vec{\phi}_i - \delta\vec{\phi}_j|^2$$

Электронный гамильтониан

- Теорема локальных сил:

$$\delta E = -\int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon\, \delta N(\epsilon)$$

- Метод функций Грина:

$$\delta\hat{H} = \frac{1}{2} i\, \delta\vec{\phi}\, [\hat{H}, \hat{\vec{\sigma}}]$$

$$\delta E = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon\, \mathrm{Im\ Sp}(\delta H G)$$

$$\delta^2 E = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon\, \mathrm{Im} \sum_{ij} (\Delta_i G_{ij}^{\downarrow} \Delta_j G_{ji}^{\uparrow}) |\delta\vec{\phi}_i - \delta\vec{\phi}_j|^2$$

Отображение электронного гамильтониана на модель Гайзенберга

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \mathrm{d}\epsilon\, Im(\Delta_i\, G_{ij}^{\downarrow}\, \Delta_j\, G_{ji}^{\uparrow})$$

Расчет обменных взаимодействий

Спиновый гамильтониан

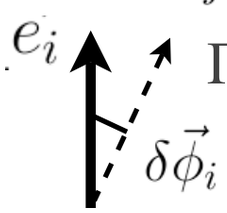
$$H = \sum_{i \neq j} \vec{D}_{ij} \, [\vec{e}_i \times \vec{e}_j]$$

Электронный гамильтониан

Теорема локальных сил: $$\delta E = -\int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \, \delta N(\epsilon)$$

Первая вариация:

$$\delta H = \sum_{ij} \vec{D}_{ij}[\delta\vec{e}_i \times \vec{e}_j] + \vec{D}_{ij}[\vec{e}_i \times \delta\vec{e}_j]$$



Поворот магнитного момента

$$\delta H = \sum_i (\sum_j D^x_{ji}) \delta\phi^x_i + \sum_i (\sum_j D^y_{ji}) \delta\phi^y_i$$

$$\delta E = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \, Im \, Sp \, (\delta H \, \mathbf{G})$$

$$\delta \widehat{H} = \frac{1}{2} \, i \, \delta\vec{\phi} \, [\widehat{H}, \widehat{\vec{\sigma}}]$$

$$\mathbf{G}_{ij} = G_{ij} + \sum_k G_{ik} \, H^{so}_k \, G_{kj};$$

$$\delta E = \sum_i \vec{A}_i \, \delta\vec{\phi}_i$$

$$A^x_i = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \, Re \sum_k (\Delta_i \, G^{\downarrow}_{ik} \, H^{so}_{k\downarrow\uparrow} \, G^{\uparrow}_{ki} - \Delta_i \, G^{\uparrow}_{ik} \, H^{so}_{k\uparrow\downarrow} \, G^{\downarrow}_{ki})$$

Вторая вариация:

$$\delta^2 H = 2 \sum_{ij} D^z_{ij} (\delta\phi^x_i \delta\phi^y_j - \delta\phi^y_i \delta\phi^x_j)$$

$$\delta^2 E = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \, Re(\Delta_i G^{\downarrow}_{ik} H^{so}_{k\downarrow\downarrow} G^{\downarrow}_{kj} \Delta_j G^{\uparrow}_{ji} - \Delta_i G^{\uparrow}_{ik} H^{so}_{k\uparrow\uparrow} G^{\uparrow}_{kj} \Delta_j G^{\downarrow}_{ji}) \times (\delta\phi^x_i \, \delta\phi^y_j - \delta\phi^y_i \, \delta\phi^x_j)$$

Преимущества метода:

- Расчет суммарных и индивидуальных анизотропных обменных взаимодействий
- Определение орбитальных вкладов в межатомное магнитное взаимодействие

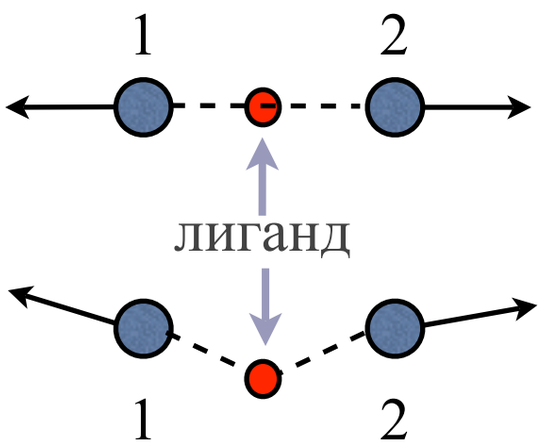
Примеры

- Антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом
- Молекулярные магнетики
- Поверхностные наносистемы

Слабый ферромагнетизм

Характеристики:

- малые отклонения магнитных моментов от антиферромагнитной конфигурации, обусловленное отсутствием центра инверсий
- возможность контроля слабого ферромагнитного момента при помощи внешнего магнитного поля



Необходимо определить:

- Угол скоса
- Плоскость отклонения

Первопринципный метод описания слабого ферромагнетизма

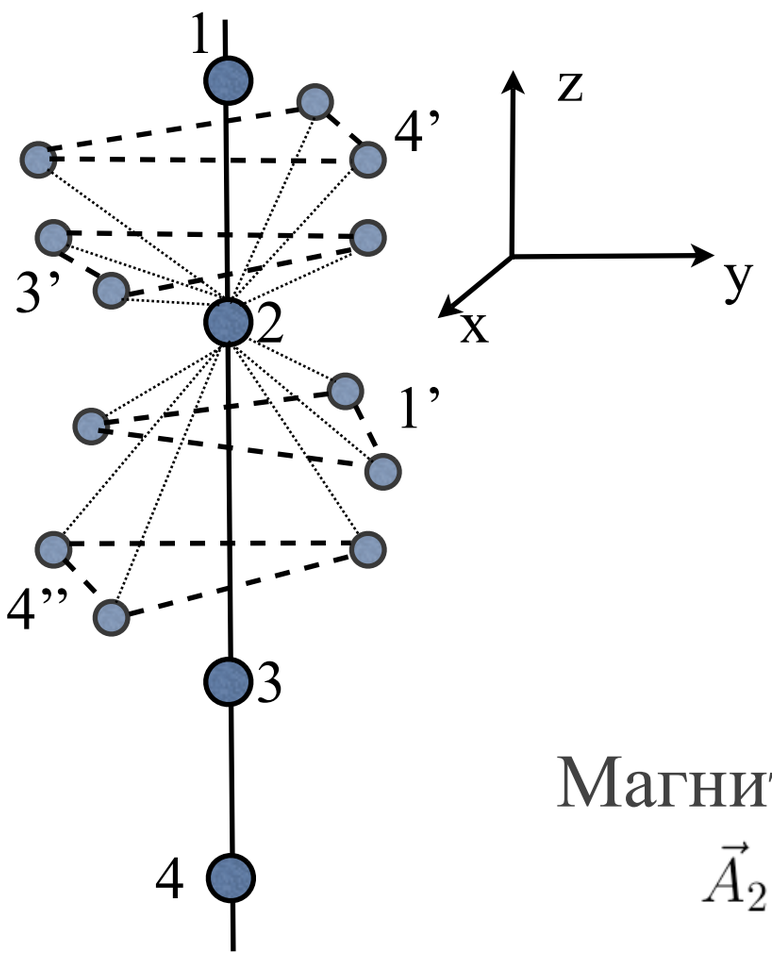
Изменение полной энергии при магнитных возбуждения

$$\Delta E = \sum_i \vec{A}_i \, \delta\vec{\phi}_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \, |\delta\vec{\phi}_i - \delta\vec{\phi}_j|^2$$

$$\Delta E = \vec{A}_1 \, \delta\vec{\phi}_1 + \vec{A}_2 \, \delta\vec{\phi}_2 + \sum_{j>1} J_{1j} \, |\delta\vec{\phi}_1 - \delta\vec{\phi}_2|^2. \longrightarrow \delta\vec{\phi}_1 = \frac{\vec{A}_1}{4 \sum_{j>1} J_{1j}}$$

Слабый ферромагнетизм в Fe_2O_3

Магнитная структура



Первопринципные расчеты (в мэВ)

	Эксперимент	LSDA	LDA+U
$J^{(1)}$	-3.076	9.905	8.576
$J^{(3')}$	-0.528	-5.71	-7.3
$J^{(1')}$	20.313	25.957	25.224
$J^{(4')}$ и $J^{(4'')}$	12.554	13.488	17.502
$J^{(3)}$	1.056	-0.497	-0.073

$$J_2 = \sum_{i\neq 2} J_{2\,i} \;=\; 189.26 \text{ мэВ}$$

Магнитный вращающий момент

$\vec{A}_2$=(0; 0; 0.282) мэВ

поворот в плоскости xy

$$|\delta\vec{\phi}| \;=\; 0.4 \times 10^{-3} \text{рад}$$

$$|\delta\vec{\phi}|_{exp} \;=\; 1.1 \times 10^{-3} \text{рад}$$

Выводы:

- Корректное воспроизведение симметрии отклонения;
- Недооценка угла отклонения.

