



Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
**ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОФИЗИКИ**  
Уральского отделения  
Российской академии наук  
(ИЭФ УрО РАН)

Амундсена ул., д.106, г.Екатеринбург, 620016  
Тел. (343) 267-87-96 Факс (343) 267-87-94

ОКПО 04839716 ОГРН 1026604936929  
ИНН/КПП 6660007557/667101001

26. 10. 2018 г. № 16346-1456-334

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

[ \_\_\_\_\_ ]

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИЭФ УрО РАН д.ф.-м.н.



Чайковский С.А.

10 2018 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

На диссертационную работу **ЛЕОНОВА ИВАНА ВАСИЛЬЕВИЧА**  
«Исследование электронной структуры, магнитных и решеточных  
свойств сильно коррелированных электронных систем  
комбинированным методом на основе теории функционала плотности и  
динамического среднего поля», представленную на соискание ученой  
степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07  
– физика конденсированного состояния.

### Актуальность темы диссертации

Соединения на основе 3d переходных металлов являются ярким примером систем с сильными кулоновскими корреляциями, сложное фазовое равновесие которых обусловлено тесной взаимосвязью между электронными, магнитными и решёточными степенями свободы на микроскопическом уровне. Как результат, данные материалы обладают сложным полиморфизмом, характеризующимся конкуренцией/сосуществованием большого количества фаз с существенно разными электронными, магнитными и решеточными свойствами, что делает их перспективными с точки зрения технологических применений. В связи с этим важной актуальной задачей является выявление фундаментальных факторов, определяющих изменение электронной структуры, спинового состояния и кристаллических свойств с

изменением давления, температуры, магнитного/электрического поля, параметров легирования и т.д., объяснение взаимосвязи между магнитными и решеточными степенями свободы на микроскопическом уровне, а также механизмов структурной устойчивости. Все это необходимо для успешной оптимизации полезных свойств данных соединений в рамках разработки и создания функциональных материалов с заданными свойствами. Прямое вычисление свойств данных материалов крайне сложно и проблематично ввиду того, что для корректного описания характеристик данных соединений на микроскопическом уровне должны одновременно учитываться большое количество степеней свободы. Более того, объяснение свойств коррелированных соединений, в рамках применения стандартных зонных методов, основанных на статическом приближении среднего поля к решению корреляционной задачи (DFT/ DFT+U методов) или методов теории возмущений (GW), может не дать приемлемых результатов.

В связи с этим актуальной задачей является разработка, внедрение и применение новых численных методов и подходов, к исследованию свойств материалов, имеющих практический интерес с точки зрения технологического применения. Область применения данных методов не должна ограничиваться магнитно-упорядоченным состоянием; они должны быть применимы как для изучения парамагнитного состояния, так и для описания перехода диэлектрик-металл Мотта и определения характеристик этого перехода.

Диссертационная работа Леонова И. В. направлена на решение данной важной задачи в рамках дальнейшей методической разработки и применения передового метода изучения реальных сильно коррелированных систем - DFT+DMFT, позволяющего объединить теорию функционала плотности (DFT: density functional theory) с динамической теорией среднего поля (DMFT: dynamical mean-field theory). В качестве объектов исследования представлены материалы с кардинально разными свойствами – от диэлектриков Мотта до металлических магнетиков, что, безусловно, делает данную диссертацию *актуальной*.

### **Основные результаты, полученные автором и их новизна**

Автором работы впервые получены следующие оригинальные результаты:

1. Разработана и реализована в программных кодах комбинированная расчетная схема DFT+DMFT с полным циклом зарядового самосогласования в рамках метода псевдопотенциала, позволяющий учитывать влияние кулоновских корреляций на электронное состояние, магнитные свойства и структурное фазовое равновесие сильно коррелированных соединений. Обобщение DFT+DMFT в рамках теоремы Гельмана-Фейнмана и метода линейного отклика для расчета межатомных сил.

2. Впервые в рамках метода DFT+DMFT с полным циклом зарядового самосогласования описано антиферро-орбитальное упорядочение и кооперативный эффект Яна-Теллера в парамагнитной фазе  $\text{KCuF}_3$ . Показано, что причиной ян-теллеровского искажения октаэдров, образованных атомами фтора, а так же причиной тетрагональной деформации решетки ( $c < a$ ) в парамагнитной фазе  $\text{KCuF}_3$  являются кулоновские корреляции в 3d-оболочке  $\text{Cu}^{2+}$  ионов. Также проведено описание антиферро-орбитального упорядочения и кооперативного янтеллеровского эффекта в парамагнитной фазе  $\text{LaMnO}_3$ . Показано, что учет кулоновских корреляций сильно локализованных 3d состояний  $\text{Mn}^{3+}$  ионов критически важен для объяснения свойств парамагнитной фазы  $\text{LaMnO}_3$ .

