

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Кузяна Романа Оганесовича** "Моделювання фізичних властивостей оксидних сполук перехідних металів в рамках мікроскопічної узагальненої моделі Габбарда", що представлена на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Визначення електронної структури речовини є проблемою багатьох тіл. Зонна теорія в рамках наближення локальної спінової густини, що дозволила звести цю проблему до одноелектронної задачі, залишається успішним підходом для дослідження електронних властивостей матеріалів на мікроскопічному рівні. Проте, такий підхід не в змозі описати електронну структуру і властивості систем, для яких характерна сильна взаємодія між електронами в валентних станах (насамперед, це  $d$  і  $f$  оболонки, що в багатьох випадках можуть бути сильно локалізованими). Кореляція між такими електронами обумовлює багато особливостей в фізичних властивостях таких систем: перехід метал-діелектрик, флуктуації валентності, ефект Кондо, важкі ферміони, незвичайні магнітні ефекти, надпровідність та інше. Ці системи отримали назву сильно корельованих електронних систем, і для їхнього описання сформульовано багато нових понять. Розробка теоретичних методів для коректного розгляду сильно корельованих систем залишається на передовому краї світових досліджень в області фізики твердого тіла.

Сильно корельовані оксиди перехідних металів та їхні похідні, такі як купрати з високотемпературною надпровідністю, манганати з колосальною магніторезистивністю і мультиферроїки, в даний час є найбільш захоплюючими об'єктами у фізиці конденсованого стану, завдяки їхнім специфічним фізичним властивостям, що впливають із взаємодії ступенів свободи між спіном, орбітальним моментом, зарядом та симетрією ґратки. З

прикладної точки зору інтерес до цих матеріалів викликаний їх можливим застосуванням в магнітних приладах, зокрема, для створення сучасних приладів спінтроники, а з теоретичної – сполуки з сильною електронною кореляцією залишаються однією з центральних фундаментальних задач фізики конденсованих систем.

Таким чином, дисертація Р.О.Кузяна, у якій сформульовано й вирішено проблему теоретичного моделювання електронних властивостей систем з сильними електронними кореляціями, а також приведені результати застосування цієї моделі до оксидів перехідних металів є вельми **актуальною** як з наукової, так і з практичної точки зору.

**Загальна характеристика роботи.** Представлена дисертація містить вступ, сім розділів основної частини, висновки, список використаних джерел (417 найменувань), та сім додатків, в яких викладено окремі деталі формалізму використаних теоретичних підходів. Загальний обсяг дисертації складає 350 сторінок.

**Вступ** містить обґрунтування постановки задачі та її актуальність, вказані методи дослідження, які використані в роботі, підкреслюється наукова новизна та практична цінність отриманих результатів.

**В першому розділі** показана необхідність враховувати електронні кореляції в тих системах, де вони суттєво впливають на електронні властивості. Наглядно продемонстрований ефект кореляцій на простих прикладах молекули водню та Cu-O-Cu, проведено теоретичний опис низькоенергетичних магнітних збуджень та їхню температурну залежність в таких системах, а також вплив параметрів моделі на ці характеристики. Детально обговорюються методи побудови ефективного гамільтоніану для вирішення цих проблем, та дається характеристика моделей Габбарда, Андерсона та Емері, які можуть бути застосовані до сильнокорельованих систем. Наприкінці цього розділу автором запропонована загальна схема моделювання матеріалів з сильними електронними кореляціями, згідно с

якою отримано результати, викладені в наступних розділах.

**Другий розділ** присвячений опису одинокої домішки перехідного металу в напівпровідниковому кристалі. Проаналізовано ієрархію взаємодій (кристалічне поле, кулонівські кореляції, спин-орбітальна взаємодія) та шляхи їхнього врахування в теоретичній моделі. Проведено детальні розрахунки для іона Co в ґратці ZnO, результати порівнюються з даними інших теоретичних моделей та результатами експериментальних вимірювань.

Наступним етапом дослідження розбавлених магнітних напівпровідників було вивчення механізмів взаємодії між окремими домішками перехідних металів. Ці результати викладені в **третьому розділі** дисертації. Показано велику роль механізму суперобміну в магнітній взаємодії локалізованих спінових моментів домішок перехідних металів. Обмін Гунда та вплив кристалічного поля зумовлюють різну поведінку іонів Co і Mn, що пов'язано з різним заповненням  $d$  оболонки. Ці ефекти враховані в теоретичній моделі, та отримані кількісні результати, що добре узгоджуються з експериментом. Розроблена модель також застосовується для вивчення магнітоелектричних явищ в сегнетоелектриках із структурою перовскіту, що леговані Mn.

**Четвертий розділ** дисертації присвячений умовам виникнення далекого магнітного порядку в напівпровідниках, легованих перехідними металами. Якщо частина домішок, впорядкованих в одній підґратці, також антиферомагнітно взаємодіє з домішками в іншій підґратці (структура «ключого дроту»), і така система утворює надструктури (як періодичні, так і нерегулярні), то виникає можливість для формування феримагнетизму Ліба-Маттіса за будь-якої малої концентрації магнітних домішок в напівпровіднику. Розглянуто можливість виникнення феромагнетизму в подвійних перовскітах на основі заліза та проведено оцінку температури впорядкування.

В **п'ятому розділі** розглянуто магнітні властивості купратних матеріалів, що містять квазіодномірні  $\text{CuO}_2$  ланцюжки. Фрустрований

магнетизм в таких системах описується на основі моделі Гейзенберга, в якій враховується конкуренція феромагнітної та антиферомагнітної взаємодії між атомами. Детально розглянуто особливості магнітної структури сполук  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  та  $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ , та визначено параметри обміну в купратних ланцюжках та між ними. Запропоновано оригінальний метод для розрахунку двохчастинкової магнетонної функції Гріна.