Результаты опубликованы:

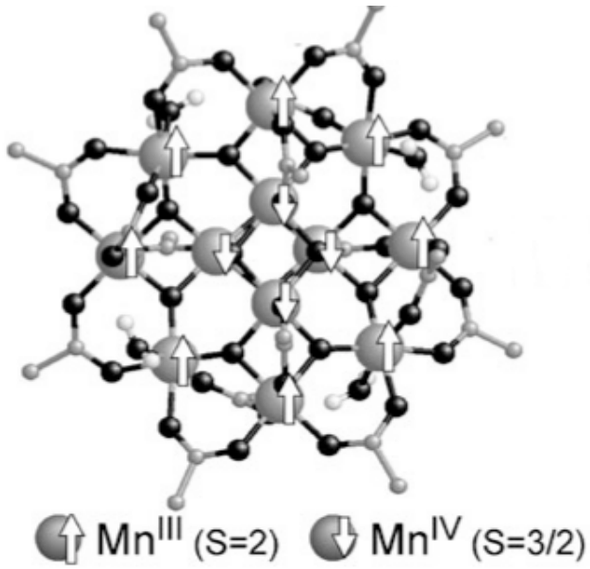
V.V. Mazurenko and V.I. Anisimov, Physical Review B 71, 184434 (2005)

M.I. Katsnelson, Y.O. Kvashnin, V.V. Mazurenko, and A.I. Lichtenstein, Physical Review B 82, 100403 (2010)

Молекулярный магнетик

Кристаллическая структура

$Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$



M. Cavallini et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 784 (2008)

Экспериментальные факты

- Высокоспиновое основное состояние S=10
- Отсутствие взаимодействия между отдельными молекулами
- Большие времена релаксации намагниченности (2 месяца при 2 К, 40 лет при 1.5 К)

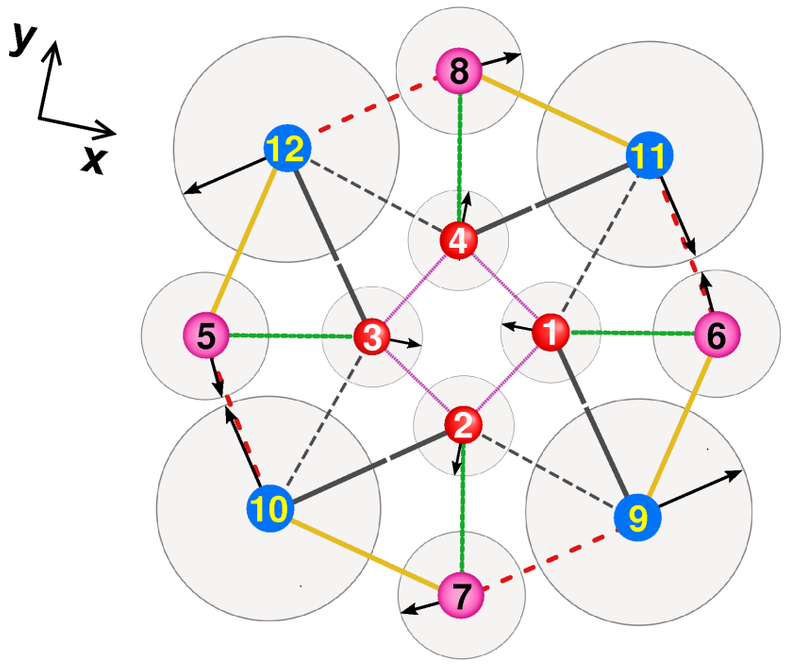
D. Gatteschi et al., Chem. Commun. 725 (2000)

Мотивация исследования:

- Построение и решение микроскопической модели
- Определение связи между микро- и макро-уровнями
- Микроскопический анализ магнитных возбужений
- Развитие численных методов для диагонализации сверхбольших матриц $10^8 \times 10^8$

Молекулярный магнетик

Магнитная структура



Магнитная модель

$$\hat{H} = \sum_{ij} J_{ij} \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j + \sum_{i\mu\nu} \hat{S}_i^{\mu} A_i^{\mu\nu} \hat{S}_i^{\nu} + \sum_{ij} \vec{D}_{ij} [\hat{\vec{S}}_i \times \hat{\vec{S}}_j]$$

одноионная анизотропия

Связь между анизотропией атомов и молекулы

$$\mathcal{A}_{\text{mol}} = \frac{1}{\mathcal{S}^2} \sum_{i=1}^{12} A_i S_i^2 = \begin{pmatrix} 0.008 & 0 & 0 \\ 0 & 0.008 & 0 \\ 0 & 0 & -0.016 \end{pmatrix}$$

Молекулярный торк

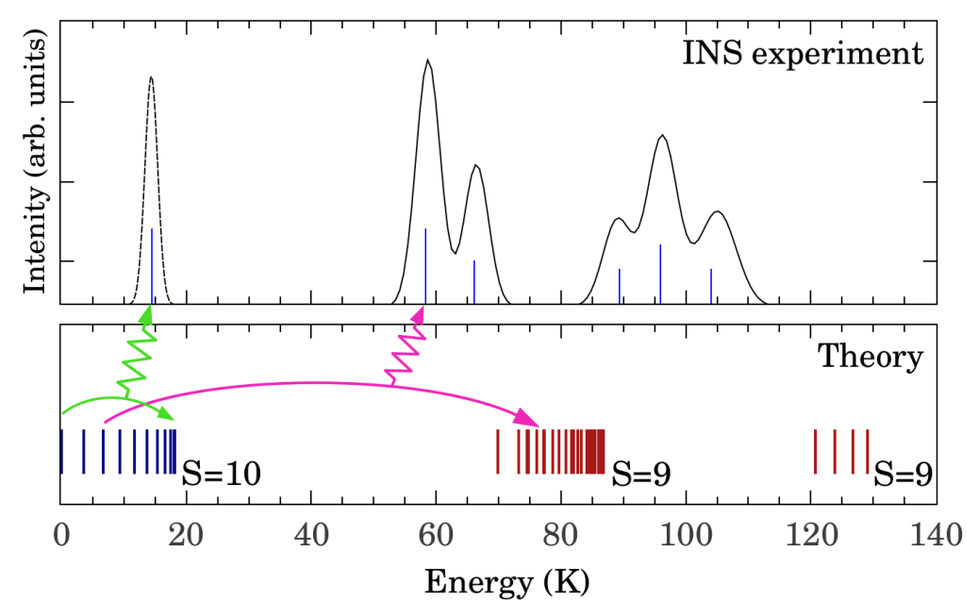
отклонение атомных моментов

$$\delta\phi_i^z = -\frac{\sum_j D_{ij}^z S_j^x}{\sum_j J_{ij} S_j^x}$$

отклонение момента молекулы

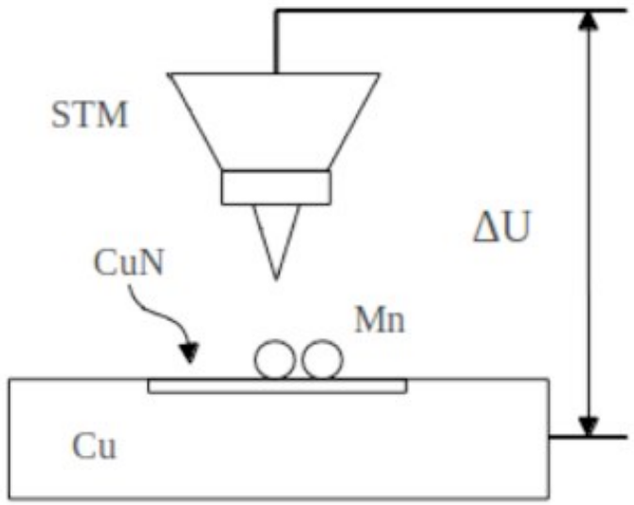
$$\delta\phi_{\text{mol}}^z \approx \frac{1}{\mathcal{S}} \sum_i \delta\phi_i^z S_i^x$$

