

## ОТЗЫВ

официального оппонента  
на диссертационную работу А.В. Ушакова  
«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

Электронные свойства кристаллических твердых тел являются основой для микроскопического понимания их физических свойств. В последние десятилетия наряду с экспериментальными методами исследования электронной структуры твердых тел активно развиваются и применяются методы ее численного моделирования, которые, по сути, являются «компьютерным» экспериментом, позволяющим получить электронные свойства твердых тел в рамках различных физических приближений.

В диссертационной работе А.В. Ушакова с помощью численных зонных методов расчета исследуется электронная структура ряда соединений на основе переходных металлов со сложным химическим составом, которые на сегодняшний день интенсивно изучаются экспериментально. Актуальность темы работы обусловлена тем, что выбранные объекты исследования являются сильно коррелированными системами, обладающими богатой физикой. В частности, в работе рассматривается изменение электронных свойств сульфида железа FeS под давлением, который относится к классу новых высокотемпературных сверхпроводников на основе железа.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературных источников (204 наименования). Объем работы — 149 страниц.

Во введении обосновывается выбор темы диссертации, указывается ее цель, исследуемые соединения, основные положения, выносимые на защиту, формулируется личный вклад автора и указываются основные публикации (6 статей в журналах из списка ВАК).

В первой главе дается обзор используемых методов расчета электронной структуры из первых принципов, основанных на теории функционала плотности (DFT — density functional theory) в приближении локальной электронной плотности (LDA — local density approximation). Также в первой главе приводится описание метода LDA+U, позволяющего учесть корреляционные эффекты в рамках приближения Хартри-Фока для систем с дальним порядком любой природы (орбитальным, зарядовым, спиновым) и объединенной расчетной схемы DFT+DMFT (DMFT — dynamical mean-field theory), которые позволяют осуществлять учет корреляционных эффектов для парамагнитных систем. Также описаны методы оценки параметров обменного взаимодействия в модели Гейзенберга.

Во второй главе представлены результаты исследования зонной структуры и магнитных свойств серии делафоссито-подобных соединений  $M\text{CrS}_2$  (где  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ ), в которой наблюдается сильная зависимость магнитного упорядочения ионов Cr от выбора немагнитного иона  $M$ . При этом кристаллическая структура мало отличается при переходе от одной системы к другой. Результаты расчетов, выполненные в приближении  $\text{LSDA}+U$ , позволили сделать вывод о сценарии формирования магнитной структуры на основе конкуренции параметров обменного взаимодействия в первой и третьей координационных сферах в плоскости  $\text{CrS}_2$ . Константа обменного взаимодействия  $J_1$  в первой координационной сфере сильно зависит от малых искажений кристаллической решетки при увеличении ионного радиуса  $M$ , что приводит к формированию различных магнитных структур, в частности, к образованию двойных ферромагнитных цепочек, упорядоченных антиферромагнитно. Далее рассматривается соединение  $\text{CuMnO}_2$ , в котором при слабом легировании ионами Cu происходит изменение АФМ упорядочения между слоями  $\text{MnO}_2$  на ФМ. В данной работе на основе результатов расчетов  $\text{LSDA}+U$  были предложены возможные пути обменного взаимодействия, описывающие рассматриваемые упорядочения.

Основной вопрос третьей главы — определение магнитного упорядочения в многокомпонентных кристаллах  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$  и  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ ), в которых при уменьшении температуры наблюдаются последовательные фазовые переходы в антиферромагнитное диэлектрическое состояние. С помощью оценки параметров обменного взаимодействия в приближении  $\text{LSDA}+U$  было показано, что в данных системах в низко-температурной фазе образуются сильно-связанные одномерные магнитные объекты — трубки с треугольным сечением в  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$  и АФМ цепочки в  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ ). При этом было показано, что сильнейшими по величине обменными интегралами в данных соединениях обладают пятые ближайшие соседи магнитных ионов Co и Ni. Также, на основе расчетов в работе были предложены возможные этого обменного взаимодействия. Данные классы магнетиков представляют собой примеры с нетривиальным, сильным сверхобменным взаимодействием.

