

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **ШЕВЦОВОЇ Тетяни Миколаївни** «Динаміка ґратки та електронна система низьковимірних систем на основі заліза», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності **01.04.07 – фізика твердого тіла**.

Актуальність. Виявлення нового класу надпровідників на основі заліза відкрило нові перспективи дослідження високотемпературної надпровідності. Ці надпровідники дещо поступаються основними надпровідними характеристиками купратним сполукам, але також привертають значну увагу дослідників. Природа надпровідності та фізичні властивості в них істотно відрізняються від таких у купратів, при цьому багато спільних рис зберігається. Все це дає надію на глибше розуміння проблеми високотемпературної надпровідності в цілому. Центральним питанням для фізики залізовмісних надпровідників є зв'язок між магнітною та фононною підсистемами. Тому розрахунки електронних, магнітних та фононних властивостей з перших принципів в таких системах, що виконані в дисертації Шевцової Т.М., є безумовно **актуальними**.

Інший клас об'єктів, що вивчаються в даній роботі, це вуглецеві нанотрубки, які заповнені нанодротоми заліза. Хоча існує велика кількість робіт, що присвячені вивченню властивостей вуглецевих нанотрубок, інтерес до них тільки зростає. Окреме місце займають властивості нанодротів перехідних металів, що розміщені всередині нанотрубки. Такі системи, завдяки присутності магнітного порядку та анізотропії, мають перспективи застосування в якості елементів наноелектроніки та спінтроніки. Тому першопринципні розрахунки кристалічної структури, електронних і магнітних властивостей таких систем, та взаємозв'язків між ними, також є **актуальними**.

Актуальність проведеної роботи також підтверджується тим, що вона виконувалася в межах відомчих тематичних програм Національної академії наук України, а також в межах багатьох конкурсних та цільових програм.

Відповідність обраній спеціальності. Предметом досліджень дисертаційної роботи Т.М. Шевцової є особливості електронної структури і фононних характеристик халькогенідів заліза FeTe, FeSe та різних фаз сполук $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$, а також зміна електронної структури та магнітних властивостей хіральних і ахіральних вуглецевих нанотрубок малого діаметра при заповненні їх ланцюжками заліза. Дослідження проведені з використанням сучасних методів розрахунків, що широко використовуються в фізиці твердого тіла – методів теорії функціонала густини. Безумовно, дисертація Т.М. Шевцової

повністю відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Метою дисертаційної роботи Шевцової Т.М. було виявлення закономірностей зміни електронної структури та динаміки ґратки залізовмісних надпровідників в залежності від варіацій магнітного моменту на атомах заліза, а також встановлення особливостей кристалічної та електронної структур нанодротів заліза, які укладені у вуглецеві нанотрубки різної хіральності. Вважаю, що в результаті виконання роботи поставлену мету було досягнуто.

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів та висновків.

Перший розділ містить опис методів досліджень, що використані в дисертації. Викладені ключові моменти теорії функціонала густини (DFT), а також розглянуті конкретні реалізації - LAPW, APW+lo, а також метод PAW - що далі використовувалися для проведення розрахунків. Також наведені деякі теоретичні відомості з динаміки ґратки, що потім було застосовано для розрахунку фононних частот.

Другий, третій та четвертий розділ містять оригінальні дослідження. Для базових сполук халькогенідів заліза FeTe й FeSe розраховано електронну структуру та фононні частоти в залежності від магнітного моменту іона заліза. В результаті, чисельним методом досліджено особливості нового механізму взаємодії магнітної й ґраткової підсистем. Встановлено, що для систем з залізом в тетрагональному оточенні збільшення магнітного моменту заліза призводить до аномально великого пом'якшення частоти фононів.

Для сполуки FeTe частоти, що були отримані в результаті розрахунків, добре узгоджуються з експериментальними даними з раманівського розсіяння світла. Тоді як для сполуки FeSe, що, на відміну від FeTe, не є магнітною, моделювання динамічних характеристик за допомогою розрахунків дало частоти фононів, що лише якісно узгоджуються з експериментом. Порівняння експериментальних даних з раманівського розсіяння світла для FeTe і FeSe та співставлення з результатами розрахунків для цих сполук дозволило пояснити аномальне зростання жорсткості частот фононних мод плавною зміною спінового стану заліза з високоспінового при кімнатній температурі до низькоспінового при 7 K – найнижчій температурі в експерименті.

Наступний розділ присвячено інтеркальованому рубідієм селеніду заліза. На основі теорії функціонала густини були розраховані електронна структура та фононні частоти для основної антиферромагнітної вакансійно-впорядкованої фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ та неосновної немагнітної провідної безвакансійної фази RbFe_2Se_2 . Також було зроблено висновок щодо існування третьої фази, що може виконувати роль фази-роздільника між провідною та ізолювальною фазами. Розрахунки показали, що така фаза є провідною. Для цієї фази були

також розраховані зонна структура та частоти фононів. Встановлена істотна відмінність в значеннях частот фононів провідної та ізолювальної фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$, що пов'язано з різними спіновими станами заліза в цих фазах. Ці результати узгоджуються з даними експериментальних досліджень раманівських спектрів.