Сравнение с экспериментом

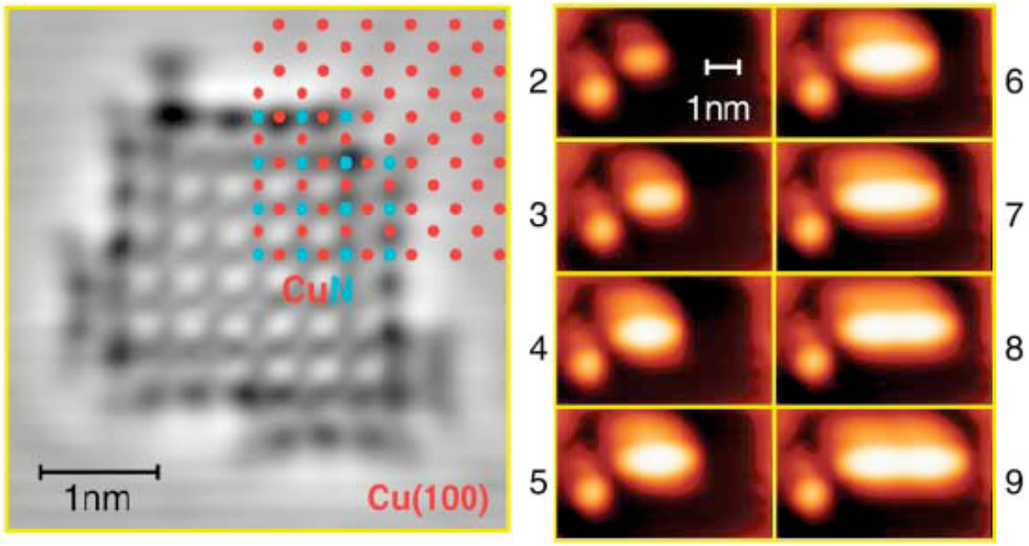


Поверхностная наносистема

СТМ эксперимент

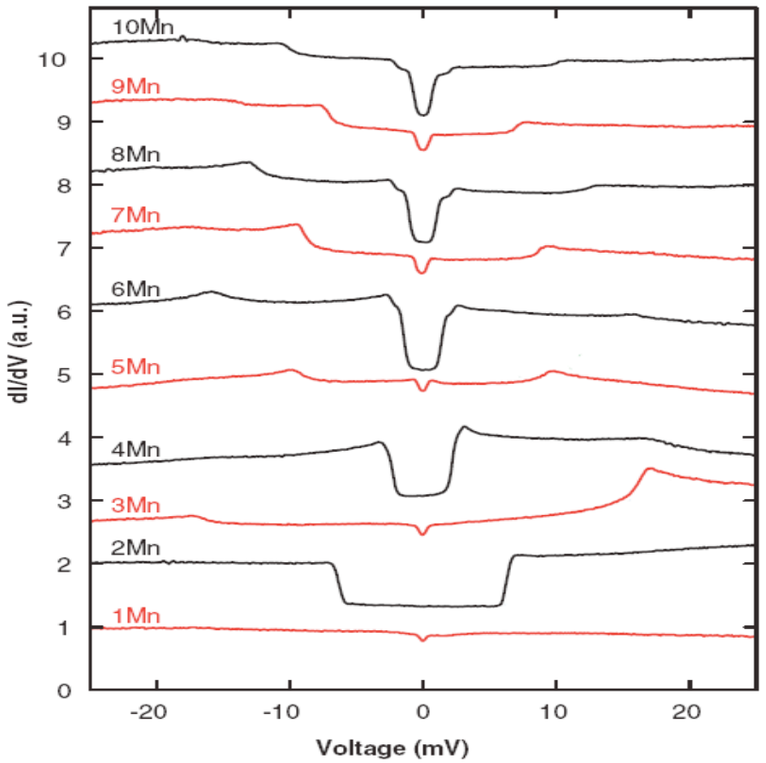


цепочки Mn на поверхности CuN



C.F. Hirjibehedin et al., Science 312, 1021 (2006)

Проводимость



Модель Гайзенберга

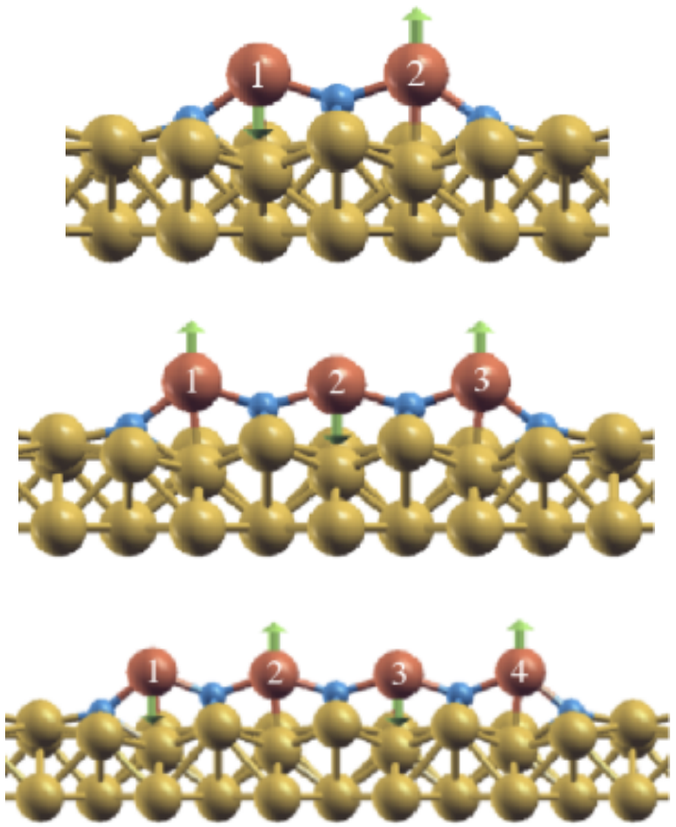
$$H = \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

Проблемы реалистичного моделирования

- Сложная орбитальная структура
- Учет кулоновских корреляций
- Учет анизотропных взаимодействий

Поверхностные наносистемы

Первопринципное моделирование

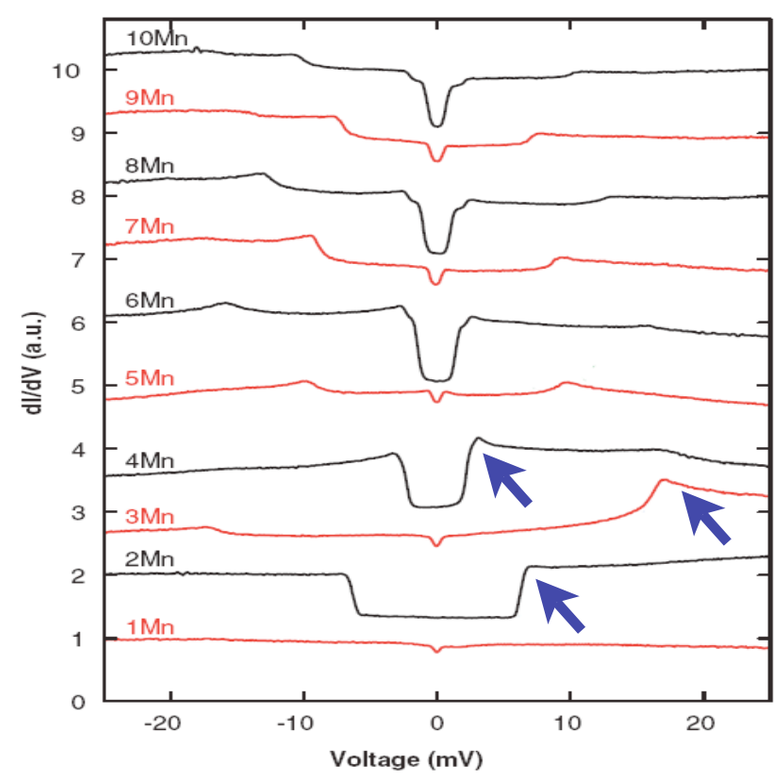


Энергии возбуждений (в мэВ)

n	E^{exp}	E^{calc}_{LMTO}	E^{calc}_{PAW}
2	6.4	6.5	6.8
3	16.0	15.0	15.8
4	2.9	3.2	3.2