3. Дано теоретическое DFT+DMFT описание ОЦК-ГЦК структурного фазового равновесия в парамагнитном железе. Показано, что учет динамических корреляционных эффектов в Fe 3d оболочке (флуктуирующих локальных моментов) является критически важным для объяснения физических свойств железа вблизи  $\alpha$ - $\gamma$  фазового перехода. Проведены вычисления фононных спектров ОЦК и ГЦК железа в парамагнитном состоянии, как функции температуры. Показана важность учета корреляционных эффектов для описания динамической устойчивости ОЦК парамагнитной фазы. Проведен анализ развития ангармонизма ОЦК решетки Fe при высоких (электронных) температурах, вместе с оценками свободной фононной энергии в рамках квазигармонического уравнения состояния.

4. Проведено DFT+DMFT исследование электронной структуры, спинового состояния и решеточных свойств монооксидов переходных металлов  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$  (в парамагнитном состоянии) под давлением. Дана оценка критического давления перехода Мотта диэлектрик-металл. Объяснено монотонное убывание величины давления перехода при переходе от  $\text{MnO}$  к  $\text{CoO}$  (от 145 до 40 ГПа), с последующим возрастанием до 429 ГПа в  $\text{NiO}$ . В частности показано, что фазовое равновесие  $\text{FeO}$  объясняется последовательным, орбитально-селективным подавлением локальных моментов  $\text{Fe}^{2+}$  ионов под давлением. Приведена вычисленная в DFT+DMFT фазовая диаграмма давление-температура  $\text{FeO}$ . Предсказано существование металлической фазы высокого давления с B1 структурой и высокоспиновым состоянием  $\text{Fe}^{2+}$  ионов.

5. Проведено DFT+DMFT исследование электронных, спектральных и решеточных свойств  $\text{V}_2\text{O}_3$  вблизи перехода металл-диэлектрик Мотта. Показано, что механизм перехода связан с сильной орбитально-селективной перенормировкой V  $t_{2g}$  состояний, в согласии с моделью перехода Бринкмана-Райса. Предсказано, что возможно структурное

превращении (в данном случае изменение отношения параметров решетки  $c/a$ ) и электронный переход Мотта могут протекать независимо друг от друга.

6. В рамках DFT+DMFT исследования электронной структуры, магнитных свойств и структурного фазового равновесия оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вблизи перехода Мотта под давлением, предложен и описан новый тип (электронного) перехода диэлектрик-металл Мотта – неоднородный (пространственно-селективный) переход Мотта, связанный с коллапсом локальных моментов и металлизацией (делокализацией) 3d электронов только части (половины)  $\text{Fe}^{3+}$  ионов.

7. Дано подробное DFT+DMFT описание электронной структуры, спинового состояния и решеточных свойств оксида  $\text{FeO}$  легированного Mg – магнезиовюститита  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$  как функции Mg  $x=0-0.875$ , под давлением. Проведена оценка критического давления спинового перехода. Показано, что спиновый переход сопровождающийся коллапсом локальных магнитных моментов. Описан кроссовер между Мотт-диэлектрик-металл и Мотт-диэлектрик-зонный-диэлектрик переходом под давлением, в зависимости от Mg  $x$ .

8. Дано качественное DFT+DMFT объяснение изменений электронной структуры, магнитных и решеточных свойств халькогенида  $\text{FeSe}$ , при увеличении объема ячейки (в рамках модели изoeлектронного замещения Se на Te). Показано, что в  $\text{FeSe}$  происходит переход Лифшица – полная перестройка спектра низкоэнергетических возбуждений, связанная со сдвигом особенности ван Хова в M -точке зоны Бриллюэна выше уровня Ферми, за счет корреляционных эффектов.

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в разработке, и реализации в программных кодах нового расчетного метода DFT+DMFT с полным зарядовым самосоогласованием, позволяющий учитывать влияние кулоновских корреляций на электронную структуру, магнитные свойства и структурное фазовое равновесие сильно коррелированных соединений. Используя данный метод объясняются электронные, спиновые и решеточные свойства ряда коррелированных соединений, в том числе свойства систем вблизи перехода Мотта металл-диэлектрик.

#### **Оформление диссертации, публикации и апробация**

Представленная Леоновым Иваном Васильевичем диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми ВАК РФ, состоит из десяти глав, включая

введение и заключение. Объём работы составляет 280 страниц текста, включая 4 таблицы и 72 рисунка. Список литературных источников содержит 349 наименований.