В четвертой главе исследуется магнитный переход под давлением в гексагональном FeS. Известно, что особенности электронной структуры сульфидов и селенидов на основе железа связаны с наличием сильной гибридизации  $p$ -состояний лигандов и  $3d$ -состояний железа. При 6.7 ГПа в системе возникает фазовый переход в парамагнитное состояние со скачкообразным уменьшением эффективного момента на ионах Fe и уменьшением объема элементарной ячейки. При нормальных условиях ионы Fe уже находятся в сильно искаженных октаэдрах, и расщепление кристаллическим полем таково, что  $3d$  уровни Fe являются вырожденными. Ранее для объяснения этого перехода были предложены две модели: первая описывает переход с изменением спинового состояния (локализованный предел), вторая рассматривает металлизацию под давлением и разрушение эффекта Стонера (коллективизированный предел). В данной работе был

применен подход LDA+DMFT, позволяющий учитывать как динамические корреляции, так и гибридизационные эффекты под давлением. Анализ расчетов показал, что  $3d$  электроны Fe под давлением имеют двойственную природу — их поведение можно описать как в локализованном, так и в коллективизированном пределе.

В заключении диссертации суммируются основные полученные результаты.

Стоит отметить, что диссертация отличается внутренним единством, все исследованные соединения содержат треугольные решетки магнитных ионов, что подразумевает возможность наличия геометрической фрустрации магнитного взаимодействия. Приведенные в работе результаты демонстрируют достаточно высокую эффективность расчетных методов, примененных автором для исследования магнитных свойств выбранных систем.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением хорошо зарекомендовавших себя методов расчета зонной структуры твердых тел, тщательным анализом полученных результатов и согласием с имеющимися экспериментальными данными.

Изложение литературных данных, а так же собственных результатов автора выполнено грамотно и с достаточной полнотой.

В качестве замечаний можно выделить следующее:

1. Суть теории DMFT, также как и методов решения эффективной однопримесной задачи Андерсона в уравнениях DMFT в главе 1 изложены слишком кратко. По непонятным причинам при описании теории DMFT не указаны ссылки на пионерские и обзорные работы по данной тематике, хотя в оригинальных статьях автора ссылки на них присутствуют.
2. В главе 1 при описании методов расчета обменных интегралов указана лишь формула Лихтенштейна и совершенно не упоминается о том, что часть обменных интегралов была получена из расчета полной энергии системы в разных магнитных конфигурациях с последующим решением модели Гайзенберга в среднем поле. Хорошо было бы показать как именно это было сделано.
3. При анализе результатов для некоторых соединений предлагаются возможные пути сверхобменного взаимодействия типа металл-лиганд-металл, однако, не представлено физических обоснований выбора путей обменного взаимодействия. Было бы полезно указать каким именно образом можно выбирать пути обменного взаимодействия и как именно рассчитывались величины вкладов от различных путей взаимодействия в полный гайзенберговский обменный интеграл выбранной конкретной пары.
4. Из текста диссертации непонятно, каким образом вычислялись спиновые корреляторы  $\langle S_z(0)S_z(\tau) \rangle$  в ходе решения примесной задачи методом квантового Монте-Карло с непрерывным временем.

Сделанные замечания не обесценивают основное содержание диссертации, которая представляет завершённое исследование, выполненное на высоком научном уровне и полностью удовлетворяющее всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24.09.2013г. № 842. Результаты, полученные автором, имеют существенное значение для дальнейшего исследования выбранных соединений, которые широко изучаются на данный момент.

Полученные в диссертационной работе результаты имеют полное соответствие поставленной цели и задачам, а обоснованность выводов подтверждается фактом публикации соответствующих материалов в ряде статей в журналах, входящих в Перечень ВАК, а также неоднократным их представлением на российских и международных конференциях.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации и отражает его с достаточной полнотой.

Ушаков Алексей Вячеславович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния.

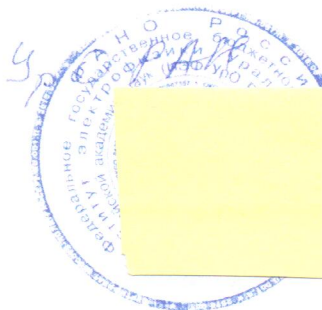
Официальный оппонент,  
доктор физико-математических наук  
член-корреспондент РАН  
г.н.с. лаборатории теоретической физики  
Института электрофизики УрО РАН

Некрасов Игорь Александрович

28.03.2018г.