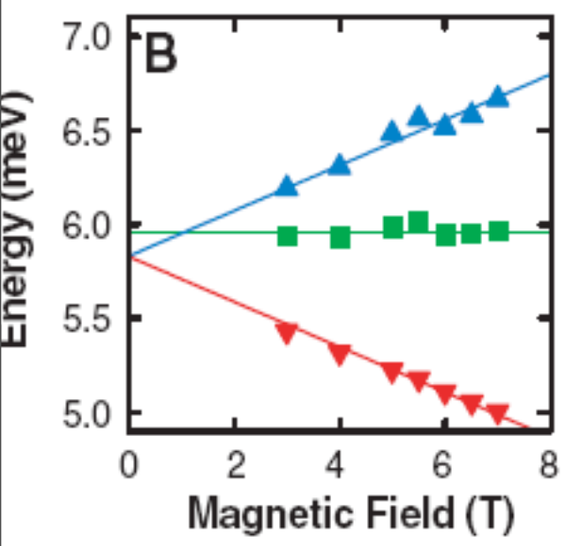
Изотропные обменные взаимодействия (в мэВ)

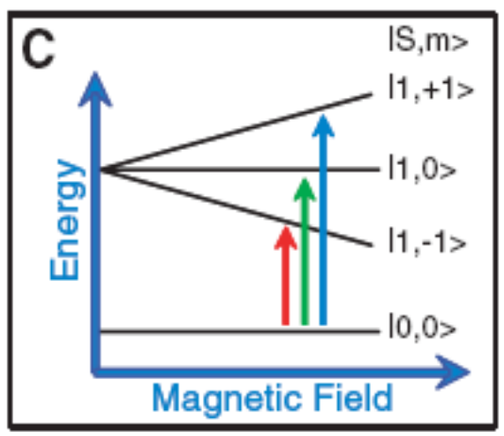
n	J_{12}	J_{13}	J_{23}	J_{34}	J_{24}
2	6.5 (6.8)				
3	5.0 (5.1)	−0.5 (−0.6)	5.0 (5.1)		
4	6.2 (6.0)	−0.5 (−1.0)	5.6 (6.4)	6.2 (6.0)	−0.5 (−1.0)



Поверхностные наносистемы

Расщепление уровеней в нулевом поле

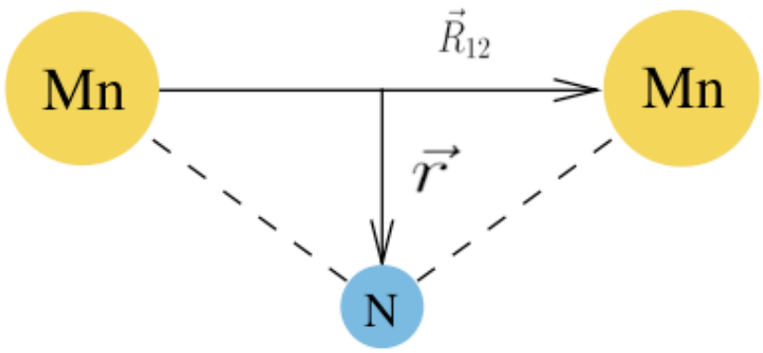




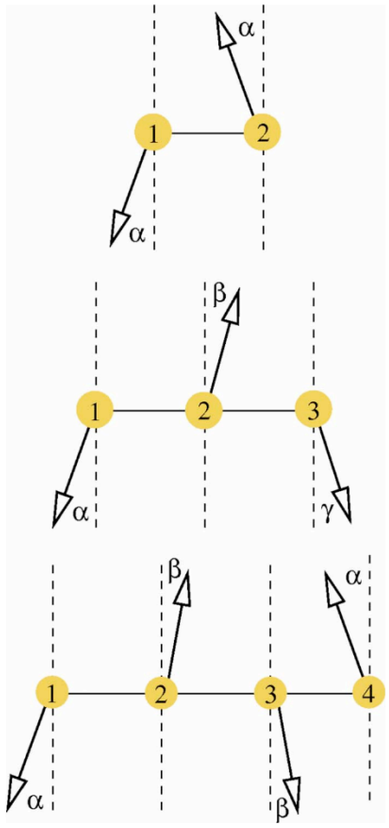
Эксперимент

Модель Гайзенберга

Смещение лиганда



Слабый ферромагнетизм



Анизотропные обменные взаимодействия (в мэВ)

n	D^x_{12}	D^x_{23}	D^x_{34}
2	0.015		
3	0.013	0.013	
4	0.01	0.008	0.01

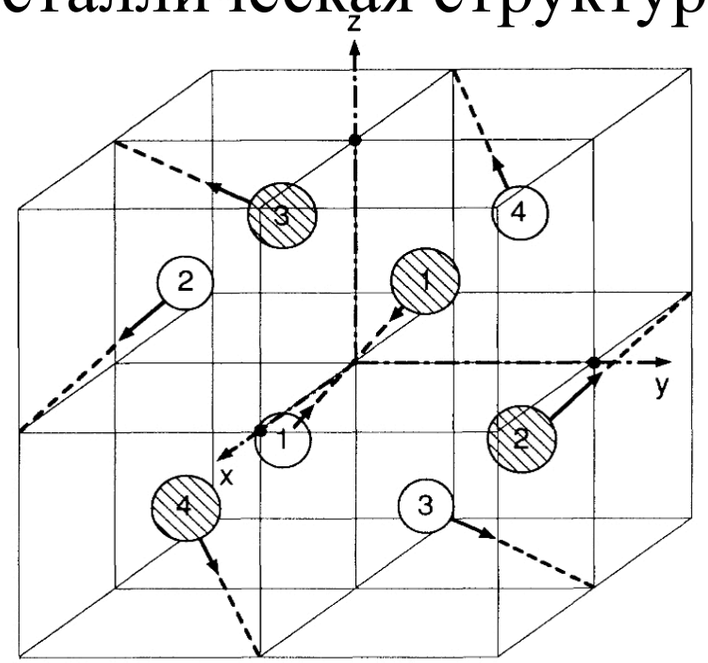
Электронные и магнитные свойства коррелированных металлов и коррелированных зонных изоляторов

Содержание:

