

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Скорнякова Сергея Львовича

«КУЛОНОВСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ И АНОМАЛИИ СПЕКТРАЛЬНЫХ, МАГНИТНЫХ И РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ ПНИКТИДОВ И ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЖЕЛЕЗА»,
представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости слоистых пниктидов и халькогенидов железа поставило данные соединения в фокус современной физики конденсированного состояния. Наряду с вопросом о механизме формирования куперовских пар, на который до сих пор не дан однозначный ответ, новые ВТСП системы привлекли внимание исследователей рядом необычных, а в некоторых случаях и уникальных, свойств нормального состояния, многие из которых проявляются на фазовых диаграммах в непосредственной близости от области параметров, соответствующей сверхпроводящей фазе. Среди таковых в контексте рассматриваемой диссертации следует выделить аномалии температурной зависимости магнитного отклика, магнитные и структурные переходы при изменении параметров кристаллической структуры, а также формирование экзотического нематического состояния, из которого в ряде случаев развивается сверхпроводимость. Перечисленные, а также некоторые другие свойства пниктидов и халькогенидов не находят объяснения в рамках теоретических и расчетных подходов, не учитывающих кулоновские корреляционные эффекты, что указывает на **актуальность темы** диссертационного исследования С.Л. Скорнякова.

Структурно представленная диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, списка публикаций автора и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 331 печатной странице, содержит 11 таблиц и 81 рисунок. Список литературы включает 263 источника.

Во **введении** обсуждается актуальность темы работы, формулируются цели и задачи исследования, обосновывается научная новизна, достоверность и значимость результатов, приводятся основные положения, выносимые на защиту. Также в данном разделе диссертации описан личный вклад автора, приведено краткое содержание основных разделов диссертации, перечислены конференции и семинары, на которых представлялись полученные результаты.

В **первой главе** описываются основы современных теоретических методик исследования электронной структуры, таких как теория функционала электронной плотности (Density Functional Theory - DFT) и теория динамического среднего поля (Dynamical Mean-Field Theory - DMFT). Приводятся детали реализации связки DMFT с зонными методами (схема DFT+DMFT), позволяющей учитывать локальные динамические корреляционные эффекты в реальных физических системах для конечных температур. Подробно излагается логика стохастических подходов к решению примесной задачи DMFT, основанных на методе квантового Монте-Карло.

Во **второй главе** приводятся результаты исследования влияния кулоновских корреляций на спектральные и магнитные свойства парамагнитной фазы соединения LaFeAsO. Показано, что система LaFeAsO проявляет свойства коррелированного металла, не находящегося на границе перехода в диэлектрическое состояние. Впервые продемонстрировано, что температурная зависимость парамагнитной восприимчивости LaFeAsO, рассчитанная с учетом кулоновских корреляционных эффектов, имеет аномальный линейный возрастающий участок, что полностью согласуется с экспериментом. Для интерпретации полученной температурной зависимости магнитной восприимчивости автором диссертации предложена микроскопическая модель, связывающая аномалию магнитного отклика с особенностями одночастичного спектра изучаемого соединения. Детальный анализ предлагаемой модели представлен в третьей главе диссертации.

В заключительной части второй главы для системы LaFeAsO исследуется влияние легирования на спектральные свойства. В частности, показано, что при замещении лантана неодимом рассчитанные спектральные функции хорошо согласуются с экспериментом. Показано отсутствие явной связи между величинами перенормировок квазичастичных масс различных 3d состояний железа в родительских соединениях NdFeAsO и LaFeAsO со значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние в серии (La,Nd)FeAsO_{1-x}F_x.

В **третьей главе** содержатся результаты расчетов спектральных свойств и температурной зависимости магнитной восприимчивости соединений BaFe₂As₂ и KFe₂As₂ в парамагнитном состоянии. Установлено, что в исследованных соединениях корреляционные эффекты не являются слабыми, приводят к существенному усилению эффективной массы квазичастиц, а их учет является принципиально важным для описания фотоэмиссионных спектров с угловым разрешением. Автором показано, что характер влияния кулоновских корреляций на спектральные свойства BaFe₂As₂ и KFe₂As₂ требует выделения как исследованных соединений, а также других представителей пниктидов и халькогенидов железа, в новый класс «промежуточно-коррелированных» систем.

