

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
імені Б.І. ВЕРКІНА**

**ГЛАМАЗДА Олександр Юрійович**



УДК 539.196.3; 538.911; 535.375.54

**НИЗЬКОРОЗМІРНІ МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНІ КРИСТАЛІЧНІ  
МАТЕРІАЛИ: ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ НА ВЗАЄМОДІЮ  
МІЖ ФОНОННОЮ, ЕЛЕКТРОННОЮ ТА МАГНІТНОЮ ПІДСИСТЕМАМИ**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Харків – 2020



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі молекулярної біофізики Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків.

**Науковий консультант:**

Член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Карачевцев Віктор Олексійович**, Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, завідувач відділом молекулярної біофізики.

**Офіційні опоненти:**

член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор  
**Тарапов Сергій Іванович**,  
Інститут радіофізики та електроніки  
імені О.Я. Усикова НАН України,  
завідувач відділом радіоспектроскопії;

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Пашкевич Юрій Георгійович**,  
Донецький фізико-технічний інститут  
імені О.О. Галкіна НАН України, м. Київ,  
завідувач відділом теорії динамічних  
властивостей складних систем;

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Сухарева Тетяна Віталіївна**  
Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та  
технологій Національного наукового центру  
«Харківський фізико-технічний інститут»  
НАН України, старший науковий співробітник  
відділу чистих металів, металофізики та технології  
нових матеріалів.

Захист відбудеться «22» вересня 2020 року о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України (61103, м. Харків, пр. Науки, 47).

Автореферат розісланий «20» серпня 2020 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03  
кандидат фізико-математичних наук



О. І. Юзефович

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** На протязі останніх років дослідження фізичних властивостей нових мультифункціональних низькорозмірних структур є однією з найактуальніших тем сучасної фізики твердого тіла. Низькорозмірність досліджуваних мультифункціональних матеріалів визначає їх фізичні властивості та перспективність використання у проектуванні та виробництві високотехнологічних приладів. Їх унікальність полягає у наявності в них нових властивостей, обумовлених проявом квантових явищ. Актуальність у дослідженні цих мультифункціональних матеріалів пов'язана як з встановленням нових фізичних явищ або закономірностей, так і з практичною цінністю їх застосування як будівельних блоків нанорозмірних високотехнологічних пристроїв для електроніки, оптики, медицини та інше.

Серед сучасних мультифункціональних структур вуглецеві наноматеріали притягують значну увагу дослідників завдяки їх незвичайним фізичним властивостям. Ці властивості, в значній мірі, пов'язані з їх структурними особливостями. Вони охоплюють широкий спектр структур різної розмірності, від так званої нульвимірної (0D, наприклад, фулерени), одновимірної (1D, нанотрубки), двовимірної (2D, графен) і до тривимірних структур (3D, алмаз, фулерити). Така різноманітність обумовлена здатністю вуглецю до різних типів гібридизації. В рамках дисертаційної роботи значна увага була приділена дослідженням властивостей фулеренів та нанотрубок, які є низькорозмірними кристалічними наноструктурами. Один із шляхів практичного використання фулеренів пов'язують з їх полімеризацією. Фулерени при полімеризації можуть об'єднуватися у поліморфні одновимірні, двовимірні та тривимірні структури за рахунок утворення хімічного зв'язку між сусідніми фулеренами. Така різноманітність їх структур потребує детального вивчення їх фізичних властивостей при використанні сучасних методів їх контролю у полімеризованих об'єктах. Такі полімеризовані структури можливо отримати у вигляді пористих плівок, які можуть виконувати роль ємності для зберігання газів або фільтруючих мембран, наприклад, для селекції газів. Вуглецеві одностінні нанотрубки, як 1D наноструктури, набувають інші унікальні властивості, які суттєво відрізняються від властивостей фулеренів. Це механічні, оптичні та електронні властивості, які значно розширюють сферу їх використання від створення надміцних структур, унікальних електронних приладів, сенсорів до наномедицини. Їх практичне застосування неможливе без функціоналізації нанотрубок різноманітними органічними та біологічними сполуками, завдяки яким відбувається розділення джгутів нанотрубок, що отримують при об'ємному синтезі, на окремі нанотрубки. За допомогою адсорбованих на поверхні нанотрубок сполук з'являється можливість інженерних маніпуляцій з такими нанорозмірними об'єктами, проявляється селективність у сенсорних приладах, та взагалі, вони сприяють отриманню нових наноматеріалів з заданими властивостями. Тому дослідження існуючих механізмів міжмолекулярної взаємодії між вуглецевими наноструктурами та різноманітними біоорганічними молекулами є актуальним на даний час та може суттєво розширити область використання наноструктур.

Завдяки успіхам, що були досягнуті в сфері синтезу неорганічних кристалів, стало можливим створення хімічно-чистих матеріалів з мінімальним вмістом домішок та структурних дефектів. Це розпочало розвиток напрямку по створенню матеріалів з заданими фізичними властивостями. Певний інтерес існує до низькорозмірних систем, в яких спостерігається анізотропія фізичних властивостей. Так, в концептуальному плані, низькорозмірний магнетизм в металооксидних сполуках створює окрему область в фізиці твердого тіла. Коло проблем, що розглядаються в цій галузі, включає дослідження різноманітних механізмів спінового, зарядового і орбітального впорядкування, а також взаємодію цих ступенів свободи з кристалічною ґраткою. Особливістю низькорозмірного магнетизму є особливо важлива роль багаточасткових кореляційних ефектів, які часто призводять до формування незвичних квантових основних станів, відділених спіноювою щільною від континууму збуджених станів. Особливий інтерес в фізиці низькорозмірного магнетизму становить формування сумірних і несумірних з параметром ґратки гелікоїдальних магнітних структур і пов'язані з цим мультифероелектричні ефекти. В останні роки пошук низькорозмірних магнетиків привів до відкриття цілої низки нових фізичних явищ, таких, наприклад, як формування спінової щільності за рахунок зарядового впорядкування в  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , орбітального впорядкування в  $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ . Варіація вмісту води в цеолітах  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{H}_2\text{O})$  відкрила можливість регулювання спінової щільності. Фрустрація міжланцюжкових взаємодій в ізінговському магнетіку  $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{H}_2\text{O})$  супроводжувалась квантуванням намагніченість цієї речовини. Кожне з цих спостережень суттєво збагатило картину квантових кооперативних явищ в твердих тілах при низьких температурах. В цілому, з фундаментальної точки зору, вивчення низькорозмірного магнетизму важливо в плані побудови єдиної фізичної картини кооперативних явищ.

Накопичення експериментального матеріалу при дослідженні, насамперед, кристалів з сублімацією різноманітних фізичних властивостей у низькорозмірних проєкціях має подальші перспективи у розвитку теорії з синтезу комбінованих кристалічних систем з задалегідь прогнозованими фізичними властивостями.

Таким чином, **актуальність** дисертаційної роботи обумовлена важливістю проблеми встановлення механізмів, що відповідають за унікальні фізичні властивості мультифункціональних матеріалів та нагальністю експериментальної перевірки нових ідей і концепцій, що пов'язані з фізикою таких систем.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційну роботу виконано у відділі молекулярної біофізики Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України в межах тематичних планів інституту та згідно з відомчими тематичними програмами Міністерства освіти та науки України та Національної академії наук України:

„Дослідження взаємодії між біополімерами, біологічно активними речовинами та вуглецевими нанотрубками як функціональними складовими біосенсорів” (номер державної реєстрації 0106U002560, термін виконання 2006-2010 рр.);

„Дослідження структури і визначення енергетичних характеристик нанобіогібридів, сформованих біополімерами та їх компонентами з вуглецевими



нанотрубками, хромофорами та іонами металів” (номер державної реєстрації 0110U007895, термін виконання 2011-2013 рр.);

„3D наноструктурні форми графену: створення, дослідження фізичних властивостей та шляхів їх практичного використання” (номер державної реєстрації 15/17-Н НАН України, термін виконання 2015-2019 рр.);

„3D гібридні наноструктури на основі 2D наноматеріалів (оксид графену,  $\text{MoS}_2$ ): створення, характеристика та використання у сенсорних пристроях” (номер державної реєстрації 4/Н-2018 та 1/Н-2019, термін виконання 2018-2019 рр.) в рамках проектів за грантами НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки;

та в рамках проектів:

„Розробка біосенсорів на основі сітки польових транзисторів, створених вуглецевими нанотрубками” (STCU № 4950, термін виконання 2009-2011 рр.);

National Research Foundation of Korea (№ 2009-0093817 та 2012-046138).

**Мета і завдання дослідження.** Основною *метою* дисертації є встановлення взаємозв'язку між структурними особливостями мультифункціональних низькорозмірних матеріалів та їх впливом на фононну, електронну та магнітну підсистеми.

Мета роботи та стан проблеми, що вивчається, визначили наступні конкретні *завдання дослідження*:

- Вивчити вплив фотополімеризації на люмінесцентні, коливальні та мембранні властивості фулеренових плівок.
- Встановити зв'язок між структурними особливостями магнітних фрустрованих магнетиків та їх фізичними властивостями.
- Дослідити вплив впорядкування ізольованих вуглецевих одностінних нанотрбок (ВОНТ) в плівках органічних сполук на їх електропровідні та оптичні властивості.
- Встановити вплив зовнішнього оточення та температури на люмінесцентні та коливальні властивості ВОНТ.
- Дослідити вплив введення легуючих домішок  $\text{Ru}_x$  ( $x=0-0.2$ ) на магнітну та фононну підсистеми в  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ .
- Встановити залежність між структурними особливостями шаруватих мультифероїків та їх коливальними властивостями.
- Дослідити залежність між структурними особливостями браунітеритів  $\text{SrMO}_{2.5}$  ( $M=\text{Co}, \text{Fe}$ ) та їх коливальними властивостями.
- Винайти спектральні особливості в магнітній системі  $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$  типу „спінова драбина” поблизу особливої точки.
- Встановити зв'язок між структурними особливостями в китайських двовимірних ( $\alpha\text{-RuCl}_3$ ) та тривимірних ( $\beta$ - і  $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ ) матеріалах та фракціоналізацією спінових збуджень.

**Об'єктом** дослідження є структурні особливості мультифункціональних низькорозмірних кристалічних матеріалів.

**Предметом** дослідження є вплив структурних особливостей на фононну, електронну та магнітну підсистеми низькорозмірних кристалічних матеріалів.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених в дисертаційній роботі завдань було застосовано ряд експериментальних методик та теоретичних розрахунків. Автор, безпосередньо, приймав участь у розробці методик виготовлення частини зразків, отримував результати за допомогою раманівської та люмінесцентної спектроскопії, проводив розрахунки коливальних спектрів кристалів методом парних потенціалів.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Більшість результатів, що наводяться в дисертаційній роботі, є оригінальними й новими і отримані у співтворстві. Основні результати наведено нижче:

1. Вперше у спектрі люмінесценції фотополімеризованих фулеренових плівок виявлено смугу, що пов'язана з фотополімеризованою фазою.
2. Вперше отримано композитні плівки, які утворюються при напиленні фулеренів на пористі полімерні підкладки і які демонструють мембранні властивості до деяких газів.
3. Вперше показано ефективність нанорозмірної самозбірки ізольованих вуглецевих одностінних нанотрубок в водній суспензії за допомогою біоорганічних молекул, адсорбованих на їх поверхні.
4. Вперше спостережено екситонне перенесення електронного збудження між окремими нанотрубками різної провідності, утриманих одна від другої на близькій відстані завдяки біоорганічним молекулам.
5. Вперше показано можливість впливу на електропровідні та оптичні властивості ізольованих вуглецевих одностінних нанотрубок при їх впорядкуванні в полімерних органічних матрицях.
6. Вперше виконано низькотемпературні раманівські дослідження плівок окремих вуглецевих одностінних нанотрубок, ізольованих завдяки біополімеру.
7. Вперше виявлено вплив структурного, магнітного та зарядового упорядкування на раман-активні фононні моди в фрустрованому мультифероїку  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ .
8. Вперше, методом раманівської спектроскопії, виявлено температуру кросоверу поблизу  $T^* \sim 140$  К в кристалі  $\text{CuO}$ , що обумовлено конкуренцією між полярними та неполярними ґратковими спотвореннями.
9. Вперше досліджено вплив на фононну та магнітну підсистеми шаруватих монокристалів  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  легуючих домішок  $\text{Ru}_x$  ( $x=0-0.2$ ) та виявлено співіснування  $\text{IrO}_6$  та  $\text{RuO}_6$  октаєдрів обох типів.
10. Вперше, за допомогою коливальної спектроскопії, досліджено тонкі епітаксіальні плівки браунмілеритів  $\text{SrMO}_{2.5}$  ( $M=\text{Co}, \text{Fe}$ ) та показано ключову роль одновимірних тетраедричних ланцюгів у визначенні структурних і електронних властивостей.
11. Вперше, за допомогою раманівської спектроскопії, показано співіснування набору конкуруючих м'яких мод обертання і нахилу октаєдрів ( $\text{MnO}_6$ ) в невласному сегнетоелектрику  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ , що належать до параелектричної та до сегнетоелектричної фази.

12. Вперше, за допомогою раманівської спектроскопії, досліджено спінову драбину  $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$  поблизу квантової критичної точки, що знаходиться між магнітно-упорядкованою та спін-щільною фазою. З аналізу температурної поведінки спектру двохмагнетонного збудження виявлено, що магнітна система  $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$  розташовується поблизу квантової критичної точки зі сторони магнітно-упорядкованого стану.

13. Вперше, за допомогою раманівської спектроскопії, була показана двовимірною природою майоранівських ферміонів в шаруватому кристалі  $\alpha\text{-RuCl}_3$ .

14. Вперше в тривимірних китайських матеріалах ( $\beta$ - і  $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ ) виявлено фракціоналізацію спінових збуджень.

**Практичне значення одержаних результатів.** Фулеренові плівки можуть бути використані як мембрани для сепарації різних газів, біологічних молекул та як емності для зберігання газів. Отримана інформація про оптичні властивості неполімеризованих та полімеризованих фулеренових плівок може бути використана для аналізу впливу оточення на їх фізичні властивості. Вуглецеві нанотрубки мають 1D-вимірну геометрію. Їх механічні, оптичні та електронні властивості значно розширюють сферу їх використання при створенні надміцних композитних структур, унікальних електронних приладів, сенсорів тощо. Функціоналізація нанотрубок різноманітними хромофорами та біологічними сполуками розширює спектр їх використання для медичних цілей. На основі таких мультифункціональних елементів можливе створення наносенсорів. Упорядкування нанотрубок в виділеному напрямку або формування сітки може бути використано для армування різних металокопункцій, створення наношарових провідних шлейфів нанодротів, фоточутливих елементів для ближньої ІЧ області.