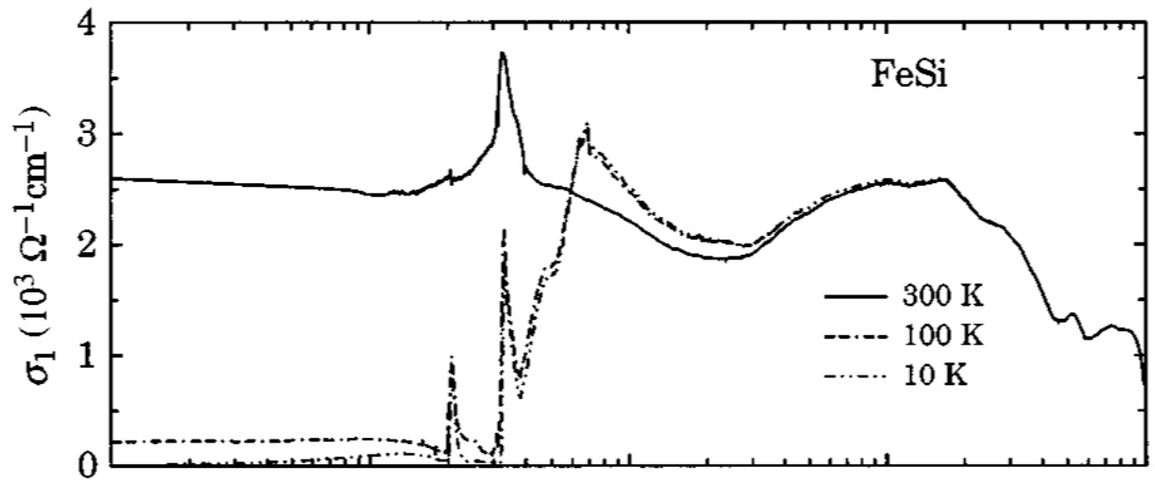
- Основные сведения
- Модель коррелированного зонного изолятора для FeSi
- Воспроизведение экспериментальных зависимостей
- Влияние корреляционных эффектов на магнетизм
- Выводы