Во второй части главы демонстрируется необходимость учета корреляционных эффектов для описания аномального температурного роста магнитной восприимчивости BaFe_2As_2 и KFe_2As_2 , регистрируемого экспериментально в парамагнитном состоянии. На основании согласия результатов расчетов с экспериментом, путем анализа полученных данных в рамках однозонной модели, делается вывод о справедливости микроскопического механизма формирования аномалии магнитного оклика в пниктидах и халькогенидах, изложенной во второй главе диссертации.

В **четвертой главе** приведены результаты анализа электронной структуры оксипниктидных изоструктурных соединений LaFePO и LaNiPO . Показано, что учет кулоновских корреляций в 3d оболочке железа позволяет добиться согласия рассчитываемых спектральных функций с фотоэмиссионными спектрами. Установлено, что система LaNiPO , в отличие от LaFePO и других пниктидов железа, является сильно коррелированным соединением, в котором корреляционные эффекты не только перенормируют спектральные функции в окрестности энергии Ферми, но также приводят к вытеснению спектрального веса в хаббардовские зоны.

В **пятой главе** обсуждается влияние корреляционных эффектов на спектральные свойства соединения LiFeAs . Демонстрируется хорошее согласие результатов расчета спектральных свойств методом DFT+DMFT с фотоэмиссионными спектрами с угловым разрешением. В частности, установлено, что учет кулоновских корреляций позволяет объяснить слабо выраженный нестинг электронных и дырочных участков поверхности Ферми. Показано, что данная уникальная особенность поверхности Ферми LiFeAs , не характерная для других пниктидов и халькогенидов железа, формируется благодаря неравномерности сдвигов и перенормировок зон в окрестности уровня Ферми, вызванной орбитальной селективностью корреляционных эффектов.

В **шестой главе** описаны результаты исследования перехода металл-диэлектрик в серии соединений $\text{NaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{As}$ методом DFT+DMFT. Показано, что учет кулоновских корреляций позволяет объяснить формирование диэлектрического состояния при $x=0.5$. Продемонстрировано, что использование модели сдвига уровня Ферми дает лишь качественно верный результат, а для достижения количественного согласия рассчитываемой электронной структуры с экспериментом, необходим явный учет замещения железа медью, моделируемый в соответствующей расширенной элементарной ячейке. Дополнительно для случаев $x=0$ и $x=0.5$ приведены результаты расчета обменных интегралов модели Гайзенберга, которые хорошо согласуются с экспериментальными оценками.

В **седьмой главе** изучается взаимосвязь кулоновских корреляций со спектральными, магнитными и решеточными свойствами базовой системы FeSe . Путем выполнения

структурной оптимизации установлено, что учет корреляционного вклада во внутреннюю энергию является принципиально важным для корректного описания структурных свойств FeSe как при нормальном, так и повышенном давлении. Показано, что расширение элементарной ячейки сопровождается изоструктурным переходом и переходом Лифшица, вызванным пересечением уровня Ферми особенностью Ван Хова в окрестности точки М зоны Бриллюэна. Продемонстрировано, что переход Лифшица также возможен и при уменьшении объема элементарной ячейки.

В **восьмой главе** приводятся результаты исследования спектральных, магнитных и структурных свойств соединения FeS при нормальном давлении, а также их изменение, вызванное сжатием элементарной ячейки. Показано, что согласие данных расчетов с экспериментом возможно только при учете локальных кулоновских корреляций в рамках подхода DFT+DMFT. Установлено, что при увеличении объема ячейки, аналогично системе FeSe, в соединении FeS происходит переход Лифшица, вызванный пересечением уровня Ферми особенностью Ван Хова. Сделаны выводы об определяющей роли положения особенности Ван Хова для понимания механизмов фазовых переходов в квазидвумерных ВТСП соединениях на основе железа.

