

Відгук на докторську дисертацію Романа Оганесовича Кузяна
«Моделювання фізичних властивостей оксидних сполук перехідних металів в рамках мікроскопічної узагальненої багатозонної моделі Габбарда»

представлену до захисту за спеціальністю 01.04.07 — Фізика твердого тіла
10 — Природничі науки

Однією з проблем фізики твердого тіла, що останні десятиріччя вийшли на чільне місце, є розуміння властивостей і опис систем із сильно корельованими станами електронів і інших збуджень. Така ситуація пов'язана як з тим, що усталені і добре розвинені підходи фізичної теорії потребують для цих систем дуже суттєвих, а інколи радикальних, доповнень і/або поправок, що викликає фундаментально-науковий інтерес, так і з тим, що саме серед таких сполук відкрито і продовжує відкриватися низка нових фізичних явищ, важливих для практичних застосувань. Наведу за приклади лише високотемпературні надпровідники і системи з «колосальним» магнітоопором. Дисертація Р.О. Кузяна присвячена розробці методів і демонстрації їх ефективності на прикладі вирішення актуальних задач властивостей оксидних сполук, які містять іони перехідних металів або леговані ними.

Це коло задач є чи не найбільш актуальним у сучасних світових дослідженнях з фізики твердого тіла. Якщо ще додати, що досить широке коло прикладів, на яких Р.О. Кузян демонструє ефективність застосовуваного ним підходу, також обрано з числа найбільш гострих і важливих питань сучасних досліджень у цій галузі, то актуальність і своєчасність теми, обраної Р.О. Кузеню, теми досліджень стає очевидною. Принагідно відмічу, що ця тема досліджень входить до кола пріоритетних напрямків досліджень, визначених нормативними документами в Україні. Дослідження проводились дисертантом, як у рамках держбюджетних тем НАН України так і за програмами (темами, завданнями) міжнародного наукового співробітництва. Назви тем обох згаданих типів наведені дисертантом у вступних частинах дисертації і автореферату.

Додатковою характеристикою актуальності робіт Р.О.Кузяна може слугувати список робіт дисертанта, основна частина яких опублікована у високо рейтингових, провідних наукових журналах світу. Так, з 54 публікацій, наведених автором, як роботи з його участю, 37 опубліковані саме в таких журналах і з них 5 у Phys.Rev.Letters та 16 у Phys. Rev. B. 17 публікацій з 54 надруковані у виданнях авторитетних наукових конференцій. Дисертант має (за даними Google Scholar) 989 посилань на роботи з його участю і індекс Хірша 16.

Таким чином, тема докторської дисертації Р.О. Кузяна повністю відповідає вимогам нормативних документів МОН України до тематики докторських дисертацій.

Наведені вище публікації (а це означає, що вони пройшли ретельне рецензування, прийняте у відмічених журналах), посилання на опубліковані роботи можуть також слугувати незалежним і об'єктивним підтвердженням сприйняття робіт дисертанта науковою спільнотою як таких, що містять нові, важливі і достовірні наукові результати. Забігаючи дещо наперед, відмічу, що за

моїм враженням від читання дисертації і знайомства з деякими (на жаль, не з усіма) з статей дисертанта, також складається враження, що ним отримані нові для кожної з розглянутих ним задач результати, достовірність яких підтверджується як адекватністю застосованих підходів до отримання результатів, так і порівняннями з даними експериментів, де вони є, порівнянь з розрахунками інших авторів, виконаних іншими методами.

Таким чином є всі підстави розглядати наукові результати, отримані Р.О. Кузяном, як нові і достовірні. Звичайно, новизна результатів не означає, що це побудовано на пустому місці. У кожного підходу, у шляху до кожного результату є попередня історія, доробки попередників. Але, на моє враження і моє знання тих задач, що розглянув дисертант, він скрізь наводить короткий опис історії питання, внеску попередників і суті та причин відмінності отриманого ним від попередників.

