

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Барановой Марии Сергеевны

«Магнитный порядок и обменное взаимодействие в двумерных атомных структурах ван-дер-ваальсовского типа и твердых растворах ZnO с переходными элементами»,

представленной на соискание учёной кандидата физико-математических наук,
по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (по отраслям)

1. Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которой она представлена к защите

Содержание диссертационной работы полностью соответствует отрасли «физико-математические науки». Представленные в ней результаты входят в области исследований, предусмотренные паспортом специальности 05.16.08 «Нанотехнологии и наноматериалы (по отраслям)» (раздел III.2), в частности:

- пункт 2 «Свойства наноструктур и наноструктурированных материалов»,
- пункт 4 «Методы анализа структуры и свойств наноструктур и наноструктурированных материалов»,
- пункт 5 «Влияние внешних воздействий на свойства наноструктур и наноструктурированных материалов»,
- пункт 7 «Закономерности функционирования и применение наноструктур и наноструктурированных материалов».

2. Актуальность темы диссертации

Проблемой низкоразмерного магнетизма является сохранение дальнего магнитного порядка при конечной температуре. Упорядоченное пространственное расположение магнитных моментов атомов в твердом теле возможно, когда значение энергии магнитного взаимодействия атомной структуры превышает значение характерной энергии тепловых флуктуаций $k_B T$. Сильная магнитная анизотропия и большое значение энергии обменного взаимодействия ферромагнитного типа может наблюдаться в низкоразмерных магнитных системах, при этом высокотемпературный ферромагнетизм, который позволит использовать эти материалы в устройствах спинтроники, экспериментально не реализован.

Диссертационная работа посвящена исследованию низкоразмерных магнитных систем в двумерных ван-дер-ваальсовых атомных структурах с общей формулой MAX_3 ($M = Cr, A = Ge, Si, X = S, Se, Te$) и твердых растворов ZnO с магнитной примесью (Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Указанные объекты исследования отличаются структурой и источником магнетизма. Соединения MAX_3 обладают собственным

магнетизмом, а магнитные атомы имеют октаэдрическое окружение. Магнетизм в твердых растворах ZnO является примесным, а магнитные атомы примеси (замещения) находятся в тетраэдрическом окружении. Такие различия в объектах исследования позволили выполнить сравнение физических механизмов формирования магнитного порядка.

Исследование выполнено с помощью компьютерного моделирования, основанного на квантовомеханических методах, что является эффективным инструментом, поскольку с его помощью возможно определить физические механизмы, которые оказывают влияния на энергию магнитного взаимодействия атомной структуры.

Таким образом, диссертационная работа Барановой М. С. является актуальной, что обусловлено необходимостью исследований условий и особенностей низкоразмерных магнитных систем, которые приводят к повышению энергии магнитного взаимодействия атомной структуры с целью их практического использования в устройствах спинтроники.

3. Степень новизны результатов, научных положений, которые выносятся на защиту диссертации

Основные научные результаты и положения, которые выносятся на защиту, обладают научной новизной:

1) Предложен подход к организации многоуровневого моделирования микроскопических магнитных параметров низкоразмерных магнитных систем, отличающийся от ранее известных учетом особенностей конкретных атомных структур (двумерного MnX_3 и объемного ZnO) с верифицированными параметрами квантовомеханического моделирования на атомном уровне.

2) Получены и теоретически обоснованы:

- зависимости магнитных параметров от структуры и электронных свойств в двумерных атомных структурах MnX_3 с учетом симметрии кристаллического поля, которые дополняют известные ранее теоретические представления о новом классе материалов.

- зависимости и механизмы обменного взаимодействия от состава и структуры в квазиодномерных и квазиульмерных магнитных системах, вызванные включением в структуру объемного ZnO примеси переходного элемента.

3) Впервые выполнено сравнение механизмов обменного взаимодействия в низкоразмерных магнитных системах на основе двумерных слоев MnX_3 и объемного ZnO с различной размерностью магнитного взаимодействия, по результатам которого установлено, что механизм формирования ферромагнитного порядка во всех объектах исследования одинаков и обусловлен суперобменным взаимодействием между орбиталями разной симметрии.

4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Основным инструментом диссертационного исследования является квантовомеханическое компьютерное моделирование. Физико-математический аппарат, используемого программного средства, базируется на методе теории функционала плотности, который позиционируется как современный и заслуживающий доверия.

В работе представлены сравнения структуры, электронных и магнитных свойств, полученных с помощью квантовомеханического моделирования с известными экспериментальными данными. Выполнен анализ возможных источников погрешностей и подобраны параметры моделирования, которые уменьшают их влияние. В случаях, когда наблюдаются расхождения с другими теоретическими работами, указаны причины, вызывающие их.

5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов

Научная значимость результатов работы заключается в развитии фундаментальных знаний в области исследования низкоразмерных магнитных систем, которые могут применяться в современных устройствах спинтроники.