Каждая глава диссертации оканчивается промежуточным заключением с кратким описанием полученного результата, что облегчает восприятие материала. Общие выводы работы, отражающие наиболее важные результаты, сформулированы в **заключении**.

Достоверность результатов диссертации не вызывает сомнений и обеспечивается применением передовых методик расчета спектральных, магнитных и решеточных свойств систем на основе переходных металлов, обоснованным выбором моделей и приближений, а также согласием рассчитанных физических характеристик с экспериментальными данными.

Все результаты диссертационного исследования были получены впервые, обладают несомненной **научной новизной** и представлены в 20 статьях в изданиях, входящих в Перечень ВАК и индексируемых в российских и международных базах данных. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационного исследования. Анализ текста диссертации и изучение опубликованных материалов по теме исследований позволяет сделать вывод о том, что сформулированная автором цель, заключающаяся в установлении взаимосвязи между кулоновскими корреляционными эффектами в 3d оболочке и аномалиями спектральных, магнитных и решеточных свойств представителей основных классов пниктидов и халькогенидов железа, достигнута.

В процессе ознакомления с диссертационной работой С.Л. Скорнякова возникли следующие вопросы и замечания:

1. Локальные кулоновские корреляции учитывались в методе DFT+DMFT. Какие выводы могли бы быть получены в более простой схеме DFT+U?

2. Основные положения, выносимые на защиту: первый и второй пункт равнозначны.
3. Рисунок 2.1. В тексте указано, что спектральные функции получены для различных значений хаббардовского параметра U и хундовского параметра J , однако сравнение проводится для одинаковых J (0.7 эВ) и мало отличающихся U (4 и 5 эВ). Могут ли измениться выводы при больших различиях значений U ?
4. Глава 2 и 7. Что подразумевается под «физически обоснованными величинами U и J »? Как уже установлено, универсальных значений не существует. Для одного и того же соединения выбираются различные U для интерпретации различных свойств, например, U для $Mn3d$ в манганитах выбиралось от 2 до 10 эВ в согласии с тем или иным свойством. Различные U используются для разнозарядных ионов и даже для атомов одного соединения, но разной структуры (кубическая, тетрагональная, моноклинная в случае диоксидов).
5. В разделе 8.6 (стр.275-276) при расчете поправки двойного учета кулоновского взаимодействия $V_{dc}=U(N_d-1/2)-J/2(N_d-1)$ рассматривались заселенности, соответствующие Fe^+ , Fe^{2+} и Fe^{3+} , и варьировалась только постоянная решетки. Однако, известно, что U для разнозарядных ионов железа отличается на 2-3 эВ. Как изменяться результаты, если это учесть?
6. В последних работах (Nature, 601, 35 2022) орбитальная дифференциация связывается с менее когерентной d_{xy} -орбиталью, как это соотносится с результатами диссертационной работы?
7. В работе сделан вывод о необходимости учета локальных кулоновских корреляций и их орбитальной селективности. Однако, для данных систем, особенно для халькогенидов, могут быть важны нелокальные кулоновские взаимодействия для объяснения поверхности Ферми (Phys. Rev. Lett. 123, 256401 2019).

Указанные замечания не снижают общую ценность диссертационной работы и не ставят под сомнение полученные результаты и выводы.

В заключение можно сказать, что диссертационная работа «Кулоновские корреляции и аномалии спектральных, магнитных и решеточных свойств пниктидов и халькогенидов железа» выполнена на очень высоком научном уровне и удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (ред. от 11.09.2021), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Сергей Львович Скорняков, безусловно заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Автор отзыва согласен на обработку персональных данных



Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
квантовой химии и спектроскопии
им. профессора А.Л. Ивановского
ФГБУН Института химии твердого тела
Уральского отделения Российской
академии наук


Медведева Надежда Ивановна

620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
e-mail: Medvedeva@ihim.uran.ru
тел. (343) 362-35-54

дата составления отзыва «20» сентября 2022 г.

