

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу

**Сергея Алексеевича Николаева**

**«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

### **Актуальность темы диссертации**

Диссертационная работа посвящена первопринципному исследованию особенностей колебательных спектров, ферроэлектрических свойств и орбитального магнетизма в сложных оксидах марганца. Манганиты являются объектом большого числа исследований. Это связано как с большим числом интересных физических явлений (колоссальное магнитосопротивление, сегнетоэлектричество, магнитоэлектрический эффект и т.д.), наблюдаемых в таких системах, так и с возможностью их широкого технологического применения. В частности, многие представители данного класса материалов являются мультиферроиками, сложная взаимосвязь магнитных и сегнетоэлектрических свойств которых открывает широкий спектр практических приложений. В таких системах для описания физических свойств часто необходимо учитывать взаимосвязь между зарядовыми, спиновыми и решеточными степенями свободы, что является достаточно сложной теоретической проблемой. В частности, для ряда систем оксидов марганца до сих пор не найдена общая точка зрения относительно микроскопических механизмов возникновения ферроэлектричества. Проведенное в диссертации теоретическое исследование, объясняющее возникновение электрической поляризации на примере простых физических моделей, представляет собой большой научный и практический интерес. Таким образом, проведенное в диссертации первопринципное исследование динамики решетки и ферроэлектрической поляризации в манганитах, а также создание метода расчета орбитальных магнитных моментов безусловно являются актуальными научными задачами.

### **Структура, содержание и результаты работы.**

Как положительную сторону диссертации необходимо отметить достаточно широкий круг физических свойств манганитов, рассмотренный в диссертации. Три главы – три

круга проблем, связанных с разными степенями свободы: глава 2 – анализ колебательных спектров, глава 3 – исследование электрической поляризации, глава 4 – исследование орбитального магнетизма. Причем и электрической поляризации и орбитальная намагниченность являются свойствами достаточно сложными для теоретического исследования. Поэтому первая глава, в которой дается литературный обзор и описывается подход к исследованию этих свойств, занимает существенную часть диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения.

Во *введении* сформулированы актуальность и степень разработанности темы исследования, даны научная новизна и практическая ценность, а также кратко описаны методология и методы исследования, сформулированы защищаемые положения, отражен личный вклад соискателя и приведена информация о научной апробации автора по теме диссертации.

В *первой главе* «Методы расчета электронных и колебательных свойств в твердых телах», которая является литературным обзором, кратко описан формализм теории функционала электронной плотности и приближение локальной плотности, а также ее модификация в методе LDA+U, дается обзор по теории возмущений функционала плотности и приближению Хартри-Фока для эффективной модели Хаббарда, построенной в рамках первопринципных расчетов электронной структуры. Во второй части главы описаны основные положения современных теорий электрической поляризации и орбитальной намагниченности, которые лежат в основе дальнейших исследований. В конце главы формулируются конкретные задачи исследований.

Во *второй главе* «Влияние магнитного порядка на динамику решетки в орторомбическом  $\text{YMnO}_3$ » представлены результаты первопринципного моделирования колебательных спектров в низкотемпературной фазе манганита иттрия. На основе проведенных расчетов получены эффективные заряды Борна, тензор диэлектрической проницаемости, фононные плотности состояний и дисперсионные кривые для двух антиферромагнитных конфигураций А- и Е-типа. На их основе сделаны выводы, что образование двух высокотемпературных пиков, наблюдаемых экспериментально, связано с установлением магнитной конфигурации Е-типа и фазовым переходом в низкотемпературную фазу. В данном исследовании отмечается важность учета электронных корреляций в электронном спектре и неаналитических поправок в динамическую матрицу.

В *третьей главе* «Ферроэлектрическая активность в модели двойного обмена» представлено теоретическое исследование механизмов возникновения электрической поляризации сложных оксидах марганца в рамках механизма двойного обмена и

эффективной модели Хаббарда. Показано, что модель двойного обмена позволяет рассмотреть ферроэлектрическую активность манганитов на основе двух физических параметров, большого внутриатомного обменного расщепления между спинами вверх и вниз, а также внутриатомного расщепления между заполненными и незаполненными состояниями со спином вверх. Показано, что теория возмущений по этим параметрам позволяет аналитически описать электрическую поляризацию, которая будет определяться корреляционными функциями между направлениями магнитных моментов соседних атомов.

На основе представленной модели показано, что возникновение электрической поляризации в орторомбических манганитах связано с деформацией магнитной структуры типа спиновой спирали, а также образованием орбитального упорядочения антиферро-типа. Для моноклинной системы  $\text{BiMnO}_3$  показано, что электрическая поляризация лежит в плоскости  $xz$  и модулируется коррелятором компонент магнитных моментов соседних атомов марганца из двух смежных групп. Для семейства гексагональных манганитов показано, что основной вклад в образование дипольного момента вносит перенос весов функций Ванье между следующими ближайшими соседями в смежных плоскостях, что также является следствием возникновения конечной разности электрической поляризации в переходе между парными магнитными конфигурациями. Для всех представленных систем получены угловые зависимости электрической поляризации относительно угла поворота магнитных моментов, а также найдены аналитические выражения по теории возмущений.

