

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Мазуренко Владимира Владимировича

“Влияние гибридизации атомных состояний, электронных корреляций и спин-орбитальной связи на магнитные свойства соединений переходных металлов”,

представленную на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы исследования. Одно из важных направлений современной физики конденсированного состояния заключается в моделировании, микроскопическом объяснении и предсказании физических свойств соединений переходных металлов. В этих системах электроны, принадлежащие частично заполненной 3d оболочке, испытывают сильное кулоновское отталкивание, что приводит к возможности резкого изменения электронных, магнитных или транспортных свойств соединения при слабом изменении внешних параметров. Огромный прогресс в моделировании сильно коррелированных соединений связан с развитием численных методов на основе приближения локальной электронной плотности с учетом одноузельного кулоновского взаимодействия (LDA+U) и теории динамического среднего поля (DMFT), объединенной с приближением локальной электронной плотности (LDA+DMFT). Особенностью этих подходов является отсутствие в численной схеме подгоночных параметров, максимально точный учет кристаллической структуры и химической связи конкретного соединения. Оба метода успешно применяются для объяснения электронных и магнитных свойств соединений. Однако такие первопринципные подходы для моделирования физических свойств соединений переходных металлов до сих пор не являются совершенными, универсальными и требуют дальнейшего развития. Одной из нерешенных задач является корректное моделирование экспериментальных спектров магнитных возбуждений, которые невозможно объяснить в рамках имеющихся подходов. Требуется разработка на основе первопринципных подходов магнитных моделей, учитывающих не только электронные корреляции, но и спин-орбитальную связь, а также гибридизацию атомных состояний. Исходя из этого актуальность выбранной темы исследования диссертации Мазуренко В.В., связанная с развитием новых численных методов для расчета магнитных взаимодействий в сильно коррелированных соединениях, не вызывает сомнений.

Научная новизна исследования обеспечивается разработкой оригинальных первопринципных методов и программ для расчета магнитных взаимодействий с учетом спин-орбитальной связи, электронных корреляций и гибридизации атомных состояний. Предлагаемые методы позволяют раскрыть микроскопические механизмы формирования магнитных свойств соединений переходных металлов, что является принципиально важным для построения на основе сильнокоррелированных систем новых технологий обработки информации. Наряду с методическими результатами, представляющими самостоятельную ценность, автором были получены новые физические результаты, касающиеся:

- характеристик слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках;
- формирования магнитной структуры низкоразмерных квантовых магнетиков;
- взаимосвязи электронных, магнитных и транспортных свойств в сильнокоррелированных металлах.

Научная и практическая ценность работы. Все части диссертации объединяет идея о развитии новых первопринципных подходов для моделирования экспериментальных спектров магнитных возбуждений современных материалов. Разработанные в диссертации методы являются универсальными с той точки зрения, что могут использоваться для описания разных классов сильнокоррелированных систем. Так метод расчета анизотропных обменных взаимодействий, позволил не только промоделировать слабый ферромагнетизм в антиферромагнетиках, но и объяснить анизотропию, наблюдаемую в экспериментах по рассеянию нейтронов и электронному спиновому резонансу для низкоразмерного квантового магнетика $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$.

Важной отличительной особенностью практической части диссертации, в которой проводятся исследования актуальных материалов, является то, что при изучении разных классов магнитных сильнокоррелированных систем автор реализует единый стандартизованный подход. Такой подход включает в себя описание основного состояния материала при помощи расчетов в приближении локальной электронной плотности, определение параметров магнитных и электронных моделей в рамках разработанных методов и решение моделей с целью воспроизведения экспериментальных данных.

Моделирование спектров проводимости отдельных атомов кобальта на поверхности платины придает диссертационному исследованию значительный прикладной интерес, поскольку эти результаты могут быть использованы для создания новых устройств обработки информации. Дополнительным подтверждением новизны и значимости

результатов и выводов исследования служит высокий индекс цитируемости работ, опубликованных по теме диссертации. Следует отметить, что результаты работы были неоднократно доложены автором на российских и международных научных конференциях, и достаточно полно представлены в публикациях в ведущих физических журналах.

Анализ работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 213 страницах, содержит 52 рисунка и 15 таблиц. Список литературы включает 214 наименований. Ниже дан краткий обзор диссертации и выделены наиболее важные результаты, полученные Мазуренко В.В.