Мультифероїки ( $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) мають широкий спектр практичного використання в електрооптичних приладах, п'єзоелектричних елементах, температурних сенсорах, різних датчиках тиску та інше. Дослідження нових типів шаруватих мультифероїків сприятиме вибірково синтезу нових нанорозмірних кристалів з відповідними характеристиками. Нанесення нанорозмірних плівок на кристалічні підкладки може значно поліпшити їх фізичні властивості, але в цьому аспекті вкрай важливо, насамперед, дослідити властивості об'ємного кристалу.

Фрустровані магнетики ( $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PdCrO}_2$ ,  $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}$ ),  $\alpha\text{-RuCl}_3$ ,  $\beta$ - та  $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ ), в яких упорядкування спінів подавляється за рахунок конкурентної обмінної взаємодії між ближніми сусідами або особливостей топології кристалічної ґратки призводять до формування екзотичних магнітних станів (спінова рідина, скірміона фаза та інше). На основі таких матеріалів можуть бути розроблені так звані топологічні квантові комп'ютери, в яких операції базуються на значенні спінів електронів, комірок пам'яті та інше. Окрім великої обчислювальної потужності, топологічний квантовий комп'ютер характеризується високою стійкістю до відмов.

Надпровідні сполуки  $\text{FeSe}$  та  $\text{IrTe}_2$  є надзвичайно перспективні матеріали з простою хімічною формулою, що мають шарувату структуру. Для новітніх шаруватих надпровідникових сполук, що містять іони магнітних перехідних і рідкоземельних металів, виявлено високі значення верхніх критичних полів, що робить їх привабливими для технологічних застосувань. Очікується, що



дослідження можуть привести до розуміння природи співіснування і взаємовпливу магнетизму і надпровідності, а також можливої ролі електрон-фононої взаємодії в спарюванні електронів у вказаних сполуках.

**Особистий внесок здобувача.** Публікації, що складають зміст дисертації, виконані у співавторстві. У всіх наведених роботах [1-36] здобувач брав безпосередню участь у постановці задачі, плануванні та проведенні експериментів, обробці результатів, інтерпретації експериментальних даних та написанні статей.

Всі розрахунки, що були проведені чисельним методом або методом парних потенціалів, результати яких опубліковані в роботах [7-9, 11, 12, 14, 17-21, 23, 27, 28, 34, 35], виконані автором самостійно. Раманівські та люмінесцентні експерименти, результати яких опубліковані в роботах [2-11, 13-19, 21-31, 34-36], виконані автором самостійно. Люмінесцентні експерименти, результати яких опубліковані в роботі [1], виконані автором дисертації спільно з О.В. Песчанським. В роботах [5, 6, 9, 10, 24-26, 29] зразки було отримано сумісно з В.С. Леонтьєвим. Зразки, які було досліджено та представлено в [4, 7, 27, 28], були отримані В.С. Леонтьєвим. Фулеренові плівки, досліджені в [1, 2], отримані О.М. Плохотніченко. Спектри поглинання зразків, представлених в [5, 7, 25, 26, 28, 30, 31, 36], отримані О.М. Плохотніченко. Обговорення результатів досліджень проводилося спільно із співавторами робіт.

Автором сформульовано та обґрунтовано висновки, узагальнення та положення всіх розділів дисертації. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

**Апробація результатів роботи.** Результати роботи були представлені на багатьох вітчизняних і міжнародних наукових конференціях, у тому числі:

- International Conference „Nanobiophysics: fundamental and applied aspects” (Kharkov, Ukraine, October 5-8, 2009);
- XIX International School-Seminar „Spectroscopy of molecules and crystals” (Berego, Crimea, Ukraine, September 20-27, 2009);
- XX International School-Seminar „Spectroscopy of molecules and crystals” (Berego, Crimea, Ukraine, September 20-27, 2011);
- 2-nd International Conference for Young Scientists „Low Temperature Physics” (Харьков, Украина, June 6-10, 2011);
- International Conference „Nanobiophysics: fundamental and applied aspects” (Kharkov, Ukraine, October 4-10, 2013);
- International Conference „DFG spring meeting 2016” (Regensburg, Germany, March 6-11, 2016);
- International Conference „DFG spring meeting 2017” (Dresden, Germany, March 19-24, 2017);
- International Conference „NANO-2017” (Chernivtsi, Ukraine, August 23-26, 2017);
- International Conference for Young Scientists „Low Temperature Physics”, (Харьков, Украина, May 29-June 2, 2017);
- International Conference „Nanobiophysics: fundamental and applied aspects” (Kharkov, Ukraine, October 2-5, 2017);
- International Conference „DFG spring meeting 2018” (Berlin, Germany, March 11-16, 2018);

- 26th International Conference on Raman Spectroscopy (JeJu, Republic of Korea, August 26-31, 2018);
- X International Conference for Professionals and Young Scientists „LTP-2019” (Харьков, Україна, June 3-7, 2019).

Результати, викладені в дисертації, доповідалися і обговорювалися на наукових семінарах ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАН України.

**Публікації.** Результати досліджень опубліковано у 23 статтях у провідних рецензованих вітчизняних і іноземних журналах [1-23], і в 13 тезах доповідей на наукових вітчизняних та міжнародних конференціях [24-36].

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 285 найменувань. Дисертація містить 160 рисунків и 27 таблиць. Додаток А (список публікацій здобувача) займає 6 сторінок. Обсяг основної частини – 314 сторінок. Повний обсяг – 382 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В **анотації** стисло представлено основні результати дослідження, зазначено їхню наукову новизну та практичне значення, а також список публікацій здобувача за темою дисертації. Наведено короткий опис розділів дисертації.

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми досліджень, викладено мету та задачі роботи, сформульовано основні результати, які винесено на захист, розглянута їх наукова та практична цінність, вказано дані про структуру та обсяг дисертації. Повідомлено про апробацію результатів, наведених у дисертаційній роботі, на наукових конференціях та симпозіумах. Вказано основні положення, що виносяться на захист, а також визначений особистий внесок дисертанта.

**Перший розділ** дисертації „Оптичні та фізичні властивості фулеренових плівок” присвячено дослідженню оптичних та пропускних властивостей фулеренових плівок. Практичне використання таких плівок може бути пов’язано із створенням комірок на їх основі для зберігання газів, мембран фільтрів для селекції різних газів та інше. Внаслідок полімеризації фулеренової плівки формується хімічний зв’язок між окремими фулеренами, створюючи розгалужену сітку об’єднаних 0D-вимірних наноструктур. Ця полімерна сітка може мати одно-, дво- та тривимірний характер.

Для дослідження мембранних властивостей фулеренових плівок було створено композитну мембрану, що складалася з гнучкої полікарбонатсилоксанової (ПКС) підкладки та фулеренової плівки. Для створення однорідної за товщиною фотополімеризованої плівки, одночасно з напыленням фулеренової плівки здійснювалось опромінення УФ світлом. Це дозволило отримати фулеренові плівки зі ступенем полімеризації 45 та 85%, що було оцінено з аналізу раманівських спектрів відповідних зразків, де враховується співвідношення двох смуг  $I_{1468}/I_{1420}$ . Зі зростанням ступеню полімеризації плівки зменшується інтенсивність раманівської смуги  $1468\text{ см}^{-1}$  (обумовлена симетричними коливаннями пентагонів фулеренів), в той час як інтенсивність  $1420\text{ см}^{-1}$  смуги (комбіновані симетричні коливання

пентагону та шестиграннику) залишається майже незмінна. В спектрі люмінесценції отриманих неполімеризованих плівок, при 5 К було виявлено високоенергетичну симетричну смугу поблизу  $14434 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.786 \text{ eV}$ ), що має пасткову природу для екситонів та зникає при полімеризації (Рис. 1). Таким чином, наявність цієї смуги в спектрі люмінесценції є якісним показником полімеризації плівки. При полімеризації спостерігається зсув  $14434 \text{ cm}^{-1}$  смуги люмінесценції в низькоенергетичну область, збільшення ширини смуг та перерозподіл інтенсивності. Низькоенергетична частина люмінесцентного спектру має структуровану форму, що обумовлено неоднорідним складом отриманих плівок.

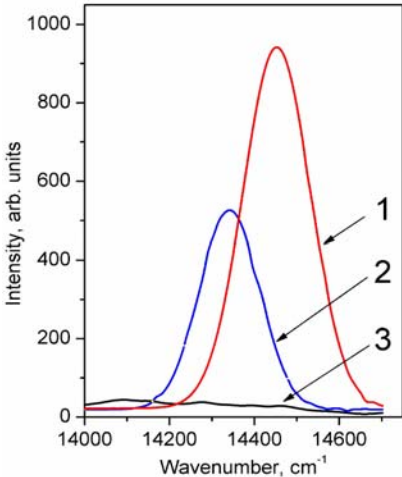


Рис. 1. Високочастотна ділянка спектру люмінесценції неполімеризованої (1) і полімеризованих (з 45% (2) і 85% (3) ступенем полімеризації) плівок фулерену при 5 К.

Одночасно зі спектрами світіння, було зареєстровано раманівські спектри. Зниження температури до 5 К дозволило спектрально розділити смуги, розташовані на частотах  $1461 \text{ cm}^{-1}$  (обумовлена коливаннями ланцюжків) та  $1466 \text{ cm}^{-1}$  (коливання димерів) в раманівських спектрах полімеризованих фулеренових плівок. Встановлено, що для зразка з частковою полімеризацією вклад димерів є найбільший, тоді як для плівки з 85% ступенем полімеризації внесок димерів зменшується та переважає внесок ланцюжкових утворень. Ми спостерігали зниження газопроникності композитних мембран, отриманих з використанням чистого фулерену, в порівнянні з фотополімеризованими плівками фулеренів до низки газів:  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  і  $\text{He}$ . Крім того, проникність мембран зменшувалася при їх старінні, але спостерігалася селективність мембрани для пар газів  $\text{O}_2:\text{N}_2$  і  $\text{He}:\text{CH}_4$ . Ми вважаємо, що всі зміни властивостей мембрани обумовлені властивістю тонкого контактного шару, утвореного між фулеренами і підкладкою з ПКС. Повільне випаровування залишкового розчинника з композитних мембран призводить до погіршення властивостей проникності при старінні.

**Другий розділ** „Вплив оточення на оптичні властивості вуглецевих одностінних нанотрубок” присвячено дослідженню існуючих механізмів міжмолекулярної взаємодії між вуглецевими нанотрубками та різноманітними органічними молекулами. При синтезі вуглецеві нанотрубки утворюють джгути, що нівелюють фізичні особливості окремих нанотрубок, оскільки джгути містять нанотрубки різних діаметрів та провідності. Тому існує задача розділення джгутів на окремі нанотрубки без зміни фізичних властивостей. Одним із таких напрямків роботи є нековалентна функціоналізація нанотрубок водорозчинними полімерами



та/або поверхнево-активними речовинами при обробці суспензій ультразвуком. Такі адсорбенти можуть грати складну комбіновану роль, не тільки запобігаючи агрегації нанотрубок, а й утворюючи мультифункціональні групи, що можуть значно розширювати використання таких наногібридів. Завдання полягало у пошуку органічних сполук, які б ефективно перешкождали агрегації окремих нанотрубок у джгути у водному оточенні. Згідно з цим, важливо також вивчати механізми утворення таких комплексів і дослідити їх стійкість до зміни зовнішніх умов.

В рамках цього підрозділу були отримані стійкі водні суспензії комплексів ВОНТ з різними аніонними поверхнево-активними речовинами (SDBS (додецилбензолсульфонат натрію) та SDS (додецилсульфат натрію)) і біополімером ДНК. За допомогою люмінесценції та спектроскопії поглинання було проведено характеристику отриманих комплексів в водному оточенні. В спектрах люмінесценції ВОНТ:SDS було виявлено суттєве гасіння світіння напівпровідникових ВОНТ і ослаблення поглинання світла в діапазоні, що відповідає першому електронному переходу при низькому значенні рН (особливо близькому до рН=3). Це спостереження показує, що при низьких значеннях рН в суспензії ВОНТ:SDS відбувається руйнування структури міцел, і протони (з води) можуть досягати поверхні трубки, рекомбінувати з електронами і, як наслідок, виснажувати валентну зону в ВОНТ. Відзначимо також, що випромінювання напівпровідникових ВОНТ призводить до більш різких змін при зниженні рН, оскільки на додаток до часткового виснаження валентної зони на поверхні трубки утворюються центри гасіння при низькому рН. Міцели, утворені молекулами SDBS, демонструють високу стабільність в усьому діапазоні рН=3-11, певно, за рахунок наявності бензольного кільця з розгалуженою  $\pi$ -електронною системою. Проведений аналіз впливу рН на спектральні властивості ВОНТ в оточенні ДНК вказує на те, що полімер займає проміжне місце серед вивчених поверхнево-активних речовин за захисними властивостями ВОНТ. Полімер щільно вкриває окремі нанотрубки, та комплекси нанотрубок з ДНК залишаються досить стійкими при зміні рН, але він не повністю вкриває поверхню нанотрубки, дозволяючи частково контактувати поверхні нанотрубки з воднем середовищем.

Осадження суспензій на підкладку призводить до руйнування міцел та злипання ВОНТ у джгути. Комплекси ВОНТ з ДНК, навпроти, утримували нанотрубки від агрегації у джгути. При осадженні водної суспензії ВОНТ:ДНК відбувається значне розширення смуг люмінесценції ВОНТ (майже в 2 рази) і зміщення їх максимумів в низькоенергетичну область. Трансформація в спектрі плівки, найімовірніше, пов'язана зі зростанням механічної напруги в нанотрубках, створеної полімером, що щільно прилягає до поверхні ВОНТ.

Наразі, для практичного використання, важливо вивчити всі аспекти впливу таких фізичних факторів, як наприклад температура, на наногібриди ВОНТ з ДНК. Зниження температури плівки нанотрубок від 290 до 5 К супроводжувалося зростанням більш ніж в 2.5 рази інтенсивності світіння ВОНТ, зменшенням ширини спектральних смуг і зсувом всіх смуг в високоенергетичну область незалежно від їх хіральності. Величина зсуву для всіх смуг різна і варіюється від 4 до 14 меВ. Оскільки залежність напрямку зсуву від хіральності нанотрубок відсутня, виявлений

зсув смуг в спектрі світіння плівок ВОНТ:ДНК, з пониженням температури, швидше за все, пов'язаний зі зменшенням електрон-фононної взаємодії в нанотрубках. Досить сильне зменшення ширини смуг світіння при зниженні температури може бути обумовлено зменшенням механічної напруги, створюваної полімером при зниженні температури.