Одразу, перед переходом до опису змісту дисертації і суті результатів, зроблю деяке зауваження загального характеру. Як можна бачити з наведеного опису публікацій дисертанта, їх кількість суттєво перевищує вимоги, встановлені МОН України до докторських дисертацій. Дисертації ж розглядаються як «кваліфікаційні роботи», котрі доводять, що дисертант відповідає пошукуваній кваліфікації. Так от, з огляду на це, кількість прикладів застосування обґрунтованого Р.О. Кузяном підходу врахування впливу кореляцій в електронній структурі до вирішення актуальних задач сучасної фізики твердого тіла, можна було б суттєво скоротити (гадаю, приблизно вдвічі). Це не змінило б вагомості доказу кваліфікації дисертанта, але прискорило б і спростило розгляд роботи у такому сенсі.

З огляду на висловлене, і на те, що опис задач по главах дисертації досить ясно описаний автором у Вступі до дисертації і переліку її задач, я зроблю огляд глав дисертації, по можливості, коротко.

Перший розділ – «Методи теорії електронних систем з сильною кореляцією» вводить моделі та методи, які будуть використовуватися у наступних розділах дисертації. Зокрема для простих систем, гамільтоніани яких можна діагоналізувати аналітично, проводиться порівняння підходу методу середнього поля, де кореляції не враховуються, і підходу з урахуванням кореляцій для демонстрації головних особливостей фізики сильнокорельованих систем. Обґрунтовується, що з використанням підходів моделі Хаббарда (Габбарда) можна побудувати гамільтоніани системи придатні водночас і для низько енергетичної ділянки, котра звичайно описується методом спінового гамільтоніану і для високо енергетичної ділянки у області оптичних переходів. Вказується, що параметри одночастинкових членів моделі Хаббарда мають знаходитися з першопринципних розрахунків методом функціоналу густини або ж оцінюватися з моделі Гаррісона (Харрісона). Параметри хаббардівського відштовхування і енергія переносу заряду між іоном металу і іонами його оточення (лігандами) пропонується знаходити з експериментів по фотоемісії. Для оксидних сполук вони значно перевищують «стрибкові» параметри моделі Хаббарда. Це дозволяє використовувати багаточастинкову теорію збурень низьких порядків та отримувати аналітичні вирази для параметрів спінового

гамільтоніану за допомогою канонічного перетворення, методу проектування або точної діагоналізації гамільтоніанів скінченних систем. Таким чином досягається узгоджений опис відгуків системи в різних діапазонах енергій.

Цей розділ з деякою переробкою і деталізацією був би корисний бути виданим для більш широкого кола користувачів, особливо у зв'язку з розширенням доступності потужностей для комп'ютерного моделювання.

У подальших розділах дисертації описаний у загальних рисах в першому розділі багаточастинковий підхід застосовується до конкретних сполук. Кожен з подальших розділів пов'язаний з конкретною системою, або задачею і містить свій короткий вступ, пояснюючий її зміст і особливості.

Другий, третій і четвертий розділи дисертації присвячені спорідненим питанням твердих розчинів напівпровідникових оксидів з заміщенням частини катіонів на іони перехідних металів (Co, Mn) і пов'язаних з ними питань. У розділі 2 розглядаються загальні питання опису парамагнітних домішок у широкозонних напівпровідниках, зв'язок ефективного спінового гамільтоніану з локальною електронною структурою. Цей розгляд дозволяє виявити мікроскопічне походження різних параметрів «кристалічного поля» та факторів редукції, за які, звичайно, відповідає ковалентність.

Розділ 3 містить дві частини. У другій з них пропонуються механізми магнітоелектричного зв'язку для віртуальних сегнетоелектриків, легованих марганцем. Цей підхід оригінальний і, ймовірно, важливий для експерименту і прикладних застосувань.