Четвертий розділ присвячено дослідженню за допомогою теорії функціонала густини одношарових вузьких вуглецевих нанотрубок, що заповнені різними нанодротами заліза (лінійними та типу «зигзаг»). Для структур, що складаються з лінійного ланцюжка заліза та хіральної нанотрубки було отримано електронну густину, магнітний момент на атом заліза, анізотропію, густину станів та енергію. В результаті було виявлено, що зі збільшенням радіусу вуглецевої нанотрубки енергія зв'язку падає. При заповненні залізом змінюється тип провідності структур – з напівпровідникового для незаповнених трубок на металевий. Магнітні характеристики структур демонструють значну залежність від радіусу нанотрубки. Спінова поляризація, магнітний момент та магнітна анізотропія зростають при збільшенні радіуса структури та наближаються до значень для ізолюваного ланцюжка заліза, що обумовлено зменшенням взаємодії між вуглецевою оболонкою та нанодротом всередині. Результати розрахунків свідчать, що при інкапсулюванні нанотрубки атомами заліза, енергетично вигіднішим станом є ланцюжок у формі «зигзаг». Також було виявлено значний вплив близькості вуглецевої поверхні на магнітні властивості досліджуваних об'єктів.

У **Висновках** сформульовані основні результати роботи.

Всі положення, та результати в пункті «наукова новизна», є новими та вперше отриманими автором.

Найбільш важливими, на мій погляд, і новими результатами дисертації є такі:

- Для сполук FeTe та FeSe встановлено та чисельно досліджено механізм взаємодії магнітної та ґраткової підсистем (взаємодії «спіновий стан – ґратка»), що проявляється як аномально велике пом'якшення високочастотних фононів.
- Встановлена можливість співіснування стисненої немагнітної металевої та магнітної ізолювальної вакансійно впорядкованих $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фаз в сполучі $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$. Доведено, що стиснена металева фаза виникає як проміжна інтерфейсна фаза між ізолювальною магнітною фазою $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ та надпровідною фазою $\text{Rb}_8\text{Fe}_2\text{Se}_2$.
- Виявлено можливість значного зростання провідності та зміни типу провідності (з напівпровідникового на металевий) вуглецевих нанотрубок при інкапсулюванні залізом. Отримана густина станів на рівні Фермі цієї системи може перевищувати густину станів для ізолюваного ланцюжка за рахунок перерозподілу електронної густини між трубкою і ланцюжком заліза.

Всі результати, що отримані в дисертації, і її висновки, безумовно, є **достовірними і науково обґрунтованими**. Для розв'язання поставлених задач використовуються розрахункові методи, які добре зарекомендували себе протягом багатьох років. Конкретні програми для розрахунків добре відомі, постійно вдосконалюються та перевіряються. Отримані результати узгоджуються між собою та з відповідними літературними експериментальними та теоретичними даними інших авторів.

Наукова та практична цінність отриманих результатів. Отримані в роботі теоретичні результати про залежність фонових частот халькогенідів заліза від величини магнітного моменту на іоні заліза, а також від його спінового стану розширюють фундаментальні знання про залізовмісні надпровідники, про взаємозв'язок між магнітною та фононою підсистемами взагалі. В практичних цілях їх можна використовувати для аналізу та інтерпретації експериментальних раманівських спектрів, а також для прогнозування властивостей новітніх шаруватих сполук на основі заліза.

Інформація об еволюції електронної структури і провідності вуглецевих нанотрубок при заповненні їх залізом може бути використана для ідентифікації відповідних синтезованих карбонових структур. Крім того, існування магнітної анізотропії в них, встановлене в результаті розрахунків та підтверджене експериментально, робить подібні структури перспективними матеріалами для використання в спінтроніці та наноелектроніці.

Повнота викладення результатів дисертації в роботах здобувача. Основні результати роботи Шевцової Т.М. опубліковані в 6 статтях у провідних фахових іноземних та вітчизняних наукових журналах, що індексуються в наукометричній базі даних Scopus. Результати досліджень були представлені на багатьох міжнародних наукових конференціях та опубліковані в 18 тезах доповідей.

Дисертація є завершеною науковою працею, написана науковою мовою та оформлена відповідно до існуючих вимог.

Автореферат повністю відображає основний зміст і висновки дисертації.

Недоліки та зауваження до роботи.

Незважаючи на загальну позитивну оцінку роботи, слід відмітити, що дисертація не позбавлена певних недоліків. Наведу декілька з них:

1. В першому розділі занадто багато уваги приділено опису методу псевдопотенціала, хоча він не використовувався здобувачем для розрахунків в «чистому» вигляді, а тільки в розрахунках методом PAW.
2. З пояснення до рис. 1 у авторефераті не зрозуміло, чи є умова рівності магнітних моментів орбіталей x_y -, x_z -, y_z - та x^2-y^2 необхідною для досягнення

мінімуму енергії сполук заліза, чи ні. В тексті дисертації міститься трохи більше інформації, але було б добре зробити детальне дослідження цього питання.

3. В авторефераті дуже коротко сказано про розрахунки частот фононів для різних фаз сполуки $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$, хоча в висновках такий пункт є.
4. В тексті дисертації та авторефераті зустрічаються стилістичні неточності.

Однак, ці зауваження не торкаються сутності дисертації, не ставлять під сумнів її основні положення і висновки, і не впливають на загальну високу оцінку роботи. На підставі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота Шевцової Т.М. є завершеним науковим дослідженням в галузі фізики твердого тіла. За актуальністю теми, змістом і об'ємом, науковим рівнем і новизною, та практичною цінністю дисертація «Динаміка ґратки та електронна система низьковимірних систем на основі заліза» задовольняє вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», зокрема, його пунктам 9, 11, 12, а також вимогам МОН України до кандидатських дисертацій. Автор дисертації, Шевцова Тетяна Миколаївна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,
професор, заступник директора з наукової роботи
Фізико-технічного інституту низьких температур
імені Б.І. Веркіна НАН України
Гречнев Геннадій Євгенович

Підпис Гречнева Г. Є. засвідчую

Учений секретар
Фізико-технічного інституту низьких температур
імені Б.І. Веркіна НАН України
кандидат фізико-математичних наук
Калиненко О.М.