Экспериментальные данные

Кристаллическая структура

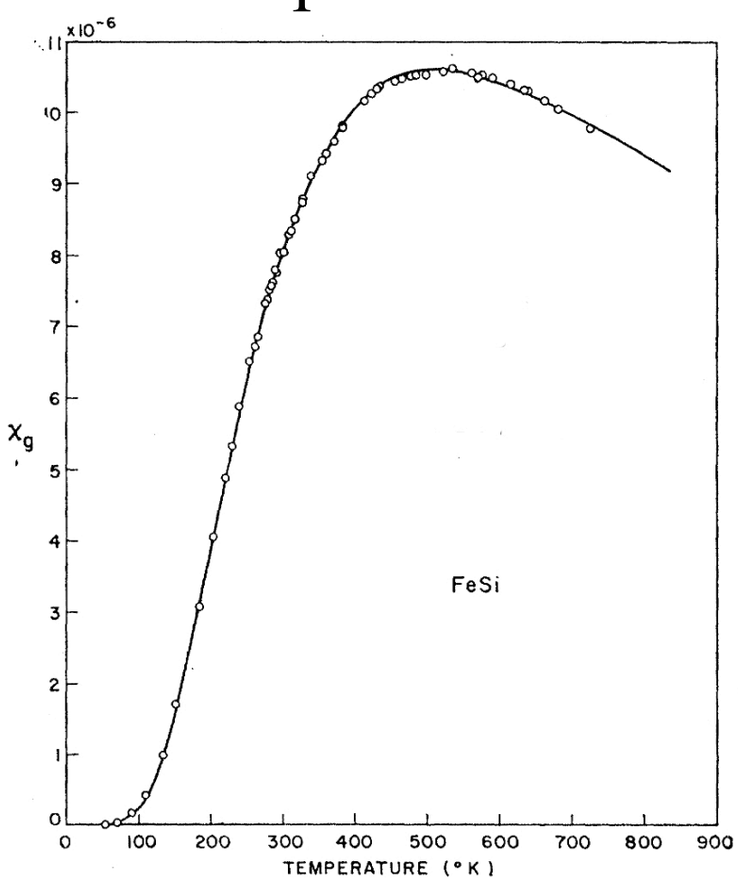


Проводимость

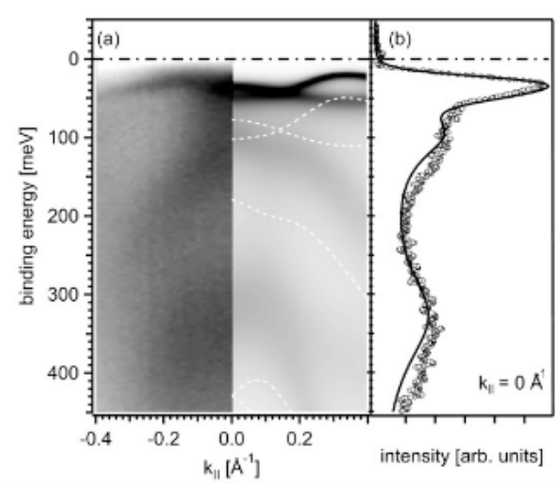


- Энергетическая щель 60 мэВ
- Переход полупроводник-металл

Восприимчивость



Фотоэмиссия

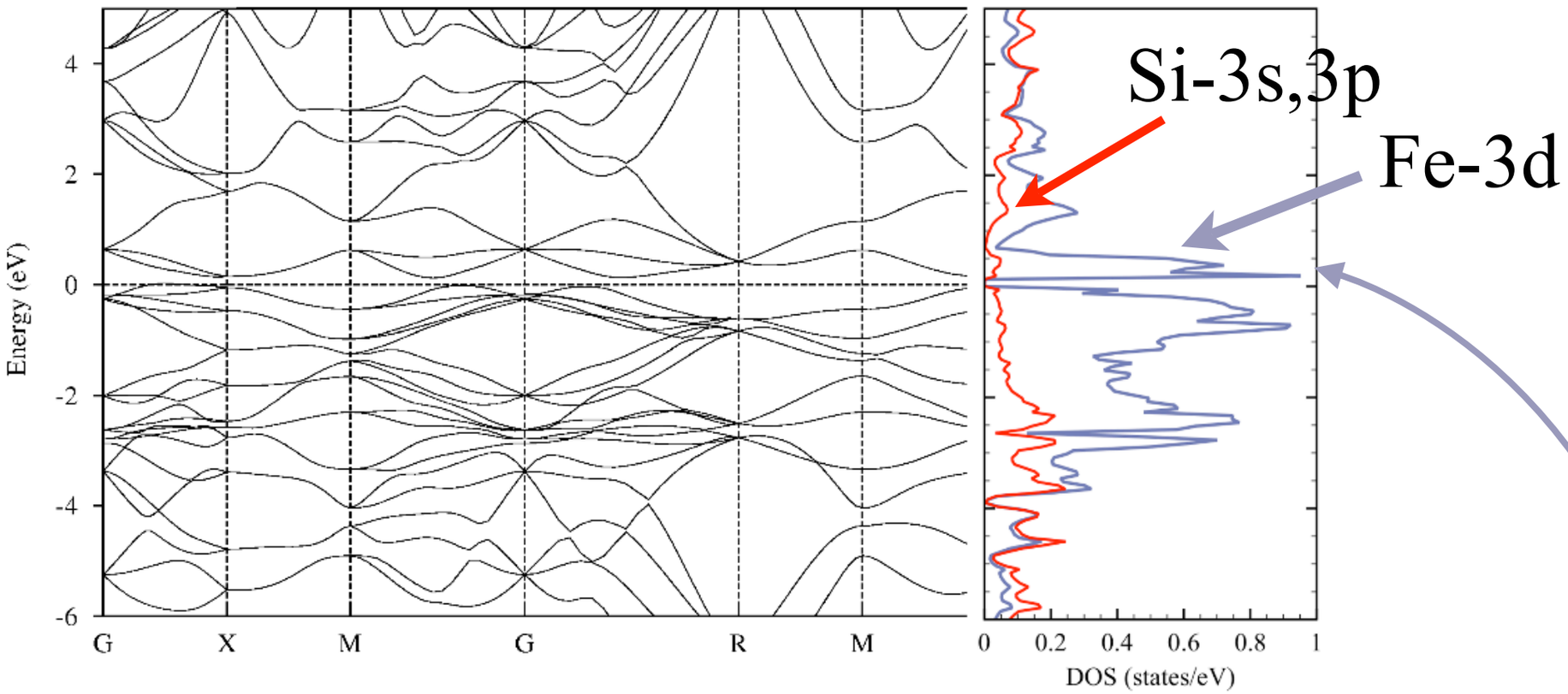


ARPES: Z=0.5

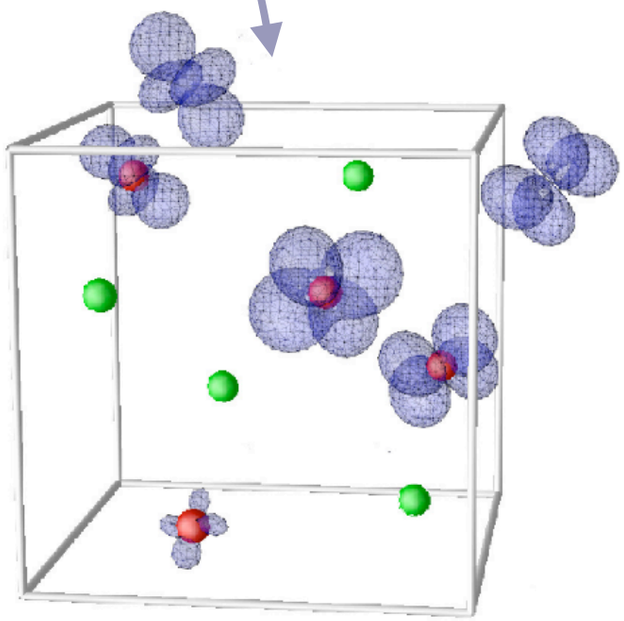
- Закон Кюри-Вейсса для T > 600 K
- отсутствие магнитного отклика для T <50 K

Результаты первопринципных расчетов

LDA спектры

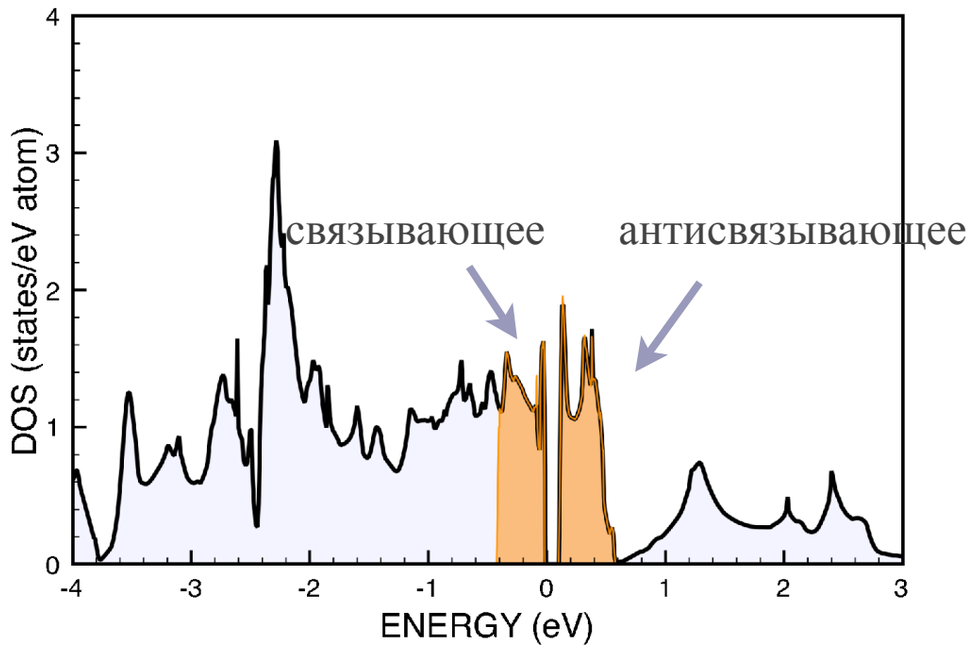


- Все особенности электронного спектра (узкая щель и узкий пик) формируются за счет сильной гибридизации 3d состояний железа и 3s, 3p состояний кремния
- Переоценка величины энергетической щели



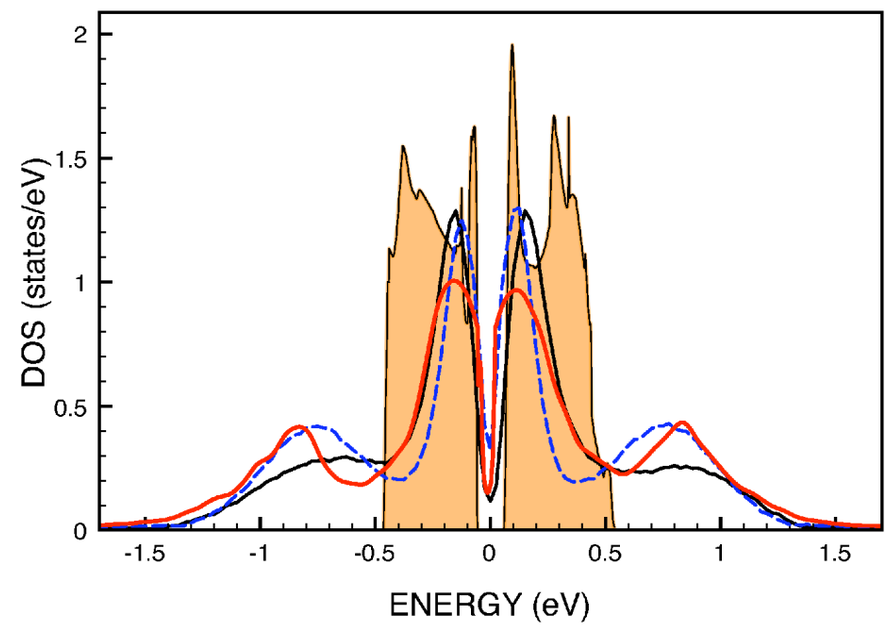
Функция Ванье

Построение и решение микроскопической модели



Численные методы решения

- Точная диагонализация
- Хирша-Фая QMC
- метод CT-QMC



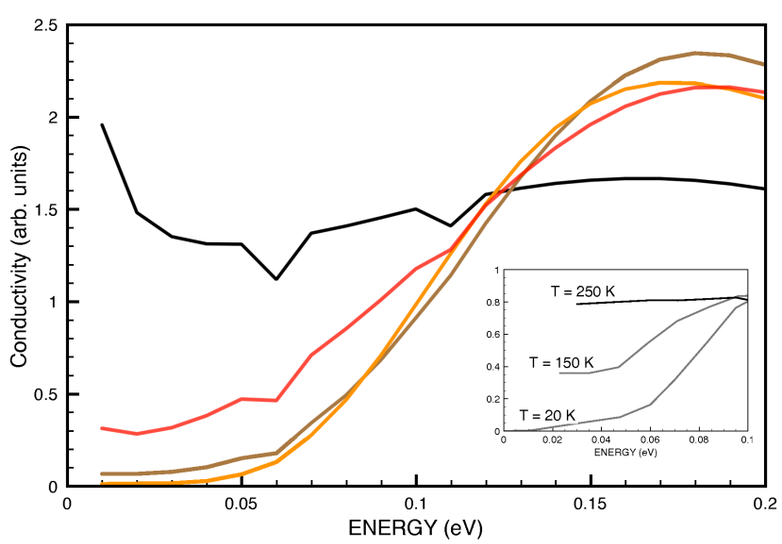
Z=0.5

Гамильтониан:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a^{+}_{i\sigma} a_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma}$$

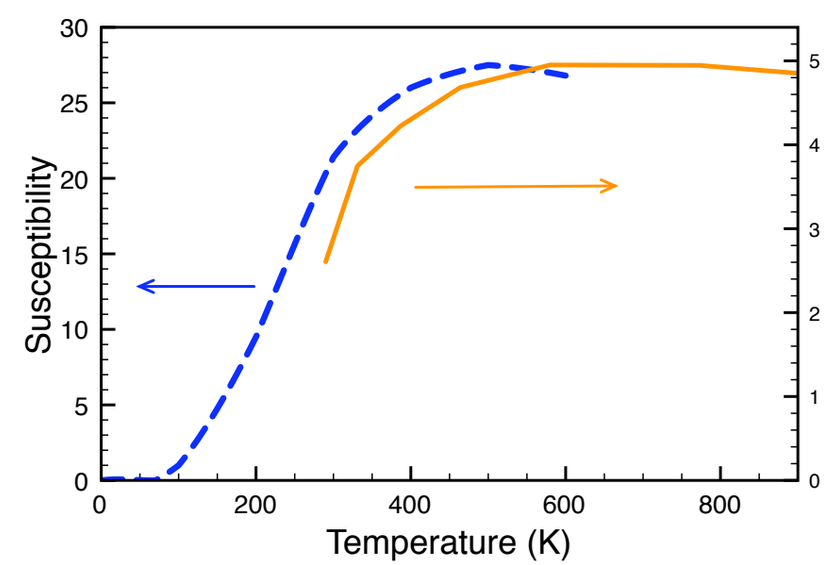
Оптическая проводимость

$$\sigma(\omega, T) = \frac{1}{\omega} \int d\epsilon N(\epsilon) N(\epsilon + \omega)[1 - f(\epsilon + \omega, T)]$$



