

**ВІДГУК**

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Шевцової Тетяни Миколаївни****"Динаміка ґратки та електронна структура низьковимірних провідних систем на основі заліза"**

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертаційна робота Шевцової Т.М. присвячена дослідженню, за допомогою комп'ютерного моделювання, динаміки ґратки й електронної структури залізовмісних надпровідників та вузьких вуглецевих нанотрубок, які заповнені ланцюжками заліза. Комп'ютерні розрахунки, що ґрунтуються на теорії функціонала густини, є потужним методом в сучасній фізиці твердого тіла. Щорічно виходять тисячі публікацій, що використовують теорію функціонала густини (DFT). Метод DFT застосовується в більшості розрахункових робіт по атомах і молекулах, твердих тілах та наноматеріалах, і становить основу сучасних комп'ютерних технологій вивчення структури кристалічних систем. Результати, що одержано цим методом, значно розширюють знання про магнітні і провідні властивості твердих тіл, дають розуміння щодо взаємозв'язків між кристалічною, електронною та магнітною підсистемами тощо. Дисертацію Шевцової Т.М., присвячено вивченню методом DFT електронної структури й частот фононних мод халькогенідів заліза FeTe, FeSe та різних фаз в  $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$  в залежності від магнітного моменту заліза, а також особливості змін електронної структури та магнітних властивостей хіральних і ахіральних вуглецевих нанотрубок при заповненні їх ланцюжками заліза. Таким чином, тема роботи Т.М. Шевцової є **актуальною**. Актуальність роботи також підтверджено тим, що вона виконувалась в рамках низки проектів відомчої тематики ДонФТИ ім. О. О. Галкіна НАН України і цільових комплексних програм фундаментальних досліджень НАН України.

**Об'єктом** дослідження дисертації є особливості електронної структури та динаміки ґратки халькогенідів заліза, а також кристалічна й електронна структура та магнітні властивості вуглецевих нанотрубок, що інкапсульовані залізом. Дослідження проведено як з використанням повнопотенціального повноелектронного коду (ELK), так і кодів, оснований на методі псевдопотенціалів (WIEN2k, VASP).

**Метою** дисертаційної роботи Шевцової Т.М. було виявлення закономірностей зміни електронної структури та динаміки ґратки залізовмісних надпровідників у наслідок зміни магнітного моменту на атомах заліза, а також визначення кристалічної та електронної

структури нанодротів заліза, які укладені у вуглецеві нанотрубки різної хіральності. На мою думку, цю мету було цілком досягнуто.

Базуючись на переліченому вище, вважаю, що дисертаційна робота Шевцової Т.М. повністю відповідає спеціальності **01.04.07 – фізика твердого тіла**.

Основні результати дисертаційної роботи Шевцової Т.М. у **повному обсязі й вчасно** опубліковані у 6 наукових статтях у фахових журналах та пройшли апробацію, з публікацією тез доповідей, на 15 вітчизняних та міжнародних конференціях. Серед статей, опублікованих за темою дисертації, немає публікацій, ідентичних за змістом. Дисертаційна робота не містить ознак академічного плагіату.

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку.

**Перший розділ** є оглядовим. Він присвячений викладенню основних положень теорії функціонала густини та основним наближенням, що застосовуються для обмінно-кореляційного потенціалу при розрахунках зонної структури твердих тіл, а саме, наближенню локальної густини (LDA) та узагальненому градієнтному наближенню (GGA). Описано метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (LAPW), метод приєднаних плоских хвиль з локальними орбіталями (APW+lo), метод проєкційних приєднаних хвиль (PAW). Наведені основні відомості та співвідношення, що необхідні для розрахунків фононних частот в рамках підходу «заморожених фононів».

