

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

ШЕВЦОВА Тетяна Миколаївна



УДК 538.913, 538.915, 538.95

**ДИНАМІКА ҐРАТКИ ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА
НИЗЬКОВИМІРНИХ ПРОВІДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Донецькому фізико-технічному інституті імені О.О. Галкіна Національної академії наук України, м. Київ

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Пашкевич Юрій Георгійович,
Донецький фізико-технічний інституті
імені О.О. Галкіна НАН України, м. Київ,
завідувач відділу теорії динамічних властивостей
складних систем.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Гречнєв Геннадій Євгенович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
імені Б.І. Веркіна НАН України, м. Харків,
заступник директора з наукової роботи;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Філь Дмитро Вячеславович,
Інститут монокристалів НАН України, м. Харків,
провідний науковий співробітник
відділу теорії конденсованого стану речовини.

Захист відбудеться «28» травня 2019 року о 15.00 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 ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «25» квітня 2019 року.

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



О.І. Юзефович

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження мікроскопічних механізмів явищ високотемпературної надпровідності, магнетизму, процесів переносу й т.п. є одним з основних напрямків сучасної фізики твердого тіла. Знання електронної структури являє собою основу для подібних досліджень. Фононна підсистема також дуже чутлива до змін зовнішніх умов, тому вона несе додаткову інформацію про будову цілої системи на мікрорівні. Розуміння взаємозв'язку між цими підсистемами та макропараметрами дає ключ до створення матеріалів з наперед заданими властивостями.

Першопринципні розрахунки є потужним інструментом для дослідження електронної структури й динаміки ґратки. Збільшення продуктивності комп'ютерів та вдосконалення методик розрахунків призводить до постійного зростання кількості робіт, що використовують подібні методи. Теорія функціонала густини (DFT – Density Functional Theory, W. Kohn, Нобелівська премія 1999) займає провідну позицію серед *ab-initio* методів, що застосовуються у фізиці конденсованого стану. За її допомогою щорічно виконуються тисячі досліджень. Теорія дозволяє замість тривимірної багаточасткової хвильової функції для опису системи взаємодійних електронів використовувати електронну густину. Знання електронної густини дозволяє повністю охарактеризувати основний стан системи.

Системи зі зниженою розмірністю відрізняються унікальними властивостями, що пояснює підвищений інтерес до них. Так, шаруваті халькогеніди заліза є високотемпературними надпровідниками, й при цьому вони є магнетиками. Дослідження взаємодії магнітної, електронної та фононної підсистем в згаданих сполуках є важливим для розуміння мікроскопічних механізмів надпровідності, взаємозв'язку структури сполуки та її властивостей. Нанодропи заліза, що розміщені у вуглецевих нанотрубках, являють собою мініатюрні провідники й також мають магнітну анізотропію. Взаємодія вуглецевої оболонки з металом всередині трубки, особливості розташування атомів заліза в трубці важливі для створення об'єктів з необхідними, наперед заданими, характеристиками, що дозволяє розглядати їх як перспективні елементи наноелектроніки й спінтроніки.

Усе вище сказане дає загальне уявлення про основні проблеми, що розглянуті в дисертаційній роботі, та свідчить про **актуальність** роботи, як для фундаментальної фізики, так і для подальших прогнозованих перспектив практичного застосування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано у відділі теорії динамічних властивостей складних систем Донецького фізико-технічного інституту імені О. О. Галкіна НАН України відповідно до відомчих тематичних програм Національної академії наук України: «Динамічні та статичні властивості складних низькорозмірних систем у зовнішніх полях» (№ держ. реєстрації 0103U005969, термін виконання 2003 – 2006 рр.); «Транспортні та магнітні властивості мезоскопічних гетероструктур» (№ держ. реєстрації 0106U006935, термін виконання 2006 – 2009 рр.); «Електронні та магнітні властивості нано- та мезоскопічних складних систем» (№ держ. реєстрації 0109U004917, термін виконання 2009 – 2014 рр.); «Спінові стани й квазічастинкові

збудження в складних системах зі зниженою розмірністю» (№ держ. реєстрації 0114U006064, термін виконання 2014 – 2018 рр.); державна цільова науково-технічна програма впровадження і застосування грид-технологій (№ держ. реєстрації 0110U003684, термін виконання 2010 – 2013 рр.); спільний конкурс НАН України - РФФД «Дослідження спінових переходів в сильно корельованих електронних системах сполук перехідних металів» (№ держ. реєстрації 0112U002944, термін виконання 2012 – 2013 рр.); цільова комплексна програма фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурованих систем, наноматеріалів, нанотехнологій» (№ держ. реєстрації 0110U005704, термін виконання 2010 – 2014 рр.); цільова комплексна програма фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів та нанотехнологій» (№ держ. реєстрації 0115U001417, термін виконання 2015 – 2019 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є виявлення закономірностей зміни електронної структури та динаміки ґратки залізовмісних надпровідників у наслідок зміни магнітного моменту на атомах заліза, а також особливостей кристалічної та електронної структур нанодротів заліза, які укладені у вуглецеві нанотрубки різної хіральності.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішені наступні завдання:

- Розраховано зміну електронної структури та значень фононних частот залізовмісних надпровідників FeTe і FeSe в залежності від величини магнітного моменту на атомах заліза;
- Проведено розрахунки зонної структури та фононних частот в центрі зони Бріллюена для металевої вакансійно неупорядкованої фази RbFe_2Se_2 , металевої вакансійно упорядкованої $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ й ізолювальної вакансійно упорядкованої фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$;
- Досліджено зміну електронної структури та магнітних властивостей нанодротів заліза, що розміщені в хіральних та ахіральних одностінних вуглецевих нанотрубках, при релаксації структури.

Об'єкт дослідження. Об'єктом дослідження є особливості електронної структури та динаміки ґратки халькогенідів заліза, а також кристалічна й електронна структури та магнітні властивості вуглецевих нанотрубок, що інкапсульовані залізом.

Предмет дослідження. Предметом дослідження є особливості змін електронної структури й частот фононних мод халькогенідів заліза FeTe, FeSe та різних фаз в $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ при зміні магнітного моменту заліза, а також особливості змін електронної структури та магнітних властивостей хіральних і ахіральних вуглецевих нанотрубок малого діаметра при заповненні їх ланцюжками заліза – лінійним та типу «зигзаг» з різною концентрацією заліза.

Методи дослідження. Дослідження проводилися з використанням сучасних пакетів програм для розрахунків зонної структури в межах теорії функціонала електронної густини *elk-code* (all-electron full-potential linearized augmented-plane wave code), WIEN2k (An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties), VASP (Vienna Ab initio Simulation Package).

Розрахунки були виконані на грід-кластері ДонФТІ НАН України, грід-кластері Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, а також з використанням ресурсів Українського Національного Грїду.

Наукова новизна отриманих результатів. Серед прїоритетних результатів, отриманих у дисертаційній роботі, можна видїлити наступні, що виносяться на захист і мають фундаментальний характер:

1. На прикладі сполук FeTe та FeSe , чисельно досліджено дію механїзму взаємодїї магнїтної та ґраткової підсистем, так званої взаємодїї «спїновий стан – ґратка», що проявляється як аномально велике пом'якшення високочастотних фононів.
2. Показано, що аномально велике збїльшення частоти $B_{1g}(\text{Fe})$ фононної моди в FeSe , яка є характеристичною модою шарів тетраєдрів FeSe_4 , при зниженні температури свїдчить про плавну змїну спїнового стану залїза з високоспїнового при кїмнатній температурі до низькоспїнового при температурі 7 К.
3. Показана можливїсть спївіснування стисненої немагнїтної металевої та магнїтної ізолювальної вакансійно впорядкованих $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фаз в сполуці $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$. Стиснена металева фаза запропонована на роль промїжної інтерфейсної фази мїж ізолювальною магнїтною $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фазою та $\text{Rb}_8\text{Fe}_2\text{Se}_2$ надпровідною фазою.
4. У сполуці $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ за допомогою розрахунків методом теорїї функціонала густини отримані частоти фононів вакансійно впорядкованих $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фаз – ізолювальної і стисненої металевої, а також металевої $\text{Rb}_8\text{Fe}_2\text{Se}_2$ фази. Отримані істотно рїзні значення частот фононів провідної та ізолювальної $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фаз, що пов'язано з рїзними спїновими станами залїза в цих фазах.
5. Чисельно отримано зростання провідності та змїна типу провідності (з напівпровідникового на металевий) вуглецевих нанотрубок при інкапсулюванні залїзом. Отримана густина станів на рївнї Фермі системи може перевищувати густину для ізолюваного ланцюжка за рахунок перерозподїлу електронної густини мїж трубкою і ланцюжком залїза.
6. Показано, що залежно від ступеня заповнення вуглецевої нанотрубки, залїзо всередині трубки може утворювати як лїнійні ланцюжки в центрі трубки, так і ланцюжки типу «зигзаг», енергїя зв'язку отриманої структури та магнїтний момент залежать від ступеня заповнення залїзом та радїуса нанотрубки.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані в роботі теоретичні результати про взаємозв'язок спїнового стану залїза й динамїки ґратки можна використовувати для аналізу та інтерпретації експериментальних раманївських спектрів, а також для прогнозування властивостей нових шаруватих сполук на основі залїза. Змїна електронної структури і провідності вуглецевої нанотрубки при заповненні її залїзом може бути використана для ідентифїкації синтезованих структур. Крім того, подібні структури є перспективними матеріалами для використання в спїтронїці та наноелектронїці.