Взаємодія ВОНТ з ДНК призводить до зростання інтегральної інтенсивності смуг, пов'язаних з радіальними дихальними модами (РДМ), обумовленими коливаннями атомів вуглецю в радіальному напрямку нанотрубки, та перерозподілу інтенсивностей між ними в раманівському спектрі. Смуги, які знаходяться під контуром так званої тангенціальної моди, при переході від джгутів нанотрубок до плівки ВОНТ:ДНК, зміщуються в височастотну область. Також ми спостерігали зменшення інтенсивності асиметричної смуги низькочастотної компоненти тангенціальної моди ( $G^-$ ). Тангенціальна мода пов'язана з коливаннями атомів вуглецю уздовж поверхні нанотрубки.

Зниження температури від 295 до 5 К призводить до височастотного зсуву смуг РДМ, причому для металевих нанотрубок ця величина більша та становить 2-2.5  $\text{cm}^{-1}$ , ніж для нанотрубок з напівпровідниковою провідністю (0.5-0.7  $\text{cm}^{-1}$ ) (Рис. 2). При зниженні температури спостерігається зменшення ширини смуг та значне подавлення інтенсивності смуг ВОНТ, що мають металевий тип провідності, у порівнянні з напівпровідниковими. Це можна пояснити як зміною резонансних умов, так і більш сильною електрон-фононною взаємодією у ВОНТ металевого типу провідності ніж у напівпровідникових. Ширина деяких смуг РДМ досягла значення 3  $\text{cm}^{-1}$  при 5 К, що дорівнює ширині апаратної функції спектрометру. Ці зміни простежуються як в раманівських спектрах ВОНТ:ДНК, так і в спектрах нанотрубок в джгутах.

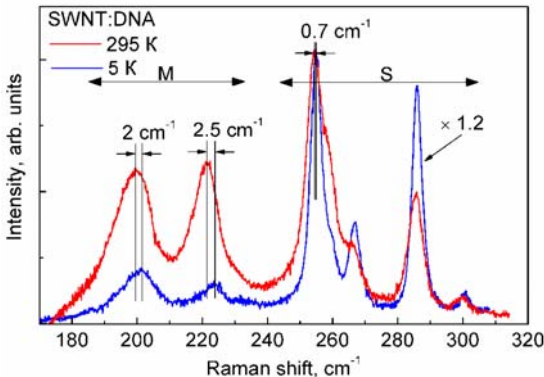


Рис. 2. Раманівські спектри ВОНТ:ДНК, отримані при 5 та 295 К в області РДМ. Смуги в області 180-240  $\text{cm}^{-1}$  віднесені до ВОНТ з металевим типом провідності, смуги в області 240-310  $\text{cm}^{-1}$  – ВОНТ з напівпровідниковим типом провідності. Відзначимо, що зсув  $G^+$  в спектрах ВОНТ:ДНК відносно

У раманівському спектрі ВОНТ:ДНК, в області тангенціальної моди, при зниженні температури від 295 до 5 К було виявлено височастотний зсув, величина якого відрізняється для смуг, що відносяться до металевих і напівпровідникових нанотрубок. Температурний коефіцієнт  $\Delta\omega/T$ , який визначається за температурним зрушенням смуги височастотної компоненти ( $G^+$ ) тангенціальної моди, для плівки ВОНТ:ДНК дорівнює 0.01  $\text{cm}^{-1}/\text{K}$  і має близьке значення (0.0083  $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ ) для

нанотрубок в джгутах, що спостерігається при кімнатній температурі, зберігається і при гелієвій температурі.

В цілому можна зробити висновок, що при зниженні температури від 295 до 5 К спостерігаються подібні зміни в раманівських спектрах як в плівці ВОНТ:ДНК, так і в джгутах нанотрубок. Це пов'язано з тим, що відбулася заміна сильної взаємодії між окремими нанотрубками на досить сильну взаємодію нанотрубки з полімером.

**Третій розділ** „Наногібриди одностінних вуглецевих нанотрубок” присвячено дослідженню наногібридів ВОНТ, поєднаних у зв'язані агрегати. В цьому контексті упорядкування нанотрубок у заданому напрямку, чи створення просторової сітки зв'язаних між собою нанотрубок сприятиме збільшенню ефективності передачі сигналу між сусідніми нанотрубками. Результати наших досліджень мають як практичну цінність та можуть бути використанні у побутових, науково-прикладних цілях, так і в наукових - при дослідженні механізмів перенесення енергії, заряду. Упорядкованість може здійснюватись декількома способами, та механічне розтягнення полімерних плівок для створення виділеного напрямку є найбільш простим та ефективним методом. Для того, щоб нанотрубки не злипались та утворювали сітку, об'єм між ними повинен заповнюватися діелектричним наповнювачем. Ми отримали желатинову плівку ВОНТ, обгорнутих полімером ДНК

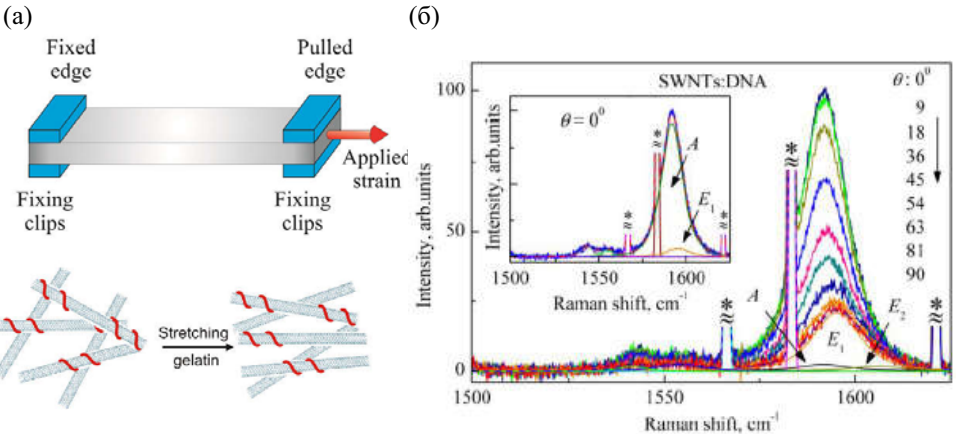


Рис. 3. (а) Схематичне зображення механічного розтягнення желатинової плівки ВОНТ:ДНК та наногібридів, що упорядковуються в обраному напрямку. (б) Нормовані раманівські спектри, зареєстровані при різних кутах  $\theta$ . Спектри апроксимовано сумою контурів, що описуються функцією Войгта. На вставці показано раманівський спектр, зареєстрований при  $\theta=0^\circ$ . Плазмові лінії, що були використані для спектральної прив'язки спектру, відмічені зірочками.

з водної суспензії, що запобігав агрегації нанотрубок. Желатин слугував діелектричним заповнювачем між нанотрубками та гнучкою рухливою матрицею. Завдяки механічному розтягненню желатинової плівки ВОНТ:ДНК, наногібриди розташовувались переважно в одному обраному напрямку (Рис. 3а).



Була виявлена кутова залежність поляризаційних раманівських спектрів розтягнутої желатинової плівки з наногібридами ВОНТ:ДНК. Аналіз поляризаційної залежності інтенсивності  $G^+$ -полоси виявив, що близько 62% нанотрубок спрямовані в діапазоні  $\pm 15^\circ$  відносно направлення витягування плівки. Поляризаційний аналіз  $G^+$ -полоси вперше експериментально виявив три компоненти, які можуть бути пов'язані з модами різної симетрії  $A$ ,  $E_1$  і  $E_2$  (Рис. 36). Кутова залежність найбільш інтенсивних  $A$  і  $E_1$  мод показала, що максимум інтенсивності  $A$  моди збігається з мінімумом  $E_1$  поблизу значення кута  $\theta=0^\circ$  між напрямком упорядкування нанотрубок и коливанням вектора напруженості електричного поля  $\vec{E}$ .

В рамках даної роботи також були досліджені болометричні характеристики плівок упорядкованих ВОНТ. Для підготовки зразка, на полістирольну плівку було нанесено спреєм-методом ВОНТ, дисперговані в розчині дихлорбензолу, що розчиняв полімер, занурюючи нанотрубки вглиб плівки. Концентрація ВОНТ змінювалась вглиб плівки, демонструючи деякий градієнт розподілу. Плівка розтягувалась у відповідному напрямку, створюючи упорядкування нанотрубок. За допомогою раманівської спектроскопії ми змогли оцінити кількісні характеристики упорядкованих ВОНТ, які дорівнювали близько 76% ВОНТ, осі яких знаходились в діапазоні  $\pm 19^\circ$  щодо осі витягування плівки. Далі ми продемонстрували, що болометричний відгук композитної ВОНТ-полістирол плівки може бути значно посилений шляхом упорядкування і введенням ВОНТ в полімерну матрицю з нерівномірним розподілом від поверхні вглиб об'єму. Композитне упорядкування різко збільшує значення температурного коефіцієнту електричного опору (ТКО) по відношенню до ізотропної плівки, і болометричні характеристики можуть бути поліпшені за рахунок тунелювання. В рамках проведеної роботи було досягнуто значення показника вольтової чутливості, що дорівнювало 500 В/Вт, і є найвищим серед болометрів на основі вуглецевих нанотрубок, про які повідомлялося раніше.

Ще однією унікальною особливістю композиту ВОНТ-полістирол є однорідний болометричний відгук в широкому діапазоні середнього ІЧ-діапазону. Це відрізняється від попередніх досліджень болометрів на основі ВОНТ, в яких використовувалися тільки джерела світла, що працюють у видимому або в ближньому ІЧ діапазоні. Нарешті, подальше поліпшення ТКО, чутливості і часу відгуку можуть бути досягнуті за рахунок більшого розтягування плівки, зміни градієнта концентрації ВОНТ, зміни товщини плівки і функціоналізації ВОНТ. Було проведено розрахунки часу відгуку  $\tau$  та показано, що для досягнення мінімальної величини  $\tau$  слід враховувати співвідношення маси полімеру та ВОНТ, товщини плівки. На Рис. 4 показана отримана залежність  $\tau$  від  $M_{NT}$  (вагова частка ВОНТ) і  $k$  (експоненціальний параметр, що описує градієнтний розподіл ВОНТ углиб плівки). Варіювання даними параметрами оптимізації  $\tau$ , в поєднанні з вдосконаленням технології отримання плівок ВОНТ, робить анізотропні композити ВОНТ-полімер перспективними новими матеріалами для різних застосувань в тепловізійному, нічному баченні та ІЧ-спектроскопії.

Отримання просторової сітки нанотрубок є перспективним напрямком для створення провідної підкладки для адсорбції різних функціональних молекулярних груп і може бути реалізовано різними шляхами. Запропонований нами метод

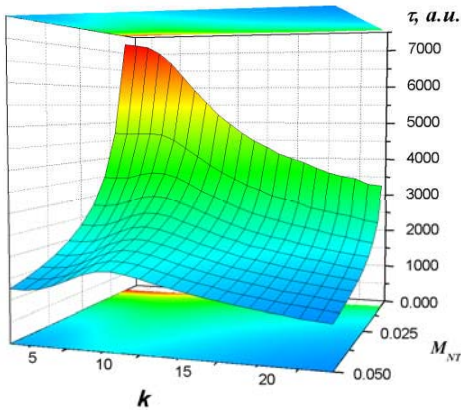


Рис. 4. Залежність часу відгуку  $\tau$  від  $M_{NT}$  (вагова частка ВОНТ) і  $k$  (експоненціальний параметр розподілу ВОНТ вглиб півки від однорідного при  $k=0$  до ступінчастого).

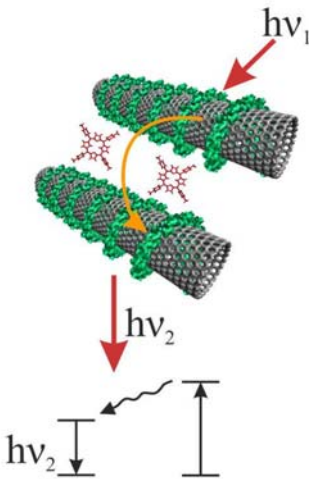


Рис. 5. Схематичне зображення утворення наногібриду ВОНТ:полі(Ц), зшитих ТМРуР4.  $h\nu_1$  відповідає енергії опромінення та  $h\nu_2$  випромінювання.

полягає в додаванні катіонного похідного порфірину - мезо-тетракіс (4-N-метілпіриділ) порфірина (ТМРуР4) у суспензію вуглецевих нанотрубок, загорнутих у синтетично-створений біополімер - полі(Ц). В отриманих наногібридах ТМРуР4 сприяв так званий «самозбірці» окремих ВОНТ в розгалужені сітки (Рис. 5). Цей процес відбувається за рахунок того, що ТМРуР4 зшиває сусідні нанотрубки шляхом кулонівської взаємодії з полі(Ц), навитими на нанотрубки.

Визначено, що зі зростанням концентрації ТМРуР4 спостерігається зростання розмірів агрегатів ВОНТ від невеликих комплексів (димери, тримери) до відносно великих (що складаються з декількох десятків нанотрубок) у водному середовищі. В цих комплексах спостерігається екситонний перенос енергії між сусідніми нанотрубками. Такі мультифункціональні комплекси можуть бути використані, наприклад, як фоточутливі елементи у мікроелектроніці. Варто відзначити, що в рамках запропонованої моделі щодо перенесення енергії в джгутах/агрегатах нанотрубок, ми досягли чудової збіжності теоретичного моделювання з експериментальними даними. Крім того, модель змогла відтворити ступеневу залежність інтенсивності люмінесценції від концентрації ТМРуР4 для всіх типів напівпровідникових вуглецевих нанотрубок, яка, імовірно, пов'язана з дискретним характером формування агрегатів (Рис. 6). Відносно низька швидкість перенесення енергії  $0.6 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  між сусідніми нанотрубками, що була отримана з наших експериментів, може пояснюватися великою відстанню між сусідніми нанотрубками, обгорнутими полімером, ( $\sim 2.3 \text{ nm}$ ) і введенням молекул ТМРуР4. Також було виявлено, що одна

пояснюватися великою відстанню між сусідніми нанотрубками, обгорнутими полімером, ( $\sim 2.3 \text{ nm}$ ) і введенням молекул ТМРуР4. Також було виявлено, що одна

молекула ТМРуР4 на довжину нанотрубки, рівну  $\sim 20$  нм, є достатньою для ініціювання стабільного димеру полі(Ц)-ВОНТ, що добре узгоджується з нашими попередніми розрахунками, проведеними методом молекулярної динаміки.

