

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені О. О. ГАЛКІНА**

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

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Шевцова Тетяна Миколаївна

УДК 538.913, 538.915, 538.95

**ДИСЕРТАЦІЯ
«ДИНАМІКА ГРАТКИ ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА
НИЗЬКОВИМІРНИХ ПРОВІДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА»**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(підпис здобувача)

Шевцова Т.М.

Науковий керівник:
Пашкевич Юрій Георгійович
доктор фізико-математичних наук,
професор

Харків – 2019

АНОТАЦІЯ

Шевцова Т.М. Динаміка ґратки та електронна структура низьковимірних провідних систем на основі заліза. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (104 – Фізика та астрономія). – Донецький фізико-технічний інститут імені О. О. Галкіна НАН України, м. Київ. – 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 одностінних вуглецевих нанотрубок, які заповнені ланцюжками заліза. Теоретичні самоузгоджені розрахунки виконано в рамках теорії функціонала густини за допомогою повнопотенціального методу приєднаних плоских хвиль і методу псевдопотенціалу.

У **вступі** коротко обґрунтовано актуальність обраної теми дисертації та її зв'язок із науковими програмами, сформульовано мету, завдання та методи, предмет та об'єкт 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» присвячений опису методів досліджень, використаних в дисертації. Коротко викладено ключові моменти теорії функціонала густини (DFT) з більш розгорнутим описом застосованих методів, до яких належать повнопотенціальні методи розрахунків з різними базисними наборами (LAPW, APW+lo та ін.) та метод PAW. Також наведено основні теоретичні відомості з динаміки ґратки, необхідні для розрахунку фононних частот методом «заморожених фононів».

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.

Для сполуки FeTe було розраховано залежність енергії основного стану від значення магнітного моменту. В результаті отримано, що 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 .

Було зроблено припущення щодо існування у халькогенідах заліза нового явища – взаємодії «спіновий стан – ґратка» Для її дослідження у сполуках було розраховано залежність частоти фононів в Γ -точці зони Бріллюена від магнітного моменту заліза. В результаті, вперше, на прикладі сполук FeTe та FeSe, чисельним методом досліджено дію нового механізму взаємодії магнітної й ґраткової підсистем, відомої як взаємодія «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. Отриманий значний і вибіркового ефект не може бути описаний стандартним перенормуванням «спін-ґратковою» взаємодією при зміні модуля магнітного моменту. Так, в FeTe A_g мода (B_{1g} мода в тетрагональній парамагнітній фазі, сформована тільки коливаннями Fe) при зміні магнітного моменту заліза від 1.0 до $2.5\mu_B$ пом'якшується приблизно на 20%.

Розраховані фононні частоти для FeTe порівняно з експериментальними даними з раманівського розсіяння світла та отримано досить точний збіг при значенні магнітного моменту $2.5\mu_B$, що також добре збігається з експериментальними значеннями.

Моделювання динамічного магнітного моменту для сполуки FeSe, що, на відміну від FeTe, не є магнітною, проводилося за допомогою розрахунків з фіксацією декількох значень магнітного моменту та подальшою мінімізацією сил, що діють на атоми комірки. Отримані таким чином частоти фононів моделюють поведінку фононних частот 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.

Порівняння експериментальних даних з раманівського розсіяння світла для FeTe й FeSe та співставлення з результатами розрахунків для цих сполук дозволило пояснити аномальне зростання жорсткості частоти $B_{1g}(\text{Fe})$ фононої моди, що більш, ніж в два рази перевищує значення, обумовлене скороченням ґратки та законом Грюнайзена. Так, було показано, що така поведінка $B_{1g}(\text{Fe})$ фононої моди в FeSe , що є характеристичною модою шарів тетраедрів FeSe_4 , свідчить про плавну зміну спінового стану заліза з високоспінового при кімнатній температурі до низькоспінового при температурі 7 К. При динамічних флуктуаціях спінового стану парамагнітний момент заліза при 300 К отриманий трохи більшим за $2\mu_B$. Це значення 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.