Во **введении** (первая глава) обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели работы, приведены основные положения, выносимые на защиту. В дополнении к этому, в данном разделе обсуждаются вопросы, связанные с теоретической и практической ценностью, методологией исследования, указан список научных конференций, симпозиумов и семинаров, на которых докладывались результаты данной диссертации.

Во **второй главе** представлено современное состояние проблемы описания свойств материалов с сильными кулоновскими корреляциями в рамках вычислительных методов, описываются различные методологические аспекты данной проблемы, представлено детальное описание DFT+DMFT подхода, объединяющего теорию функционала электронной плотности DFT и теорию динамического среднего поля DMFT. В данной главе приводится вывод уравнений DFT+DMFT с самосогласованием по зарядовой плотности в рамках метода псевдопотенциала, обсуждаются основные аспекты реализации DFT+DMFT метода, преимущества данного метода перед зонными подходами и т.д..

В **третьей главе** приводятся результаты диссертанта по исследованию различных аспектов орбитального упорядочения в рамках кооперативного ян-теллеровского (ЯТ) эффекта (когерентной деформации кристаллической решетки) в мотт-хаббардовских диэлектриках  $\text{KCuF}_3$  и  $\text{LaMnO}_3$ , в парамагнитном состоянии.

В **четвертой главе** подробно анализируются свойства *парамагнитного* состояния элементарного железа в области высоких температур в *парамагнитном* состоянии, подробно обсуждаются различные магнитно-структурные аномалии вблизи  $\alpha$ - $\gamma$ - $\delta$  структурных превращений, взаимосвязь между электронными, магнитными и решеточными степенями свободы, обсуждается микроскопическая модель структурного фазового ОЦК-ГЦК равновесия *парамагнитного* Fe. Одним из самых интересных, представленных *впервые* результатов является микроскопическое описание  $\alpha$ - $\gamma$  (ОЦК-ГЦК) перехода в парамагнитной фазе Fe.

В последующих шести главах (с пятой по восьмую) подробно исследуется взаимосвязь электронных, магнитных и решеточных свойств в моттовских системах оксидов 3d переходных металлов, вблизи перехода Мотта диэлектрик-металл под давлением. В частности, в **пятой главе**, приводятся результаты для серии монооксидов  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$  и

NiO (электронная конфигурация меняется от  $3d^5$  в  $Mn^{2+}$  к  $3d^8$  в  $Ni^{2+}$ ) с B1 (NaCl) кристаллической решеткой, в *парамагнитном* состоянии.

В **шестой главе** обсуждается проблема описания свойств соединения  $(Fe_{1-x}Mg_x)O$  под давлением в зависимости от степени легирования Fe/Mg, Mg x (замещения Fe на Mg). Приводится подробный анализ спектральных свойств, спинового состояния Fe и структурного фазового равновесия  $(Fe_{1-x}Mg_x)O$ . Магнезиовюстит  $(Fe_{1-x}Mg_x)O$  интересен в качестве модельного соединения, в котором варьируя отношение Fe/Mg, Mg x, становится возможным перейти от мотт-хаббардовского диэлектрика с сильными кулоновскими корреляциями и магнетизмом ( $FeO$ ,  $x=0$ ), к зонному диэлектрику ( $MgO$ ,  $x=1$ ), немагнитной системе.

В **главах семь и восемь** обсуждается проблема описания в рамках DFT+DMFT сложной взаимосвязи между решеткой и электронной подсистемой в соединениях моттовских диэлектриков  $(V,Cr)_2O_3$  и  $\alpha-Fe_2O_3$  вблизи перехода Мотта диэлектрик-металл, в *парамагнитном* состоянии.

В **главе девять**, подробно обсуждаются DFT+DMFT результаты расчетов соединения халкогенида железа, FeSe. Соединение FeSe является сверхпроводником с критической температурой  $T_c \sim 8$  К, для состава близкого к стехиометрическому.

Диссертационная работа заканчивается общим заключением, списком использованных сокращений и условных обозначений, списком публикаций автора по теме диссертационной работы и списком литературных источников.

Содержание автореферата Леонова И.В. полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа написана хорошим профессиональным языком. По теме диссертации опубликовано **20** печатных работ в международных рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ (в том числе входящих в первый квартиль в базе цитирования Web of Science). Последняя публикация по результатам Главы 8 датируется 10-ым сентября 2018 г.: “Pressure-Induced Site-Selective Mott Insulator-Metal Transition in  $Fe_2O_3$ ”, E. Greenberg, I. Leonov, S. Layek, Z. Konopkova, M. P. Pasternak, L. Dubrovinsky, R. Jeanloz, I. A. Abrikosov, and G. Kh. Rozenberg, Phys. Rev. X 8, 031059 (2018).