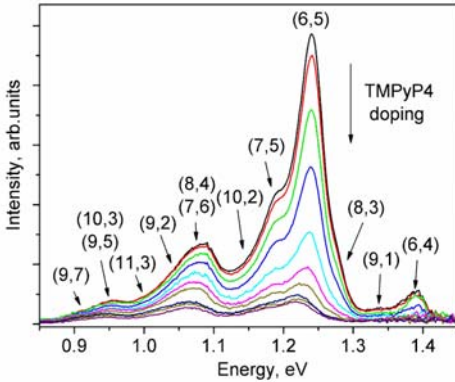


Рис. 6. Спектри світіння напівпровідникових ВОНТ, обгорнутих полі(Ц) в водному оточенні, що були отримані при збудженні лазером ( $\lambda_{\text{exc}}=532$  нм). Стрілка показує збільшення концентрації ТМРуР4 в діапазоні  $0.3 \cdot 10^{-6}$  -  $1.1 \cdot 10^{-4}$  М. В дужках показані хіральності нанотрубок, з якими можуть бути пов'язані смуги.

Використання ВОНТ, як елементів наносенсорів, може бути розширено за рахунок так званої біофункціоналізації, що не призводить до відторгнення біологічних молекул. Функціоналізація ВОНТ біополімерами або функціональними групами, сумісними з різними біологічними молекулами, дозволяє вирішити цю проблему. Ферменти та білки часто використовуються як розпізнавальний елемент у таких пристроях. При адсорбції безпосередньо на ВОНТ ферменти втрачають ферментативну активність. Ми використовували ДНК як інтерфейс між нанотрубною та ферментом - глюкоза оксидаза (GOX) - для селективного детектування невеликої кількості (1 мМ) глюкози в суспензії. Спочатку в суспензії

ВОНТ:ДНК:GOX було додано фериціанід калію (PFC), який призводив до зсуву енергії Фермі ( $E_F$ ) ВОНТ в валентну зону та гасіння люмінесценції ВОНТ. Після окислення глюкози GOX, в суспензії з'являються глюконова кислота та перекис водню. Перекис водню сприяє зворотному переносу електронів (від PFC до ВОНТ) та відновленню інтенсивності люмінесценції.

**Четвертий розділ** „Мультифункціональні матеріали з сильними міжелектронними кореляціями” присвячено висвітленню результатів дослідження електронних та магнітних властивостей в ряді мультифункціональних матеріалів з різним ступенем міжелектронних кореляцій. В цих системах енергія кулонівської взаємодії електронів є одного порядку або більша, ніж енергія вільних електронів. Значна кількість фізичних явищ обумовлюється саме корельованістю електронної підсистеми (антиферромагнетизм, феримагнетизм, надпровідність, перехід метал-діелектрик та інше). Взагалі, в таких системах спостерігається комплексна взаємодія електронної, магнітної та фононної підсистем, що генерує появу низки ефектів. Саме об'єктам з унікальними фізичними властивостями, що обумовлені електронними кореляціями, буде присвячено три наступні розділи. Низькорозмірність досліджуваних об'єктів сприяє появі більш інтригуючих комплексних фізичних ефектів.

Антиферромагнетик  $\text{PdCrO}_2$  з трикутною кристалічною ґраткою є найпростішою системою, яка використовується для дослідження так званої геометричної спінової фрустрації (Рис. 7). В цьому підрозділі представлено комбіноване дослідження  $\text{PdCrO}_2$ , що проведено за допомогою раманівського розсіювання, ЕПР та розрахунку динаміки кристалічної ґратки. У першому наближенні, висока електронна провідність і магнетизм забезпечуються за рахунок міжатомної внутрішньошарової Pd-Pd взаємодії та неколінарного упорядкування спінів Cr всередині роздільних шарів, відповідно (Рис. 7). Наші результати підтверджують значну взаємодію між підсистемою локалізованих магнітних моментів та електронами провідності.

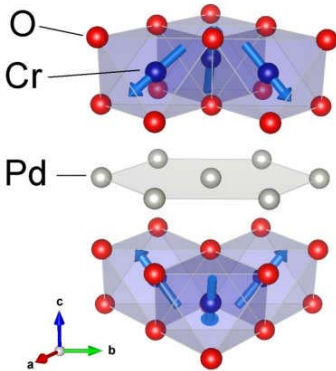


Рис. 7. Кристалічна структура  $\text{PdCrO}_2$ . Стрілками позначено магнітні моменти Cr.

Зокрема, зменшення швидкості розсіювання електронів і експоненціальне збільшення інтенсивності фононних ліній, внаслідок зменшення температури і наближення до  $T_N$ , може бути пояснено з точки зору появи когерентності міжплощинних стрибків уздовж осі стекування шарів і подавлення спінових флуктуацій. Крім того, критичне збільшення ширини лінії ЕПР вказує на перевагу корельованих спінових коливань у широкому діапазоні температур.  $\text{PdCrO}_2$  надає унікальну можливість вивчати взаємодію між металевим і магнітним шарами в єдиній кристалічній системі.

Кристалічний антиферромагнетик  $\text{CuO}$  має широкий діапазон використання, наприклад, у датчиках газу, батареях,

надпровідниках з високою критичною температурою, перетворенні сонячної енергії та інше.  $\text{CuO}$  піддається двоступеневому магнітному переходу: при  $T_{N1}=230$  К спостерігається несумірна магнітна структура, тоді як при  $T_{N2}=213$  К магнітні моменти антиферромагнітно впорядковуються паралельно осі  $b$  уздовж ланцюгів  $[10\bar{1}]$  і феромагнітно вздовж  $[101]$ . Енергія обмінної взаємодії уздовж ланцюгів  $[10\bar{1}]$  в декілька разів більша, ніж уздовж інших напрямків, демонструючи квазі-одномірну магнітну поведінку. В діапазоні 213-230 К було виявлено невластну сегнетоелектричність в  $\text{CuO}$  уздовж осі  $b$ . Перехід мультифероїку  $\text{CuO}$  до полярної фази спостерігається внаслідок магнітного фазового переходу нижче  $T_N$ . З докладного аналізу фононних мод було винайдено температуру кросоверу поблизу  $T^*\sim 140$  К, при переході через яку динаміка кристалічної ґратки помітно змінюється. Це пояснюється конкуренцією полярних і неполярних спотворень, що призводять до флуктуацій кристалічної ґратки. Аналіз магнітного континуума виявив константу обмінного зв'язку  $J=108$  меВ, що знаходиться в згоді з даними, отриманими за допомогою інших експериментальних методик. Наше дослідження вказує на те, що проміжна сегнетоелектрична фаза може супроводжуватися характеристичними коливаннями решітки.

Проведено дослідження шаруватого мультифероїку  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , що складається з двох трикутних слабозв'язаних Fe шарів, розділених LuO шаром. Іони  $\text{Fe}^{2+}$  ( $S=2$ ) і  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S=5/2$ ) займають еквівалентні сайти у вершинах трикутників. Виникнення електричної поляризації в  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  обумовлено електронною кореляцією та геометричною фрустрацією зарядів в області температур між 500 і 320 К, що призводить до двовимірного зарядового впорядкування, а при температурі нижче 320 К - до тривимірного зарядового впорядкування. Зарядове впорядкування індукує магнітне впорядкування при зменшенні температури нижче 230 К. Виявлено вплив на фононні лінії магнітних, структурних і зарядових упорядкувань. Мода  $634 \text{ cm}^{-1}$ , поява якої обумовлена комбінованими позаплощинними коливаннями LuO та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  шарів, надзвичайно чутлива до зарядового упорядкування. В раманівських спектрах, приведених на Рис. 8а, виявлено пригнічення електронного континуума зі зменшенням температури. З аналізу різницевого спектру  $\Delta\chi''(5 \text{ K}) = \chi''(5 \text{ K}) - \chi''(330 \text{ K})$  було отримано ширину зарядової щілини  $\Delta = 790 \text{ cm}^{-1}$  (Рис. 8б). Його температурна залежність дає підстави вважати,

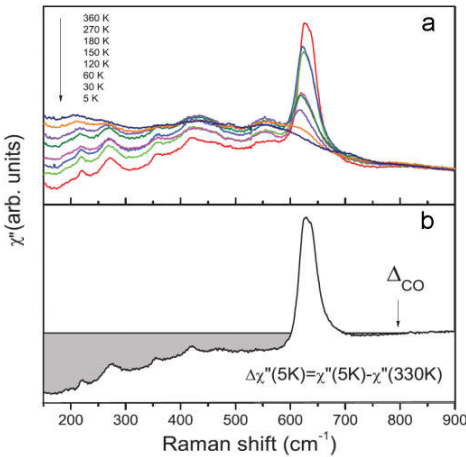


Рис. 8. (а) Температурна еволюція раманівських спектрів  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ , нормованих на температурний Бозе-фактор ( $\chi'' = S(\omega) \cdot (1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T))$ ), де  $S(\omega)$  – інтенсивність оригінального раманівського спектру,  $\hbar$  – стала Планка,  $\omega$  – раманівська частота,  $k_B$  – стала Больцмана). (б) Різницевий спектр  $\Delta\chi''(5 \text{ K}) = \chi''(5 \text{ K}) - \chi''(330 \text{ K})$ .

$\text{FeSe}$  ( $T_C = 8 \text{ K}$ ) є винятковим прикладом досліджувати інтригуючу взаємодію

що зарядовий порядок не повністю заморожується при найнижчій температурі нашого експерименту ( $T = 5 \text{ K}$ ), що сигналізує про значущість локальних зарядових та орбітальних флуктуацій внаслідок узгоджених зарядових та спінових фрустрацій.

Так звана «звичайна» надпровідність може бути описана в рамках стандартної моделі Бардіна-Купера-Шріффера (БКШ), в основі якої лежить концепція куперівської пари: зв'язаний стан двох взаємодіючих, через фонон, електронів. Нетрадиційна надпровідність не може бути цілком описана за допомогою моделі БКШ, оскільки в такому випадку фононний обмін може бути замінено іншим механізмом, наприклад, з включенням спінових або орбітальних флуктуацій. Загальним для всіх незвичайних надпровідників є близькість надпровідного стану до будь-якої іншої впорядкованої фази з порушенням симетрії (антиферромагнітною, зарядовою, страйповою, орбітальною, нематичною тощо). Халькогенід заліза надпровідників на основі Fe і дозволяє між електронною нематичністю і

надпровідністю. Відомо, що нематичний перехід, що порушує  $C_4$  симетрію ґратки, передусе антиферомагнітному страйповому порядку в багатьох надпровідниках на основі Fe. Тим не менш, структурні спотворення підсилюється нижче  $T_N$ , що передбачає зв'язок між структурою і магнетизмом. У цьому спіні-нематичному сценарії спінові флуктуації пов'язані зі страйповою фазою та призводять до відмінності фізичних властивостей у двох перпендикулярних напрямках, тим самим викликаючи тетрагональний-орторомбічний перехід. Так само як і в інших системах на основі заліза, FeSe зазнає нематичного переходу поблизу  $T_S=90$  К при охолодженні, але, на відміну від багатьох інших матеріалів на основі Fe, нематичний порядок не супроводжується появою  $(\pi, 0)$  антиферомагнітного порядку. Це ставить під сумнів переважаючий погляд на магнітне походження нематичності. Тому було запропоновано кілька альтернативних пояснень механізму цього переходу. Існують деякі експериментальні докази на користь кожного погляду. Це також включає в себе спонтанне орбітальне впорядкування орбіталей  $3d_{xz}$  і  $3d_{yz}$ , квадрупольний порядок, що супроводжує нематичний порядок, і формування квантового парамагнетика або квантових спінових рідин через сильну фрустрацію. Нами було проведено раманівські дослідження шаруватого монокристала FeSe в широкому діапазоні частот 60–7000  $\text{cm}^{-1}$  (Рис. 9а та 9б). Раманівська спектроскопія дозволяє

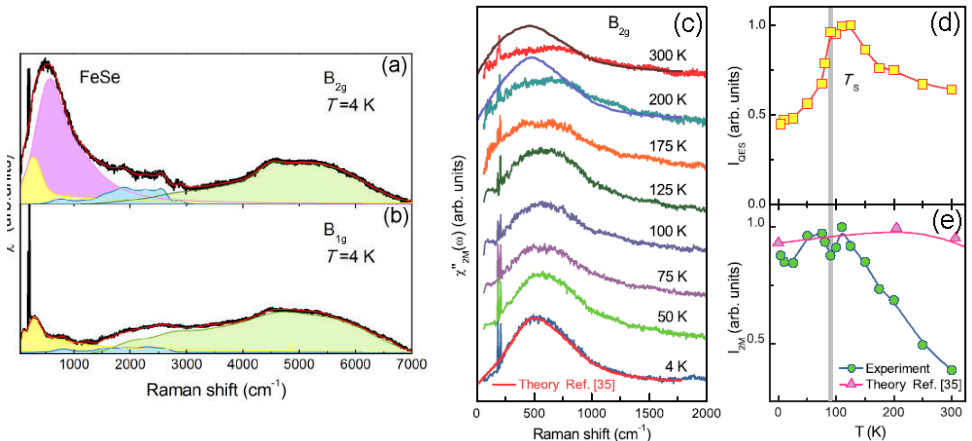


Рис. 9. Раманівські спектри FeSe, нормовані на температурний Бозе-фактор ( $\chi'' = S(\omega) \cdot (1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T))$ ), де  $S(\omega)$  – інтенсивність оригінального раманівського спектру,  $\hbar$  – стала Планка,  $\omega$  – раманівська частота,  $k_B$  – стала Больцмана), отримані при  $T=4$  К в  $B_{2g}$  (а) та  $B_{1g}$  (б) поляризаційній конфігурації. Кольорові затінення пов'язані зі спіновими, зарядовими та електронними збудженнями та описуються в тексті. (с) температурна еволюція  $531 \text{ cm}^{-1}$  смуги. Суцільні лінії відповідають теоретичним розрахункам, де ця смуга пов'язується з двомагонним розсіюванням. (d) температурна залежність квазіпружного розсіювання; (e) температурна еволюція інтенсивності двомагонної смуги, отриманої з експерименту (зелені кола), та теоретичні дані (рожеві трикутники).