Особистий внесок здобувача. Всі дослідження, зазначені в роботі, виконані здобувачем в співавторстві. Дисертант безпосередньо брав активну участь у виконанні чисельних розрахунків, обговоренні та інтерпретації результатів розрахунків, порівнянні результатів з експериментальними даними. Також автор виконував підготовку статей до публікації, підготовку виступів на конференціях. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідалися на міжнародних і вітчизняних конференціях: II International Conference for Yang Scientists «Low temperature physics», Харків, Україна, 6 – 10 червня 2011; International Conference «Functional Materials» ICFM' 2011, Партеніт, Крим, Україна, 3 – 8 жовтня 2011; II Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології», Київ, Україна, 16 – 18 листопада 2011; 76-th Annual Meeting of the German Physical Society (GPS) and GPS Spring Meeting, Berlin, Germany, 25 – 30 March 2012; III International Conference for Yang Scientists «Low temperature physics», Харків, Україна, 14 – 18 травня 2012; Special Meeting celebrating the 80-th Birthday of Victor Eremenko «Critical Phenomena under Extreme Impact (CPUEI-2012)», Kharkov, Ukraine, 10 – 13 September 2012; 15-й міжнародний симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», Лоо, Ростов-на-Дону, Россия, 13 – 18 сентября 2012; Международная конференция «Высокие давления-2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», Судак, АР Крим, Україна, 23 – 27 сентября 2012; 77th Annual Meeting of the German Physical Society (GPS) and GPS Spring Meeting, Regensburg, Germany, 10 – 15 March 2013; The international conference Superstripes 2013 Quantum in complex matter, Ischia, Italy, 27 May – 1 June 2013; International Conference «Functional Materials» ICFM'2013, Гаспра, Крим, Україна, 29 вересня – 5 жовтня 2013; V International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», Харків, Україна, 2 – 6 червня 2014; IV Міжнародна наукова конференція «Наноструктурные материалы», Мінськ, Білорусь, 7 – 10 жовтня 2014; «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2015), Львів, Україна, 26 – 29 серпня 2015; VII International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», Харків, Україна, 6 – 10 червня 2016.

Публікації. Основний зміст роботи опубліковано в 24 [1-24] наукових роботах, серед них 6 статей [1-6] в провідних фахових журналах України й закордонних періодичних виданнях, що входять до наукометричної бази SCOPUS, (Physical Review B (2), Фізика низьких температур (4)), та в 18 тезах доповідей [7-24] у збірках праць наукових конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел із 232 найменувань. Загальний обсяг дисертації 161 сторінка, вона містить 36 рисунків та 10 таблиць, один додаток.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В анотації стисло представлено основні результати досліджень, їх наукова новизна та практичне значення, наведено ключові слова та список публікацій за темою дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми дисертації та її зв'язок із науковими програмами, сформульовано мету, завдання та методи досліджень, визначені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, вказано особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів, а також структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ «Теорія функціонала густини й динаміка ґратки» присвячено опису методів досліджень, використаних в дисертації. Коротко викладені ключові моменти теорії функціонала густини (DFT) з більш розгорнутим описом застосованих в роботі методів, до яких належать повнопотенціальні методи розрахунків з різними базисними наборами (LAPW, APW+lo та ін.) та метод PAW. Також наведені теоретичні відомості з динаміки ґратки, необхідні для розрахунку фононних частот методом «заморожених фононів».

Згідно з теоремою Хоенберга-Кона, всі властивості основного стану неоднорідного взаємодіючого електронного газу можуть бути описані за допомогою деяких функціоналів електронної густини. Тобто, для знаходження повної енергії системи не потрібно знати хвильові функції всіх електронів, достатньо лише визначити функціонал енергії та знайти його мінімум. Потім необхідно розв'язати рівняння Шредингера, яке може залежати або не залежати від часу.

В подальшому розвитку теорії задача зводиться до розв'язання одночастинкових рівнянь з ефективним потенціалом, з яких можна знайти зарядову густину.

Для розв'язання одночастинкових рівнянь в більшості методів необхідно знайти коефіцієнти розкладення хвильової функції електрона в кристалі по якимось заданим базисним функціям. Від вибору базису також залежить точність та швидкість розрахунків. В дисертації використовувалися сучасні версії LAPW (з різними локальними орбіталями) та PAW, які є дуже широкоживаними та достатньо точними для розрахунків твердих тіл.

Отримані в результаті власні значення одночастинкових рівнянь дозволяють розрахувати зонну структуру, густину станів, рівень Фермі та інші характеристики твердого тіла. Зокрема, можна знайти сили, що діють на атоми, а це дає змогу розрахувати фононні спектри. Застосування узагальненої DFT, яка враховує спінову поляризацію, дозволило розрахувати частоти фононів з центру зони Бріллюена в залежності від магнітного стану іона заліза в системах, що вивчаються, та дослідити взаємозв'язок магнітної, електронної та фононної підсистем.

Другий розділ «Вплив спінового стану іона заліза на фононні частоти халькогенідів заліза FeTe й FeSe» присвячено результатам розрахунків з перших принципів електронної структури та фононних частот в залежності від магнітного моменту іона заліза в залізовмісних надпровідниках FeTe та FeSe.

Залежність енергії основного стану від значення магнітного моменту представлена на рис. 1а. При незмінних значеннях сталих ґратки ця залежність має мінімум, який наближено відповідає величині магнітного моменту $2.1\mu_B$, що добре збігається з експериментальними даними для $Fe_{1+\delta}Te$ з малим δ .

На рисунку 1б показано розподіл магнітного моменту по d -орбіталям. Магнітний момент орбіталі m_d визначається за формулою:

$$m_d = -\mu_B \int_{-\infty}^{E_F} (\rho_{d\uparrow}(E) - \rho_{d\downarrow}(E)) dE \quad (1)$$

де $\rho_{d\uparrow,\downarrow}(E)$ – густина d -станів з енергією E на атом для спіна «вверх» й «вниз» відповідно; E_F – енергія Фермі. У всьому досліджуваному діапазоні моменти yz - та xz - орбіталей, а також xy - та x^2-y^2 -орбіталей співпадають. Дещо анізотропний в просторі розподіл моменту зникає при значенні загального магнітного моменту $2.1\mu_B$ (рис. 1б). Тобто, мінімум енергії основного стану досягнений за умови рівності магнітних моментів орбіталей xy -, xz -, yz - та x^2-y^2 .

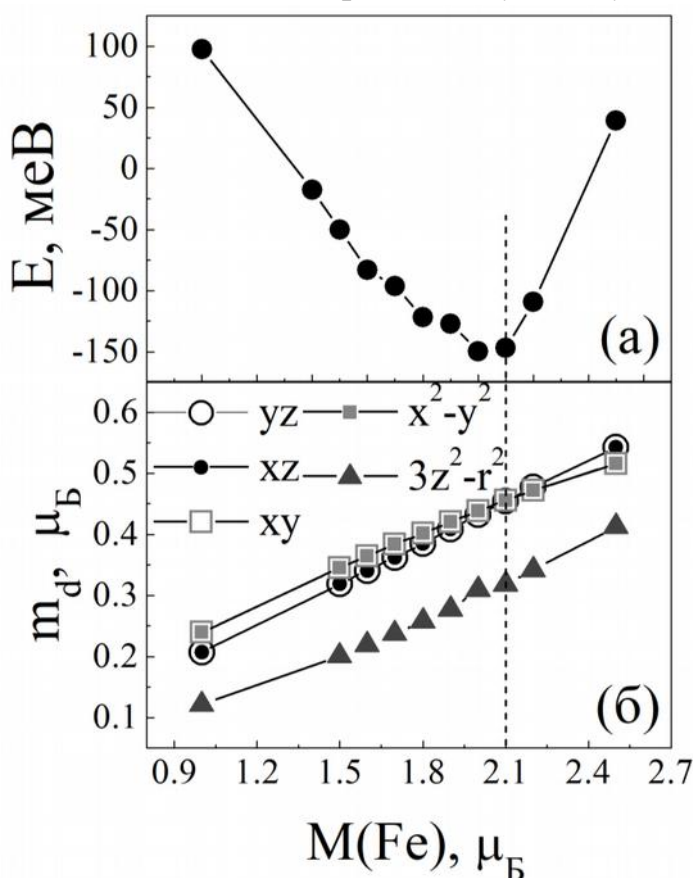


Рис. 1. (а) Залежність енергії основного стану від магнітного моменту іона Fe. (б) Розподіл магнітного моменту m_d по d -орбіталям при зростанні загального моменту.

Зміна спінового стану пов'язана з перерозподілом заповнення орбітальних ступенів свободи загалом, а так само зі зміною геометрії FeCh_4 тетраедра зокрема, тому можна очікувати нового явища – взаємодії «спіновий стан – ґратка» на відміну від відомої «спін-ґраткової» взаємодії. Щоб чисельно дослідити це явище, було розраховано залежність частоти фононів в Γ -точці зони Бріллюена від магнітного моменту заліза, яка представлена на рисунку 2.

З рисунку 2 видно, що при зміні спінового стану заліза істотно зазнають змін високочастотні моди, що сформовані переважно коливаннями Fe, як легшого елемента в порівнянні з Te, та слабо змінюються низькочастотні. Отриманий значний і вибірковий ефект не може бути описаний стандартним перенормуванням «спін-ґратковою» взаємодією при зміні модуля магнітного моменту. Так, A_g мода (B_{1g} мода в тетрагональній парамагнітній фазі, сформована тільки коливаннями Fe) при зміні магнітного моменту заліза від 1.0 до $2.5\mu_B$ змінює частоту з 252 cm^{-1} до 206.5 cm^{-1} тобто пом'якшується приблизно на 20%. Дія цього механізму проявляється так само в розщепленні дворазово вироджених фононних частот парамагнітної тетрагональної фази при переході в моноклінну антиферомагнітну фазу.