Крім того, розраховане значення частоти $B_{1g}(\text{Fe})$ фонону при $M = 2\mu_B$ відповідає експериментальному значенню при 7 К. Це є свідченням існування залишкових спінових флуктуацій, що мають місце навіть при 7 К – найнижчій температурі в експерименті. Оцінка є близькою до результатів експерименту з непружного розсіяння нейтронів.

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 частот різних фаз, що ймовірно існують у надпровідній фазово-сепарованій сполуці $\text{Rb}_{0.77(2)}\text{Fe}_{1.61(3)}\text{Se}_2$.

В селенідах заліза з лужними металами спостерігається внутрішня структурна фазова сепарація на антиферомагнітну ізолювальну і немагнітну надпровідну фази. Експериментальні дані свідчать про можливість існування фази-роздільника між цими фазами.

За допомогою теорії функціонала густини були розраховані електронна структура та фононні частоти в центрі зони Бріллюена для основної антиферомагнітної вакансійно-впорядкованої ізолювальної фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ та

неосновної немагнітної провідної безвакансійної фази RbFe_2Se_2 . Розрахунки проводилися за допомогою процедури фіксованого спіну. Для провідної фази магнітний момент фіксувався нульовим, а для антиферомагнітної фази на величині $2.62\mu_B/\text{Fe}$, що була отримана також з самоузгоджених розрахунків, та добре збігається з експериментальними даними.

Також було зроблено припущення щодо існування третьої фази, що може виконувати роль фази-роздільника між провідною та ізолювальною фазами. Структура фази була взята така, як у вакансійно-впорядкованої ізолювальної, але зі сталими ґратки провідної безвакансійної фази. Розрахунки показали, що така фаза існує, положення атомів у ній були уточнені за допомогою процедури мінімізації сил, що діють на атоми. В результаті вільні координати атомів помітно змінились, відстань між Fe та Se зменшилась, а різниця у Fe-Fe відстанях між атомами в блоці та не в блоці, яка властива ізолювальній $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фазі, майже зникла в цій новій фазі. До того ж ця фаза виявилася провідною. Таким чином, вперше показано, що в сполучі $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ можуть співіснувати стиснена немагнітна металева та магнітна ізолювальна вакансійно-впорядкована $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фази.

Для стисненої провідної $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фази були також розраховані зонна структура та частоти фононів. Різноманітність електронних зон на поверхні Фермі в цій фазі дає більше можливостей для міжзонних переходів, порівняно з провідною RbFe_2Se_2 фазою. 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.

Аналіз розрахованих фононів показав істотну відмінність в значеннях частот провідної та ізолювальної $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фаз, що пов'язано з різними спіновими станами заліза в цих фазах. Порівняння ж теоретичних даних та даних експерименту з раманівського розсіяння світла дозволило ідентифікувати експериментальні спектри та виявило, що, незважаючи на значну різницю між фононними частотами провідної та ізолювальної $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фаз, лінії в фононних

раманівських спектрах, що відповідають металевій вакансійно-впорядкованій фазі, не помітні, оскільки частка цієї фази незначна – вона набагато менша, ніж кількість металевої неосновної $RbFe_2Se_2$ 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 «zigzag»), розміщених в хіральних та ахіральних одношарових вуглецевих нанотрубках, відповідно.

Серед об'єктів, що є перспективними для застосування у наноелектроніці та спінтроніці, значне місце займають вуглецеві нанотрубки, зокрема заповнені різними речовинами. Серед речовин, що можуть міститися у нанотрубці, перехідні метали привертають підвищену увагу, в основному завдяки можливості отримання спін-поляризованого струму в таких об'єктах та присутності значної магнітної анізотропії. Існування останньої було показано в низці експериментальних робіт.

В дисертаційній роботі було розраховано електронну густину, магнітний момент на атом заліза, анізотропію, густину станів та енергію зв'язку структур, які складаються з лінійного ланцюжка атомів заліза та одностінної вуглецевої нанотрубки: $Fe_5@(4,2)$, $Fe_5@(6,3)$, $Fe_5@(8,4)$. Завдяки розміщенню нанодроту заліза в хіральні трубки сімейства $(n, n/2)$ замість більш високо симетричних широко вживаних (n, n) та $(m, 0)$ (так звані «крісло» та «zigzag») нанотрубок, вдалося досягти більшого збігу між сталими ґратки нанодроту та нанотрубки, що забезпечило вищу точність розрахунків.