одночасно зондувати ґраткові, магнітні та електронні збудження. Виявлена фононна раманівська мода  $207\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ), що обумовлена позаплощинними коливаннями Fe іонів, зазнає великого червоного зсуву на  $14\text{ cm}^{-1}$  за рахунок орбітально-фононної взаємодії при нагріванні від 5 до 300 K. Частотний діапазон можливо розділити на дві частини: поляризаційно-залежна частина нижче  $3000\text{ cm}^{-1}$  і поляризаційно-незалежна частина вище  $3000\text{ cm}^{-1}$ , що пов'язана з електронно-дірковими збудженнями (відмічена зеленим кольором на Рис. 9a та 9b). На Рис. 9c показана температурна еволюція  $531\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{2g}$ ) смуги (рожева лінія на Рис. 9a). Суцільна лінія наведена згідно з теоретичними розрахунками, відповідно до яких ця смуга була віднесена до двомагнетного збудження. Але температурна еволюція інтенсивності  $531\text{ cm}^{-1}$  смуги, отриманої з експерименту, значно відрізняється від теоретичної кривої (Рис. 9e). Варто зазначити, що енергія розщеплення між  $d_{yz}$  і  $d_{xz}$  орбіталами становить також близько 50 меВ та має близьке значення до  $531\text{ cm}^{-1}$ . Таким чином,  $531\text{ cm}^{-1}$  смуга може бути обумовлена гібридною природою магнітних збуджень та орбітальних флуктуацій. Низькочастотна смуга, позначена жовтим кольором на Рис. 9a та 9b, може бути пов'язана з електронними флуктуаціями. Температурна залежність інтенсивності цієї смуги відображає зростання при зниженні температури до  $T_S$  з подальшим спадом Рис. 9d.

Прикладом незвичайних надпровідників є також шаруваті дихалькогеніди перехідних металів  $MX_2$  ( $M=Ir, Nb, Ti, Ta, Mo$ ;  $X=Te, Se, S$ ), в яких існує стан типу

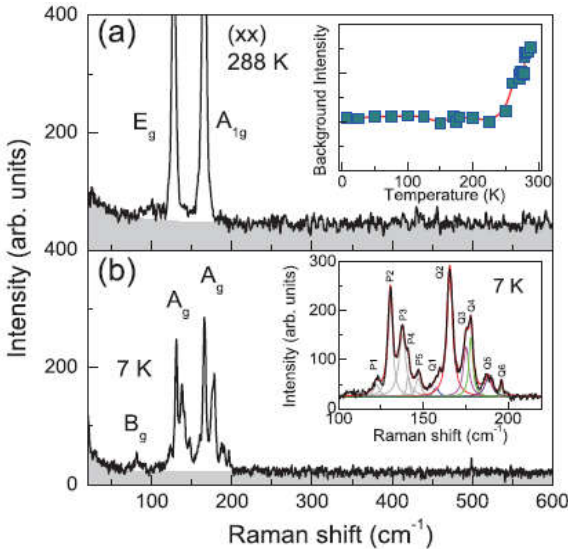


Рис. 10. Порівняння поляризованих раманівських спектрів  $IrTe_2$ , отриманих при  $T=288\text{ K}$  (a) та  $7\text{ K}$  (b) в  $(xx)$  поляризації. Затінені регіони пов'язані з електронним розсіюванням. Вставка, наведена на панелі (a), демонструє температурну залежність інтегральної інтенсивності фонового електронного розсіювання. Вставка, що наведена на панелі (b), показує апроксимацію спектру сумою лоренціанів при  $T=7\text{ K}$ .  $P_i$  ( $i=1-5$ ) в області  $128\text{ cm}^{-1}$  та  $Q_i$  ( $i=1-6$ ) в області  $165\text{ cm}^{-1}$  позначають кількість фононів, що з'явилися за рахунок згортки зони.

хвилі зарядової щільності (charge density wave, CDW). Попередні дослідження показали, що інтеркаляція, заміщення, вплив тиску або електричного поля призводять до подавлення CDW і виникнення надпровідності.  $IrTe_2$  складається з

двовимірних потрійних шарів Te-Ir-Te. Раніше в цьому кристалі було виявлено незвичайну CDW, яка обумовлена внутрішньшаровою димеризацією Ir-Ir. Внаслідок допущання IrTe<sub>2</sub> атомами металів (Rh, Pt) спостерігалось зменшення кількості Ir-Ir димерів та поява низькотемпературної надпровідності ( $T_C < 3$  K). Альтернативним шляхом подавлення CDW в IrTe<sub>2</sub> є заміщення Te атомами меншого діаметру - Se. Проведено дослідження кристалів IrTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> (з  $x=0$  і 0.45) за допомогою раманівської спектроскопії для ідентифікації впливу легування на фононну та електронну підсистеми. В раманівських спектрах IrTe<sub>2</sub>, отриманих при кімнатній температурі, було зареєстровано дві інтенсивні смуги - 128  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ), що пов'язана з коливаннями Te атомів в (ab)-площині, та 165  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ), яка обумовлена позаплощинним коливаннями Te (Рис. 10a). При зниженні температури кристал IrTe<sub>2</sub> піддається структурному фазовому переходу при  $\sim 270$  K ( $P\bar{3}m1 \rightarrow P\bar{1}$ ), пов'язаному з послабленням енергії міжшарових Te-Te зв'язків, та збільшенням енергії внутрішньшарових Ir-Ir зв'язків. Згідно з кореляційною діаграмою,  $E_g$  переходить в дві моди з симетрією  $B_g$  та  $A_g$ , а  $A_{1g} \rightarrow A_g$ . Найбільш примітною особливістю є виявлення п'яти смуг в області 128  $\text{cm}^{-1}$  моди, внаслідок мультиплікації кристалічної ґратки, і шести смуг для моди 165  $\text{cm}^{-1}$ , що є загальним фактом для зразка з  $x=0$  і  $x=0.45$  в низькотемпературній фазі (Рис. 10b). Ця особливість відіграє роль доказу присутності 1/6 співмірної зарядової модуляції на додаток до 1/5 модуляції для обох систем, що була винайдена раніше за допомогою інших експериментальних методик та обумовлена формуванням внутрішньшарових Ir-Ir димерів. Легування кристалів атомами Se, в основному, послаблює міжшарові Te-Te взаємодії при одночасному збільшенні внутрішньшарових зв'язків Te-Te (Se), що призводить до посилення електронної анізотропії та анізотропії зв'язків. Як наслідок, легування забезпечує структурну нестійкість.

**П'ятий розділ** „Особливості шаруватих перовскітних структур та вплив дефектів на їх фізичні властивості” присвячено дослідженню перовскітів, що мають схожі кубічні структури та характеризуються наявністю октаедрів, в вершинах яких знаходяться атоми кисню. Перовскітам притаманні різноманітні електричні, магнітні і оптичні властивості за рахунок заміщення атомів в центрі октаедрів та їх оточення. Одним з них є іридат стронцію Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>, що є моттовським діелектриком та відноситься до перовскітів з перехідними 5d металами в октаедричному оточенні. Він має низку унікальних властивостей, обумовлених сильною спин-орбітальною взаємодією. В цьому розділі ми представили результати дослідження впливу легування Ru на раманівські спектри монокристалів Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0-0.2$ ) в широкому температурному діапазоні. Наші результати демонструють, що введення домішок швидко послаблює інтенсивність магнітних та ґраткових збуджень. Це свідчить про те, що магнітні, структурні та електронні властивості тісно пов'язані. Найбільш помітним спостереженням цієї роботи є співіснування різних раманівських мод, що пов'язані з коливаннями ланцюжків Ir(Ru)-O-Ir(Ru) з різними кутами обертаннями Ir(Ru)O<sub>6</sub> в досліджуваному діапазоні легування (Рис. 11). Виявлення двох конкуруючих спотворень ґратки означає, що Sr<sub>2</sub>Ir<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>4</sub> має неоднорідні магнітні, структурні і електронні стани. Це пояснюється заміщенням

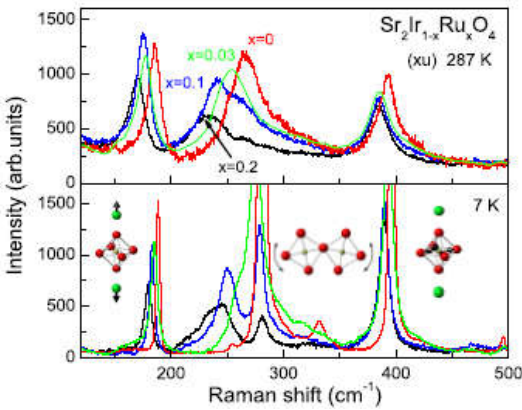


Рис. 11. Раманівські спектри  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  ( $x=0, 0.03, 0.1$  і  $0.2$ ) при  $T=7$  К (нижня панель) і  $T=287$  К (верхня панель) в  $(\chi u)$ -поляризації, коли опромінення зразка здійснювалось лінійно-поляризованим світлом, а реєстрація розсіяного сигналу здійснювалась без аналізатора. На вставці, на нижній панелі, наведені коливальні моди, що пов'язані зі смугами  $188, 278$  і  $392$   $\text{cm}^{-1}$ . Sr іони забарвлені зеленим кольором, Ir(Ru) – сірим кольором та O – червоним.

$\text{Ir}^{4+}$  іонами  $\text{Ru}^{4+}$ , що викликає електронну фазову сегрегацію, оскільки перенесення заряду з іонів  $\text{Ru}^{4+}$  на  $\text{Ir}^{4+}$  блокується енергетичною моттовською щільною.

Квантові спінові драбини є винятковими модельними низькорозмірними системами, в яких можуть бути виявлені нові стани матерії і складні фазові діаграми. В п'ятому розділі представлено результати комплексного дослідження  $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$ , магнітна модель якої складається з двох направляючих, які формують так звану спінову драбину (Рис. 12). Дослідження були проведені за допомогою мюонної спектроскопії в нульовому полі (ZF- $\mu\text{SR}$ ), ЕПП, вимірювання магнітної сприйнятливості та поляризаційної раманівської спектроскопії. Магнітна система  $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$  знаходиться поблизу так званої критичної точки, де взаємодія між двома близько розташованими магнітними іонами уздовж направляючих ( $J_1$ ) близька до енергії взаємодії уздовж ранга (напрямок, перпендикулярний до направляючої,  $J_3$ ) (Рис. 12). Енергія взаємодії між сусідніми спіновими драбинами ( $J_2$ ) має менше значення, ніж  $J_1$ . Критична точка розділяє дві області: при менших значеннях, ніж  $J_2 \approx 0.1-0.4J_1$ , де  $J=J_1=J_3$ , в магнітному спектрі формується спінова щільна, що розділяє синглетний та триплетний магнітний стан, а при зростанні  $J_2$  буде спостерігатися поява магнітного впорядкування. За допомогою  $\mu\text{SR}$  та ЕПП було винайдено поступовий перехід магнітної системи  $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$  від парамагнетика через подібний до спин-драбинного стану до магнітно-упорядкованого стану зі зниженням температури. Аналіз раманівських спектрів виявив вплив реструктуризації магнітної підсистеми на відповідні фононні моди. Було виявлено двомагнонні збудження в раманівських спектрах, які мають лінійну температурну залежність положення смуги, її ширини та інтенсивності в широкому температурному діапазоні. Така поведінка значно відрізняється від температурної еволюції двомагнонної смуги в звичайному антиферромагнетикі та може бути пов'язана з наявністю короткодюючих спінових кореляцій. Ця поведінка свідчить про

те, що  $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$  знаходиться близько до квантово-критичної точки зі сторони упорядкованого стану.

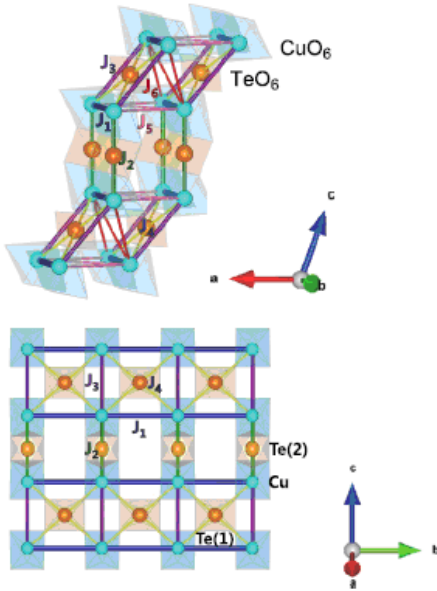


Рис. 12. (Верхня панель) Кристалічна структура  $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$ . Константи обміну  $J_i$  ( $i=1-6$ ). (нижня панель). Схематичний ескіз спінової драбини з двох направляючих у площині  $bc$ . Октаедри  $\text{CuO}_6$  (блакитний) і  $\text{TeO}_6$  (бордовий) укладаються шарами вздовж осі  $c$ .

перетворення поблизу  $T_S=310$  К до сегнетоелектричної фази  $A2_{1am}$ , в той час як мода, пов'язана з обертанням октаедрів, демонструє малий зсув у низькочастотну область (рис. 13а). Раманівські частоти обох смуг було описано в рамках моделі середнього поля, що застосовується для власних сегнетоелектриків. Відхилення від теоретичної кривої поблизу магнітного переходу ( $T_N$ ) свідчить про сильну спін-граткову взаємодію (Рис. 13 (c)-(d)). У проміжній фазі  $Aca$  ми також знаходимо співіснування конкуруючих мод ( $T$  і  $T'$ ,  $R$  і  $R'$ ), що належать до різних фаз, що є основною причиною сегнетоелектричних, магнітних і граткових аномалій (Рис. 13 (a)-(d)). Наша робота демонструє, що для досягнення сегнетоелектричних властивостей при кімнатній температурі слід уникати конкуруючих мод нахилу і обертання  $\text{MnO}_6$ , які виникають при фазовому переході.

