



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)
Первомайская ул., 91,
г. Екатеринбург, 620990
тел. (343) 374-52-19, факс (343) 374-44-95
e-mail: server@ihim.uran.ru

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химии твердого тела
Уральского Отделения Российской академии наук,
член-корреспондент Виктор Леонидович Кожевников

21.01.2015 № 10351-1032-29

На № _____ от _____



«21» января 2015 г

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Николаева Сергея Алексеевича «Первопринципное моделирование динамики решетки, ферроэлектрической поляризации и орбитального магнетизма в сложных оксидах марганца», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Николаева Сергея Алексеевича посвящена теоретическому исследованию механизмов формирования магнитного упорядочения и макроскопической поляризации в оксидных системах. Основная цель диссертационной работы - установление влияния магнитного порядка на динамику решетки, механизмов возникновения ферроэлектрической поляризации в модели двойного обмена, а также расчет орбитальных магнитных моментов в сложных оксидах марганца.

Актуальность темы диссертации

Представители класса сложных оксидов марганца обладают рядом важных эффектов, таких как колоссальное магнетосопротивление, магнитоэлектрический эффект, слабый ферромагнетизм. Многие манганиты являются мультиферроиками, материалами, в которых ферроэлектричество и магнитное упорядочение проявляются в одной фазе.

В настоящее время манганиты являются активно изучаемыми системами и привлекают интерес, как с технологической, так и фундаментальной точки зрения. Тем не менее, для многих представителей данного класса до сих пор однозначно не установлены механизмы, ответственные за их свойства. В частности, в рамках существующих подходов не достигнута единая точка зрения относительно возникновения несобственного ферроэлектричества в орторомбических манганитах $Y\text{MnO}_3$ и $Tb\text{MnO}_3$, которые обладают различной периодичностью магнитной структуры, что, в свою очередь, определяет разные механизмы электрической поляризации. Кроме того, для расчета макроскопической поляризации используются различные подходы, основанные на чисто ионном распределении зарядов, в котором нарушение операции инверсионной симметрии в магнитной конфигурации приводит к смещению атомов относительно их centrosymmetric позиций, или на формализме фаз Берри. Однако второй формализм редко применяется в модельных подходах.

Для исследуемых соединений наблюдается взаимосвязь электронных, магнитных и решеточных степеней свободы. Это определяет задачу проведения расчетов и создания эффективных моделей на основе первопринципных методов с целью интерпретации экспериментальных данных и установления микроскопических механизмов наблюдаемых свойств. В частности, недостаток теоретического описания колебательных спектров в сложных оксидах марганца определяет важность проведения первопринципных расчетов динамики решетки.

Необходимо отметить, что реализация современной теории орбитальной намагниченности из первых принципов также представляет большой теоретический интерес, поскольку апробация данной теории реализована лишь на примере экзотических моделей и простых металлов.

В связи с этим, тема диссертационной работы является актуальной.

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, двух приложений, списка условных обозначений и списка литературы. Объем диссертации составляет 119 страниц печатного текста, 3 таблицы и 19 рисунков. После каждой главы автором сформулированы выводы. Содержание диссертации изложено грамотно, ясно и

последовательно.

Во *введении* автор обосновывает актуальность исследования, формулирует цели, научную новизну и практическую значимость работы, приводит выносимые на защиту положения, указывает свой личный вклад и апробацию.

В *первой главе* приведен обзор первопринципных методов расчета электронной структуры и динамики решетки в твердых телах, а также современных теорий электрической поляризации и орбитальной намагниченности. В конце главы с учетом целей диссертационной работы сформулированы основные задачи исследования.