Порівняння експериментальних даних з результатами розрахунків демонструє досить точний збіг у випадку магнітного моменту $2.5\mu_B$. Ця величина виявляється близькою до експериментальної величини магнітного моменту заліза $2.52\mu_B$ [A. Martinelli [et al.], Phys. Rev. B **81**, 094115, (2010)]. Також, отримана вільна z -

координата телуру $z_{theor} = 0.276$, що майже збігається з експериментальним значенням, $z_{exp} = 0.28$ [там же]. Фононні частоти, отримані в наших чисельних розрахунках, набагато краще збігаються з експериментом, ніж отримані в попередніх розрахунках [напр., T. L. Xia [et al.], Phys. Rev. B **79**, 140510, (2009)]. Це пов'язано з тим, що в останніх величина магнітного моменту заліза точно не враховувалася.

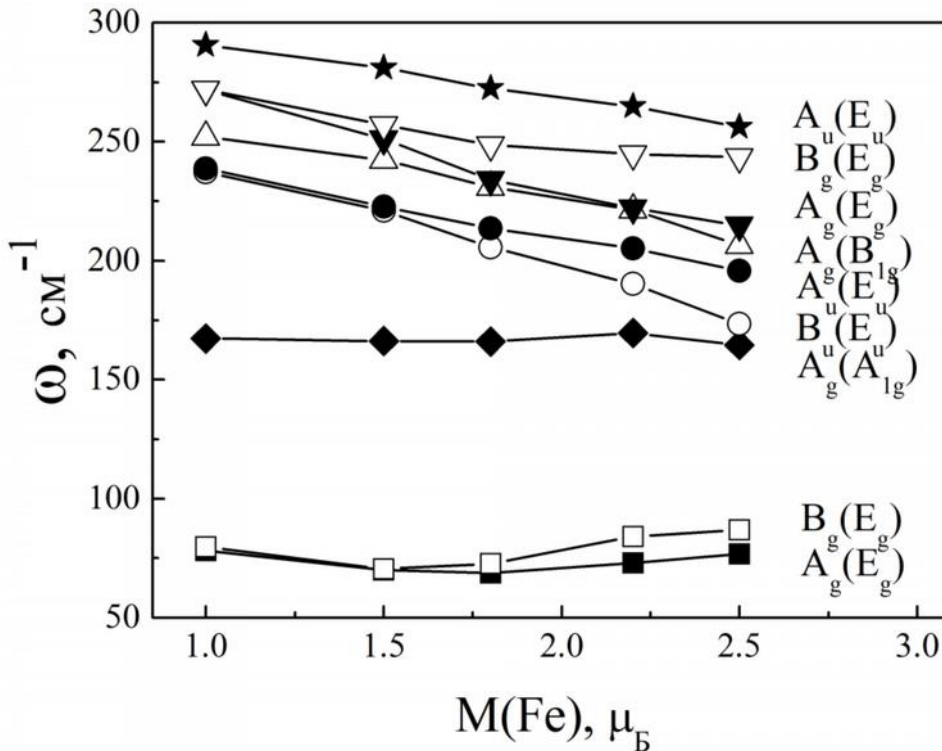


Рис. 2. Залежність енергій фононів з центра зони Бріллюена від величини магнітного моменту іона Fe в моноклінній магнітовпорядкованій фазі FeTe.

В цілому ситуація така ж як і для FeTe – більше пом'якшуються височастотні фонони. Мінімум енергії основного стану відповідає значенню магнітного моменту $\approx 2.0\mu_B$.

Експериментальні дані з [3] свідчать про надмірне зростання жорсткості частоти $B_{1g}(Fe)$ фононної моди, що більш, ніж в два рази перевищує значення, обумовлене скороченням ґратки та законом Грюнайзена. Збільшення ж жорсткості $A_{1g}(Se)$ фононної моди, навпаки, слабке. При цьому ширина фононної лінії $B_{1g}(Fe)$ зовсім невелика на фоні сильного й постійного зростання фононної жорсткості, що означає відсутність вкладу в затування фононів від механізму зростання жорсткості фонона. Тоді як в FeTe спостерігається цілком звичайне збільшення жорсткості $B_{1g}(Fe)$ моди з $\gamma_{B_{1g}(Fe)} = 2.15$ (очікуване $\gamma \sim 2$), але обидві раман-активні моди в FeTe демонструють дуже незвичайну ширину лінії, на один порядок ширше порівняно з FeSe. Ці сполуки відрізняються спіновим станом заліза. В $Fe_{1-y}Te$ при температурах нижче температури магнітного впорядкування магнітний момент близький $2\mu_B/Fe$ в залежності від надлишкового вмісту заліза у [J. Wen [et al.], Rep. Prog. Phys. **74**, 124503, (2011)]. Цей магнітний момент свідчить, що спіновий стан

Аналогічно розрахункам, які були проведені для FeTe, для сполуки FeSe також були розраховані значення енергії основного стану та фононних частот в центрі зони Бріллюена при різних значеннях магнітного моменту заліза для тетрагональної фази в FeSe. Моделювання динамічного магнітного моменту проводиться за допомогою розрахунків з фіксацією декількох значень магнітного моменту та подальшою мінімізацією моменту.

заліза відповідає середньому спіну – $S = 1$, і є сильно орбітально фрустрованим, що створює додатковий канал для фононного затухання й призводить до подвоєння ширини фононної лінії [1]. В FeSe немає помітної реакції ширини лінії на структурний фазовий перехід, що спостерігається, ні для $B_{1g}(\text{Fe})$, ні для $A_{1g}(\text{Se})$ фононної моди. Тобто в FeSe орбітальний канал фононного затухання не є основним, та не має відношення до механізму структурних фазових переходів, а механізм сильного збільшення фононної жорсткості для FeSe не містить фрустрованих орбітальних ступенів свободи. Низькоспіновий та високоспіновий стани в цій сполуці не мають спінових орбітальних фрустрацій. При низькій температурі іони заліза мають бути в низькоспіновому стані, при високих же температурах стан іонів заліза в FeSe має бути високоспіновим, а джерелом значного посилення жорсткості фонона $B_g(\text{Fe})$ є динамічний кросовер (перехід) з високоспінового стану в низькоспіновий при зниженні температури.

Результати розрахунків не збігаються з експериментом (табл. 1), даючи значне завищення $A_{1g}(\text{Se})$ та $B_{1g}(\text{Fe})$ фононних частот як для $M(\text{Fe})=0$, так і для $M(\text{Fe})=2\mu_B$ (розрахунки з оптимізацією структури). Це відбувається через дуже низьке значення розрахованої z - координати селену ($z(\text{Se})$), що відповідає меншій відстані Fe-Se порівняно з експериментальними даними. При значенні магнітного моменту $M(\text{Fe})=2.5\mu_B$ частота моди $B_{1g}(\text{Fe})$ стає дещо меншою за експериментальне значення для 295 К, а величина $z(\text{Se})$, отримана під час оптимізації, приблизно дорівнює висоті селену, отриманій з експерименту. Не дивлячись на незбіг, результати моделюють поведінку фононної частоти при зменшенні магнітного моменту заліза: частота $B_{1g}(\text{Fe})$ фонона дуже сильно зростає при зміні магнітного моменту з 2.5 до 0, тоді як $A_{1g}(\text{Se})$ частота фонона демонструє незначні зміни.

Таблиця 1. Результати розрахунків фононних мод в FeSe та їх порівняння з експериментальними даними з раманівського розсіяння світла.

Моди	Експериментальні дані [3]		$P4/nmm$ при 300 К			
	295 К	7 К	$z_{\text{Se}} = 0.2624^*$ $M(\text{Fe}) = 0$	$z_{\text{Se}} = 0.2363^{**}$ $M(\text{Fe}) = 0$	$z_{\text{Se}} = 0.2493^{**}$ $M(\text{Fe}) = 2\mu_B$	$z_{\text{Se}} = 0.2624^{**}$ $M(\text{Fe}) = 2.5\mu_B$
E_g			124.3	143.0	131.6	127.0
$A_{1g}(\text{Se})$	179.8	182.5	178.3	210.6	204.7	205.9
$B_{1g}(\text{Fe})$	193.9	206.5	218.8	230.8	206.6	187.2
E_u			231.6	269.3	255.3	240.6
E_g			260.2	309.6	294.7	293.9
A_{2u}			276.6	293.4	301.8	285.5

(* – розрахунок без оптимізації по вільним координатам, ** – розрахунок з оптимізацією по вільним координатам).

Спін-поляризовані розрахунки без структурної оптимізації з $M(\text{Fe})=0$ дають гарний збіг з експериментом для $A_{1g}(\text{Se})$, але знову дають вище значення для $B_{1g}(\text{Fe})$

моди. Це перевищення є очікуваним, бо z (Se) в цьому розрахунку є вищим, ніж оптимізоване значення не тільки для $M(\text{Fe}) = 0$, але також для статичного магнітного моменту $M(\text{Fe}) = 2\mu_B$. Таким чином, при динамічних флуктуаціях спінового стану парамагнітний момент заліза при 300 К очікується трохи більшим за $2\mu_B$. Це якісно збігається з результатами пробного виміру локального магнітного моменту в $\text{FeTe}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ методом $\text{Fe } K_\beta$ рентгенівської емісійної спектроскопії, який для флуктуювального магнітного моменту в парамагнітній фазі дав значення $2\mu_B$ [H. Gretarsson [et al.], Phys. Rev. B **84**, 100509, (2011)].

Таким чином, узагальнюючи результати експериментальних спостережень та проведених розрахунків, можна стверджувати, що в парамагнітному стані в FeSe існує суперпозиція низько- та високоспінового станів з більшим вкладом високоспінового стану при кімнатній температурі. Під час зниження температури відносний вклад цих станів перебудовується з постійним зростанням частини низькоспінового стану порівняно з частиною високоспінового стану. Це проявляється як зменшення парамагнітного моменту основного стану. Специфічна взаємодія спінового стану й ґратки дає вклад в збільшення жорсткості фонона $B_{1g}(\text{Fe})$, що не створює додаткового каналу для затухання фононів і зростання ширини фононної лінії.