Практическая значимость результатов работы состоит в обоснованных рекомендациях по улучшению функциональных характеристик соединений MnX_3 , а также ZnO с примесью переходных элементов для применения в качестве материалов устройств спинтроники, работающих при условии наличия низкоразмерного магнитного порядка.

Экономическая значимость состоит в том, что используемое многоуровневое моделирование низкоразмерных магнитных систем основано на квантовомеханических методах, которые относятся к первопринципным методам моделирования. Это значит, что для проведения исследования не требуются дорогостоящие эксперименты, а выводы работы позволяют выделить перспективные для экспериментальных исследований объекты и предметы.

Социальная значимость работы заключается в том, что результаты используются при подготовке специалистов на I и II ступенях высшего образования, что подтверждено тремя актами внедрения результатов НИР в учебный процесс кафедры микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» и одним актом практического использования результатов исследования в учебном процессе кафедры «Интеллектуальные и мехатронные системы» Белорусского национального технического университета.

6. Полнота опубликования основных положений, результатов диссертации в научной печати

Основные результаты диссертационных исследований опубликованы в 18 научных работах общим объемом 5,6 авторского листа. Из них 7 статей объемом 4,2 авторского листа в рецензируемых научных журналах в соответствии с пунктом 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, 5 публикаций в материалах и сборниках трудов научных конференций объемом 0,8 авторского листа, 6 тезисов докладов на научных конференциях объемом 0,6 авторского листа.

Из наиболее значимых публикаций следует выделить следующие:

1. Magnetic properties of vacancies and doped chromium in a ZnO crystal / V. N. Jafarova, G. S. Orudzhev, S. S. Huseynova, V. R. Stempitsky, M. S. Baranova // *Semiconductors*. – 2018. – Vol. 52, № 8. – P. 1047–1050.

2. Baranova, M. S. Direct exchange interaction of cobalt chains in zinc oxide: model approach / M. S. Baranova, A. L. Danilyuk, V. R. Stempitsky // *Materials Physics and Mechanics*. – 2018. – Vol. 39. – P. 15–20.

3. Magnetic interactions in Cr₂Ge₂Te₆ and Cr₂Si₂Te₆ monolayers: *ab initio* study / M. S. Baranova, D. C. Hvazdouski, V. A. Skachkova, V. R. Stempitsky, A. L. Danilyuk // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 20, P. 342 – 347.

4. Баранова, М. С. Электронные свойства квазидвумерных халькогенидов переходных металлов с низкоразмерным магнетизмом / М. С. Баранова, П. А. Проскурова // Доклады БГУИР. – 2020. – Т. 18, № 7. – С. 87 – 95.

5. Baranova, M. S. Influence of exchange-correlation functional on the structural and electronic properties of periodic structures with transition metal atoms / M. S. Baranova // Доклады БГУИР. – 2021. – Т. 19, № 8. – С. 87 – 91.

6. Баранова, М. С. Низкоразмерный магнетизм в соединениях с различной размерностью магнитного взаимодействия / М. С. Баранова // Доклады БГУИР. – 2022. – Т. 20, № 4. – С. 62–70.

7. Baranova, M. S. Magnetic properties of low-dimensional MA₂X₃ (M = Cr, A = Ge, Si and X = S, Se, Te) systems / M. S. Baranova, V. R. Stempitsky // *Materials Physics and Mechanics*. – 2022. – Vol. 49. – P. 73–84.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Оформлению диссертации и автореферата соответствует Инструкции о порядке оформления диссертации, диссертации в виде научного доклада, автореферата диссертации и публикаций по теме диссертации, утвержденной Постановлением Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 28.02.2014 № 3.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы, включает выводы и положения, которые выносятся на защиту.

8. Соответствие научной квалификации соискателя учёной степени, на которую он претендует

Анализ содержания диссертации и автореферата, включая степень новизны полученных результатов и защищаемых положений, обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, научную и практическую значимость работы, полноту опубликованности результатов в научной печати позволяют сделать вывод, что научная квалификация Барановой Марии Сергеевны соответствует ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.16.08 – «Нанотехнологии и наноматериалы (по отраслям)».

9. Недостатки диссертационной работы

1. Для соединений класса MAX_3 , на примере тестовой структуры, путем сравнения результатов квантовомеханического моделирования структурных, электронных и магнитных свойств с экспериментальными значениями, проводится достаточно подробный анализ влияния параметра Хаббарда на получаемые результаты. Для ZnO подобный анализ проводится только для идеального беспримесного кристалла. Из текста диссертации непонятно использовался ли параметр Хаббарда для атомов примеси, поскольку они также относятся к переходным элементам, а атомные структуры с такой примесью будут иметь значительную недооценку обменно-корреляционной составляющей функционала полной энергии.