Во *второй главе* представлены результаты первопринципного исследования влияния магнитного порядка на динамику решетки в низкотемпературной фазе орторомбического YMnO_3 . Показано, что магнитная конфигурация зависит от электронных корреляций: антиферромагнитная (АФМ) конфигурация А-типа получена для значения $U = 6.0$ эВ, а АФМ конфигурация Е-типа соответствует основному магнитному состоянию системы для параметра $U < 6.0$ эВ. В рамках теории возмущений функционала плотности получены эффективные заряды Борна, тензор диэлектрической проницаемости, а также дисперсионные кривые и фононные плотности состояний YMnO_3 с и без учета неаналитических поправок в динамическую матрицу. На основе полученных колебательных спектров показано, что экспериментально наблюдаемые высокочастотные пики обусловлены установлением антиферромагнитного порядка Е-типа и переходом в низкотемпературную фазу. Также отмечается важность электронных корреляционных эффектов, учет которых приводит к наиболее выраженному проявлению пиков.

Третья глава посвящена теоретическому исследованию ферроэлектрической поляризации в манганитах в рамках приближения Хартри-Фока и модели двойного обмена для эффективной модели Хаббарда. В этой главе на основе формализма фаз Берри рассчитаны угловые зависимости электрической поляризации от ориентации магнитных моментов в той или иной конфигурации. На основе теории возмущений для функций Ванье в пределе двойного обмена автор выводит аналитическое выражение для электрической поляризации через корреляционные функции, которые определяются взаимной ориентацией магнитных моментов в системе. Показано, что возникновение электрической поляризации в орторомбических манганитах связано с деформацией пространственно однородной магнитной структуры спиновой спирали и орбитальным упорядочением антиферро-типа. Для гексагонального YMnO_3 показано, что основной

вклад в дипольный момент связан с переносом заряда между следующими ближайшими соседями в смежных плоскостях. В этой главе приведены также результаты исследования ферроэлектрических свойств моноклинного BiMnO_3 . Согласно проведенному анализу, электрическая поляризация BiMnO_3 пропорциональна коррелятору между антиферромагнитными компонентами магнитных моментов атомов марганца.

В *четвертой главе* изложены результаты исследования, направленного на разработку метода расчета орбитальных магнитных моментов на основе приближения Хартри-Фока для эффективной модели и современной теории орбитальной намагниченности, а также апробации метода на примере LaMnO_3 . Используя разложение волновой функции в базисе ортонормированных атомоподобных орбиталей, автором получено выражение в рамках современной теории для орбитального магнитного момента, который представлен в виде суммы двух вкладов: стандартного определения через матричные элементы оператора углового момента и поправок, возникающих в современной теории. Апробация на примере LaMnO_3 показала, что величина орбитального момента определяется главным образом стандартным вкладом. Показано, что дисперсионная зависимость поправок в обратном пространстве может превышать значение стандартного вклада, однако при интегрировании по зоне Бриллюэна значения в отдельных k -точках компенсируют друг друга, приводя к малому значению поправки.

В *заключении* приведены основные выводы по всем результатам исследования.

В *приложении* автор приводит таблицу неприводимых представлений для групп симметрии орторомбической фазы YMnO_3 , а также параметры эффективных моделей в представлении кристаллического поля, которые используются для оценки величины дипольного момента по теории возмущений.

Список литературы содержит достаточное количество материала для общего представления о текущем состоянии исследований в области диссертационной работы, а также о личном вкладе автора в работу.

Представленная диссертационная работа выглядит логически завершенной, научно обоснованной и значимой по содержанию.

Научная новизна полученных результатов работы определяется оригинальностью используемых теоретических подходов и подтверждается публикациями в авторитетных научных журналах. В диссертационной работе впервые проведены

первопринципные исследования динамики решетки орторомбической фазы YMnO_3 и механизмов возникновения электрической поляризации в сложных оксидах марганца на основе модели двойного обмена и приближения Хартри-Фока. Впервые современная теория орбитальной намагниченности реализована в рамках приближения Хартри-Фока для эффективной модели Хаббарда и использована для исследования ферроэлектрических свойств и орбитального магнетизма оксидных систем.