Крім того, результат розрахунків може бути використаний для грубої оцінки очікуваних фононних частот при низьких температурах. При низьких температурах має бути $M = 0$, але без оптимізації структури незбіг між теорією та експериментом для фононів селену та заліза різний, для заліза він більший. Проте, розраховане значення (з оптимізацією) частоти $B_{1g}(\text{Fe})$ фонону при $M = 2\mu_B$ значно краще відповідає експериментальному значенню при 7 К. Це свідчить про існування залишкових спінових флуктуацій (ненульовий внесок від високоспінового стану), які мають місце навіть при 7 К – найнижчій температурі в експерименті. Ця оцінка є близькою до результатів експерименту з непружного розсіяння нейтронів в $\text{FeTe}_{0.35}\text{Se}_{0.65}$, де було виявлено існування малого флуктуювального моменту навіть у надпровідній фазі [Z. Xu [et al.], Phys. Rev. B **84**, 052506, (2011)].

В третьому розділі «Фазова сепарація в надпровіднику на основі халькогеніда заліза $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ » представлено першопринципні розрахунки зонної структури та фононних мод немагнітної надпровідникової фази та ізолювальної антиферромагнітної фази в надпровіднику $\text{Rb}_{0.77(2)}\text{Fe}_{1.61(3)}\text{Se}_2$.

Відомо, що в селенідах заліза $\text{M}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ – лужні метали) спостерігається внутрішня структурна фазова сепарація на антиферромагнітну ізолювальну і немагнітну надпровідну фази. Температура появи надпровідності в металевій фазі становить $T_c \sim 30$ К, а антиферромагнітна фаза має аномально високу температуру Нееля $T_N \sim 500$ К та найбільший для цього класу матеріалів магнітний момент $\sim 3.3\mu_B/\text{Fe}$. В сполуці $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ тетрагональна ізолювальна основна фаза являє собою структуру з впорядковано розподіленими вакансіями заліза $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ (в одиницях найкоротшої відстані між іонами заліза), що описується $I4/m$ (№ 87) просторовою групою симетрії з двома формульними одиницями $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ на примітивну комірку (так звана «245» фаза). При чому z координата селену, який займає в сполуці дві різні позиції, не є фіксованою. Таким чином, вільні координати

Se1 і Se2 позицій роблять структуру набагато сприйнятливою до можливого орбітального процесу перебудови і спіновий стан заліза відрізняється від станів у FeSe та FeTe. Також тетраедри FeSe₄ дуже спотворені – відстань Fe–Se2 істотно більша, ніж Fe–Se1.

Антиферромагнітний порядок типу шахової дошки в Rb₂Fe₄Se₅ формується квадратними плакетками (або блоками) з чотирьох найближчих сусідніх атомів заліза в яких магнітні моменти усіх чотирьох атомів одного плакету направлені однаково (ферромагнітно) уздовж осі *c*, тоді як моменти сусідніх плакетів в площині і поза площиною впорядковані антиферромагнітно. Для M₂Fe₄Se₅ вакансійно-впорядкованої структури в парамагнітній фазі існує в цілому 66 фононних мод, включаючи 3 акустичні.

Відповідно до загальноприйнятого положення, неосновна фаза є дефіцитною на лужний метал, вільною від вакансій заліза, немагнітною та металевою. Ця Rb_δFe₂Se₂ фаза (так звана «122» фаза) має усереднену *I4/mmm* симетрію з вмістом Rb δ , що залежить від початкового хімічного складу *x, y* Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se₂.

Для розрахунків зонної структури ізолювальної 245 фази були взяті експериментальні параметри елементарної комірки для Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se₂ при кімнатній температурі [V. Yu. Pomjakushin [et al.], J. Phys.: Condens. Matter. **24**, 435701, (2012)]. Густина електронних станів, яка ортимана в результаті для стехіометричного Rb₂Fe₄Se₅, зображена на рис. 3. Видно, що в цьому стані розрахована ширина забороненої зони становить близько 0.2 – 0.3 еВ, тобто є дуже малою. Знайдене значення відповідає експериментальним вимірам оптичної провідності [A. Charnukha [et al.], Phys. Rev. B **85**, 100504, (2012)]. Магнітний момент, що був отриманий для такої структури, дорівнює 2.62μ_B/Fe та добре

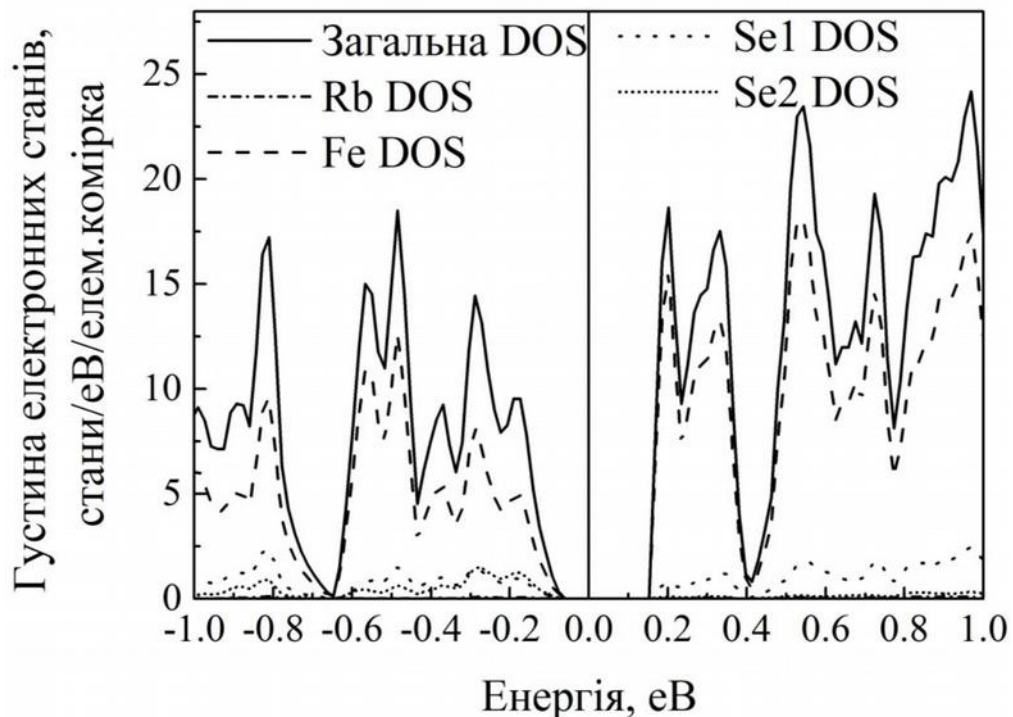


Рис.3. Густина станів у антиферромагнітній ізолювальній Rb₂Fe₄Se₅ фазі. Чорна лінія – повна DOS. Часткові DOS для Fe, Se1, Se2 і Rb показані для частини, що міститься в маффін-тіні елементарної комірки.

позгоджується з експериментальними даними при 300 К [V. Yu. Pomjakushin [et al.], J. Phys.: Condens. Matter. **24**, 435701, (2012)].

Взаємна кристалографічна когерентність основної та неосновної фаз передбачає, що між ними повинен існувати роздільник. Передбачається, що стисла вакансійно впорядкована фаза 245 має грати таку роль. Першопринципні розрахунки зонної структури демонструють, що стисла 245 фаза перебуває в металевому стані з магнітним моментом заліза, близьким до нуля. Кількість цієї третьої фази може бути менше, ніж неосновної 122 фази. Завдяки тому, що означена фаза металева, вона може слугувати захисною інтерфейсною фазою між чисто металевою безвакансійною 122 фазою та ізолювальною вакансійно впорядкованою 245 фазою, забезпечуючи перколяційну надпровідність в $\text{Rb}_{0.77}\text{Fe}_{1.61}\text{Se}_2$.

Щоб виконати спін-поляризовані розрахунки зонної структури металевої вакансійно впорядкованої $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фази, було зроблено припущення, що сталі ґратки з $I4/m$ симетрією такі ж як і сталі ґратки неосновної 122 фази з [V. Yu. Pomjakushin [et al.], J. Phys.: Condens. Matter. **24**, 435701, (2012)] з $a_{245}(\text{met}) = \sqrt{5}a_{122}$ та $c_{245}(\text{met}) = c_{122}$. Атомні координати були визначені за допомогою процедури оптимізації. Було виявлено, що z координата іонів Se зазнає значних зрушень і відстань між Fe та Se зменшується. До того ж, різниця в Fe-Fe відстанях між атомами в блоці та не в блоці, яка властива ізолювальній 245 фазі, майже зникає в металевій 245 фазі (див. табл. 2).

Таблиця 2. Відстані між іонами в шарі заліза та селену для ізолювальної та провідної «245» фаз

	Ізолювальна фаза $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$			Провідна фаза $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$			
M, μ_B/Fe	2.62			0.01			
Відстань між іонами	Fe-Fe, Å		Fe-Se, Å	Fe-Fe, Å		Fe-Se, Å	
	в блоці	між блоками		в блоці	між блоками		
	2.7872	2.896		2.4284	2.6636	2.6784	2.2718
				2.4238			2.2214
			2.4217	2.2717			
			2.5124 (Se2)	2.2930 (Se2)			

Зонна структура стислої металевої 245 фази показана на рис. 4. Найбільш помітна риса фази – присутність дірково-подібних карманів поверхні Фермі в центрі ЗБ та електронно-подібних карманів поверхні Фермі в М-точці ЗБ. Різноманітність електронних зон на поверхні Фермі в цій фазі дає більше можливостей для міжзонних переходів, ніж металева 122 фаза. Окрім того, співіснування дірково- та електронно-подібних карманів на поверхні Фермі в фазі-роздільнику підтримує сценарій двох конкуруючих каналів надпровідного спарювання в селенідах заліза з лужними металами.

