

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ушакова Алексея Вячеславовича «**Магнитные структуры сульфидов и оксидов 3d металлов со сложной кристаллической решеткой, исследованные в рамках теорий DFT и DFT+DMFT**», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа А. В. Ушакова посвящена исследованию механизмов формирования магнитного упорядочения в сульфидах и оксидах переходных металлов со сложной кристаллической структурой и низкой симметрией. В подобных материалах из-за конкуренции обменных взаимодействий предполагается наличие магнитной фрустрации, что приводит к многообразию фаз на магнитной фазовой диаграмме и необычным магнитным свойствам. Магнитные свойства таких систем активно изучаются в последнее десятилетие и представляют, как фундаментальный, так и практический интерес во многих отраслях, в частности для развития микроэлектроники. Интерпретация экспериментальных данных для низкоразмерных магнетиков затруднена из-за вырождения основного состояния системы, и для их описания требуются теоретические подходы. Однако, и теоретическое моделирование многокомпонентных магнетиков представляет собой труднейшую задачу из-за сложности их кристаллической структуры и химического состава, а также необходимости учета корреляционных эффектов. Таким образом, актуальность этой фундаментальной работы обусловлена, как активным экспериментальным изучением перспективных многокомпонентных низкоразмерных магнетиков, так и необходимостью развития теоретических методов и подходов для интерпретации их электронных и магнитных свойств.

Целью диссертационной работы А. В. Ушакова являлось определение параметров обменных взаимодействий и механизмов магнитного упорядочения, а также построение спиновых моделей и установление основных магнитных состояний соединений с треугольным структурным фрагментом. В работе исследованы свойства делафоссито-подобных систем на основе хрома, сложных оксидов с треугольными решетками магнитных ионов Mn, Co и Ni, а также магнитный переход под давлением в FeS. Эти материалы, являются недавно синтезированными веществами, а гексагональная структура FeS в стехиометрическом составе — редким минералом. Все соединения благодаря необычным физическим свойствам активно обсуждаются в настоящее время в научной литературе и

привлекают интерес как экспериментаторов, так и теоретиков. Электронные и магнитные свойства выбранных соединений моделировались с помощью *ab initio* расчетов зонной структуры в рамках методов DFT и DFT+DMFT, которые позволили впервые интерпретировать механизм формирования экспериментально наблюдаемых магнитных свойств. Таким образом, как с практической точки зрения, так и с точки зрения фундаментальных исследований, представленная работа и полученные диссертантом результаты представляются актуальными.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы; содержит 149 страниц и 204 цитируемых работы. Основные результаты и выводы диссертации отражены в 6 публикациях в рецензируемых журналах из Перечня ВАК, были неоднократно представлены на российских и международных конференциях и присутствуют в тезисах докладов.

Во введении обосновывается тема диссертационной работы, формулируются ее цель и задачи.

В первой главе дается обзор теории функционала электронной плотности; приближения локальной электронной плотности; современных, наиболее широко используемых методов расчетов, позволяющих учитывать кулоновские корреляции (DFT+U и DFT+DMFT); а также методы оценки параметров обменного взаимодействия в модели Гейзенберга.

Во второй главе автор рассматривает магнитные свойства делафоссито-подобных систем. В ряду соединений $M\text{CrS}_2$ (где $M = \text{Li}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}$ и K) наблюдается сильная зависимость типа магнитной структуры от немагнитного иона M . В CuMnO_2 происходит изменение магнитного упорядочения между слоями MnO_2 при слабом изменении стехиометрического состава. Для объяснения этих эффектов в данной работе были рассчитаны параметры обменного взаимодействия в модели Гейзенберга. Анализ результатов показывает, что ответственными за формирование магнитной структуры в треугольной плоскости CrS_2 является обменное взаимодействие между ближайшими соседними ионами Cr (J_1) и третьими ближайшими соседями (J_3). При этом в данной серии устанавливается сильное АФМ сверхобменное взаимодействие J_3 , которое не зависит от слабых искажений кристаллической решетки, обусловленных изменением немагнитного иона M , а обменное взаимодействие между соседними ионами Cr меняется от АФМ (LiCrS_2) к ФМ (KCrS_2) (интеграл J_1 меняет знак). Таким образом, установлено, что отношение J_1/J_3 регулирует тип магнитного упорядочения в этих соединениях. В случае, когда $J_1 \sim 0$ (AgCrS_2), возникает необычная структура двойных АФМ цепочек в плоскости CrS_2 .