В первой главе работы автор проводит обзор методов, подходов и моделей, используемых для описания сильнокоррелированных систем. Приводятся основные уравнения приближения локальной электронной плотности, локальной электронной плотности с учетом кулоновских корреляций, а также рассмотрена теория динамического среднего поля; обсуждается их применение к расчетам электронных и магнитных свойств соединений переходных металлов. Далее приводится обзор первопринципных и модельных методов расчета магнитных взаимодействий в сильнокоррелированных системах. Сформулирована проблема, решаемая в диссертационном исследовании – модификация имеющихся методик и программ с целью корректного учета электронных корреляций, спин-орбитальной связи и особенностей химической связи (гибридизации состояний).

Во второй главе диссертации разрабатываются новые методы и методики для расчета магнитных взаимодействий в соединениях переходных металлов. При этом упор делается на сохранение простоты базовых магнитных моделей (модель Гейзенберга) и увеличении объема информации о системе в параметрах модельного гамильтониана. Автором проведена огромная методическая работа, в которой можно выделить три основные направления.

Автором разработан метод, учитывающий по теории возмущений спин-орбитальную связь для 3d состояний металла (раздел 2.1). В отличие от существующих вариантов учета спин-орбитальной связи, в предлагаемом методе рассматривается одноузельный вклад во вращающий магнитный момент, учет которого важен для корректного предсказания угла отклонения магнитного момента. Метод позволяет определить полный набор анизотропных магнитных взаимодействий в системе (магнитный вращающий момент на узле, взаимодействие Дзялошинского-Мории и элементы тензора симметричного анизотропного обмена) и моделировать явления слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках.

Второе направление (раздел 2.2) связано с разработкой методов учета гибридизации металл-лиганд при моделировании магнитных свойств. Автором получено выражение для

изотропного обменного взаимодействия и предсказано появление ферромагнитного вклада из-за перекрытия магнитных d -состояний металла на атоме лиганда.

Третье методическое направление (раздел 2.3) связано с разработкой методов расчета обменных взаимодействий в коррелированных металлах в рамках теории динамического среднего поля.

В третьей главе диссертации проводится апробация метода расчета анизотропных обменных взаимодействий. К оригинальным результатам работы следует отнести определение полного набора изотропных и анизотропных магнитных взаимодействий, а также описание явления слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках Fe_2O_3 и La_2CuO_4 .

Результаты моделирования низкоразмерных квантовых систем, представленные в четвертой главе, опираются на разработанный метод учета гибридизации металл-лиганд при построении магнитной модели. Для низкоразмерных оксидов меди LiCu_2O_2 и $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ установлено влияние отдельных вкладов в функцию Ванье на результирующее изотропное обменное взаимодействие между магнитными моментами. Установлено наличие ферромагнитного вклада, связанного с внутриатомным обменным взаимодействием на атоме кислорода, которое возникает из-за перекрывания орбиталей Ванье, центрированных на ближайших атомах меди. Показано, что в случае близкой к 90° -связи металл-лиганд-металл происходит частичное или полное подавление антиферромагнитного взаимодействия между атомами меди, находящихся в ближайших позициях. Проведенные расчеты позволили объяснить результаты экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов.

Пятая и шестая главы диссертации содержат новые подходы к решению проблемы описания физических свойств коррелированных металлов и коррелированных зонных изоляторов. В пятой главе сравнение модели коррелированного зонного изолятора и модели изолятора Кондо для силицида железа показало, что первая модель более корректно описывает зонную структуру в рамках приближения локальной плотности. Учет динамических корреляционных эффектов, проведенный с использованием метода DMFT, позволил автору воспроизвести температурные зависимости магнитной восприимчивости и оптической проводимости, а также эффективные массы носителей заряда в соответствии с экспериментальными спектрами. Впервые объяснена концентрационная зависимость магнитных свойств в твердых растворах $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, что стало возможным благодаря привлечению теории ферромагнетизма Стонера в рамках DMFT.

В шестой главе рассмотрены магнитные взаимодействия и проводимость в системе атом кобальта на поверхности платины, которая представляет большой научный и

технологический интерес в области создания новых квантовых информационных устройств. Для корректного воспроизведения экспериментальных СТМ спектров, в электронный гамильтониан включены как орбитали атома и поверхности, так и орбитали щупа микроскопа. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о важности учета динамических кулоновских корреляций для объяснения и воспроизведения экспериментальных спектров. В рамках предложенного метода объяснена причина несоответствия экспериментальных и теоретических оценок магнитных взаимодействий между атомами кобальта на поверхности платины. Показано, что проводимость может варьироваться в широких пределах в зависимости от гибридизации состояний кобальта, что является важным в области спинтроники.