Частоти фононних мод були розраховані в рамках підходу «заморожених» фононів з фіксованим спіном для ізолювальної та металевої фаз $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$. Загалом,

можна зробити висновок про добре узгодження між експериментом та теорією для ізолювальної 245 фази, оскільки різниця для більшості частот на перевищує 10%. Проте, теорія прагне переоцінити високочастотні моди, які відповідають коливанням заліза, як найлегшого елемента в сполуці. Беручи до уваги результати розрахунків з розділу 2, що високочастотні фононні моди завжди підвищуються, якщо магнітний момент заліза (спіновий стан заліза) зменшується, отримуємо, що розраховані фононні частоти металевої 245 фази мають бути також переоцінені порівняно з реальними значеннями.

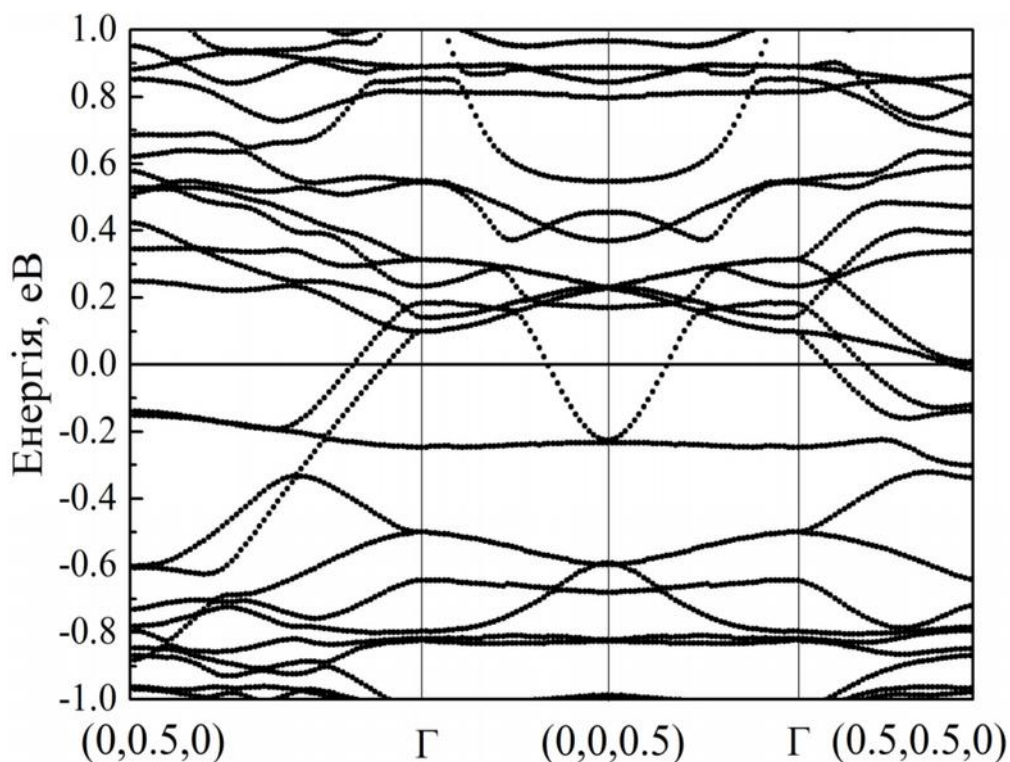


Рис. 4. Зонна структура металевої вакансійно впорядкованої стислої фази $Rb_2Fe_4Se_5$.

Таким чином, навіть в фононних розрахунках типу «фіксований спин» вплив спінового стану заліза не враховується достатньою мірою, щоб реально відтворити коливання, в яких бере участь залізо. Напевно, потрібно взяти до уваги динамічну (неадіабатну) зміну спінового стану заліза, яка з'являється вже при зміщенні атома заліза зі стану рівноваги.

Не дивлячись на значну різницю між фононними частотами металевої та ізолювальної 245 фаз, в фононних раманівських спектрах, лінії, що відповідають металевій 245 фазі, не помітні, оскільки частка цієї фази незначна – вона набагато менша, ніж кількість металевої неосновної 122 фази.

Четвертий розділ «Структурні, електронні й магнітні властивості хіральних та ахіральних нанотрубок типу «крісло», інкапсульованих ланцюжком заліза» присвячено теоретичному дослідженню різних ланцюжків заліза (лінійного та типу «зигзаг»), розміщених в хіральних та ахіральних одношарових вуглецевих нанотрубках, відповідно.

При моделюванні нанодротів, розміщених всередині нанотрубок виникає проблема сумісності структур для коректних розрахунків. Для вирішення цієї проблеми замість високосиметричних ахіральних нанотрубок, що обчислювалися в багатьох роботах, розглядалися хіральні трубки сімейства $(n, n/2)$, які дають кращий збіг параметрів ґратки з лінійним ланцюжком атомів заліза.

Для порівняння були проведені розрахунки інкапсульованих лінійним ланцюжком атомів заліза НТ «зигзаг» з близькими до досліджуваних НТ сімейства $(n, n/2)$ радіусами. Результати, які отримані для НТ «зигзаг» з хіральними індексами $(6,0)$, $(9,0)$ і $(12,0)$, аналогічні наявним в літературі. Порівняння отриманих енергій зв'язку E_b для НТ різних сімейств представлено на рисунку 5. Видно, що при збільшенні діаметра НТ енергії зв'язку різних сімейств НТ змінюються протилежним чином. Для НТ сімейства «зигзаг» енергії зв'язку збільшуються (що є нефізичним), а для НТ сімейства $(n, n/2)$ – зменшуються (що відповідає дійсності). Це свідчить про те, що точні кількісні характеристики таких систем можна отримати тільки за допомогою тих неемпіричних розрахунків, в яких структури уздовж осі

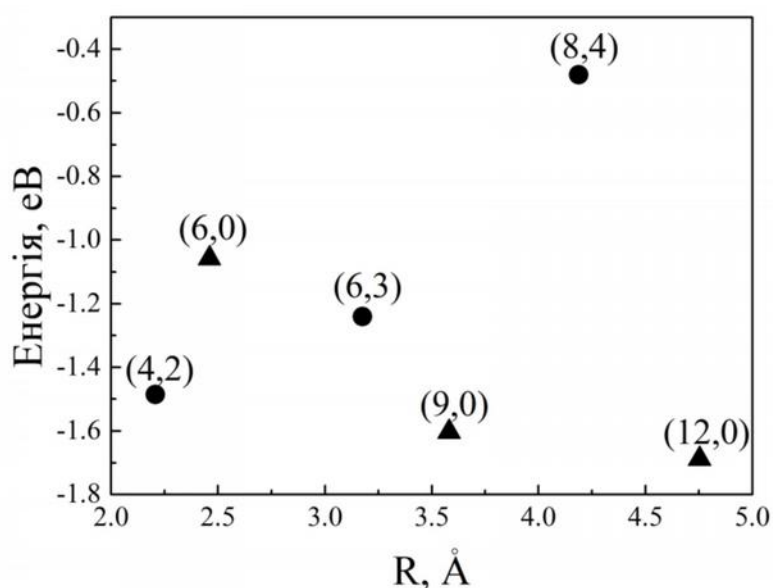


Рис. 5. Енергії зв'язку інкапсульованих лінійним ланцюжком атомів Fe вуглецевих НТ: трикутниками показані НТ сімейства «зигзаг»; кружками - НТ сімейства $(n, n/2)$.

інкапсульовані НТ стають металевими, причому у всіх випадках, крім одного, проводить і ланцюжок заліза і поверхня НТ. В структурі $Fe_5@(8,4)$ енергетичні зони вуглецю поблизу рівня Фермі при інкапсульованні опускаються вниз всього приблизно на 0.5 eV, що менше, ніж ширина забороненої зони E_g (0.806 eV) порожньої НТ (8,4). Вуглецева складова системи залишається напівпровідником, а проводить тільки ланцюжок заліза. $N(E_f)$ для структури $Fe_5@(6,3)$ виявляється більшою, ніж у окремого лінійного ланцюжка заліза (18,499 станів/(eV*комірку)).

трансляції з великою точністю співрозмірні.

У таблиці 3 наведені результати розрахунків структурних та електронних властивостей НТ сімейства $(n, n/2)$, інкапсульованих лінійним ланцюжком атомів заліза. Енергія зв'язку при інкапсульованні слабшає при збільшенні радіусу трубки, радіуси НТ після заповнення помітніше зростають також для вужчих трубок. Рівень Фермі всієї системи підвищується, а енергетичні зони станів вуглецю опускаються вниз. Незаповнені НТ $(n, n/2)$ є напівпровідниками, а

Таблиця 3. Структурні та електронні характеристики НТ сімейства $(n, n/2)$, які інкапсульовані лінійними ланцюжками атомів Fe

Структура	R	E_b	ΔE_f	$N(E_f)$	$N_{Fe}(E_f)$
$Fe_5@(4,2)$	2.208	-1.486	2.241	5,449	60,61
$Fe_5@(6,3)$	3.171	-1.241	0.917	21,758	89,11
$Fe_5@(8,4)$	4.187	-0.480	0.862	9,134	100

Примітка: R – середній оптимізований радіус НТ, яка інкапсульована лінійним ланцюжком заліза, Å; E_b – енергія зв'язку, що припадає на один атом метала, eВ; ΔE_f – зсув рівня Фермі при інкапсульованні НТ ланцюжком атомів Fe; $N_{Fe}(E_f)$ – парціальна густина електронних станів Fe на рівні Фермі, % від повної електронної густини інкапсульованої НТ.