**Другий розділ** присвячений розрахункам з перших принципів електронної структури та фононних частот залізовмісних надпровідників FeTe та FeSe в залежності від магнітного моменту іона заліза. На прикладі сполук FeTe та FeSe, чисельним методом досліджено взаємодію магнітної й граткової підсистем. Показано, що для систем, кристалічна структура яких містить атоми Fe в тетрагональному оточенні, збільшення загального магнітного моменту заліза призводить до аномально великого пом'якшення частоти високочастотних фононів. Розраховано залежність частоти фононів від величини магнітного моменту заліза для FeSe і пояснено експериментально спостережуване аномальне зростання жорсткості частоти  $B_{1g}(\text{Fe})$  фононної моди в цій сполуці, що більш, ніж в два рази перевищує значення, обумовлене скороченням гратки та законом Грюнайзена.

Наукова новизна результатів, які одержано, є наступною:

- на прикладі сполук FeTe та FeSe чисельно продемонстровано дію механізму взаємодії магнітної та граткової підсистем, так званої взаємодії «спіновий стан – гратка», що проявляється як аномально велике пом'якшення високочастотних фононів;
- показано, що аномально велике збільшення, при зниженні температури, частоти

$\nu_{1g}(\text{Fe})$  фононої моди в  $\text{FeSe}$ , яка є характеристичною модою шарів тетраєдрів  $\text{FeSe}_4$ , свідчить про плавну зміну спінового стану заліза з високоспінового до низькоспінового.

В **третьому розділі** представлено результати розрахунків зонної структури та фононних частот різних фаз, що можуть існувати у надпровідній фазово-сепарованій сполуці  $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ . Відзначено, що експериментальні дані свідчать про можливе існування фази-роздільника між основною вакансійно впорядкованою магнітною фазою та неосновною безвакансійною надпровідною фазою в фазово-сепарованих селенідах заліза. Для пояснення таких даних висунуто гіпотезу про так званій стиснений немагнітній металевий  $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  в якості фази-роздільника. Теоретично досліджено властивості цієї фази. Встановлено співіснування дірково- та електронно-подібних карманів на поверхні Фермі в фази-роздільнику, що підтримує сценарій двох конкуруючих каналів надпровідного спаровування в селенідах заліза з лужними металами. Розраховані фононні частоти в центрі зони Бріллюена для трьох фаз сполуки  $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ : вакансійно упорядкованих  $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  фаз – ізолювальної і стисненої металевої, а також металевої  $\text{RbFe}_2\text{Se}_2$  фази.

Таким чином, вперше:

- на основі комп'ютерного моделювання показана можливість існування разом з магнітною ізолювальною вакансійно впорядкованою фазою стисненої немагнітної металевої фази  $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  в сполуці  $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ . Стиснена металева фаза запропонована на роль проміжної інтерфейсної фази між ізолювальною магнітною і надпровідною фазами  $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ ;

- показано, що частоти фононів провідної та ізолювальної  $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  фаз мають істотно різні значення, що пов'язано з різними спіновими станами заліза в цих фазах.

**Четвертий розділ** присвячено теоретичному дослідженню властивостей одношарових вуглецевих нанотрубок, що містять всередині одновимірні ланцюжки атомів заліза. Розраховано структуру, електрону густину, магнітний момент на атом заліза, анізотропію, густину станів та енергію зв'язку структур, які складаються з лінійного ланцюжка атомів заліза та одностінної вуглецевої нанотрубки. Досліджено структури  $\text{Fe}_5@(n,n/2)$  з  $n = 4,6,8$ ; та  $\text{Fe}_2@(n,n)$  і  $\text{Fe}_2@(n,n)_2$  з  $n = 4,5,6,7,8,9$ . Показано, що при інкапсулюванні залізом вуглецевих нанотрубок суттєво змінюється густина станів на рівні Фермі системи. Виявлено, що в структурі  $\text{Fe}_5@(n,n/2)$  зі збільшенням радіусу вуглецевої нанотрубки енергія зв'язку між нанодротом та вуглецевою оболонкою падає. Встановлено, що при інкапсулюванні нанотрубки типу "крісло" атомами заліза енергетично вигіднішим станом є ланцюжок у формі «зигзаг». Встановлено, що серед розглянутих структур  $\text{Fe}_2@(n,n)$  та  $\text{Fe}_2@(n,n)_2$  є структури як з позитивною так і

негативною енергією зв'язку.