*Подпись Некрасова И. А. заверено*

*ул. секретарь ИЭФ*



*Кокорина Е.Е.*

Сведения об официальном оппоненте

**ФИО:** Некрасов Игорь Александрович

**Ученая степень, звание:** доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния, член-корреспондент РАН

**Полное наименование организации:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

**Должность:** главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики

**Почтовый адрес:** 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106.

**Веб-сайт:** <http://www.iep.uran.ru>

**Рабочий тел.:** +7 (343) 2678823

**Адрес электронной почты:** [nekrasov@iep.uran.ru](mailto:nekrasov@iep.uran.ru)

**Список публикаций за последние 5 лет:**

1. On the origin of the Shallow and "Replica" bands in FeSe monolayer superconductors / I.A. Nekrasov, N.S. Pavlov, M.V. Sadovskii // JETP Letters, 105, 370-374 (2017).
2. Investigation of the magnetocaloric effect in correlated metallic systems with van Hove singularities in the electron spectrum / P.A. Igoshev, E.E. Kokorina, I.A. Nekrasov // Physics of metals and metallography, 118, 207-216 (2017).
3. Pressure effect on the energy structure and superexchange interaction in undoped orthorhombic La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> / V.A. Gavrichkov, Z.V. Pchelkina, I.A. Nekrasov, S.G. et al. // Int. J. Mod. Phys. B, 30, 1650180 (2016).
4. Electronic structure of FeSe monolayer superconductors / I.A. Nekrasov, N.S. Pavlov, M.V. Sadovskii et al. // Low temperature physics 42, 891-899 (2016).
5. Electronic structure of NaFeSe superconductor: LDA plus DMFT calculations compared with ARPES experiment / I.A. Nekrasov, N.S. Pavlov, M.V. Sadovskii // J. Superconductivity and novel magnetism, 29, 1117-1122 (2016).
6. Ab initio calculations of magnetic properties of the interstitially doped YFe<sub>11</sub>Mo compound / E.E. Kokorina, M.V. Medvedev, I.A. Nekrasov // Journal of experimental and theoretical physics, 22, 368-374 (2016).
7. Coupling of Hubbard fermions with phonons in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>: a combined study using density-functional theory and the generalized tight-binding method / E.I. Shneyder, J. Spilater, E.E. Kokorina et al. // Journal of alloys and compounds, 648, 258-264 (2015).

8. Electronic structure of NaFeAs superconductor: LDA plus DMFT calculations compared to the ARPES experiment / I.A. Nekrasov, N.S. Pavlov, M.V. Sadovskii // JETP Letters, 102, 26-31 (2015).
9. Effect of exchange interaction in dumbbell Fe-Fe pairs on the curie temperature of the rhombohedral Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> phase / M.V. Medvedev, I.A. Nekrasov // Physics of metal and metallography, 116, 434-438 (2015).
10. Electronic and magnetic properties of the new iron-based superconductor [Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>]OHFeSe / I.A. Nekrasov, M.V. Sadovskii // JETP Letters, 101, 47-50 (2015).
11. Electronic structure of new iron-based superconductors: from pnictides to chalcogenides and other similar systems / I.A. Nekrasov, M.V. Sadovskii // JETP Letters, 99, 598-612 (2014).
12. Doping dependence of correlation effects in K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> superconductors: LDA' plus DMFT investigation / I.A. Nekrasov, N.S. Pavlov, M.V. Sadovskii // Journal of experimental and theoretical physics, 117, 926-932 (2013).
13. Comparative study of electronic structure of new superconductors (Sr, Ca)Pd<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and related compound BaPd<sub>2</sub>As<sub>2</sub> / I.A. Nekrasov, M.V. Sadovskii // JETP Letters, 98, 24-27 (2013).
14. Pseudogap behavior in the Emery model for the electron-doped superconductor Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>: multiband LDA plus DMFT + Sigma(k) approach / E.Z. Kuchinskii, I.A. Nekrasov, N.S. Pavlov // Journal of experimental and theoretical physics, 117, 327-337 (2013).
15. Consistent LDA'+DMFT approach to the electronic structure of transition metal oxides: charge transfer insulators and correlated metals / I.A. Nekrasov, N.S. Pavlov, M.V. Sadovskii // Journal of experimental and theoretical physics, 116, 620-634 (2013).

Верно

Директор ФГБУН «Институт электрофизики  
Уральского отделения Российской академии наук» ,

д. ф.-м. н.

С. Н. Чайковский

28 марта 2018 г.