У таблиці 4 зібрані магнітні характеристики структур, що вивчаються. Спінова поляризація електронів на рівні Фермі визначається за формулою:

$$P = \frac{N_{\downarrow}(E_F) - N_{\uparrow}(E_F)}{N_{\downarrow}(E_F) + N_{\uparrow}(E_F)} \quad (2)$$

де $N_{\downarrow}(E_F)$ й $N_{\uparrow}(E_F)$ позначають повну густину електронних станів на рівні Фермі зі спіном відповідно вниз і вгору. У випадку сильної взаємодії лінійного ланцюжка

атомів заліза та вуглецевої НТ ($Fe_5@(4,2)$) P низька. В інших випадках P більше 0.8, а для $Fe_5@(8,4)$ наближається до величини поляризації для окремого лінійного ланцюжка Fe_1 [В.Г. Бутько [и др.], ФНТ **38**, 1433, (2012)].

Таблиця 4. Магнітні властивості НТ сімейства $(n,n/2)$, в які інкапсульовано лінійні ланцюжки атомів Fe

Структура	P	μ_{Fe}	μ_C	E_A
$Fe_5@(4,2)$	0.333	2.215	0.007	-1.259
$Fe_5@(6,3)$	0.815	3.038	0.002	-6.270
$Fe_5@(8,4)$	0.898	2.990	0.0002	-6.979
Fe_1	0.949	2.980	-	-8.233

Примітка: Fe_1 – лінійний ланцюжок атомів Fe; μ_{Fe} – середній магнітний момент на атомі Fe, в одиницях μ_B ; μ_C – середній магнітний момент на атомі C даної НТ, в одиницях μ_B ; E_A в одиницях меВ.

Значення магнітного моменту на Fe (табл. 4, ст. 3) можна пояснити, розглянувши густину d - станів Fe у всіх досліджуваних структурах, яка представлена на рис. 6. Істотне розширення енергетичного інтервалу d - станів Fe (особливо для спіну вниз) в структурі $Fe_5@(4,2)$ порівняно з d - станами Fe у вільному ланцюжку заліза (рис. 6а) й призводить до зменшення магнітного моменту. Тобто близькість поверхні НТ до атома ланцюжка заліза

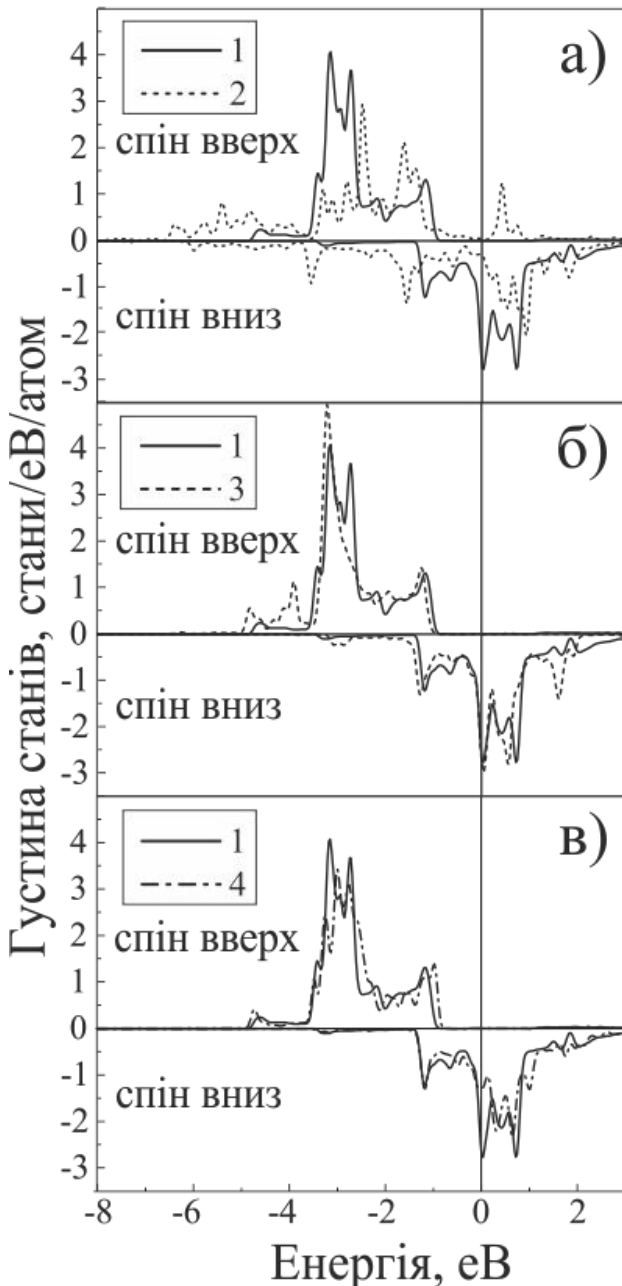


Рис. 6. Повна густина d - станів Fe в різних структурах: 1 – Fe_1 ; 2 – $Fe_5@(4,2)$; 3 – $Fe_5@(6,3)$; 4 – $Fe_5@(8,4)$.

пригнічує магнітний момент на Fe, що збігається з аналогічними розрахунками [Y. Xie [et al.], Eur. Phys. J. B **81**, 459, (2011); Y.J. Kang [et al.], Physica B **376-377**, 311, (2006)]. Для структур $Fe_2@(6,3)$ та $Fe_2@(8,4)$ енергетичні інтервали d - станів Fe в інкапсульованому і вільному вигляді практично не відрізняються, тому значення магнітних моментів близькі. Відмінності в положенні піків d - станів Fe пов'язані з різною просторовою симетрією структур.

Розрахована енергія магнітної анізотропії E_A інкапсульованої НТ (табл. 4, ст. 5) складається з електронного вкладу та вкладу, що залежить від енергії диполь-дипольної взаємодії магнітних моментів атомів. Від'ємне значення E_A означає, що площина легкого намагнічування перпендикулярна осі НТ. Енергія магнітної анізотропії ще помітніше, ніж магнітний момент, залежить від радіуса інкапсульованої залізом НТ, але, як видно з таблиці 4, не досягає значень енергії анізотропії вільного ланцюжка атомів Fe.

Аналогічно проводилися розрахунки ланцюжка атомів типу «zigzag» всередині нанотрубок «крісло» (хіральні індекси (n,n)). Розходження в сталих ґратки для системи з вуглецевої НТ і ланцюжка атомів Fe ($2,4595 \text{ \AA}$ і $2,54 \text{ \AA}$) становить менше 3,3%. Результати розрахунків значень енергії на атом заліза для лінійного ланцюжка та ланцюжка типу «zigzag» свідчать, що при інкапсульованні НТ атомами перехідних металів, енергетично вигіднішим станом є ланцюжок у формі «zigzag».

У таблиці 5 наведені основні результати розрахунків оптимізованих НТ $Fe_2@(n,n)$ (оптимізація виконувалася не тільки по вільних координатах, а й по сталих ґратки). Видно, що є зв'язані та незв'язані системи (енергія зв'язку від'ємна та додатна, відповідно). В структурі $Fe_2@(4,4)$ два атоми заліза в елементарній комірці мають різний магнітний момент (а також різне відхилення від осі z) – близькість Fe1 до поверхні НТ через велике відхилення зменшує магнітний момент і навіть робить його протилежно спрямованим по відношенню до моменту Fe2. $Fe_2@(5,5)$ виділяється своїми характеристиками: значним магнітним моментом, що становить 90% від максимально можливого; значним відхиленням атомів Fe від осі НТ і максимальною енергією зв'язку. Починаючи зі структури $Fe_2@(6,6)$, магнітні моменти Fe дуже близькі до моменту окремого ланцюжка атомів Fe «zigzag» – взаємодія між НТ і ланцюжком Fe при радіусі НТ менше 4.13 \AA стає слабкою.

Таблиця 5. Структурні, електронні та магнітні характеристики оптимізованої структури $Fe_2@(n,n)$

Структура	c/c_0	R	m_1	m_2	u_1	u_2	E_b
$Fe_2@(4,4)$	1.02	2,82	-0.15	2.17	1.098	0,887	+0,245
$Fe_2@(5,5)$	1.01	3.45	2.61	2.61	1.071	1.071	-0.124
$Fe_2@(6,6)$	1.0025	4.13	2.87	2.87	0.945	0.945	+0.013
$Fe_2@(7,7)$	1.005	4.80	2.88	2.88	0.947	0.947	-0,041
$Fe_2@(8,8)$	1.005	5.47	2.88	2.88	0.950	0.950	-0,033
$Fe_2@(9,9)$	1.005	6.16	2.88	2.88	0.953	0.953	-0,025
Fe_2	1.00		2,90	2.90	0.953	0.953	

Примітка: c — стала ґратки вздовж осі НТ, в умовних одиницях; R — середній радіус НТ, яка інкапсульована ланцюжком атомів заліза, в Å; m_i — магнітний момент на атомі Fe_{*i*}, в одиницях μ_B ; u_i — відхилення від осі НТ атома Fe_{*i*}, в Å.

Ще одна можливість узгодження сталих ґратки НТ «крісло» та залізного ланцюжка типу «зигзаг» виникає при зменшенні концентрації атомів заліза вдвічі. В цьому випадку геометричний параметр u відхилення атомів від осі ланцюжка істотно зменшується, але ланцюжок може зберігати зигзагоподібну форму. Цьому випадку відповідає подвоєння елементарної комірки НТ уздовж c -осі з новою сталою ґратки $2c_0 = 4,9190$ Å. Таким чином, кількість атомів вуглецю в елементарній комірці збільшилася вдвічі, а кількість атомів заліза залишилася такою ж, тобто 2.

Результати неемпіричних розрахунків оптимізованих НТ Fe₂@(n,n)₂, які представлені в таблиці 6, виявили, що магнітні моменти атомів Fe більші, а відхилення атомів Fe від осі НТ u істотно менші, ніж в аналогічних випадках з більшою концентрацією заліза. Тільки в структурі Fe₂@(4,4)₂ відносно невеликий магнітний момент заліза. Магнітні моменти атомів Fe інших НТ Fe₂@(n,n)₂ дуже близькі до магнітних моментів атомів Fe окремого ланцюжка «зигзаг». Відхилення атомів Fe від осі НТ стають незначними, починаючи зі структури Fe₂@(6,6)₂, а потім зовсім нульовими. Практично отримано перехід від ланцюжка атомів «зигзаг» до лінійного ланцюжка атомів.