*Наукову новизну* даного розділу складають наступні результати:

- чисельно доведено зміна типу провідності (з напівпровідникового на металевий) вуглецевих нанотрубок при інкапсулюванні залізом і показано, що густина станів на рівні Фермі системи може перевищувати густину станів для ізольованого ланцюжка, що відбувається за рахунок перерозподілу електронної густини між трубкою і ланцюжком заліза;

- показано, що залежно від ступеня заповнення вуглецевої нанотрубки, атоми заліза всередині трубки можуть утворювати як лінійні ланцюжки в центрі трубки, так і ланцюжки типу «зигзаг».

**Достовірність та наукову обґрунтованість** даної роботи забезпечують використання для досліджень загальноновизнаного і добре апробованого методу теорії функціонала густини, а також гарний збіг розрахованих характеристик з експериментальними даними та більш ранніми розрахунками інших авторів.

**Наукова та практична цінність** отриманих результатів полягає в тому, що вони сприяють розширенню фундаментальних уявлень про електронні і структурні властивості залізовмісних надпровідників та вузьких вуглецевих нанотрубок, заповнених перехідними металами. Результати є важливими для інтерпретації даних експериментів, в яких досліджуються провідні і оптичні властивості подібних сполук, і можуть бути використані при практичному застосуванні низьковимірних провідних структур на основі заліза. Запропоновані нові ідеї і підходи можуть знайти подальший розвиток у фізичному матеріалознавстві і фізиці твердого тіла.

Дисертація виконана на високому науковому рівні і свідчить про високий фаховий та кваліфікаційний рівень здобувача. Текст **автореферату** повністю та вірно викладає зміст дисертації.

При загальній позитивній оцінці роботи слід відмітити, що дисертація не позбавлена певних недоліків, а саме:

1. При визначенні впливу магнітного моменту заліза на структуру FeSe, численні розрахунки зроблено для моделі з просторово впорядкованими магнітними моментами, а не для парамагнітного стану. Лишається питання, наскільки магнітне впорядкування може впливати на взаємодію магнітної та ґраткової підсистем.

2. У зв'язку з висунутою і підтвердженою розрахунками гіпотезою про існування стисненої немагнітної металевої фази  $Rb_2Fe_4Se_5$  було б доцільно запропонувати способи експериментального підтвердження цієї гіпотези.

3. Представляє інтерес розглянути утворення неоднорідних станів атомів заліза у

вигляді капель в нанотрубках, оскільки такі каплі спостерігаються експериментально.

Вказані зауваження не торкаються суті дисертації, не ставлять під сумнів її основні висновки, і не впливають на загальну високу оцінку роботи.

Таким чином, дисертація Т.М. Шевцової є **завершеною науковою працею**, що містить нові результати, та в якій вирішено важливу задачу в області фізики твердого тіла конденсованого стану, а саме, на основі DFT розрахунків визначено структурні, магнітні, електронні і фононні властивості залізовмісних надпровідників і вуглецевих нанотрубок, заповнених атомами заліза.

Вважаю, що дисертаційна робота Т.М. Шевцової «Динаміка ґратки та електронна структура низьковимірних провідних систем на основі заліза» задовольняє вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» (Постанова КМУ 24.07.2013 р. № 567), зокрема, пп. 9, 11, 12, а також вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор, Шевцова Тетяна Миколаївна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
провідний науковий співробітник  
відділу теорії конденсованого стану речовини  
Інституту монокристалів НАН України

Філь Дмитро Вячеславович

Підпис д.ф.-м.н. Д.В.Філя засвідчую,  
учений секретар  
Інституту монокристалів НАН України,  
кандидат фіз.-мат. наук



Кулик Костянтин Миколайович