*Четвертая глава «Исследование орбитального магнетизма в  $\text{LaMnO}_3$ »* посвящена разработке и реализации метода расчета орбитальных магнитных моментов в рамках современной теории орбитальной намагниченности и приближения Хартри-Фока для эффективной модели Хаббарда. Согласно представленным результатам, выражение для орбитального магнитного момента в базисе локализованных атомоподобных орбиталей можно представить в виде суммы стандартного вклада, который определяется через матричные элементы оператора углового момента в заданном базисе, и поправок, которые возникают из формализма современной теории. Апробация представленной схемы расчета была выполнена на примере системы  $\text{LaMnO}_3$ , которая проявляет свойства слабого ферромагнетизма. Показано, что поправки современной теории орбитальной намагниченности дают малый вклад в результирующий орбитальный магнитный момент, что является результатом их взаимного сокращения при интегрировании в обратном пространстве. Однако эти поправки имеют сильную дисперсионную зависимость и в отдельных высокосимметричных точках зоны Бриллюэна могут превышать общую

величину орбитального магнитного момента.

В заключении резюмированы основные результаты диссертационной работы.

### **Степень обоснованности, достоверность, научная новизна и практическая ценность положений и выводов, сформулированных в диссертации**

Достоверность полученных результатов гарантируется их сравнением с экспериментальными данными и применением достаточно апробированных методов исследования, которые основываются на теории функционала электронной плотности, модели Хаббарда и современных теорий электрической поляризации и орбитальной намагниченности.

Основные выводы и результаты диссертации опубликованы в ведущих зарубежных физических журналах, что также отражает важность и новизну представленного исследования.

Полученные автором диссертации результаты являются новыми. Они имеют важное научное значение для приложений в области физики конденсированного состояния.

### **Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Предложенный автором диссертации подход к расчету орбитальных магнитных моментов на основе современной теории орбитальной намагниченности и приближения Хартри-Фока может быть развит для исследования орбитального магнетизма в рамках целого ряда модельных подходов.

Предложенный для анализа ферроэлектрической поляризации в манганитах подход на основе модели двойного обмена может быть использован для расчета ферроэлектрических свойств других представителей семейства манганитов, например  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ , а также в ряде других мультиферроиков.

### **Недостатки в содержании и оформлении диссертации**

Основная часть вопросов и замечаний по диссертации связана с выбором величины хаббардовского взаимодействия  $U$  для учета электронных корреляций:

1. Во второй главе при анализе колебательных спектров  $\text{YMnO}_3$  учет корреляционных эффектов осуществлялся в рамках подхода LDA+ $U$  с  $U$  равное 2 eV и 6 eV. Из каких соображений выбиралась такая величина  $U$ ? Почему для оценки  $U$  не применялся метод constraint LDA, который был использован в следующих главах?
2. В главе 3 при анализе электронной поляризации на стр. 59 утверждается, что

«матрица одноузельного кулоновского взаимодействия была построена с использованием RPA и метода constraint LDA», однако в явном виде эта матрица в диссертации не приведена (не ясна величина  $U$ ). С другой стороны в таблице 3.1 и на Рис. 3.4 фигурирует уже 2 варианта параметра хаббардовского взаимодействия  $U=2.2$  eV и 6 eV для  $YMnO_3$ , по-видимому модельных. Неясность с выбором (или расчетом?) величины хаббардовского взаимодействия  $U$  есть и при анализе электрической поляризации в гексагональной фазе  $YMnO_3$  и в  $ViMnO_3$ .

3. В главе 4 при анализе орбитального магнитного момента  $LaMnO_3$  из текста диссертации также не вполне ясно как выбиралась матрица одноузельных взаимодействий для эффективной модели Хаббарда, которая и решалась в приближении Хартри-Фока.

4. С моей точки зрения, во всех главах, где проводились LDA и LDA+U расчеты, полезно было-бы привести в диссертации и электронную структуру, получаемую в этих расчетах.

5. Имеется в тексте диссертации и ряд мелких опечаток, например, в записи уравнения Кона-Шема (1.7), а термодинамический потенциал в (1.105) назван большим каноническим ансамблем.

#### **Заключение о соответствии диссертации установленным критериям**

Большая часть замечаний относится скорее к оформлению диссертационной работы или носит характер пожеланий. Эти замечания не ставят под сомнение значимость полученных в диссертации результатов. Диссертация Сергея Алексеевича Николаева представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой исследуются влияние магнитного порядка на динамику решетки и ферроэлектрическая активность в манганитах, а также предложен метод расчета орбитальных магнитных моментов на основе современной теории орбитальной намагниченности и приближения Хартри-Фока для эффективной модели Хаббарда. Содержание диссертационной работы соответствует формуле специальности ВАК 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, отраженной в ее паспорте, а область исследований соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом теле, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления». Результаты исследований в достаточном объеме опубликованы в печатных изданиях, автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Представленная диссертационная работа полностью соответствует требованиям,

сформулированным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор, Николаев Сергей Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник лаборатории теоретической физики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,  
доктор физико-математических наук

Кучинский Эдуард Зямович

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 106, ИЭФ УрО РАН  
тел. (343)267-8796, факс (343)267-8794  
e-mail: [kichinsk@iep.uran.ru](mailto:kichinsk@iep.uran.ru)

13.01.2015

Подпись Кучинского Э.З. удостоверяю:

Ученый секретарь Института электрофизики УрО РАН,  
к.ф.-м.н.

КОКОРИНА Е.Е.