Таблиця 6. Структурні, електронні та магнітні властивості оптимізованої структури Fe₂@(n,n)₂

Структура	$c/(2*c_0)$	R	m_1	m_2	u_1	u_2	E_b
Fe ₂ @(4,4) ₂	1.005	2,78	2.75	2.75	0.618	0.618	+0,236
Fe ₂ @(5,5) ₂	1.0025	3.46	3.16	3.16	0.243	0.243	+0.069
Fe ₂ @(6,6) ₂	1.00	4.12	3.10	3.10	0.015	0.015	-0.027
Fe ₂ @(7,7) ₂	1.00	4.81	3.09	3.09	0.005	0.005	-0,037
Fe ₂ @(8,8) ₂	1.00	5.48	3.08	3.08	0	0	-0.027
Fe ₂ @(9,9) ₂	1.00	6.17	3.09	3.09	0.002	0.002	-0,007
Fe ₂	1.00		3.11	3.11	0	0	

ВИСНОВКИ

1. Вперше, на прикладі сполук FeTe та FeSe, чисельно досліджено дію нового механізму взаємодії магнітної й ґраткової підсистем, так званої взаємодії «спіновий стан – ґратка». Встановлено, що для систем з залізом в тетрагональному оточенні збільшення загального магнітного моменту заліза призводить до аномально великого пом'якшення частоти високочастотних фононів.
2. Показано, що аномально велике збільшення частоти $B_{1g}(\text{Fe})$ фононної моди в FeSe, яка є характеристичною модою шарів тетраєдрів FeSe₄, при зниженні

температури свідчить про плавну зміну спінового стану заліза з високоспінового при кімнатній температурі до низькоспінового при температурі 7 К.

3. Вперше показано що в сполуці $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ можуть співіснувати стиснена немагнітна металева та магнітна ізолювальна вакансійно впорядковані $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фази. Стиснена металева фаза запропонована на роль проміжної інтерфейсної фази між ізолювальною магнітною $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фазою та $\text{Rb}_8\text{Fe}_2\text{Se}_2$ надпровідною фазою.
4. У сполуці $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ за допомогою розрахунків методом теорії функціонала густини отримані частоти фонів для вакансійно упорядкованих $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фаз – ізолювальної і стисненої металевої, а також металевої $\text{Rb}_8\text{Fe}_2\text{Se}_2$ фази. Показана істотна відмінність в значеннях фононів провідної та ізолювальної $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фаз, що пов'язано з різними спіновими станами заліза в цих фазах.
5. Показано, що структура реальних вуглецевих нанотрубок, яка отримана в процесі чисельної оптимізації, може суттєво відрізнятись від стартової, геометрично очікуваної, що може призводити до зміни електронної густини і зонної структури нанотрубок.
6. Показано, що при інкапсулюванні залізом вуглецевих нанотрубок зростає провідність системи, при цьому може змінюватись тип провідності (з напівпровідникового на металевий). Крім того, за рахунок перерозподілу електронної густини між трубкою і ланцюжком заліза, густина станів на рівні Фермі системи може перевищувати таку для ізолюваного ланцюжка.
7. Показано, що в залежності від ступеня заповнення вуглецевої нанотрубки, залізо всередині трубки може утворювати як лінійні ланцюжки в центрі трубки, так і ланцюжки типу «зигзаг», енергія зв'язку отриманої структури так само залежить від ступеня заповнення. При великих радіусах трубок взаємодія між ланцюжком заліза і нанотрубкою слабшає, а магнітний момент наближається до свого значення для випадку ізолюваного ланцюжка атомів заліза.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Anomalous optical phonons in FeTe chalcogenides: Spin state, magnetic order, and lattice anharmonicity. / V. Gnezdilov, Yu. Pashkevich, P. Lemmens, A. Gusev, K. Lamonova, **T. Shevtsova**, I. Vitebskiy, O. Afanasiev, S. Gnatchenko, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Loidl // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 245127-1 – 245127-6.
2. Спиновое состояние железа – управляющий параметр железосодержащих ВТСП: зависимость энергии основного состояния, энергий фононов и позиций атомов от спинового состояния иона железа в FeTe / Ю.Г. Пашкевич, **Т.Н. Шевцова**, А.А. Гусев, В.П. Гнездилов, P. Lemmens // Физика низких температур. – 2012. – Т. 38. – В. 9. – С. 1135-1140.
3. Interplay between lattice and spin states degree of freedom in the FeSe superconductor: Dynamic spin state instabilities / V. Gnezdilov, Yu. G. Pashkevich,

P. Lemmens, D. Wulferding, **T. Shevtsova**, A. Gusev, D. Chareev, A. Vasiliev//Phys. Rev. B. – 2013. – V.87. – P. 14450-1 – 14450-8.

4. Структурные, электронные и магнитные свойства хиральных нанотрубок, инкапсулированных линейной цепочкой железа / В.Г. Бутько, А.А. Гусев, **Т.Н. Шевцова**, Ю.Г. Пашкевич // Физика низких температур. – 2014. – Т. 40. – № 6. – С. 699-705.

5. Инкапсулирование углеродных нанотрубок типа «кресло» цепочкой атомов Fe «зигзаг» / В.Г. Бутько, А.А. Гусев, **Т.Н. Шевцова**, Ю.Г. Пашкевич // Физика низких температур. – 2016. – Т. 42. – № 5. – С. 538-543.

6. Phase separation in iron chalcogenide superconductor $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ as seen by Raman light scattering and band structure calculations / Yu. Pashkevich, V. Gnezdilov, P. Lemmens, **T. Shevtsova**, A. Gusev, K. Lamonova, D. Wulferding, S. Gnatchenko, E. Pomjakushina, K. Conder // Физика низких температур. – 2016. – Т. 42. – № 6. – С. 628–643.

7. The iron spin state effect on the phonon spectrum of FeTe / **T. Shevtsova**, A. Gusev, Yu. Pashkevich, V. Gnezdilov, P. Lemmens // II International Conference for Young Scientists. “Low temperature physics”, June 6 – 10: book of abstr. –Ukraine, Kharkiv. – 2011. – P. 73.

8. Spin-phonon interactions and lattice dynamics anomalies in superconductive iron chalcogenides / Yu.G.Pashkevich, V. Gnezdilov, A. Gusev, **T. Shevtsova**, K. Lamonova, P. Lemmens, D. Wulferding, S. Gnatchenko, E. Pomjakushina, K. Conder, V. Tsurkan // International Conference “Functional Materials – 2011”, October 3-8: book of abstr. - Ukraine, Crimea, Partenit. – 2011. – P. 18.

9. The Fe spin state effect on the phonon frequencies of FeTe / **T. Shevtsova**, A. Gusev, V. Gnezdilov P. Lemmens, Yu. Pashkevich // International Conference “Functional Materials – 2011”, October 3-8: book of abstr. - Ukraine, Crimea, Partenit. – 2011. – P. 77.

10. **Шевцова, Т.Н.** Зависимость частоты фононов от спинового состояния иона железа в FeTe / **Т.Н. Шевцова**, А.А. Гусев, Ю.Г. Пашкевич. // II Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології», 16 – 18 листопада: книга тез. - Україна, Київ. – 2011. – С. 146.

11. Separation of iron spin states in chalcogenide superconductors. / Gnezdilov V., Lemmens P., Pashkevich Y., Gusev A., **Shevtsova T.**, Lamonova K., Wulferding D., Pomjakushina E., Conder K. // 76-th Annual Meeting of the German Physical Society (GPS) and GPS Spring Meeting, 25-30 March: book of abstr. – Germany, Berlin. – 2012. – ТТ 23.1 Wed 9:30 H 2053.

12. Spin-states, phase separation and lattice dynamics anomalies in superconductive iron chalcogenides / Yu. Pashkevich, V. Gnezdilov, A. Gusev, **T. Shevtsova**, K. Lamonova, P. Lemmens, D. Wulferding, S. Gnatchenko, E. Pomjakushina, K. Conder, V. Tsurkan // III International Conference for Yang Scientists. «Low temperature physics», May 14 – 18: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv. – 2012. – P. 45.

13. Spin-states effect on phase separation and lattice dynamics in superconductive iron chalcogenides / Pashkevich Yu., Gusev A., **Shevtsova T.**, Lamonova K., Gnezdilov V., Gnatchenko S., Lemmens P., Wulferding D., Pomjakushina E., Conder K., Tsurcan V.

// Special Meeting celebrating the 80-th Birthday of Victor Eremenko «Critical Phenomena under Extreme Impact (CPUEI-2012)», September 10-13: book of abstr. – 2012. – Ukraine, Kharkov. – P. 11.

14. Влияние спинового состояния железа на динамику решетки, переход металл-изолятор и фазовую сепарацию в сверхпроводящих халькогенидах железа (FeTe , $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$) / Пашкевич Ю.Г., Гнездилов В.П., **Шевцова Т.Н.**, Гусев А.А., Ламонова К.В., Lemmens P., Wulferding D., Гнатченко С.Л., Pomjakushina E.P., Conder K., Tsurkan V. // 15-й международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», 13-18 сентября: книга тезисов «Труды 15-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». – 2012. – Россия, Ростов-на-Дону, Лоо. – С. 307-310.

15. Гусев, А.А. Влияние давления на магнитные свойства FeSe . / А.А. Гусев, Ю.Г. Пашкевич, **Т.Н. Шевцова** // Международная конференция «Высокие давления-2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», 23-27 сентября: книга тезисов. – Украина, АР Крым, Судак. – 2012. – С. 32.

