

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИТПЭ РАН

д.ф.-м.н. Кисель В. Н.

» марта 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного учреждения науки

Института теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук

на диссертационную работу **Ушакова Алексея Вячеславовича**

«Магнитные структуры сульфидов и оксидов 3d металлов со сложной кристаллической решёткой, исследованные в рамках теорий DFT и DFT+DMFT»,

представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

В последние десятилетия широкую популярность в физике конденсированного состояния приобретают многокомпонентные соединения на основе переходных металлов со сложным химическим составом и, как правило, низкой симметрией кристалла. В подобных системах наблюдаются интересные физические эффекты, такие, как сверхпроводимость в слоистых купратах и железосодержащих пниктидах, колоссальное магнитосопротивление в манганитах, а также специфические магнитные состояния, например, спиновая жидкость. Экспериментально наблюдаемые явления в таких материалах требуют теоретической интерпретации, которая часто оказывается нетривиальной и способствует расширению фундаментальных представлений. Полученные решения, в свою очередь, дают возможность для предсказания возможности появления похожих эффектов в других, ещё не исследованных системах.

Одним из методов изучения электронных и магнитных свойств кристаллов являются расчеты электронной структуры на основе теории функционала электронной плотности (DFT), которые используют в качестве входных параметров только данные о кристаллической структуре и химическом составе соединения. В диссертационной работе А.В. Ушакова сформулирована **актуальная цель** – определить физические параметры представительного класса соединений переходных металлов (в данной работе это параметры обменного взаимодействия в модели Гейзенберга и спин-спиновая корреляционная временная зависимость для электронов в подходе на основе динамического среднего поля –DMFT), которые обуславливают их магнитные свойства. Часто при экспериментальном исследовании магнетиков со сложной кристаллической структурой затруднительно определить все

параметры модели, которая может быть использована для описания свойств рассматриваемой системы. Расчёты из первых принципов позволяют «разрешить» эту проблему в области теории среднего поля. В качестве исследуемых систем в данной работе были выбраны несколько классов сульфидов и оксидов переходных металлов, в которых магнитные ионы образуют треугольные решетки. Все соединения имеют необычные магнитные свойства и широко изучаются на данный момент. **Задачи**, которые решались в данной работе, были сформулированы следующим образом – с помощью расчётов зонной структуры объяснить экспериментально наблюдаемые особенности выбранных материалов. Поэтому несомненна **актуальность диссертации**, которая представляет собой многостороннее теоретическое исследование различных групп материалов со взаимосвязанными орбитальными, спиновыми и структурными характеристиками, в которых также проявляются магнитные фрустрации. Системы такого типа активно исследуются во всем мире, и диссертация А.В. Ушакова вносит в эту область существенный оригинальный вклад.

Диссертационная работа А.В. Ушакова состоит из **введения, 4 глав и заключения**.

Во **введении** сформулирована актуальность темы диссертации, научная новизна и положения, выносимые на защиту. Обоснован выбор объектов исследования и указан личный вклад автора.

В **первой главе** приводится обстоятельный обзор основных методов и приближений на основе теории функционала плотности, используемых для расчёта электронной структуры кристаллических твердых тел, модельные подходы для проведения зонных расчетов в рамках теории динамического среднего поля (DMFT) и вычисления параметров обменного взаимодействия.

Во **второй главе** с помощью метода LSDA+*U* выполнена оценка параметров обменного взаимодействия для весьма интересного и широкого класса соединений, для которых характерно наличие сравнительно слабо связанных слоёв с треугольной т.н. делафосситы). В данных структурах магнитные ионы находятся в лигандных октаэдрах, которые соединены через общее ребро. В серии систем $M\text{CrS}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}$ и Ag) наблюдается сильная зависимость магнитного упорядочения в низкотемпературной фазе от выбора иона M без качественного изменения кристаллической структуры. В AgCrS_2 осуществляется необычное упорядочение двойных антиферромагнитных цепочек в плоскости CrS_2 . В соединении CuMnO_2 при слабом легировании ионами меди наблюдается инвертирование магнитного упорядочения с антиферромагнитного (AFM) на ферромагнитное между соседними слоями MnO_2 . На основе полученных значений констант обменного взаимодействия в работе удалось получить объяснение наблюдаемых эффектов, не находивших до сих пор адекватного объяснения.