Перша частина цього розділу і розділ 4 є, на мою думку, реакцією автора і його співавторів на гострий сплеск інтересу до феромагнітного впорядкування в розбавлених магнітних напівпровідниках після того, як Н. Ohno вдалося виростити сполуки GaAs легованими Mn і отримати в них феромагнітне впорядкування з Tc в околі 100 K. Одразу почалася гонка за отримання у подібних сполуках Tc вище кімнатної, для реалізації інжекції спін-поляризованих носіїв струму у спінтронних пристроях. Одразу після цього Т. Dietl опублікував теоретичну роботу, де зробив припущення, що $p-d$ обмінна константа у таких сполуках буде обернено пропорційна об'єму елементарної комірки кристала, у якому розчиняються 3d іони. Звідси, Tc вище кімнатної температури можна було б очікувати в ZnO:Mn і ряді інших сполук при 5% степені заміщення Zn на Mn і концентрації в них важких дірок в околі $3.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Гонка між експериментаторами розпочалася ще гостріша, але результату не дала. Виникло питання, чому? Водночас виявилось, що у зразках ряду авторів, а інколи у багатьох, спостерігається маленький феромагнітний внесок у властивості виготовлених зразків при повній відсутності p -провідності, а в деяких навіть і без 3d домішок. Виникло друге питання, чому? Команда фізиків, до якої входив дисертант вирішила перевірити, чи не може бути іншого механізму феромагнітного впорядкування в оксидів, легованих 3d іонами.

Для цього були виконані роботи першої частини розділу 3 розраховується суперобмінна взаємодія між магнітними домішками (для Co і для Mn) перших других і до четвертих найближчих сусідів у ґратках сфалериту і вюрциту.

Враховувалася геометрія d-орбіталей, взаємодії Хаббарда та Хунда (Гунда) (обмінна взаємодія ФМ типу та відштовхування електронів всередині d-оболонки іонів перехідного металу). Знайдено, що вони у згоді з експериментом антиферромагнітні за знаком.

У Розділі 4 розглядається можливість встановлення магнітного порядку з ненульовою середньою намагніченістю у діелектриках або широкозонних напівпровідниках без носіїв струму, легованих перехідними металами, за рахунок ефекту «суперпарамагнетизму антиферромагнетиків», тобто неоднакової за абсолютною величиною протилежно направленої середньої намагніченості двох підґраток антиферромагнетика. Така можливість може реалізуватися за умови, що домішки утворюють надструктури, які задовольняють умовам теореми Ліба-Маттіса. Феримагнітні надструктури Ліба-Маттіса мають проявляти нелінійне поведіння кривих намагніченості і петель гістерезису в певному інтервалі магнітних полів і/або температур. Крім можливості подібного явища у магнітолегованих оксидах, розглянута можливість стану з ненульовою середньою намагніченістю в системах PFT/PZT та PFN/PZT. Припускається, що цей механізм також може відповідати за створення гігантських супер-спінів в сполучі $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$.

Розділ 5 присвячений магнітним властивостям купратів, що містять CuO_2 ланцюжки з крайовим зачепленням CuO_4 кластерів (edge-sharing cuprates). Магнітні властивості цих сполук описуються фрустрованою моделлю Гейзенберга. Параметри моделі отримуються з експериментів по непружному розсіянню нейтронів.

У Розділі 6 наведено опис розрахунків оптичної провідності, функції характеристичних втрат енергії електронами і спектрів резонансного непружного розсіяння рентгенівських променів (RIXS) на основі багатозонної моделі Хаббарда, що описує купратні сполуки. Пояснено протилежні залежності від температури інтенсивностей спектрів RIXS в сполуках Li_2CuO_2 і CuGeO_3 .

У Розділі 7 розвинуто одноетапну теорію фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням, що формулюється у базисі локалізованих орбіталей. Для найпростішого випадку однозонної системи Мотта–Хаббарда отримано аналітичний вираз для фотоструму, припускаючи, що непружне розсіювання в кінцевому стані може бути описано середнім шляхом вільного пробігу. Для моделі Емері шаруватих купратів знайдено спектральну функцію спінового полярона. Показано залежність спектрів фотоemisії від магнітного стану матеріалу.

Ці результати, отримані для різних задач при послідовному застосуванні підходу до систем корельованих електронів, показують плідність запропонованого дисертантом підходу по-перше, а по друге мають самостійне значення як коректно вирішені сучасні задачі фізики твердого тіла.