Для делафоссито-подобного соединения $\text{Cu}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ на основе первопринципных расчетов в рамках DFT+U был предложен механизм обменного взаимодействия между соседними треугольными слоями MnO_2 . Рассчитанные константы обменного взаимодействия предсказывают АФМ взаимодействие в плоскости MnO_2 , как для стехиометрического оксида CuMnO_2 , так и для оксида с избытком ионов Cu. Усредненные параметры обменного взаимодействия между плоскостями позволяют объяснить экспериментально наблюдаемую инверсию межслоевого магнитного упорядочения от антиферромагнитного к ферромагнитному при частичном замещении марганца на медь.

В третьей главе исследованы магнитные свойства многокомпонентных оксидов $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$, $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$. В данных магнетиках с уменьшением температуры наблюдаются два последовательных магнитных фазовых перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние. При низкой температуре в соединениях устанавливается сложное АФМ упорядочение, которое можно описать вектором спиновой спирали. Расчеты обменных параметров в модели Гейзенберга показали, что в этих магнетиках имеется сильное сверхобменное взаимодействие между магнитными ионами Co (Ni) вдоль диагоналей, соединяющих треугольники соседних слоев. За счет спин-орбитального упорядочения и сильного сверхобменного взаимодействия формируются слабосвязанные, квазиодномерные магнитные объекты — антиферромагнитные треугольные трубки из ионов кобальта в $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ и антиферромагнитные цепочки в $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$.

В четвертой главе рассматриваются магнитные свойства FeS под давлением. При нормальных условиях соединение является АФМ диэлектриком, в котором наблюдается ферромагнитное упорядочение моментов в плоскости ab и антиферромагнитное в перпендикулярном направлении. При давлении 6.7 ГПа наблюдается переход в парамагнитное состояние со скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки и магнитного момента на ионах железа. До сих пор отсутствует однозначная интерпретация механизма этого перехода. В модели локализованных электронов предполагается, что происходит переход из высокоспинового состояния железа в низкоспиновое, а в модели коллективизированных электронов этот переход рассматривается как металлизация под давлением. В данной работе в методе DFT+DMFT было показано, что 3d электроны железа под давлением становятся более делокализованными, и одновременно увеличивается вероятность появления низкоспиновых состояний. То есть в данном случае некорректно применять какую-то одну из ранее предложенных моделей, а также использовать статические методы среднего поля из-за сильных динамических флуктуаций.

В заключении работы приведены основные результаты и выводы, в полной мере отвечающие поставленным цели и задачам.

Таким образом, диссертационная работа представляет собой цельное, завершенное исследование, начинающееся с определения цели и объектов исследования, постановки задач, обоснованного выбора методов, анализа результатов и формулировки выводов. Диссертация написана грамотно, автореферат соответствует содержанию диссертации. Все результаты работы хорошо проиллюстрированы, выводы логически вытекают из содержания диссертации. В кристаллической структуре всех исследуемых соединений можно выделить треугольную решетку, что придает работе общую целостность.

Научная новизна результатов диссертационной работы

Полученные в данной работе результаты расширяют современные представления о магнитной фрустрации в многокомпонентных соединениях на основе переходных металлов. Представленные результаты получены впервые и представляют научную ценность и новизну, о чем свидетельствуют публикации в ведущих научных журналах.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность результатов и выводов обеспечивается теоретической обоснованностью используемых расчетных методов из первых принципов, которые не используют подгоночных параметров, а также согласием результатов работы с экспериментальными данными. Предложенные ранее методы и полученные ранее результаты правильно цитируются автором диссертации.

Практическая значимость полученных результатов

Практическая ценность работы определяется тем, что все выбранные для исследования классы магнетиков являются перспективными и широко изучаются в настоящее время. Систематические исследования соединений, выполненные автором, имеют научную и практическую ценность, поскольку в результате проведенных исследований установлены закономерности в изменении магнитных свойств в зависимости от структуры, состава, давления. Полученные закономерности магнитных свойств этих соединений могут быть применены для дальнейшего теоретического и экспериментального анализа подобных структур. Кроме того, описанные в работе методы оценки параметров обменного взаимодействия могут быть использованы для анализа других систем с сильными электронными корреляциями.

Замечания по диссертационной работе

1. О выборе одноузельного кулоновского потенциала U .

- Глава 2, стр. 47: как меняется магнитный момент хрома в зависимости от U ?