**В шостому розділі** наведено результати розрахунків оптичної провідності, функції характеристичних втрат енергії та спектрів RIXS для купратних сполук. Теоретично обґрунтовано температурну залежність інтегральної інтенсивності оптичних переходів. Пояснюється механізм температурної залежності спектрів RIXS для сполук  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  і  $\text{CuGeO}_3$ , яка є протилежною для цих двох матеріалів.

**Сьомий розділ** присвячений опису руху носіїв струму у легованих антиферомагнітних діелектриках. Розроблено одноетапну теорію фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням, що формулюється в базисі локалізованих орбіталей. Показано, що форма фотоemisійних спектрів залежить не тільки від початкових, але і від кінцевих станів процесу фотоemisії, що є характерною особливістю сильно корельованих систем. Отримано функцію Гріна для напівнескінченної системи та враховано поверхневу чутливість фотоелектронних спектрів. Встановлено, що крім спектрального піка, який відповідає квазічастинковому полюсу функції Гріна, в спектрах спостерігається некогерентна зона, відносна інтенсивність якої залежить від імпульсу.

Таким чином, автором **вперше** на основі побудови реалістичної багатозонної узагальненої моделі Габбарда запропоновано системний підхід до моделювання фізичних властивостей широкого класу матеріалів. В цьому полягає **новизна** представленої дисертаційної роботи, що також підтверджується опублікуванням результатів роботи в фахових наукових журналах, порівнянням отриманих результатів з відомими опублікованими

науковими результатами, а також апробацією цих результатів на конференціях, де вони доповідались.

**Достовірність** отриманих результатів забезпечується використанням комплексу сучасних методів комп'ютерного моделювання на основі обґрунтованих теорій електронної структури систем з сильними кореляціями, а також залученням результатів високочутливих експериментальних методів дослідження. Експериментальні дані добре узгоджуються з результатами теоретичних розрахунків.

На жаль, поряд з високим рівнем проведених досліджень та цінністю отриманих результатів, слід відмітити ряд недоліків дисертації Р.О. Кузяна, які стосуються, перш за все, викладення матеріалу та представлення результатів. До дисертації можна зробити такі **зауваження**:

1. В роботі для визначення параметрів багатоелектронних моделей використовуються результати розрахунків електронної структури в рамках наближень LDA та LDA+ $U$  (стор. 125, 158, 175). Тільки в останньому випадку в тексті наведено значення параметра кулонівської взаємодії  $U$  («...змінювався у фізично допустимих межах від 5 до 8 eV...» - стор. 175), а також нічого не сказано про відмінності в результатах розрахунків в рамках цих двох наближень.
2. В обчислювальних методах, які базуються на формалізмі функції Гріна, з метою уникнути розбіжностей при розрахунках поблизу полюсів, до енергетичного аргументу додається мала уявна величина (позначена в дисертації як  $i\eta$ ). В окремих випадках вона може суттєво впливати на результати чисельних розрахунків. Автор на стор. 270 (підпис до рис. 7.6: «Тут і далі...») повідомляє, що вводить  $\eta=0.001$ , але її подальша доля, як і її вплив на результат, залишаються невідомими.
3. Є певна непослідовність при введенні скорочених позначень. Наприклад, аббревіатури для експериментальних методів RIXS

(Resonant Inelastic X-ray Scattering) і XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) дано латиницею, а для LEED (Low-Energy Electron Diffraction) та ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) – ці скорочення з англійської мови є відомими і загальноприйнятими – автор чомусь створює неологізми ДЕНЕ і ФЕСКР. А скорочення EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) відсутнє в Списку умовних позначень та скорочень, і в тексті (стор. 122) теж не надається його розшифровки.

4. Запис ланцюгового дробу в формулах (7.41) (стор.257) та (7.43) (стор.259) некоректно сформатований, що може заплутати читача.
5. Більшість результатів автора опубліковано в відомих англomовних журналах. На жаль, після перекладу на українську мову в тексті дисертації (принаймні, в отриманому мною екземплярі) залишився фрагмент англійського речення (на стор.66 перед формулою (1.135)), є комбінація «наприклад, e.g.» (стор. 246), а також зустрічаються слова типу «міжсайтовий» (стор. 161) замість «міжвузельний». Негативне враження залишають також помилки в українському тексті, які іноді впливають на зміст (наприклад, замість «теорія збурень» місцями виникає «теорія збуджень»).

Однак, зроблені зауваження по дисертації не знижують загальної цінності виконаних автором досліджень і, я сподіваюсь, будуть враховані ним в подальшій науковій діяльності.

Дослідження, результати яких представлені в дисертації, мають повний і закінчений характер. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 54 статті. Зазначені публікації у достатній мірі відображають основний зміст роботи, наукові досягнення автора.

Автореферат повною мірою відповідає змісту дисертації.

Загалом дисертаційна робота **"Моделювання фізичних властивостей оксидних сполук перехідних металів в рамках мікроскопічної**

**узагальненої моделі Габбарда"** за своїм теоретичним рівнем, достовірністю результатів, науковою новизною та практичною цінністю відповідає всім вимогам, які ставляться до докторських дисертацій, а її автор, Кузян Роман Оганесович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент, провідний науковий співробітник

Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова

Національної академії наук України,

доктор фіз.-мат. наук , ст. н. с.

Ю.М. Кучеренко

Підпис Ю.М. Кучеренка засвідчую:

Учений секретар ІМФ ім. Г.В.Курдюмова НАН України

кандидат фіз.-мат. наук

Є.В. Кочелаб