Кисень-дефіцитні перовскітоподібні структури  $\text{SrMO}_{2.5}$  ( $M=\text{Co}, \text{Fe}$ ) містять одновимірні канали кисневих вакансій та мають низку унікальних фізичних

Для сегнетоелектричних перовскітних матеріалів характерна спонтанна поява електричного поля та поляризації. Гібридні невласні сегнетоелектрики представляють величезний інтерес, оскільки в них можливо реалізувати керування появи електричного поля та поляризації завдяки таким параметрам неполярного порядку, наприклад, як обертання чи нахил октаедрів. Досліджено температурно-залежні поляризаційні раманівські спектри в такому матеріалі, як  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Було виявлено моди, обумовленні нахилом ( $T$ ) та обертанням ( $R$ ) октаедрів  $\text{MnO}_6$  (Рис. 13 (e)). Важливим висновком є те, що мода, пов'язана з нахилом октаедрів, схильна до значного пом'якшення внаслідок нагріву та переходу через точку фазового

властивостей при температурі навколишнього середовища. Ці дві сполуки демонструють високу провідність іонів кисню при кімнатній температурі. За допомогою зворотного окислення, змінюючи кисневу стехіометрію, можливо отримати дві стабільні структури: браунмілерит  $\text{SrMO}_{2.5}$  або перовскіт  $\text{SrMO}_3$ . Ми, переважно, акцентували наші дослідження на плівках браунмілеритів  $\text{SrMO}_{2.5}$  ( $M=\text{Co}, \text{Fe}$ ), які мають значно більші перспективи практичного використання для створення гнучких електродів, акумуляторів, сонячних панелей тощо. Нанесення плівки на кристалічні підкладки з різними параметрами ґратки може суттєво

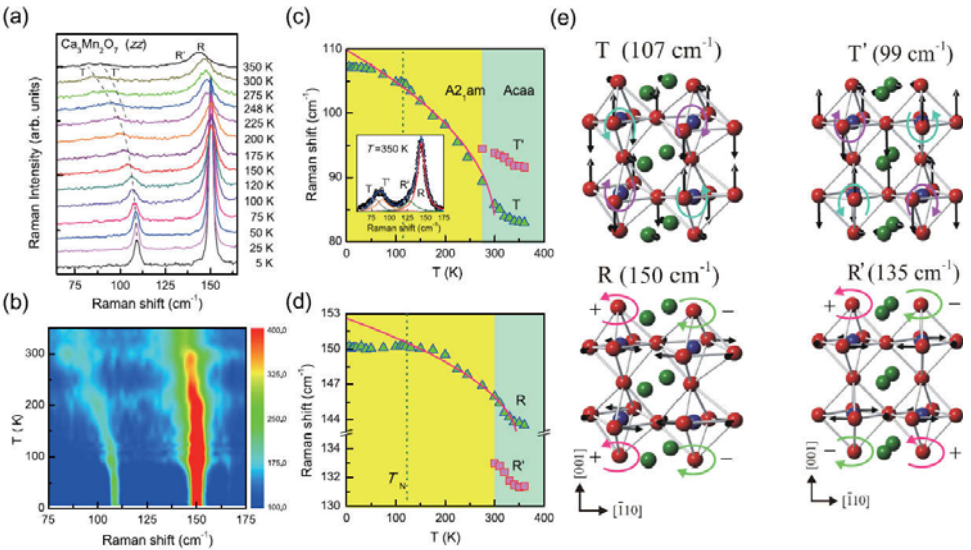


Рис. 13. (a) Температурна залежність низькочастотних раманівських спектрів в діапазоні від  $60$  до  $160 \text{ cm}^{-1}$  в  $(zz)$ -поляризації.  $T$  і  $T'$  ( $R$  і  $R'$ ) позначають м'які моди, пов'язані з нахилом (обертанням) в  $A2_{am}$  та  $Acaa$  фазах. (b) Контурна діаграма температурної еволюції інтенсивності і частотного положення м'яких мод. (c) і (d) Температурна залежність частот м'яких мод. Суцільні лінії відображають апроксимацію даних за допомогою моделі середнього поля. На вставці показана апроксимація низькоенергетичного спектра чотирма лоренцевими профілями при  $T=350 \text{ K}$ . (e) Схематичне представлення коливань м'яких мод в фазах  $Acaa$  і  $A2_{am}$ .

змінити фізичні властивості браунмілеритів, розширюючи сферу їх використання. Проведено комплексні дослідження браунмілериту  $\text{SrCoO}_{2.5}$  з підключенням раманівської спектроскопії та розрахунків фононних спектрів, виконаних методом парних потенціалів. Було виявлено аномалії в температурно-залежних раманівських спектрах  $\text{SrCoO}_{2.5}$ , обумовлені нестабільністю структурної і електронної підсистеми (Рис. 14). Ми виявили: (i) значний високочастотний зсув  $85 \text{ cm}^{-1}$  моди ( $P1$ ) ( $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ ), обумовленої обертанням  $\text{CoO}_4$  і коливаннями апікального атому  $\text{O}(2)$  в октаедрі, (ii) дві додаткові  $651.5$  і  $697.6 \text{ cm}^{-1}$  моди, стимульовані ефектом Яна-Теллера (Рис. 14). Ці аномалії дозволяють припустити, що структурні

та електронні нестабільності пов'язані з конфігурацією одновимірного тетраедричного ланцюга. У нашому дослідженні висвітлено ключову роль тетраедричних масивів у визначенні структурних та електронних властивостей браунмілериту  $\text{SrCoO}_{2.5}$ .

Ми приготували тонкі плівки  $\text{SrFeO}_{2.5}$  з різною орієнтацією тетраедричного ( $\text{FeO}_4$ ) шару ( $\text{VM}_{\text{ор}}$  - площинне розташування  $\text{FeO}_4$  шару та  $\text{VM}_{\text{п}}$  - позаплощинне розташування  $\text{FeO}_4$  шару) на підкладці  $\text{SrTiO}_3$  (STO (001)) з використанням лазерної епітаксії. Отримані результати для браунмілериту порівнювались з перовскітом  $\text{SrFeO}_3$  (PV). При обробці  $\text{VM}_{\text{ор}}$  зразків з подальшим відпалом під різним парціальним тиском кисню (OPP) була отримана серія тонких плівок  $\text{SFO}_{3-x}$ . З вимірних спектрів відбиття в області дальнього ІЧ діапазону було отримано коефіцієнти поглинання всіх наших зразків. В спектрах поглинання ми спостерігали характерні фонові моди для кожного зразка і порівнювали їх з результатами проведених розрахунків методом парних потенціалів. Ми виявили, що зразок, оброблений при  $\text{OPP}=0.5$  тор, представляв собою неоднорідну змішану  $\text{VM}_{\text{п}}$  і PV-фазу з переважанням  $\text{VM}_{\text{п}}$  фази при кімнатній температурі, тоді як зразки,

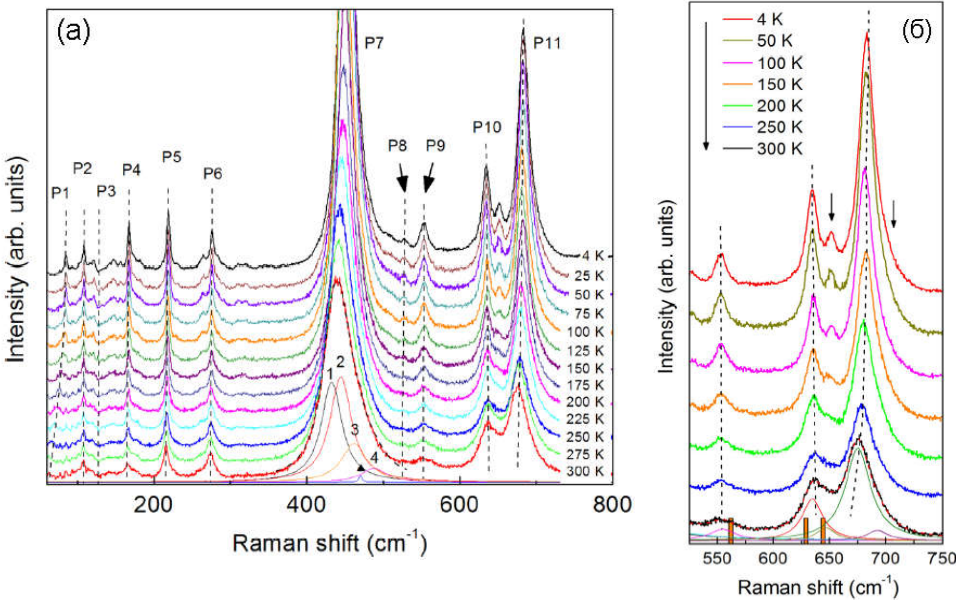


Рис. 14 (а) Температурно-залежні поляризаційні раманівські спектри  $\text{SrCoO}_{2.5}$ . Індексами позначено раманівські лінії. (б) Високочастотна частина раманівського спектру, наведеного на (а) панелі. Стрілками позначено додаткові лінії, поява яких обумовлена ефектом Яна-Теллера. Жовті смуги - розраховані фонові моди.



оброблені при  $OPP=1$  і 80 тор, представляли собою змішану фазу з домінуванням  $PV$  фази при кімнатній температурі. Ми також виявили, що фононна мода  $629\text{ cm}^{-1}$   $P(9)$  пов'язана з розтягуванням  $Fe-O$  і піддається аномальному червоному зсуву зі зниженням температури (Рис. 15). Ми пов'язуємо це червоне зміщення зі нестабільністю апікального атома кисню в октаедрі  $FeO_6$ . Ще не зовсім зрозуміло, як нестійкість апікального атома кисню пов'язана з іонною провідністю. Однак наші результати дають важливу інформацію про те, що нестійкість апікальних атомів кисню може викликати іонну провідність, запропоновану W. Paulus зі співавторами (W. Paulus et al., 2008). Ця інформація сприятиме розумінню механізму іонної провідності в цих системах. Крім того, наші дослідження забезпечують краще розуміння для проектування нових провідних матеріалів.

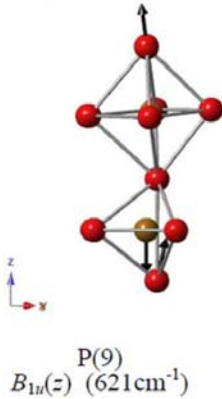


Рис. 15. Схематичне зображення розрахованого ІК-активного коливання  $629\text{ cm}^{-1}$  ( $P9$ ). Амплітуда коливань представлена довжиною стрілки. Кульки гірчичного кольору є  $Fe(1)/Fe(2)$  та  $Fe(3)/Fe(4)$ , які належать до октаедра та тетраедра, відповідно. Червоні кулі позначають атоми кисню. Атоми стронцію не показані.

**Шостий розділ** „Геометрично фрустровані спінові системи” присвячено дослідженню та виявленню особливостей в кристалічних матеріалах, в яких було винайдено новий квантовий стан - спінова рідина. Вона характеризується тим, що при зниженні температури не відбувається впорядкування спінів через сильні флуктуації та короткодіючі магнітні кореляції. На основі таких матеріалів можуть бути розроблені так звані топологічні квантові комп'ютери, в яких математичні операції базуються на значенні спінів електронів. Окрім великої обчислювальної потужності, топологічний квантовий комп'ютер характеризується високою стійкістю до відмов. Однак, поки що було виявлено лише кілька претендентів з наявністю квантової спінової рідини та придатних для створення на їх основі топологічних квантових комп'ютерів. Пошук матеріалів, в яких може бути виявлена спін-рідинна фаза, є однією з перспективних завдань сучасної фізики. Нещодавно була висловлена ідея, що в перовскиті  $Ba_3CuSb_2O_9$  може бути реалізовано спін-рідинний стан за рахунок просторового розупорядкування  $Cu$  та  $Sb$  атомів в кристалічній ґратці. Нами було проведено раманівські дослідження магнітних і структурних властивостей сімейства перовскитної сполуки  $6H$ -типу  $Ba_3MSb_2O_9$  ( $M=Zn, Co$  і  $Cu$ ) в сукупності з теоретичними розрахунками раман-активних фононних мод. На відміну від немагнітного з'єднання  $Ba_3ZnSb_2O_9$ , магнітні аналоги  $Ba_3MSb_2O_9$  ( $M=Co$  і  $Cu$ ) показують аномалії ґратки при температурах нижче  $100\text{ K}$  і появу

сильнокорельованого магнітного стану нижче 50 К. Це пояснюється нестійкістю звичайних магнітних збуджень в ґратці рівностороннього трикутного антиферромагнетика  $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  і співіснуванням спин-орбітальної рідини і випадкового синглетного стану в  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ , що містить майже однакові об'ємні частки гексагональної і орторомбічної фаз. Наші результати показують, що  $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$  забезпечує багатий резервуар для розміщення різноманітних магнітних і структурних фаз в залежності від типу іонів металу М.

В 2006 р. О. Китаєв запропонував модель (А. Kitaev, 2006), що може бути використана для опису основного стану спінової рідини в двовимірній гексагональній кристалічній ґратці, в якій 4d або 5d важкий перехідний метал знаходиться в центрі октаедричного оточення. Важливим висновком даної моделі є фракціоналізація магнітних спінів в таких специфічних матеріалах на набір особливих квазічастинок - колективізованих і локалізованих майоранівських ферміонів. Однак, ідентифікація майоранівських ферміонів залишається складним завданням. Як з'ясувалось, за допомогою раманівської спектроскопії можна зондувати тільки парні колективізовані майоранівські ферміони (J. Nasu, 2016). Нами досліджено ґраткові і магнітні збудження в двовірному шаруватому кристалі  $\alpha\text{-RuCl}_3$  і його гейзенберґівському аналогу -  $\text{CrCl}_3$ . Зареєстровані раманівські фононні спектри обох сполук свідчать про появу структурного переходу першого роду моноклінної кристалічної структури в ромбоєдричну при зниженні температури. Примітно, що в раманівських спектрах  $\alpha\text{-RuCl}_3$  було виявлено великий температурний гістерезис, пов'язаний з співіснуванням двох кристалічних фаз в температурному інтервалі 70-170 К. Аналіз температурно-залежних раманівських спектрів  $\alpha\text{-RuCl}_3$  виявив широку смугу, що може бути віднесена до прояву магнітних збуджень (Рис. 16а). Температурна поведінка цієї смуги свідчить, що в  $\alpha\text{-RuCl}_3$  є внесок як бозонного, так і ферміонного збудження.

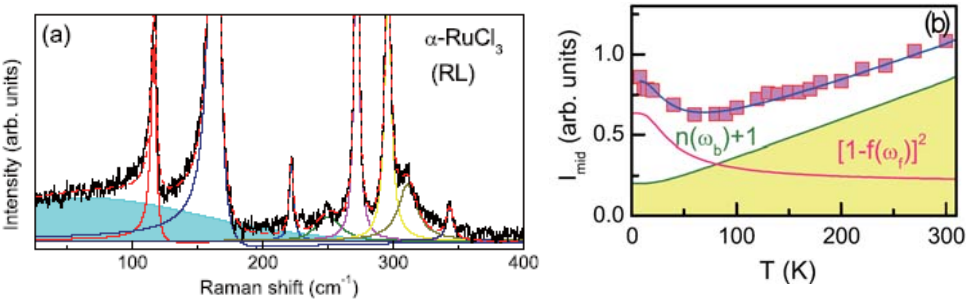


Рис. 16 (а) Раманівський спектр  $\alpha\text{-RuCl}_3$ , отриманий при  $T=8$  К. Низькочастотна смуга (блакитна область) пов'язана з магнітними збудженнями. (б) Температурна залежність інтегральної інтенсивності магнітного раманівського розсіювання, отримана в діапазоні 40–120  $\text{cm}^{-1}$ . Заштрихована область вказує на бозонний внесок, а суцільна червона лінія - температурна залежність створення/знищення двох ферміонів  $(1-f(\omega_f))^2$ .