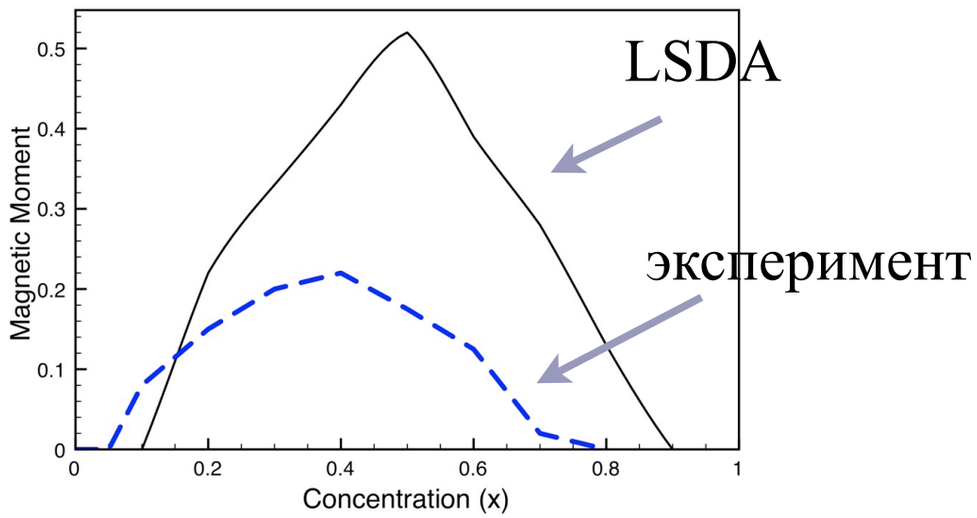
Магнитная восприимчивость

$$\chi(T) = \frac{M}{h}$$

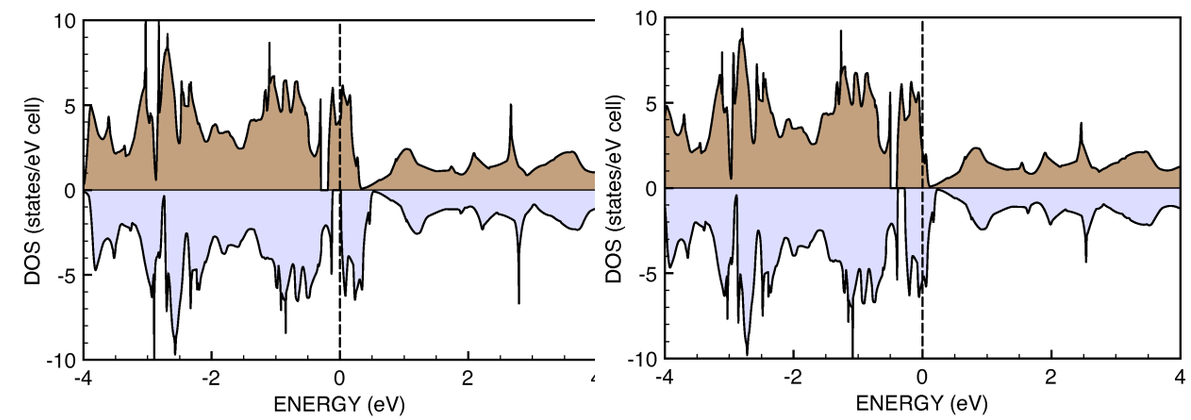


Магнетизм $Fe_{1-x}Co_xSi$

Проблема

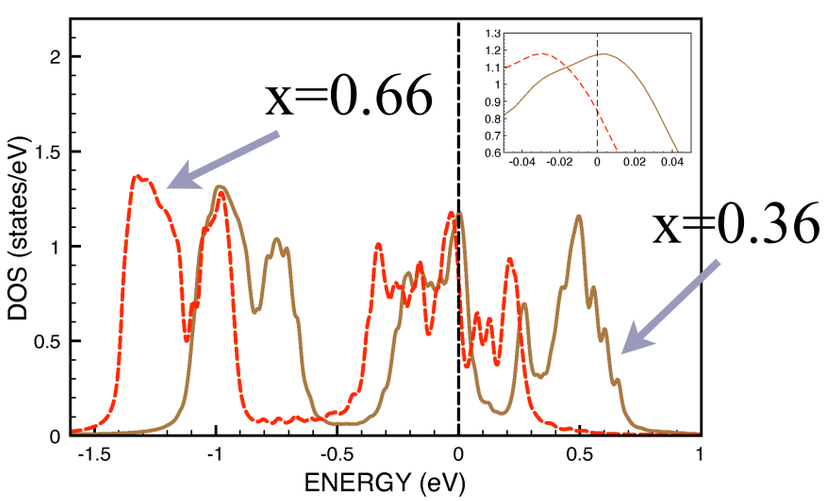


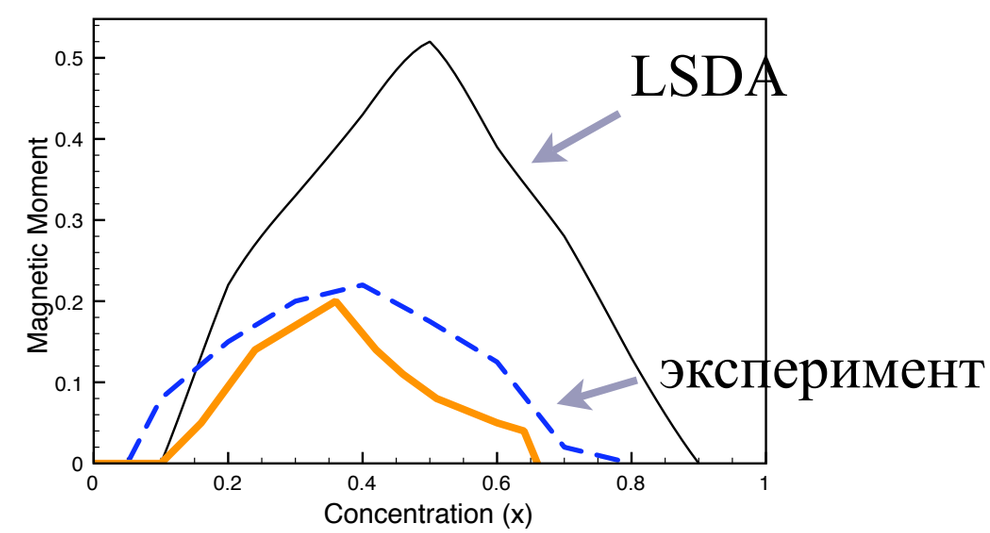
Спектральные функции LSDA



x=0.2 x=0.8

Спектральные функции DMFT





Модель Стонера

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} (N(\epsilon + I_d n_\uparrow) - N(\epsilon + I_d n_\downarrow)) f(\epsilon, T) d\epsilon$$

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} (N(\epsilon + I_d n_\uparrow) + N(\epsilon + I_d n_\downarrow)) f(\epsilon, T) d\epsilon$$

Выводы

- Предложена реалистичная микроскопическая модель коррелированного зонного изолятора для соединения FeSi

- Учет динамических кулоновских корреляций играет определяющую роль для описания электронных, магнитных и транспортных свойств FeSi и $Fe_{1-x}Co_xSi$

Результаты опубликованы:

- V.I. Anisimov, R. Hlubina, M.A. Korotin, **V.V. Mazurenko**, T.M. Rice, A.O. Shorikov, and M. Sigrist, Physical Review Letters 89, 257203 (2002).