Отже, нема сумніву, що у докторській дисертації Романа Оганесовича Кузяна вирішено важливу для сучасної фізики твердого тіла і її численних застосувань, зокрема у спінтроніці, матеріалознавстві, магнетизмі тощо задачу теоретичного розгляду твердо тільних систем з корельованими електронами. Отримані результати нові, надійні, достовірні. Тим самим дисертація відповідає

вимогам нормативних документів МОН України відносно докторських дисертацій.

Мушу відмітити і деякі недоліки дисертації, що розглядається.

1. При описі розбавлених магнітних напівпровідників автор практично не згадує модель із зонним рухом носіїв струму і феноменологічно введеними константами носій-йонного обміну, не намагається навести їх зв'язок з розрахованими ним величинами. Наприклад дати відповідь на питання: «а чи прав Т.Dietl у його оцінці, що $p - d$ обмінна константа обернено пропорційна об'єму елементарної комірки?» Не завадило б таке обговорення навести.

2. Виникнення феримагнітних надструктур Ліба-Маттіса, тобто конфігурацій підґраток з магнітних іонів, зв'язаних антиферомагнітною взаємодією, котрі мають помітну, відмінну від нуля середню намагніченість взагалі можливе і проведений розгляд має право на життя. Але здавалося б створення таких конфігурацій, особливо при малій концентрації магнітних домішок, потребує якихось додаткових умов. Не видно причин, щоб вони виникали по сумі окремих кластерів, у яких дві підґратки будуть не компенсованими. В сумі все може компенсуватися. Такі причини у роботі не розглянуті. Тому, як мені здається, для $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ це може й працює, хоч однаково треба довести через магнітопольову і температурну залежності намагніченості, а для розбавлених магнітних напівпровідників, цей механізм, на мою думку, потребує додаткових доказів. Мені також здається, що врахування анізотропії для орієнтації векторів намагніченості підґраток, може вплинути на відповідь.

3. У ряді місць тексту є описки. Не скрізь є дефініції величин. Наприклад, стор. 128. Нема дефініції параметрів формул (3.17 -3.18). у Таблиці скорочень теж нема A бета і дельта це, мабуть, параметри, котрими користаються автори експерименту. Але в дисертації не пояснено. Їх розмірність s/A - секунди на Ампер і sm/VA – (що це sm , може $s \cdot m$?) на Вольт Ампер? Не видно, як з (3.16 - 3.18) виникає вектор поляризації P , про який йдеться далі.

4. Стор 135. Написано: «модель описує матеріали, в яких феромагнетизм реалізується через механізм подвійного обміну, таких як манганіти, нікелати, або розбавлені магнітні напівпровідники». Як мені здається, механізм "подвійного обміну", це версія від квантової хімії, з "стрибками" і "орбіталями". Вона, як на мене, іншими словами описує те, що можна отримувати, розглядаючи звичайну квантову механіку і зонну модель. Якщо для манганітів модель подвійного обміну (тобто стрибкової провідності майже локалізованих носіїв) вдало підходить, то для DMS (особливо при ізовалентному заміщенні) краще, на мій погляд, працює модель із зонним описом руху носіїв.

Відмічені зауваження не визначають рівень виконаної роботи, її фундаментально-наукове і прикладне значення, не впливають на загальну оцінку матеріалу дисертації зроблену вище.

Матеріал дисертації добре і вчасно опублікований у наукових журналах високого рівня. Він доповідався також на авторитетних наукових конференціях.

Автореферат дисертації добре відображає основний зміст дисертації.

За змістом питань, що розглядаються в дисертації, вона, без сумніву, відноситься до спеціальності “Фізика твердого тіла” (природничі науки).

Дисертант бере активну участь у міжнародному науковому співробітництві дає консультації колегам у питаннях, котрими він займається.

В мене нема сумніву, що він заслуговує присудження наукового ступеня доктора фіз.-мат. наук за спеціальністю 01.04.07 — Фізика твердого тіла 10 — природничі науки.

Офіційний опонент,
Зав. відділом фізики магнітних явищ
Інституту фізики НАН України,
Доктор фіз.-мат. наук,
Професор, чл.-кор. НАН України

С.М. Рябченко