Бозонне збудження обумовлено залишковим гейзенберзьким обміном. Температурна еволюція інтенсивності магнітного збудження була апроксимована сумою двох кривих, що описували бозонний ( $n(\omega_b)-1$ , де  $n(\omega_b)$  - Бозе фактор) та ферміонний  $((1-f(\omega_f))^2$ , де  $f(\omega_f)$  - функція розподілу Фермі) вклади (Рис. 16b). Інтенсивність смуги, що може бути пов'язана з ферміонними збудженнями, значно вище в ромбоєдричній фазі, ніж в моноклінній. Це підтверджує наявність зв'язку між кристалічною структурою і ферміонним магнітним збудженням, яке виявилось, дуже чутливим навіть до малих змін геометрії міжатомних зв'язків.

Також було проведено дослідження тривимірних модельних китайських матеріалів  $\beta$ - і  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ , що складаються з  $\text{IrO}_6$  октаєдрів (Рис. 17 а). Ці структурні політипи мають різну трьохкоординатну розгалужену мережу Ir іонів. Наступне питання полягає в тому, чи зберігається стан квантової спінової рідини в таких тривимірних прикладах моделі Китаєва. Полярizzaційна і композиційна залежність широких магнітних континуумів в раманівських спектрах вказують на різну топологію спінонних зон, порівнюючи  $\beta$ - і  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  (Рис. 17b). Наразі слід зазначити факт появи щілини ( $\Delta$ ) в раманівському магнітному спектрі  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  (Рис. 17b), що пов'язано із особливостями зонної структури.

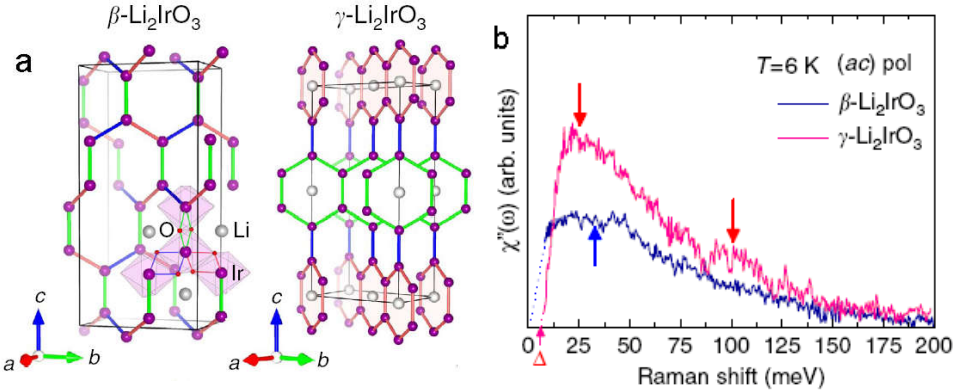


Рис. 17. а) Кристалічна структура  $\beta$ - і  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ ; б) раманівське магнітне розсіювання світла в  $\beta$ - і  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ , отримане в  $(ac)$  - поляризаційній конфігурації. Фононні лінії віднято від спектру. Стрілками позначено локальні максимуми,  $\Delta$ -енергетична щілина в магнітному спектрі.

Крім того, температурна залежність інтегральної інтенсивності раманівського магнітного розсіювання підпорядковується статистиці Фермі, різко контрастуючи зі спектрами бозонного раманівського розсіювання, що спостерігається в звичайних ізоляційних магнітних матеріалах. Ці результати демонструють появу ферміонних збуджень, як результат спінової фракціоналізації в тривимірній стільниковій ґратці.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі було вирішено важливу проблему фізики твердого тіла, а саме: встановлено залежність між структурними особливостями низькорозмірних мультифункціональних кристалічних матеріалів та їх впливом на фононну, електронну та магнітну підсистеми. Для вирішення проблеми дослідження було використано комплекс експериментальних та розрахункових методів. Отримані результати сприятимуть розробці та удосконаленню технології синтезу низькорозмірних кристалічних матеріалів з задалегідь відомими фізичними властивостями.

Серед результатів, отриманих в ході виконання роботи, найбільш пріоритетними є наступні:

1. Вперше в спектрі люмінесценції фотополімеризованих фулеренових плівок виявлено характеристичну смугу, яка обумовлена фотополімеризацією та може слугувати індикатором появи фотополімеризованої фази.

2. Вперше показано, що при термічному нанесенні фулеренів на пористу полімерну підкладку створюється композитна плівка, яка демонструє селективність до кисню або гелію у порівнянні з азотом та метаном, відповідно.

3. Вперше створено нанорозмірні самозбірки ізольованих вуглецевих нанотрубок у водних суспензіях завдяки взаємодії між біоорганічними молекулами, адсорбованими на їх поверхні. У таких складних наноструктурах виявлено перенесення електронного збудження екситонами з напівпровідникових на металеві нанотрубки.

4. Вперше встановлено суттєвий вплив впорядкування ізольованих, окремих вуглецевих одностінних нанотрубок на їх електропровідні та оптичні властивості в плівках органічних сполук.

5. Вперше виявлена різна температурна поведінка радіальної коливальної моди окремих вуглецевих нанотрубок з металевою та напівпровідниковою провідністю, яка обумовлена різною електрон-фононною взаємодією.

6. Вперше виявлено, що в фрустрованому мультифероїку  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  існує функціональний зв'язок між фононною, магнітною та зарядовою підсистемами, який впливає на фононні моди, що спостережені у раманівському спектрі.

7. Вперше з аналізу температурної еволюції фононної підсистеми в  $\text{CuO}$  виявлено температуру кросоверу поблизу  $T^* \sim 140$  К, що пов'язано зі зміною динаміки кристалічної ґратки та конкуренцією полярних і неполярних ґраткових спотворень.

8. Вперше за допомогою експериментальних спектральних досліджень та розрахунку динаміки кристалічної ґратки показано, що у визначенні структурних і електронних властивостей браунмілеритів  $\text{SrMO}_{2.5}$  ( $M=\text{Co}, \text{Fe}$ ) ключову роль відіграють одновимірні тетраедричні ланцюги.

9. Введення легуючих домішок  $\text{Ru}_x$  ( $x=0-0.2$ ) у шаруваті монокристали  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  дозволяє дослідити еволюцію магнітних та ґраткових збуджень в їх раманівських спектрах та виявити співіснування  $\text{Ir}(\text{Ru})\text{O}_6$  октаєдрів обох типів у цьому кристалі.

10. Виявлено співіснування наборів конкуруючих м'яких мод обертання і нахилу октаєдрів ( $MnO_6$ ) в кристалі  $Ca_3Mn_2O_7$ , що належать до параелектричної та до сегнетоелектричної фаз.

11. Вперше виявлено, що магнітна система типу «спінової драбини»  $Va_2CuTeO_6$  знаходиться поблизу особливої квантової точки зі сторони упорядкованого магнітного стану.

12. Вперше показано, що висококорельований спіновий стан може з'являтися в шаруватих  $Va_3CoSb_2O_9$  і  $Va_3CuSb_2O_9$  кристалах з трикутною ґраткою нижче 50 К.

13. Вперше показано, що в китаєвських матеріалах:  $\alpha$ - $RuCl_3$  спостерігається двовимірна, а  $\beta$ - і  $\gamma$ - $Li_2IrO_3$  тривимірна фракціоналізація спінових збуджень.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Karachevtsev V.A. Luminescence and Raman scattering of nonpolymerized and photopolymerized fullerene films at 297 and 5 K / V.A. Karachevtsev, **A.Yu. Glamazda**, V.A. Pashinskaya, A.V. Peschanski, A.M. Plokhotnichenko, V.I. Fomin // *Low Temp. Phys.*-2007.-Vol. 33, № 8.-P. 923-930.
2. Karachevtsev V.A. Permeability of  $C_{60}$  films deposited on polycarbonatesyloxane to  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , and He gases / V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.A. Pashynska, **A.Yu. Glamazda**, O.M. Vovk, A.M. Rao // *Appl. Surf. Sci.*-2007.-Vol. 253, № 6.-P. 3062-3065.
3. Glamazda A.Yu. Luminescent studies of carbon nanotube hybrids with DNA in water suspension and film at 5-290 K / **A.Yu. Glamazda**, V.S. Leontiev, A.S. Linnik, V.A. Karachevtsev // *Low Temp. Phys.*-2008.-Vol.34, № 12.-P. 1313-1318.
4. Karachevtsev V.A. Raman spectroscopy of DNA-wrapped single-walled carbon nanotube films at 295 and 5 K / V.A. Karachevtsev and **A.Yu. Glamazda** // *Low Temp. Phys.*-2010.-Vol. 36, № 5.-P. 373-381.
5. Karachevtsev V.A. Comparative study on protection properties of anionic surfactants (SDS, SDBS) and DNA covering of single-walled carbon nanotubes against pH influence: luminescence and absorption spectroscopy study / V.A. Karachevtsev, **A.Yu. Glamazda**, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, A.S. Linnik // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik.*-2011.-Vol.42, № 1.-P. 41-46.
6. Bogorosh A. Influence of pH on intensity of luminescence of one layer carbon nanotubes in water environment / A. Bogorosh, S. Voronov, V. Karachevtsev, **A. Glamazda**, A. Bubulis // *J. Vibroeng.*-2010.-Vol.12, № 1.-P. 113-118.
7. Glamazda A.Yu. DNA-wrapped carbon nanotubes aligned in stretched gelatin films: polarized resonance Raman and absorption spectroscopy study / **A.Yu. Glamazda**, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, V.A. Karachevtsev // *Physica E.*-2017.-Vol. 93.-P. 92-96.
8. Glamazda A.Y. Achieving High Mid-IR Bolometric Responsivity for Anisotropic Composite Materials from Carbon Nanotubes and Polymers / **A.Y. Glamazda**, V.A. Karachevtsev, W.B. Euler, I.A. Levitsky // *Adv. Funct. Mater.*-2012.-Vol.22.-P. 2177-2186.

9. Karachevtsev V.A. Excitonic energy transfer in polymer wrapped carbon nanotubes in gradually grown nanoassemblies / V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, **A.Y. Glamazda**, V.S. Leontiev, I.A. Levitsky // *Phys. Chem. Chem. Phys.*-2014.-Vol. 16.-P. 10914-10922.
10. Karachevtsev V.A. Glucose sensing based on NIR fluorescence of DNA-wrapped single-walled carbon nanotubes / V.A. Karachevtsev, **A.Yu. Glamazda**, V.S. Leontiev, O.S. Lytvyn, U. Dettlaff-Weglikowska // *Chem. Phys. Lett.*-2007.-Vol. 435, № 1-3.-P. 104-108.
11. Glamazda A. Charge gap and charge-phonon coupling in  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  / **A. Glamazda**, K.-Y. Choi, P. Lemmens, D. Wulferding, S. Park, S.-W. Cheong // *Phys. Rev. B.*-2013.-Vol. 87.-P. 144416(6).
12. Choi K.-Y. Competing lattice fluctuations and magnetic excitations in  $\text{CuO}$  / K.-Y. Choi, W.-J. Lee, **A. Glamazda**, P. Lemmens, D. Wulferding, Y. Sekio, T. Kimura // *Phys. Rev. B.*-2013.-Vol. 87, P. 184407(5).
13. Glamazda A. Proximity to a commensurate charge modulation in  $\text{IrTe}_{2-x}\text{Se}_x$  ( $x=0$  and 0.45) revealed by Raman spectroscopy / **A. Glamazda**, K.-Y. Choi, P. Lemmens, J.J. Yang, S.-W. Cheong // *New J. Phys.*-2014.-Vol. 16.-P. 093061(12).
14. Glamazda A. Collective excitations in the metallic triangular antiferromagnet  $\text{PdCrO}_2$  / **A. Glamazda**, W.-J. Lee, S.-H. Do, K.-Y. Choi, P. Lemmens, J. van Tol, J. Jeong, H.-J. Noh // *Phys. Rev. B.*-2014.-Vol. 90.-P. 045122(6).
15. Glamazda A. Dichotomic nature of spin and electronic fluctuations in  $\text{FeSe}$  / **A. Glamazda**, P. Lemmens, J. M. Ok, J. S. Kim, K.-Y. Choi // *Phys. Rev. B.*-2019.-Vol. 99.-P. 075142(7).
16. Glamazda A. Effects of hole doping on magnetic and lattice excitations in  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_4$  ( $x=0-0.2$ ) / **A. Glamazda**, W.-J. Lee, K.-Y. Choi, P. Lemmens, H.Y. Choi, N. Lee, Y.J. Choi // *Phys. Rev. B.*-2014.-Vol. 89.-P. 104406(7).
17. Glamazda A. Quantum criticality in the coupled two-leg spin ladder  $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$  / **A. Glamazda**, Y.S. Choi, S.-H. Do, S. Lee, P. Lemmens, A.N. Ponomaryov, S.A. Zvyagin, J. Wosnitzer, Dita Puspita Sari, I. Watanabe, K.-Y. Choi // *Phys. Rev. B.*-2017.-Vol. 95.-P. 184430(9).
18. Glamazda A. Soft tilt and rotational modes in the hybrid improper ferroelectric  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  / **A. Glamazda**, D. Wulferding, P. Lemmens, B. Gao, S.-W. Cheong, K.-Y. Choi // *Phys. Rev. B.*-2018.-Vol. 97.-P. 094104(9).
19. Glamazda A. Structural instability of the  $\text{CoO}_4$  tetrahedral chain in  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  thin films / **A. Glamazda**, K.-Y. Choi, P. Lemmens, W.S. Choi, H. Jeon, T. Meyer, H.N. Lee // *J. Appl. Phys.*-2015.-Vol. 118.-P. 085313(7).
20. Roh S. Oxygen vacancy induced structural evolution of  $\text{SrFeO}_{3-x}$  epitaxial thin film from brownmillerite to perovskite / S. Roh, S. Lee, M. Lee, Y.S. Seo, A. Khare, T. Yoo, S. Woo, W.S. Choi, J. Hwang, **A. Glamazda**, K.-Y. Choi // *Phys. Rev. B.*-2018.-Vol. 97.-P. 075104(8).
21. Glamazda A. Comparative Raman scattering study of  $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$  ( $M=\text{Zn, Co and Cu}$ ) / **A. Glamazda**, P. Lemmens, S.-H. Do, K.-Y. Choi // *Low Temp. Phys.*-2017.-Vol.43.-P. 543-550.