- Выбор значений U для Co, Ni, Cu и Fe (за исключением Mn) корректно подтвержден соответствующими ссылками (стр. 71, 88, 100). Желательно было бы уточнить - в этих ссылках величины U были рассчитаны или получены из сопоставления с экспериментальными данными.
 - Для $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ (глава 3, стр.91) проведено сравнение обменных параметров, рассчитанных для $U = 6.1$ и 5.6 эВ, однако такое небольшое изменение U и не должно привести к существенному эффекту.
2. Расчеты (стр. 88, 109) проведены с очень малым значением энергии обрезания $E_{\text{cutoff}} = 40$ эВ.
 3. В главе 2 способ моделирования замещения в CuMnO_2 не конкретизирован. В случае использования “background” подхода (изменение числа электронов всей системы) желательно выполнить релаксацию.
 4. В главе 2, стр.44 утверждается, что все ионы в MCrS_2 имеют валентности M^+ , Cr^{3+} , S^{2-} , однако чисто ионные заряды противоречат сильной гибридизации, которая найдена ответственной за суперобменное взаимодействие.
 5. В главах 2 и 3 на рисунках кристаллической структуры рассматриваемых веществ отсутствуют ссылки.
 6. Стр.89. “..когда магнитные ионы обладают высокой валентностью, например V^{5+} ”, однако, спиновый магнитный момент на ионах ванадия не наблюдается.
 7. В работе не уточняется каким образом рассчитывается локальный магнитный момент на атоме (разность спиновых состояний, интегрирование по МТ-сфере с выбранным радиусом и пр.).

Сделанные замечания не снижают общей ценности работы и не влияют на положительную оценку, а несут лишь уточняющий характер.

Заключение

Диссертация выполнена на очень высоком научном уровне с использованием современных методов и подходов теории конденсированного состояния. Результаты работы были неоднократно доложены автором на научных конференциях и достаточно полно представлены в публикациях в ведущих международных журналах. Следует отметить, что количество публикаций диссертанта значительно превышает необходимый минимум для защиты кандидатской диссертации.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния: "теоретическое и экспериментальное исследование природы

кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях".

Актуальность темы, объем работы и новизна полученных в диссертации результатов отвечают всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор — Ушаков Алексей Вячеславович — заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния.

Главный научный сотрудник
лаборатории квантовой химии и спектроскопии ФГБУН
Институт химии твердого тела УрО РАН,
доктор физ.-мат. наук,

Н. И. Медведева

«27» марта 2018 г.

Адрес организации: 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН, www.ihim.uran.ru, E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru, тел. +7 (343) 362-3554.

Подпись Медведевой Н.И. заверяю

Ученый секретарь ФГБУН

Институт химии твердого тела УрО РАН.

Доктор химических наук

Т. А. Денисова

Дата: 27.03.2018

с отзывом ознакомился
28.03.2018г.

/Ушаков А.В./

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Медведева Надежда Ивановна

Ученая степень, звание: доктор физико-математических наук, специальность 02.00.21 – химия твердого тела, снс

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Должность: главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Тел.: (343) 362-3554

E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. N.I. Medvedeva, M.V. Rotermel, and T.I. Krasnenko, Coulomb-correlation effects on the optical properties of $b\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ // Phys. Stat. Sol. B 252, 2853–2857 (2015).
2. N.I. Kadyrova, N.I. Medvedeva, Yu.G. Zainulin, A.L. Ivanovskii. Multi-component perovskite-type oxides $\text{CaCu}_3\text{V}_{4-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$: synthesis and electronic properties// Solid State Commun., 162, 57-60 (2013).
3. D. Kellerman, N. Medvedeva, N. Mukhina, A. Semenova, I. Baklanova, L. Perelyaeva, V. Gorshkov. Vanadium doping of LiMnPO_4 : vibrational spectroscopy and first-principle studies // Chemical Physics Letters, 591, 21-24 (2014).
4. D.V. Suetin, N.I. Medvedeva, Structural, electronic and magnetic properties of η -carbides $\text{M}_3\text{W}_3\text{C}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) // J. Alloys Comp. 681, 508-515 (2016).
5. N.I. Medvedeva, O.Y. Kontsevoi, A.J. Freeman, J.H. Perepezko, Deformation behavior of Mo_5SiB_2 // Intermetallics, 90, 54-57 (2017).
6. N.I. Medvedeva, D. Van Aken, J.E. Medvedeva, Magnetism in bcc and fcc Fe with carbon and manganese // J. Phys.: Condens. Matter., 22, 316002 (2010).
7. N.I. Medvedeva, Yu.N. Gornostyrev, A.J. Freeman. "Solid solution softening and hardening in the group-V and group-VI bcc transition metals alloys: First-principles calculations and atomistic modeling // Phys. Rev. B 76, 212104 (2007).

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН,

Д.Х.Н.



Т.А. Денисова