В **третьей главе** данной работы рассматриваются оксиды на основе магнитных ионов кобальта и никеля со сложным химическим составом: $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$, $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$. В данных магнетиках при уменьшении температуры осуществляются последовательность магнитных переходы: фазовый переход II рода из парамагнитного состояния в несоизмеримую АФМ структуру и фазовый переход I рода из полученной АФМ структуры в другую АФМ структуру. Природа появления таких последовательных переходов была непонятна. Оценка параметров обменного взаимодействия в данной работе показывает, что в низкотемпературной фазе в данных классах веществ формируются квазиодномерные образования с сильным АФМ взаимодействием. Интересным является факт, что одномерные структуры формируются в основном за счет нетривиального сверхобменного взаимодействия.

Четвёртая глава посвящена исследованию магнитного перехода в гексагональном сульфиде железа FeS под давлением. При нормальных условиях ионы Fe находятся в высокоспиновом состоянии, а с увеличением давления величина локальных магнитного момента монотонно уменьшается, а при 6.7 ГПа происходит скачкообразное уменьшение величины магнитного момента, и система становится немагнитной. С помощью расчётов по методу GGA+DMFT в работе установлен интересный факт – $3d$ -электроны ионов железа одновременно становятся более делокализованными и занимают более низкоспиновые состояния, что приводит к уменьшению магнитного момента на железе.

В ходе выполнения работы А.В. Ушаковым был получен ряд оригинальных результатов, которые определяют **научную новизну** диссертационной работы:

1. Предложено объяснение формирования разнообразных магнитных структур в серии сульфидов $M\text{CrS}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Ag}$). С помощью модели Гейзенберга удалось получить качественную картину зависимости обменного интеграла в первой (J_1) и третьей (J_3) координационных сферах от искажений кристаллической решётки при переходе от одного немагнитного иона M к другому.
2. Предложен механизм обменного взаимодействия в CuMnO_2 , объясняющий изменение магнитного упорядочения между АФМ слоями MnO_2 при слабом легировании этого соединения магнитными ионами Cu .
3. С помощью оценки вкладов в интегралы обменного взаимодействия в многокомпонентных системах $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$, $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ выявлены пути сильного сверхобменного АФМ взаимодействия, ответственного за образование магнитных квазиодномерных структур в данных магнетиках (трубок с треугольным сечением и цепочек).
4. В DMFT расчёте для FeS было показано, что под давлением $3d$ -электроны железа качественно меняют свою природу.

Все результаты, приведённые в диссертации, являются **новыми**. **Достоверность** обеспечивается применением надёжных расчётных методик, а также согласием результатов расчетов с экспериментальными данными. Выводы, выносимые на защиту, являются подтвержденными и обоснованными.

Результаты опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и в международные библиографические базы данных, и были неоднократно доложены автором лично на ряде российских и международных конференций.

Практическая значимость. Результаты работы будут полезны для дальнейшего изучения приведенных в работе классов систем. Системы со сложным химическим составом и возможным наличием магнитной фрустрации могут являться потенциальными материалами для применения в микроэлектронике и устройствах памяти. Делафоссито-подобные системы активно изучаются, так как имеют большой по величине коэффициент Зеебека, сильно зависящий от легирования другими ионами в некоторых случаях. Материалы на основе железа представляют интерес в связи наблюдением в них температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Данные, полученные в диссертационной работе, расширяют представление об их электронных свойствах.

Вопросы и замечания по работе:

1. Известно, что соединение AgCrS_2 является мультиферроиком, однако в данной работе не обсуждаются причины появления в нем спонтанной электрической поляризации.
2. Непонятно, откуда были взяты данные о кристаллической структуре CuMnO_2 , приведенные в таблице 2.5 в главе 2.
3. Почему в главе три при исследовании $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ была вычислена сумма обменных интегралов $J_{d1} + J_{d2}$, а не параметры J_{d1} и J_{d2} по отдельности

Приведённые выше замечания касаются скорее формы изложения, чем сути результатов работы, и не влияют на общую положительную оценку диссертации, которая представляет собой законченное комплексное теоретическое исследование, посвященное актуальной проблеме физики конденсированного состояния и выполненное на высоком научном уровне.