22. Glamazda A. Relation between Kitaev magnetism and structure in  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$  / **A. Glamazda**, P. Lemmens, S.-H. Do, Y.S. Kwon, K.-Y. Choi // Phys. Rev. B.-2017.-Vol. 95.-P. 174429(10).
23. Glamazda A. Raman spectroscopic signature of fractionalized excitations in the hyperhoneycomb iridates  $\beta$ - and  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  / **A. Glamazda**, P. Lemmens, S.-H. Do, Y.S. Choi, K.Y. Choi // Nat. Commun.-2016.-Vol.7.-P.12286(7).
24. Glamazda A.Yu. Luminescence of carbon nanotubes: from discovery to application / **A.Yu. Glamazda** // 2-nd Intern. Conf. for Y. Scientists „Low Temperature Physics”, June 6-10 2011 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2011-P. 34.
25. Glamazda A.Yu. Effect of pH on spectral properties of single-walled carbon nanotube aqueous suspension in polymer of surfactant environment / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev // „Nanobiophysics: fundamental and applied aspects”, October 5-8 2009 book of abstracts.-Ukraine, Kharkov, 2009-P. 10.
26. Glamazda A. The pH effect on spectral characteristics of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution / **A. Glamazda**, V. Karachevtsev, A. Plokhotnichenko, V. Leontiev // XIX International School-Seminar „Spectroscopy of molecules and crystals”, September 20-27 2009 book of abstracts.-Ukraine, Crimea, Beregove, 2009-P. 193.
27. Glamazda A.Yu. Low-temperature Raman spectroscopy of DNA-wrapped single-walled carbon nanotube films / **A.Yu. Glamazda**, A.S. Linnik, V.A. Karachevtsev // „20 ISSMC”, September 20-27 2011 book of abstracts.-Ukraine, Beregove, 2011-C.195.
28. Glamazda A.Yu. Spectroscopic studies of aligned DNA-wrapped carbon nanotubes embedded in gelatin film / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev // „ICPYS-LTP 2017”, May 29-June 2 2017 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2017-P. 161.
29. **Glamazda A.Yu.** Photoluminescence and energy transfer in poly(rC)-wrapped carbon nanotube aggregates induced by cationic porphyrins / **A.Yu. Glamazda**, A.M. Plokhotnichenko, V.S. Leontiev, I.A. Levitsky, V.A. Karachevtsev // „NanoBioPhys-2013”, October 4-10 2013 book of abstracts.- Ukraine, Kharkiv, 2013-P.37.
30. Glamazda A.Yu. Nanohybrids of thermoresponsive polymer with embedded gold nanoparticles: spectroscopy and modeling study / **A.Yu. Glamazda**, N.V. Kutsevol, S.G. Stepanian, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, V.A. Karachevtsev // „NANO-2017”, August 23-26 2017 book of abstracts.-Ukraine, Chernivtsi, 2017-P.-37.
31. Glamazda A.Yu. Modeling and spectroscopic studies of thermoresponsive polymer with embedded gold nanoparticles / **A.Yu. Glamazda**, V.A. Chumachenko, S.G. Stepanian, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, V.A. Karachevtsev, N.V. Kutsevol// „NBP-2017”, October 2-5 2017 book of abstracts.-Ukraine, Kharkov, 2017-P.72.
32. Lemmens P. Effect of symmetry and local distortions on fractionalized excitations in Kitaev Systems / P. Lemmens, V. Gnezdilov, **A. Glamazda**, S.-H. Do, K.-Y. Choi, A. Möller, F. Freund, P. Gegenwart // „DFG Spring Meeting”, March 19-24 2017 book of abstracts.-Germany, Dresden, 2017-P.TT42.11(1).

33. Wulferding D. Shining a light on fractional excitations / D. Wulferding, P. Lemmens, **A. Glamazda**, V. Gnezdilov, A.K. Bera, A.T.M.N. Islam, B. Lake, S.-H. Do, Y.-S. Choi, V. Kurnosov, B. Lobbenmeier, K.-Y. Choi // „DFG spring meeting 2018”, March 11-16 2018 book of abstracts.-Germany, Berlin, 2018-P. TT76.5(1).
34. Choi K.-Y. Raman spectroscopy as a probe of fermionic excitations in Kitaev candidate materials / K.-Y. Choi, **A. Glamazda**, Y.S. Choi, S.-H. Do, K. Kim, H. Cheong, D. Wulferding, P. Lemmens // „The 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2018)”, August 26-31 2018 book of abstracts.-Republic of Korea, JeJu, 2018 – P91.
35. Glamazda A. Raman spectroscopic signature of fractionalized excitations in  $\beta$ - $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  / **A. Glamazda**, S.-H. Do, K.-Y. Choi, P. Lemmens // „DFG spring meeting 2016”, March 6-11 2016 book of abstracts.-Germany, Regensburg, 2016-P. TT59.13(1).
36. Glamazda A. Yu. Characterization of SWNT-GO nanohybrids / **A. Yu. Glamazda**, S. G. Stepanian, M. V. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.A. Karachevtsev // X International Conference for Professionals and Young Scientists LTP-2019, June 3-7 2019 book of abstracts.-Ukraine, Kharkiv, 2019, P.126.

#### АНОТАЦІЯ

**Гламазда О.Ю. Низькорозмірні мультифункціональні кристалічні матеріали: вплив структурних особливостей на взаємодію між фононною, електронною та магнітною підсистемами. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2020.

Дисертація присвячена встановленню взаємозв'язку між структурними особливостями мультифункціональних низькорозмірних матеріалів та їх впливом на фононну, електронну та магнітну підсистеми. Для досягнення мети роботи було використано комплексний експериментально-розрахунковий підхід, що поєднував різні спектральні методики та розрахунки динаміки кристалічної ґратки. Вперше показано, що спектри люмінесценції фулеренових плівок можуть слугувати якісним індикатором появи полімеризації. Показано, що плівки фулеренів, напилені на пористих полімерних підкладках, виявляють селективність до деяких газів завдяки створенню композитної структури. Було досліджено вплив оточення (рН та температура) на спектральні властивості наногібридів ВОНТ:ДНК та показано їх значну стійкість. Показано, що адсорбовані ферменти на поверхні отриманого наногібриду не втрачають свою ферментативну активність. Показано, що наногібриди ВОНТ:полі(Ц) можуть утворювати просторову сітку при додаванні похідної порфірину - мезо-тетракіс (4-N-метілпіриділ) порфірина (TMPyP4), сприяючи екситонному перенесенню енергії між нанотрубками. Оцінено швидкість перенесення енергії, яка склала  $0.6 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  між сусідніми нанотрубками. Вперше, експериментально встановлено кутову залежність поляризаційних раманівських спектрів розтягнутої желатинової плівки з наногібридами ВОНТ:ДНК та проведено поляризаційний аналіз  $G^+$ -полоси. Були досліджені болометричні характеристики плівок упорядкованих ВОНТ в полістирольній матриці та показано, що

упорядкування ВОНТ різко збільшує значення температурного коефіцієнту електричного опору по відношенню до ізотропного розташування нанотрубок та вольтової чутливості до  $500 \text{ ВВт}^{-1}$ . Виявлено, що введення легуючих домішок  $\text{Ru}_x$  ( $x=0-0.2$ ) в шаруватий антиферромагнетик  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  призводить до швидкого ослаблення магнітних та ґраткових збуджень, що свідчить про тісний зв'язок магнітних, структурних і електронних підсистем. Виявлено аномалії в коливальних спектрах браунмілеритів  $\text{SrCoO}_{2.5}$  та  $\text{SrFeO}_{2.5}$ , обумовлені структурною і електронною нестійкістю тетраедричних ланцюгів. Наше дослідження підкреслює ключову роль одновимірних тетраедричних ланцюгів у визначенні структурних і електронних властивостей браунмілеритів. Вперше, за допомогою поляризаційної раманівської спектроскопії було виявлено співіснування набору конкуруючих м'яких мод з різною симетрією в гібридному сегнетоелектрику  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  поблизу фазового переходу від параелектричної до сегнетоелектричної фази. За допомогою раманівської спектроскопії виявлено фракціоналізацію спінових збуджень в двовимірних ( $\alpha\text{-RuCl}_3$ ) та тривимірних ( $\beta\text{-}$  і  $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ ) Китаєвських матеріалах та показано можливість розділення ферміонних та магнонних збуджень.

**Ключові слова:** раманівська спектроскопія, люмінесценція, вуглецеві нанотрубки, фулерени, перовскіти, фрустрація, фазові переходи, фононна підсистема, електронна підсистема, магнітна підсистема.

## АННОТАЦІЯ

**Гламазда А.Ю. Низкоразмерные мультифункциональные кристаллические материалы: влияние структурных особенностей на взаимодействие между фононной, электронной и магнитной подсистемами. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2020.

Диссертация посвящена установлению взаимосвязи между структурными особенностями мультифункциональных низкоразмерных материалов и их влиянию на фононную, электронную и магнитную подсистему. Для достижения цели работы был задействован комплексный экспериментально-расчетный подход, сочетающий разные спектральные методики и расчеты динамики кристаллической решетки. Впервые показано, что спектры люминесценции фуллереновых пленок могут служить качественным индикатором появления полимеризации. Показано, что пленки фуллеренов, напыленные на пористые полимерные подложки, проявляют селективность к некоторым газам, благодаря созданию композитной структуры. Было исследовано влияние окружения (рН и температуры) на спектральные свойства наногридов УОНТ:ДНК и показана их значительная устойчивость. Показано, что адсорбированные ферменты на поверхности полученного наногрида не теряют свою ферментативную активность. Показано, что наногриды УОНТ:поли(Ц) могут образовывать пространственную сетку при добавлении производной порфирина - катионного мезо-тетраакис (4-N-метилпиридил) порфирина (ТМРурР4), способствуя экситонному переносу энергии

между нанотрубками. Оценена скорость переноса энергии, которая составила  $0.6 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$  между соседними нанотрубками. Впервые экспериментально установлена угловая зависимость поляризационных рамановских спектров растянутой желатиновой пленки с наногридами УОНТ:ДНК и выполнен поляризационный анализ G<sup>+</sup>-полосы. Были исследованы болометрические характеристики пленок упорядоченных УОНТ в полистирольной матрице и показано, что упорядочение УОНТ резко увеличивает значение температурного коэффициента сопротивления относительно пленки с изотропным расположением нанотрубок и вольтовой чувствительности до  $500 \text{ ВВг}^{-1}$ . Обнаружено, что введение легирующих примесей  $\text{Ru}_x$  ( $x=0-0.2$ ) в слоистый антиферромагнетик  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  приводит к быстрому ослаблению магнитных и решеточных возбуждений, что свидетельствует о тесной связи магнитных, структурных и электронных подсистем. Выявлены аномалии в колебательных спектрах браунмиллеритов  $\text{SrCoO}_{2.5}$  и  $\text{SrFeO}_{2.5}$ , обусловленные структурной и электронной неустойчивостью тетраэдрических цепей. Наше исследование подчеркивает ключевую роль одномерных тетраэдрических цепей в определении структурных и электронных свойств браунмиллеритов. Впервые, с помощью поляризационной рамановской спектроскопии было выявлено сосуществование набора конкурирующих мягких мод с разной симметрией в гибридном сегнетоэлектрике  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  вблизи фазового перехода от параэлектрической к сегнетоэлектрической фазе. С помощью рамановской спектроскопии обнаружена фракционализация спиновых возбуждений в двумерных ( $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ ) и трехмерных ( $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ ) китаевских материалах и показана возможность разделения фермионных и магнетонных возбуждений.

**Ключевые слова:** рамановская спектроскопия, люминесценция, углеродные нанотрубки, фуллерены, перовскиты, фрустрация, фазовые переходы, фононная подсистема, электронная подсистема, магнитная подсистема.

## ABSTRACT

**Glamazda O.Yu. Low-dimensional multifunctional crystalline materials: the influence of structural features on the interaction between phonon, electron and magnetic subsystems.** – Manuscript.

Thesis for a Doctor's degree of in physics and mathematics on specialty 01.04.07 – solid state physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The thesis is dedicated to establishing the relationship between the structural features of multifunctional low-dimensional materials and their impact on the phonon, electronic and magnetic subsystems. To achieve the goal of the work a complex experimental-computational approach was used, that combined different spectral techniques and the calculation of the dynamics of the crystal lattice. It was shown for the first time that the luminescence spectra of fullerene films can serve as a qualitative indicator of the appearance of the polymerization. It is shown that fullerene films sprayed on the porous polymer substrates demonstrate the selectivity to some gases due to the creation of a composite structure between fullerene film and polymer substrate. The influence of the environment (pH and temperature) on the spectral properties of SWNT: DNA nanohybrids

was studied and their significant stability was shown. It is shown that the adsorbed enzymes on the surface of the obtained nanohybrids do not lose enzyme activity. It is shown that SWNT:poly(C) nanohybrids can form a spatial net with the addition of a porphyrin derivative - cationic tetra-(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin (TMPyP4) by promoting exciton energy transfer between nanotubes. The energy transfer rate between adjacent nanotubes was estimated to be about  $0.6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . For the first time, the angular dependence of the polarization Raman spectra of a stretched gelatin film with SWNT:DNA nanohybrids was experimentally established and the polarization analysis of the G+ band was performed. The bolometric characteristics of the films of ordered SWNT in a polystyrene matrix were investigated and it was shown that the ordering of SWNT sharply increases the value of the temperature coefficient of electrical resistance in relation to the isotropic arrangement of nanotubes and voltage sensitivity up to  $500 \text{ VW}^{-1}$ . It was found that the introduction of alloying impurities  $\text{Ru}_x$  ( $x=0-0.2$ ) into the layered antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$  leads to a rapid weakening of magnetic and lattice excitations, which indicates a close connection between magnetic, structural and electronic subsystems. Anomalies in the vibrational spectra of brownmillerites  $\text{SrCoO}_{2.5}$  and  $\text{SrFeO}_{2.5}$  due to structural and electronic instability of tetrahedral chains have been revealed. Our study emphasizes the key role of one-dimensional tetrahedral chains in determining the structural and electronic properties of brownmillerites. For the first time, polarized Raman spectroscopy was used to invent the coexistence of a set of competing soft modes with different symmetries in a hybrid  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  ferroelectric near the phase transition from the paraelectric to ferroelectric phase. Raman spectroscopy revealed the fractionalization of spin excitations in two-dimensional ( $\alpha\text{-RuCl}_3$ ) and three-dimensional ( $\beta\text{-}$  and  $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ ) Kitaev materials and showed the possibility of separating fermionic and magnon excitations.

**Key words:** Raman spectroscopy, luminescence, carbon nanotubes, fullerenes, perovskites, frustration, phase transitions, phonon subsystem, electronic subsystem, magnetic subsystem.

Підписано до друку 21.07.2020 р. Формат 60x84x1/16  
Папір офсетний. Друк офсетний.  
Наклад 100 прим. Ум. друк. арк. 0,9. Зам. № 243/2  
Віддруковано з оригінал-макету у «Центрі цифрової поліграфії»  
м. Харків, пр. Науки, 7, тел. 702-13-88  
e-mail: nauki007@gmail.com