2. При сравнении рассчитанных параметров с экспериментальными не указано при какой температуре получены экспериментальные значения и с учетом какой температуры проводятся расчеты таких фундаментальных параметров, как постоянные решетки, эффективный магнитный момент, ширина запрещенной зоны.

3. Из текста диссертации остается непонятным, что подразумевалось под процессом оптимизации элементарной или расчетных ячеек, а именно выполнялась ли оптимизация только для постоянных решетки или в том числе оптимизировались позиции атомов. В частности требует пояснений вопрос оптимизации двумерных атомных структур из-за возможного «схлопывания» вакуумного слоя.

4. В главе, посвященной изучению структуры, электронных и магнитных свойств объемного $CrGeTe_3$, энергетические зонные диаграммы рассчитаны без учета спиновой поляризации, хотя материал является ферромагнетиком.

5. Рисунки, представленные в печатном виде диссертационной работы, могли бы быть более информативными. Например, на рисунке 5.5 изображены парциальные плотности числа электронных состояний. По шкале энергий можно было бы увеличить масштаб и, таким образом, гибридизация d -орбиталей примеси с p -орбиталью кислорода была бы очевидней. На рисунке 5.8 изображены плоскости без обозначений, хотя в работе часто упоминается плоскость (001) и плоскость (110).

Представленные замечания не затрагивают основные положения и выводы по диссертационной работе и тем самым не снижают ценность полученных результатов.

10. Заключение

Диссертационная работа Барановой Марии Сергеевны на тему «Магнитный порядок и обменное взаимодействие в двумерных атомных структурах ван-дер-ваальсовского типа и твердых растворах ZnO с переходными элементами» представляет собой завершенную квалификационную работу, соответствует требованиям ВАК Беларуси и п. 20 Положения о присуждении учёных степеней и присвоении учёных званий.

Соискатель заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (по отраслям) за новые научно обоснованные результаты, решающие важную научную задачу выявления и теоретического обоснования механизмов обменного взаимодействия в низкоразмерных магнитных системах:

1) Многоуровневый подход, включающий этапы квантовомеханического моделирования структуры, электронных и магнитных свойств и определения полной энергии атомных структур, путем расчета интеграла обменного взаимодействия с использованием модельного гамильтониана Гейзенберга обеспечивает возможность выявления условий формирования низкоразмерных магнитных систем в соединениях типа MAX_3 ($M = Cr$; $A = Ge, Si$; $X = S, Se, Te$) и в объемном ZnO с примесью переходных элементов.


2) Формирование низкотемпературного ферромагнитного порядка в двумерных магнитных системах на основе MAX_3 ($M = Cr$; $A = Ge, Si$; $X = S, Se, Te$) происходит за счет суперобменного взаимодействия между обусловленной гибридизацией sp^3d^2 -орбиталей части ионов Cr^{3+} с p -орбиталями промежуточного халькогена молекулярной орбиталью σ и атомными t_{2g} -орбиталями другой части ионов Cr^{3+} , а антиферромагнитного порядка — за счет прямого обменного взаимодействия между d -орбиталями одной симметрии (t_{2g}) двух ионов Cr^{3+} и суперобменного взаимодействия между орбиталями, имеющими различные симметрии на этих ионах через гибридизацию с p -орбиталями халькогена.

3) В квазиодномерных и квазинульмерных магнитных системах, сформированных в объемном ZnO, антиферромагнитный порядок формируется за счет прямого обменного взаимодействия между d -орбиталями ионов примеси и косвенного суперобменного взаимодействия между частично заполненными d -орбиталями ионов примеси одной симметрии посредством гибридизации с p -орбиталями кислорода, а ферромагнитный порядок формируется за счет косвенного суперобменного взаимодействия между частично заполненными (пустыми для низкоразмерных магнитных систем с Cr) и полностью заполненными (частично заполненными для низкоразмерных магнитных систем с Cr) d -орбиталями разной симметрии благодаря гибридизации с p -орбиталями кислорода.

за новые научно обоснованные теоретические результаты, использование которых обеспечивает решение важной прикладной задачи повышения температуры Кюри:

4. Формирование устойчивого высокотемпературного ферромагнетизма в атомных структурах CrGeSe_3 , CrGeTe_3 , CrSiSe_3 , CrSiTe_3 с температурой Кюри в диапазоне от 59 до 129 К, а также в объемном ZnO с примесью переходных элементов Cr, Fe, Co с температурой Кюри в диапазоне от 59 до 287 К обеспечивается за счет увеличения вероятности прямого и суперобменного взаимодействий между орбиталями разной симметрии, которое достигается путем изменения структуры и/или уменьшения вкладов прямого обменного взаимодействия между орбиталями одной симметрии.

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
государственного научного учреждения
«Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси»

 А. Л. Пушкарчук