В заключении диссертации представлены основные результаты и выводы, а также перспективы дальнейшего развития этой области. К наиболее актуальным направлениям отнесено моделирование магнитных взаимодействий в парамагнитных фазах и сверхбыстрых магнитных возбуждений. Следует отметить, что автор, который является специалистом по расчету магнитных взаимодействий в сильнокоррелированных системах, не только указывает методы и подходы для решения этих задач, но уже имеет конкретные разработки в этом направлении (учет нелокальных спиновых и орбитальных возбуждений).

Достоверность результатов и обоснованность научных положений, выводов, рекомендаций. Все представленные положения и выводы диссертации Мазуренко В.В. сформулированы по результатам исследований, базирующихся на достаточном числе исходных экспериментальных и теоретических данных. На каждом этапе диссертационного исследования автор проводит тщательный критический анализ полученных методических и практических результатов, а также выполняет их сравнение с данными предыдущих экспериментальных и теоретических работ. Полученные результаты опубликованы в ведущих физических изданиях, таких как Physical Review B. Таким образом, можно сделать вывод, что результаты работы достоверны, а выводы и сформулированные на их основе положения обоснованы.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Основные замечания и вопросы по диссертации:

- 1) Как уже отмечалось выше диссертация выполнена в едином стиле, однако в ряде случаев автор не выдерживает общего методического подхода к объектам исследования и не проводит анализа достаточно важных, на мой взгляд результатов. Например, в главе 3 дано очень краткое описание электронной структуры

соединений Fe_2O_3 и La_2CuO_4 . Не представлены и не проанализированы полные и парциальные плотности состояний, рассчитанные в приближении локальной электронной плотности.

- 2) Описание всех объектов диссертационного исследования связано с корректным учетом одноузельного кулоновского взаимодействия в этих системах. Автор использует разные подходы к определению параметра U при проведении LDA+ U и DMFT расчетов. Остается неясным, почему для железа в случае соединения Fe_2O_3 был использован параметр $U=5$ эВ, а в DMFT расчетах для силицида железа $U=1$ эВ. В работе не обоснован выбор $U=5$ эВ, $J=0.88$ эВ для Fe_2O_3 и не исследована зависимость энергетической щели и магнитных параметров от U и J . Значения изотропных обменных взаимодействий приведены в мэВ до третьего знака, что на мой взгляд выходит за рамки точности расчета.
- 3) При моделировании силицида железа (глава 5) автором было получено сужение спектра вблизи уровня Ферми, что дало возможность корректно воспроизвести результаты оптических экспериментов и фотоэмиссионных экспериментов с угловым разрешением. Однако на рассчитанных спектральных функциях также наблюдаются нижняя и верхняя хаббардовские зоны. Имеется ли экспериментальное подтверждение существования этих особенностей в спектрах электронных возбуждений?
- 4) В главе 6 рассмотрена система, состоящая из атома кобальта, адсорбированного на поверхности платины. Известно, что на эксперименте наблюдаются кластеры (островки, полосы) кобальта. Можно ли на основании сделанных расчетов предсказать электронные и магнитные свойства для таких многоатомных систем? Как Ваши результаты для Co/Pt соотносятся с *ab-initio* предсказаниями магнитной анизотропии в системе Fe/Pt (Phys.Rev.Lett. 157204, 2013)?
- 5) Имеется ряд мелких стилистических замечаний (стр.9 «редукция магнитного момента»; стр.10, 43 и далее «реалистичное моделирование»; «реалистичная многоорбитальная примесная модель»; использование англоязычных и русских терминов: стр.20 - функционал электронной плотности ФЭП, а приближение локальной электронной плотности LDA; функционал «от» электронной плотности; стр.26 «смешенная» валентность; стр.35 «решеточная» задача; «поверхностная наносистема».
- 6) Стр. 81. Утверждение « В соответствии с фундаментальными физическими законами любое тело в равновесии должно быть максимально однородным» является спорным.

Указанные замечания не снижают общей ценности работы, содержащей важные данные о микроскопических механизмах формирования магнитных свойств соединений переходных металлов. Считаю, что диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу и может быть квалифицирована как новое крупное достижение в развитии теоретического моделирования электронных и магнитных свойств конденсированных систем.

Диссертация Мазуренко Владимира Владимировича "Влияние гибридизации атомных состояний, электронных корреляций и спин-орбитальной связи на магнитные свойства соединений переходных металлов" полностью соответствует критериям "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а сам автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07– физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,
Главный научный сотрудник лаборатории
Квантовой химии и спектроскопии ФГБУН
Институт химии твердого тела УрО РАН,
Доктор физико-математических наук

Медведева Надежда Ивановна

Дата: 01.09.2014

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 Института химии твердого тела УрО РАН,
Доктор химических наук

Денисова Т.А.



Дата: 01.09.2014