### **Обоснованность научных положений результатов и выводов**

В данной диссертационной работе предложено решение важной и актуальной задачи из области физики конденсированного состояния по разработке вычислительных методов, исследования электронных свойств, магнитного состояния и фазового равновесия сильно

коррелированных соединений. На примере ряда «модельных» систем было убедительно продемонстрировано, что данный метод обладает большим практическим потенциалом в плане исследования функциональных материалов при существенно отличающихся внешних условиях. Все это важно как в плане разработки и создания материалов с заданными свойствами, так и в плане исследований свойств известных материалов в экстремальных условиях высоких температур и давлений. Полученные результаты работы соответствуют поставленным целям и задачам.

Достоверность полученных результатов гарантируется обоснованным выбором физических приближений, детальным анализом предложенных методов на основе аналитических расчетов, согласием результатов вычислений с данными экспериментов. Результаты, представленные диссертантом, были опубликованы в ведущих российских и международных научных журналах и представлялись на конференциях высокого уровня, что также подтверждает достоверность выводов диссертации.

**Вместе с тем можно сделать ряд замечаний по содержанию диссертации:**

1. Основным достижением данной диссертации является разработка и реализация зарядово согласованной версии гибридной расчетной схемы DFT+DMFT. Автор неоднократно указывает на необходимость использования зарядового согласования, однако, в диссертации нет четкого и последовательного обоснования данного утверждения. Хотелось бы увидеть более четкую формулировку доказательства данного утверждения.
2. В тексте диссертации недостаточно хорошо описаны критерии выбора феноменологической поправки на двойной учет локального кулоновского взаимодействия в уравнениях DFT+DMFT. Как правило используется поправка на двойной учет в пределе сильной локализации FLL. Хотелось бы узнать как будет влиять выбор метода расчета поправки на двойной учет на результаты, полученные в зарядово согласованной версии гибридной расчетной схемы DFT+DMFT.
3. Хотелось бы видеть в диссертационной работе критическое обсуждение полученных результатов в зависимости от выбора параметров исходной модели, таких как параметров одноузельного кулоновского взаимодействия  $U$  и внутриатомного хундовского обмена  $J$ . Как правило диссертант ограничивается

ссылкой на литературные данные. На сколько обоснован выбор значений параметров  $U$  и  $J$ ? Так же интересно было бы прояснить возможность вычисления данных параметров из первых принципов, к примеру, в рамках «constrained DFT» или «constrained RPA» методов.

4. В качестве пожелания, хотелось бы видеть более развернутое обсуждение как достоинств, так и недостатков DFT+DMFT метода, описанного диссертантом. Это помогло бы лучше понять, в каких случаях следует прибегать к DFT+DMFT расчетам, а в каких следует ожидать проблем. Также, для полноты изложения, было бы интересно привести оценку погрешности вычислений, к примеру, внутренней энергии, в DFT+DMFT.

### Заключение

Вышеупомянутые замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Леонова И.В. Диссертация выполнена на высоком научно-образовательном уровне. Совокупность результатов представленных в диссертации позволяет утверждать о решении важной научной проблемы физики твердого тела. Результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах и хорошо известны научному сообществу. В диссертации изложен ряд важных методических разработок и результатов по перспективным материалам, которые могут обеспечить существенный вклад в развитие фундаментальной теории конденсированного состояния в России и за рубежом. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Диссертационная работа Леонова И.В. соответствует научной специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости и представляет собой завершенную научно-квалификационную работу. В диссертации решен ряд актуальных задач физики конденсированного состояния, представляющих прикладную и фундаментальную ценность.

Диссертационная работа **«Исследование электронной структуры, магнитных и решеточных свойств сильно коррелированных электронных систем комбинированным методом на основе теории функционала плотности и динамического среднего поля»**, отвечает всем требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением ВАК РФ от 24 сентября 2013 года №842 с внесенными изменениями от 21 апреля 2016 года №335, а ее автор, Леонов Иван Васильевич, заслуживает присуждения степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния.

Доклад Леонова И.В. заслушан на расширенном научном семинаре лаборатории теоретической физики Института электрофизики УрО РАН 20 марта 2018 г. (протокол №4 от 20.03.2018).

Главный научный сотрудник  
Лаборатории теоретической физики  
Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки Институт электрофизики  
Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН),  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106  
Тел: +7 (343) 267-87-86. E-mail: sadovski@iep.uran.ru

Академик РАН

М.В. Садовский

Дата подписания отзыва: «26» 10 2018 г.

Подпись Садовского М.В. заверяю,  
зам. директора ИЭФ УрО РАН



Болтачев Г.Ш.