Практическая ценность результатов заключается в установлении связи магнитных и колебательных степеней свободы в сложных оксидах марганца, построении наглядной физической модели и более глубоком понимании механизмов электрической поляризации в мультиферроиках. Разработанный метод расчета орбитальных магнитных моментов является универсальным и может быть использован для изучения распределения магнитных моментов в других системах. Отсюда возникает возможность предсказания свойств сложных оксидов переходных металлов с различной структурой и составом, что доказывается совокупностью полученных в работе результатов. Разработанная методика создает базис для дальнейшего развития современной теории мультиферроиков в рамках первопринципных методов.

Защищаемые положения отражают научную новизну и практическую ценность и подтверждены результатами исследования.

Достоверность результатов диссертационной работы обоснована выбором методов исследования, а также подтверждена публикациями в ведущих зарубежных журналах.

Результаты диссертационной работы представляют интерес для специалистов в области физики конденсированного состояния, которые занимаются изучением свойств сложных оксидов марганца, мультиферроиков и сильнокоррелированных систем.

Замечания к диссертации и автореферату:

1. Автор диссертации не всегда приводит сравнение с экспериментальными данными. Например, нет сравнения с экспериментом для рассчитанного значения орбитального магнитного момента LaMnO_3 .

2. Стабильность магнитной конфигурации определялась по минимуму полной

энергии, однако более корректно использовать расчеты обменных параметров.

3. Для YMnO_3 установлена зависимость магнитной конфигурации от значения U . Проводилась ли теоретическая оценка U для YMnO_3 или подобных оксидов марганца?

4. В уравнениях (1.100) и (1.101), стр.35, рассматриваемая система (заряженная частица в электрическом поле) не является замкнутой, $E \neq \text{const}$, поэтому использование теоремы Лиувилля не является корректным.

5. В тексте диссертации автор использует термины и словосочетания, которые, на наш взгляд, заимствованы из англоязычной научной литературы. Например, термин «ферроэлектрическая активность», «фазовый объем будет изменяться в течение эволюции» (стр. 15). Приближение GGA (Generalized Gradient Approximation) в русском варианте расшифровывается как «обобщенное градиентное приближение», а в диссертации используется расшифровка «приближение обобщенных градиентов» (стр. 13, 101).

6. В тексте диссертации имеется ряд опечаток: уравнение (1.27), стр.18 пропущена двойка в знаменателе дифференциала; значения зарядов в табл. 2.2 (стр.45) приведены в эВ; критерий сходимости для энергии и межатомных сил указан 10^{-9} эВ (стр.41), однако сложно достичь такой точности и силы должны быть в единицах эВ/Å.

Общее заключение по диссертации С.А. Николаева.

Содержание диссертации соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. Автореферат соответствует содержанию диссертации и корректно отражает полученные результаты. Диссертационная работа С.А. Николаева «Первопринципное моделирование динамики решетки, ферроэлектрической поляризации и орбитального магнетизма в сложных оксидах марганца» является законченной научно-квалификационной работой. Положения и выводы диссертации обоснованы, а замеченные недостатки не снижают научную и практическую ценность работы. Диссертационная работа написана на хорошем научном языке и отвечает критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Николаев Сергей Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного

состояния.

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и приняты на семинаре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (Протокол №12 от 25 декабря 2014 года).

Отзыв составлен заведующим лабораторией квантовой химии и спектроскопии, доктором химических наук, профессором Михаилом Владимировичем Кузнецовым, телефон: (343) 362-33-56, электронная почта: kuznetsov@ihim.uran.ru и главным научным сотрудником лаборатории квантовой химии и спектроскопии, доктором физико-математических наук Медведевой Надеждой Ивановной, телефон: (343)362-35-54, электронная почта medvedeva@ihim.uran.ru.

Заведующий лабораторией
квантовой химии и спектроскопии
доктор химических наук, профессор

М.В. Кузнецов

Главный научный сотрудник лаборатории
квантовой химии и спектроскопии,
доктором физико-математических наук

Н.И. Медведева

Подписи М.В. Кузнецова и Н.И. Медведевой заверяю
Ученый секретарь института,
доктор химических наук



Т.А. Денисова