- A.V. Lukoyanov, **V.V. Mazurenko**, V.I. Anisimov, M. Sigrist, T.M. Rice, European Physical Journal B 53 (2) , pp. 205-207 (2006);

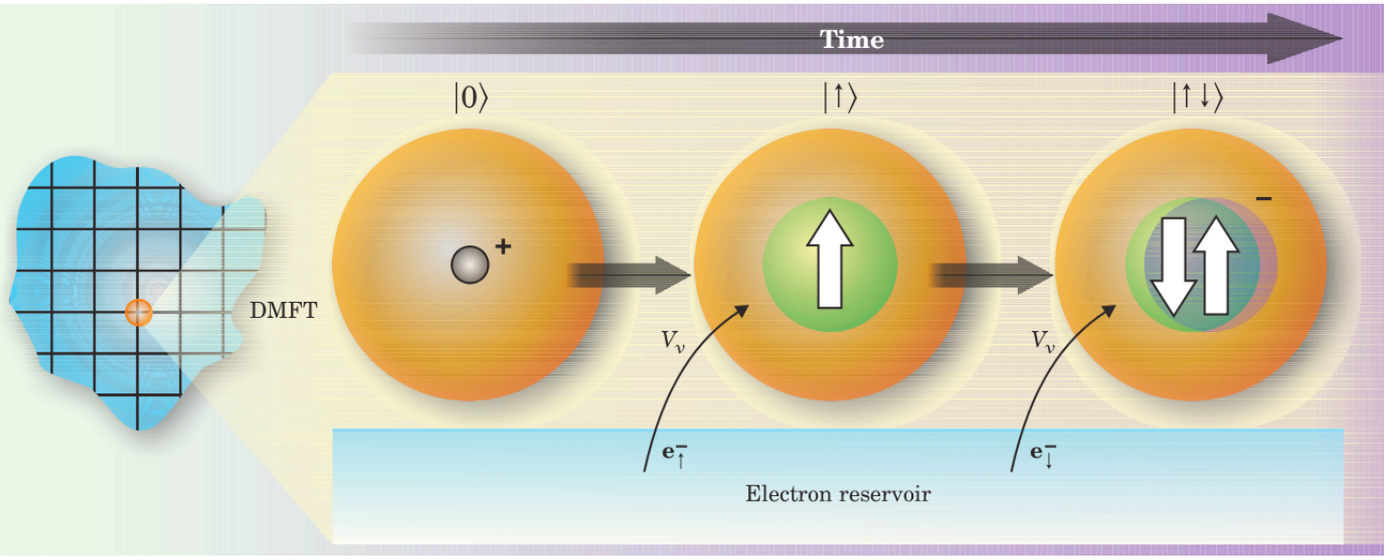
- **V.V. Mazurenko**, A.O. Shorikov, A.V. Lukoyanov, K. Kharlov, E. Gorelov, A.I. Lichtenstein, and V.I. Anisimov, Phys. Rev. B 81, 125131(2010);

Базовые модели магнетизма

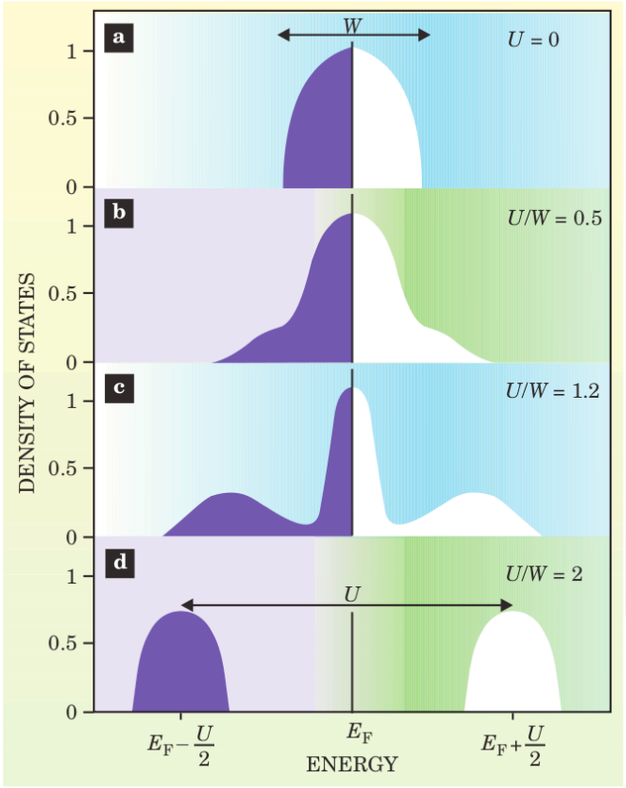
Модель Хаббарда

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a^{+}_{i\sigma} a_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma}$$

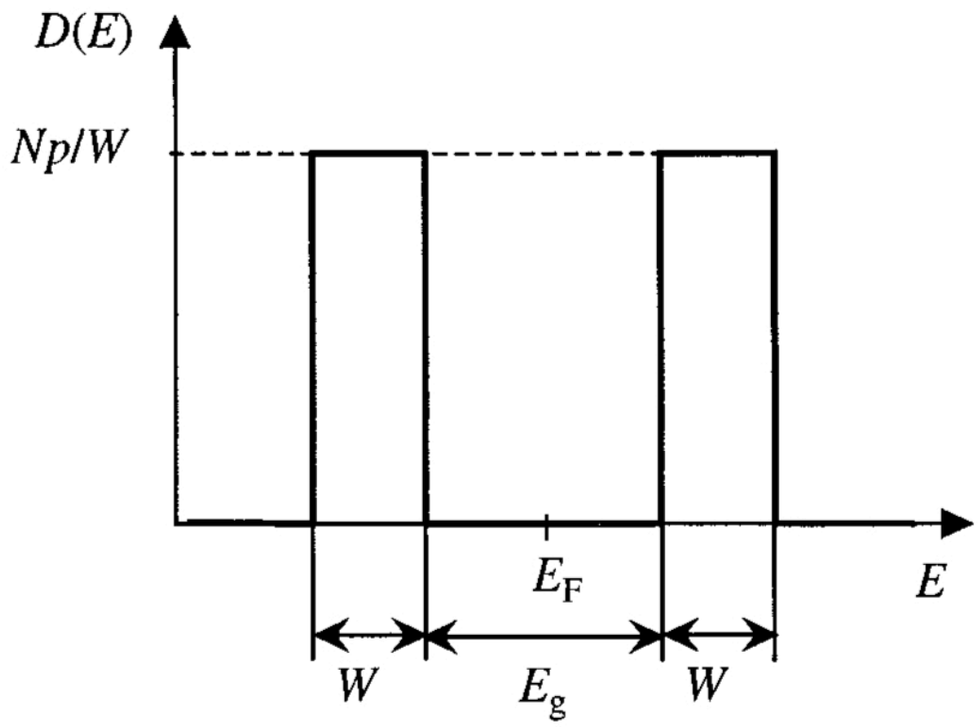
Теория динамического среднего поля (DMFT)



G. Kotliar and D. Vollhardt, Physics Today 57, 53 (2004)



Классификация моделей для FeSi



LDA спектр

Модель Джакаррино	W << E_{gap} (W → 0 K, E_{gap} = 1520 K)
Модель изолятора Кондо	W = E_{gap}/2 (W = 500 K, E_{gap} = 1000 K)
Модель коррелированного зонного изолятора	W >> E_{gap} (W = 5000 K, E_{gap} = 1000 K)

(1) L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, PRB 47, 13114 (1993)
(2) V. Jaccarino et al., Phys. Rev. 160, 476 (1967)
(3) T.E. Mason et al., PRL 69, 490 (1992)
(4) J. Kunes and V.I. Anisimov, PRB 78, 033109 (2008)

Цели исследования:

- оценка силы гибридизации
- построение реалистичной микроскопической модели
- воспроизведение экспериментальных спектров