Заключение. Диссертационная работа А.В. Ушакова обладает внутренним единством структуры и является завершённой и самостоятельной научно-квалификационной работой, в которой поставлена и решена задача качественного объяснения формирования нетривиальных магнитных свойств соединений, имеющих в кристаллической структуре слои с треугольной решеткой. С помощью расчётов электронной структуры в рамках подходов DFT и DFT+DMFT был получен ряд новых результатов, хорошо согласующихся с экспериментальными данными. Следует отметить, что результаты, полученные в

диссертации, оказались востребованными несколькими экспериментальными группами, с которыми у А.В. Ушакова уже есть совместные работы.

Автореферат полно и правильно отражает содержание и результаты диссертации.

Диссертационная работа «Магнитные структуры сульфидов и оксидов 3d металлов со сложной кристаллической решёткой, исследованные в рамках теорий DFT и DFT+DMFT» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о порядке присуждения учёных степеней», утверждённым Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, а её автор, Ушаков Алексей Вячеславович несомненно **заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук** по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Доклад А.И. Ушакова по материалам его диссертационной работы был заслушан на заседании семинара лаборатории теоретической электродинамики конденсированного состояния ИТПЭ РАН (протокол № 11-2017 от 28 ноября 2017 г.) и получил одобрение участников семинара. Отмечена важность и перспективность проведённых исследований, а также соответствие объёма и качества полученных результатов требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Отзыв подготовлен д.ф.-м.н. А.Л. Рахмановым и к.ф.-м.н. Кугелем.

Зав. лабораторией теоретической электродинамики конденсированных сред
ФГБУН Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН

д. ф.-м. н.

А.Л. Рахманов

125412 Россия, г. Москва, ул. Ижорская 13, ИТПЭ РАН

тел: 8 495 3625147, e-mail: alrahmanov@mail.ru

Ведущий научный сотрудник той же лаборатории

к. ф.-м. н.

К.И. Кугель

125412 Россия, г. Москва, ул. Ижорская 13, ИТПЭ РАН

тел: 8 495 3625147, e-mail: kugel@orc.ru

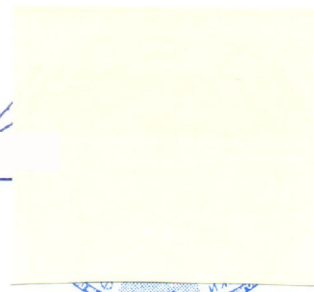
"Подписи А.Л. Рахманова и К.И. Кугеля удостоверяю"

Учёный секретарь ИТПЭ РАН

к. ф.-м. н.

125412 Россия, г. Москва, ул. Ижорская 13, ИТПЭ РАН

тел: 8 495 4859172, e-mail: akunavint45@mail.ru



с отзывом
ознакомлен

28.03.2018

Ушаков А. В.

Сведения о ведущей организации

по диссертации Ушакова Алексея Вячеславовича

«Магнитные структуры сульфидов и оксидов $3d$ металлов со сложной кристаллической решёткой, исследованные в рамках теорий DFT и DFT+DMFT», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Полное наименование: Федеральное государственное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук

Краткое наименование: ИТПЭ РАН

Почтовый адрес: 125412 Россия, г. Москва, ул. Ижорская, 13

Тел.: тел. (495) 484-23-83

E-mail: itae@itae.ru

<http://www.itae.ru/>

Основные научные направления

1. Фундаментальные исследования в области электрофизики и электродинамики композитных материалов, в том числе функционально нано-структурированных, а также метаматериалов с новыми электрофизическими, оптическими и радиофизическими свойствами.
2. Исследования магнитоактивных материалов, включая наноманитные материалы, сверхпроводники, магнитные полупроводники.
3. Исследования, направленные на создание композитных материалов, технологии их формирования.
4. Разработка сверхчувствительных биологических и химических сенсоров на основе плазмонных и диэлектрических метаматериалов.
5. Оптимизация радиотехнических характеристик антенно-фидерных систем и решение проблем электромагнитной совместимости. Разработка и создание безэховых камер.