16. Interplay between lattice and spin degrees of freedom in FeSe superconductors / V. Gnezdilov, P. Lemmens, Yu. Pashkevich, **T. Shevtsova**, A. Gusev, D. Wulferding, D. Chareev, and A. Vasiliev // 77th Annual Meeting of the German Physical Society (GPS) and GPS Spring Meeting, 10-15 March: book of abstr. – 2013. – Germany, Regensburg. – Wed, Mar 13 2013, 9:30-9:45, H18, Session: TT 36.1.

17. Invar-type phase separation in iron chalcogenide superconductor $\text{Rb}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ as seen by Raman light scattering and from band structure calculations / Y. G. Pashkevich, V. Gnezdilov, P. Lemmens, A. Gusev, **T. Shevtsova**, K. Lamonova, D. Wulferding, S. Gnatchenko, E. Pomjakushina, and K. Conder // The international conference Superstripes 2013 Quantum in complex matter, May 27-June 1: book of abstr. – 2013. – Italy, Ischia. – P. 214-215.

18. Iron spin state transformation and its effect on properties of iron HTSC. / Yu. Pashkevich, V. Gnezdilov, **T. Shevtsova**, A. Gusev, K. Lamonova, P. Lemmens, D. Wulferding, S. Gnatchenko, E. Pomjakushina, K. Conder // International Conference “Functional Materials -2013”, September 29 - October 5: book of abstr. - Ukraine, Crimea, Gaspra. – 2013. – P. 11.

19. The chiral carbon nanotube encapsulated linear chain of iron. / V.G. Boutko, A.A. Gusev, **T.N. Shevtsova**, Yu.G. Pashkevich // International Conference “Functional Materials -2013”, September 29 - October 5: book of abstr. - Ukraine, Crimea, Gaspra. – 2013. – P. 383.

20. The iron spin state effect on the lattice dynamics in iron chalcogenides FeSe , FeTe and $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ / **T. Shevtsova**, A. Gusev, V. Gnezdilov, P. Lemmens, Yu. Pashkevich // International Conference “Functional Materials -2013”, September 29 - October 5: book of abstr. - Ukraine, Crimea, Gaspra. – 2013. – P. 40.

21. Electronic and magnetic properties of FeSe in dependence on temperature and Fe ion magnetic moment / P.V. Lebedinets, A.V. Golovchan, **T.N. Shevtsova**, Yu.G. Pashkevich // V International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», June 2 – 6: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv. – 2014. – P. 63.

22. Углеродные нанотрубки различной хиральности, инкапсулированные цепочкой атомов железа. Теоретический расчет / В.Г. Бутько, А.А. Гусев, **Т.Н. Шевцова**, Ю.Г. Пашкевич // IV Международная научная конференция “Наноструктурные материалы”, 7 - 10 октября: книга тезисов. – Беларусь, Минск. – 2014. – С. 295.

23. Incapsulation of "armchair"-type nanotubes by the Fe atoms chains / V.G. Boutko, A.A. Gusev, **T.N. Shevtsova**, Yu.G. Pashkevich // 3rd International conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, August 26 – 29: book of abstr. – Ukraine, Lviv. – 2015. – P. 485.

24. Phase separation in iron chalcogenide superconductor $Rb_yFe_{2-x}Se_2$ as seen by ab-initio calculations and Raman light scattering / **T. Shevtsova**, Yu. Pashkevich, V. Gnezdilov, P. Lemmens, S. Gnatchenko, E. Pomjakushina, and K. Conder // VII International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», June 6 – 10: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv. – 2016. – P. 63.

АНОТАЦІЯ

Шевцова Т.М. Динаміка ґратки та електронна структура низьковимірних провідних систем на основі заліза. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2019.

Дисертація присвячена дослідженню динаміки ґратки й електронної структури залізовмісних надпровідників та вузьких вуглецевих нанотрубок, які заповнені ланцюжками заліза.

Для отримання електронної структури та фононних частот були проведені самоузгоджені розрахунки у межах теорії функціонала густини повнопотенціальним методом приєднаних плоских хвиль і методом псевдопотенціалу. В результаті, для халькогенідів заліза FeTe, FeSe та $Rb_2Fe_4Se_5$ стало можливим дослідити вплив магнітного моменту іона заліза та його спінового стану на фононну підсистему цих сполук. Виявлено аномальне пом'якшення високочастотних фононів при збільшенні магнітного моменту заліза і висока чутливість $R_k(Fe)$ фонону до спінового стану іона заліза. Показано, що зміна спінового стану є можливою причиною виявленого експериментально аномально великого посилення цієї фононної моди в FeSe. У фазово сепарованому $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$ отримані частоти фононів у різних фазах, а також встановлено можливість існування вакансійно впорядкованої провідної фази $Rb_2Fe_4Se_5$ як роздільника між непровідною магнітною фазою $Rb_2Fe_4Se_5$ та надпровідною $Rb_8Fe_2Se_2$ немагнітною фазою. Для систем, що складаються з вуглецевих нанотрубок та нанодротів заліза розрахована стабільність структури залежно від геометричних параметрів, а також магнітні та провідні властивості для різних варіантів впорядкування заліза всередині нанотрубок.

Ключові слова: електронна структура, зонна структура, халькогеніди заліза, фононні частоти, вуглецеві нанотрубки, нанодроти заліза.

АННОТАЦИЯ

Шевцова Т.Н. Динамика решетки и электронная структура низкоразмерных проводящих систем на основе железа. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2019.

Диссертация посвящена исследованию динамики решетки и электронной структуры железосодержащих сверхпроводников и узких углеродных нанотрубок, заполненных цепочками железа.

Для получения электронной структуры и фононных частот были проведены самосогласованные расчеты в рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн и методом псевдопотенциала.

Для халькогенидов железа FeTe, FeSe были рассчитаны частоты фононов центра зоны Бриллюэна при различных значениях магнитного момента на ионе железа. Обнаружены аномальное смягчение высокочастотных фононов при увеличении магнитного момента железа и высокая чувствительность колебательной моды $B_{1g}(\text{Fe})$ к спиновому состоянию иона железа. Показано, что изменение спинового состояния является возможной причиной обнаруженного экспериментально аномально большого ужесточения этой фононной моды в FeSe.

Получены значения фононных частот для различных фаз железосодержащего сверхпроводника $\text{Rb}_{0.77}\text{Fe}_{1.61}\text{Se}_2$: для основной вакансионно упорядоченной антиферромагнитной «245» фазы, неосновной безвакансионной сверхпроводящей «122» фазы и проводящей сжатой вакансионно упорядоченной фазы. Это позволило идентифицировать полученные экспериментально фононные спектры. Показано, что в этом соединении может существовать, сжатая вакансионно упорядоченная проводящая фаза «245». Эта фаза может выступать в качестве промежуточной фазы между основной непроводящей и неосновной сверхпроводящей фазами.

Впервые произведены расчеты электронной структуры для хиральных углеродных нанотрубок, заполненных линейной цепочкой атомов железа. Параметры решетки нанотрубки и нанопровода железа для данных структур совпадают с большой точностью, что позволяет считать расчеты достоверными. В ряде исследованных структур $\text{Fe}_5@(4,2)$, $\text{Fe}_5@(6,3)$, $\text{Fe}_5@(8,4)$ незаполненные трубки были полупроводниками, а при инкапсулировании стали проводниками, причем проводящей может быть и сама трубка, и металлическая сердцевина. Исследованы также электронные свойства ряда углеродных нанотрубок типа «кресло», заполненных цепочкой атомов железа типа «зигзаг». Среди композитов $\text{Fe}_2@(n,n)_m$, где $m=1,2$; $n=4,5,6,7,8,9$, обнаружены как связанные, так и несвязанные состояния. При увеличении радиуса нанотрубки закономерно уменьшается взаимодействие железного нанопровода и углеродной оболочки независимо от того, какого типа этот провод и трубка и, соответственно, увеличивается значение магнитного момента на ионах железа.

Ключевые слова: электронная структура, зонная структура, халькогениды железа, фононные частоты, углеродные нанотрубки, нанопровода железа.

ABSTRACT

Shevtsova T.M. Lattice dynamics and electronic structure of low-dimensional conducting iron-based systems. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.07 - solid state physics. - B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkov, 2019.

The thesis is devoted studying of lattice dynamics and electronic structure of iron superconductors and narrow carbon nanotubes contained iron chains. Self-consistent calculations were carried out within the framework of the theory of functional density using the full potential linear augmented plane wave method and the pseudopotential one to obtain the electronic structure and phonon frequencies of the objects under study. As a result, an impact of the iron magnetic moment and its spin state on the phonon subsystem of the FeTe, FeSe, and $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ iron chalcogenides was investigated. Anomalous softening of high-frequency phonons under increasing magnetic moment of iron as well as high sensitivity of the vibrational $B_{1g}(\text{Fe})$ mode to the change of the iron spin state were found. It was shown that a change in the iron spin state is one of the reasons for the anomalously large hardening of the $B_{1g}(\text{Fe})$ phonon mode in FeSe observed experimentally. For the phase-separated $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ compound, the phonon frequencies were obtained in the different phases. *Ab-initio* spin-polarized band structure calculations showed that the compressed vacancy ordered $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ phase can be conductive one and, therefore, it may serve as a protective interface spacer between the purely metallic $\text{Rb}_8\text{Fe}_2\text{Se}_2$ phase and the insulating $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ phase providing percolative Josephson-junction like superconductivity all throughout of $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$.

The structural stability, as well as the magnetic and conducting properties of the composites designed from carbon nanotubes and iron nanowires, were tested depending on the geometric parameters and different arrangement of iron ions in the nanotubes.

Keywords: electronic structure, band structure, iron chalcogenides, phonon frequencies, carbon nanotubes, iron nanowires.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 186-19.
Підписано до друку 18.04.2019. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ ®
ИЗДАТ 
ТИПОГРАФИЯ
www.stil-izdat.com