С отзывом ознакомлен
С.А. Сторицкий 26.09.2022

Подпись Медведевой Н.И. заверяю
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН,  

Е.А. Богданова

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Медведева Надежда Ивановна

Ученая степень: доктор физико-математических наук, специальность 02.00.21 - Химия
твердого тела

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 им.
профессора А.Л. Ивановского

Почтовый адрес: 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Телефон: (343) 362-35-54

e-mail: Medvedeva@ihim.uran.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. Serdtsev, A.V. First-principles study of electronic structure, sodium diffusion, and (de)intercalation in NASICON NaMR(MoO₄)₃ (M = Mg, Ni; R = Cr, Fe) [Text] / A.V. Serdtsev, N.I. Medvedeva // Ionics. — 2021. — Vol. 27. — P. 3383–3392.
2. Buzlukov, A.L. Coexistence of three types of sodium motion in double molybdate Na₉Sc(MoO₄)₆: ²³Na and ⁴⁵Sc NMR data and ab initio calculations [Text] / A.L. Buzlukov, I.Yu. Arapova, Y.V. Baklanova, N.I. Medvedeva, T.A. Denisova, A.A. Savina, B.I. Lazoryak, E.G. Khaikina, M.Bardet // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2020. — Vol. 22. — P. 144–147.
3. Kellerman, D.G. An insight into indium effect on the crystal structure and thermoluminescence of LiMgPO₄: Combined experiment and ab initio calculations [Text] / D.G. Kellerman, M.O. Kalinkin, A.P. Tyutyunnik, N.I. Medvedeva, R.M. Abashev, A.L. Surdo // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 846. — № 156242.
4. Serdtsev, A.V. Electronic structure and sodium-ion diffusion in glaserite-type A_{3-x}Na_{1+x}(MoO₄)₂ (A = Cs, K) studied with first-principles calculations [Text] / A.V. Serdtsev, D.V. Suetin, S.F. Solodovnikov, O.A. Gulyaeva, N.I. Medvedeva // Solid State Ionics — 2020. — Vol. 357. — № 115484.
5. Serdtsev, A.V. Sodium diffusion and redox properties of alluaudite Na_{2+2x}M_{2-x}(MoO₄)₃ (M= Fe, Co, Ni) from DFT+U study [Text] / A.V. Serdtsev, S.F. Solodovnikov, N.I. Medvedeva // Materials Today Communications. — 2020. — V. 22. — № 100825.
6. Suetin, D.V. First-Principles Study of Structure, Magnetic Properties, and Stability of η-Carbides (M,Fe)₃W₃C (M = Ti, V, Cr, Mn, Co, and Ni) [Text] / D.V. Suetin, N.I. Medvedeva // Physica Status Solidi (B). — 2019. — Vol. 256. — № 1900108.
7. Medvedeva, N.I. Ab initio simulation of oxygen vacancies in LiMgPO₄ [Text] / N. I. Medvedeva, D.G. Kellerman, M.O. Kalinkin // Materials Research Express. — 2019. — Vol. 6. — № 106304.
8. Zhukov, V.P. First-Principles Study of intrinsic defects in CdO [Text] / V.P. Zhukov, N.I. Medvedeva, V.N. Krasilnikov // International Journal of Modern Physics. — 2018. — Vol. 32. — № 1850059.
9. Medvedeva, N.I. Deformation behavior of Mo₅SiB₂ [Text] / N.I. Medvedeva, O.Y. Kontsevoi, A.J. Freeman, J.H. Perepezko // Intermetallics. — 2017. — Vol. 90. — P. 54-57.
10. Suetin, D.V. Structural, electronic and magnetic properties of η-carbides M₃W₃C (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [Text] / D.V. Suetin, N.I. Medvedeva // Journal of Alloys and Compounds. — 2016. — Vol. 681. — P. 508-515.

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

21 сентября 2022 г.

Е.А. Богданова