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. A.O. Sboyachkov, A.L. Rakhmanov, K.I. Kugel, A.V. Rozhkov, Franco Nori, "Magnetic field effects in electron systems with imperfect nesting", Physical Review B 2017, v. 95, no. 1, id. 014203 (11 pages).
2. А.Л. Рахманов, К.И. Кугель, М.Ю. Каган, А.В. Рожков, А.О. Сбойчаков, "Неоднородные электронные состояния в системах с неидеальным нестингом", Письма в ЖЭТФ 2017, т. 106, № 12, с. 768–779.
3. A.V. Rozhkov, A.L. Rakhmanov, A.O. Sboyachkov, K.I. Kugel, Franco Nori, "Spin-valley half-metal as a prospective material for spin valleytronics", Physical Review Letters 2017, v. 119, no. 10, id. 107601 (6 pages).
4. A.L. Chernyshev, A.V. Rozhkov, "Heat transport in spin chains with weak spin-phonon coupling", Physical Review Letters 2016, v. 116, no. 1, id. 017204 (6 pages)
5. A.V. Rozhkov, A.O. Sboyachkov, A.L. Rakhmanov, Franco Nori, "Electronic properties of graphene-based bilayer systems", Physics Reports 2016, v. 648, pp. 1–104.
6. D.I. Khomskii, K.I. Kugel, A.O. Sboyachkov, S.V. Streltsov, "Role of local geometry in spin and orbital structure of transition metal compounds", Журнал экспериментальной и теоретической физики 2016, т. 149, вып. 3, с. 562–577.
7. K.I. Kugel, D.I. Khomskii, A.O. Sboyachkov, S.V. Streltsov, "Spin-orbital interaction for face-sharing octahedra: Realization of a highly symmetric SU(4) model", Physical Review B 2015, v. 91, no. 15, id. 155125 (11 pages).
8. R.S. Akzyanov, A. V. Rozhkov, "Generation of localized magnetic moments in the charge-density-wave state", European Physical Journal B 2015, v. 88, no. 8, id. 196 (9 pages).

9. A. Bianconi, N. Poccia, A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, K.I. Kugel, "Intrinsic arrested nanoscale phase separation near a topological Lifshitz transition in strongly correlated two-band metals", *Superconductor Science and Technology*, 2015, v. 28, no. 2, id. 024005 (8 pages).
10. R.S. Akzyanov, A.O. Sboychakov, A.V. Rozhkov, A.L. Rakhmanov, Franco Nori, "AA-stacked bilayer graphene in an applied electric field: Tunable antiferromagnetism and coexisting exciton order parameter", *Physical Review B* 2014, v. 90, no. 15, id. 155415 (8 pages).
11. М.Ю. Каган, К.И. Кугель, А.В. Михеенков, А.Ф. Барабанов, "Элементарные возбуждения в симметричной спин-орбитальной модели", *Письма в ЖЭТФ* 2014, т. 100, вып. 3, с. 207–212.
12. A.L. Rakhmanov, A.V. Rozhkov, A.O. Sboychakov, Franco Nori, "Phase separation of antiferromagnetic ground states in systems with imperfect nesting", *Physical Review B* 2013, v. 87, no. 7, id. 075128 (5 pages).
13. A.O. Sboychakov, A.L. Rakhmanov, A.V. Rozhkov, Franco Nori, "Metal-insulator transition and phase separation in doped AA-stacked graphene bilayer", *Physical Review B* 2013, v. 87, no. 12, id. 121401(R) (5 pages).
14. A.O. Sboychakov, "Phase separation in strongly correlated electron systems with wide and narrow bands: A comparison of the Hubbard-I and DMFT approximations", *Physica B: Physics of Condensed Matter* 2013, v. 417, no. 1, pp. 49–56.
15. A.O. Sboychakov, A.V. Rozhkov, K.I. Kugel, A.L. Rakhmanov, Franco Nori, "Electronic phase separation in iron pnictides", *Physical Review B* 2013, v. 88, no. 19, id. 195142 (10 pages).

Учёный секретарь ИТПЭ РАН

кандидат. физ.-мат. наук

125412 Россия, г. Москва, ул. Ижорская 13, ИТПЭ РАН

тел: 8 495 4859172, e-mail: akunavint45@mail.ru

А.Т. Кунавин