В результаті було виявлено, що всі ці структури є зв'язаними, зі збільшенням радіусу вуглецевої нанотрубки енергія зв'язку падає. Також при заповненні залізом змінюється тип провідності структур – з напівпровідникового для незаповнених трубок на металевий для $Fe_5@(n, n/2)$, $(n = 4, 6, 8)$. Крім того, за рахунок перерозподілу електронної густини між трубкою і ланцюжком заліза, густина станів на рівні Фермі системи $Fe_5@(6,3)$ виявилася більшою за таку для ізольованого ланцюжка.

Розраховані 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 ізольованого ланцюжка заліза, що обумовлено зменшенням взаємодії між вуглецевою оболонкою та нанодротом всередині.

Далі були проведені аналогічні розрахунки для структур $\text{Fe}_2@(n,n)$ та $\text{Fe}_2@(n,n)_2$, $n = 4,5,6,7,8,9$, де ланцюжок заліза тепер має форму зигзагу, що дає більший ступінь заповнення порівняно з лінійним, а вуглецеві нанотрубки – ахіральні, (n,n) , типу «крісло». $\text{Fe}_2@(n,n)$ та $\text{Fe}_2@(n,n)_2$ відрізняються концентрацією заліза, в другому випадку вона вдвічі менша.

Результати розрахунків значень енергії на атом заліза для лінійного ланцюжка та ланцюжка типу «зигзаг» свідчать, що при інкапсулюванні нанотрубки атомами заліза, енергетично вигіднішим станом є ланцюжок у формі «зигзаг». Розрахунки енергії зв'язку показали, що серед розглянутих структур є зв'язані та незв'язані. Структурна оптимізація істотніше змінює структури з меншим радіусом. Також було виявлено значний вплив близькості вуглецевої поверхні на магнітні властивості об'єктів. Зі збільшенням радіусу нанотрубки ця взаємодія слабшає, магнітний момент структури наближається до свого значення для вільного ланцюжка «зигзаг», причому при нижчій концентрації атомів заліза значення магнітного моменту виявилися більшими.

При нижчій концентрації заліза в нанотрубці розраховані відхилення атомів заліза від осі трубки виявилися дедалі меншими для більших радіусів структур, наближаючись до нуля для $\text{Fe}_2@(8,8)_2$ та $\text{Fe}_2@(9,9)_2$. Таким чином, практично отримано перехід від ланцюжка типу «зигзаг» до лінійного ланцюжка.

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

ABSTRACT

Shevtsova T. N. Lattice dynamics and electronic structure of low-dimensional conducting iron-based systems. – Manuscript of the qualification scientific work.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics (PhD) by speciality 01.04.07 «Solid state physics» (104 - Physics and Astronomy). – Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, NAS of Ukraine, Kyiv. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkov, 2019.

The thesis is devoted to study the dynamics of lattice and electronic structure of iron superconductors and narrow carbon nanotubes, containing iron chains. Within the framework of the functional density theory using the full potential linear-augmented plane-wave method and the pseudopotential one, self-consistent calculations have been carried out to obtain the electronic structure and phonon frequencies of the objects under study.

The **introduction** contains a briefly substantiated relevance of the chosen topic of the thesis and its relation to the scientific programs, the formulated purpose, tasks and methods, object and subject of research, the defined scientific novelty and practical importance of the obtained results, the specified personal contribution of the degree seeker, the given information about testing the results of the work as well as the structure and the volume of the dissertation.

The first section “**The density functional theory and the lattice dynamics**” is devoted to the description of research methods used in the thesis. The key points of the density-functional theory (DFT) with a more detailed description of the applied methods, which includes full-potential calculation methods with different basis sets (LAPW, APW + lo, etc.) and the PAW method are briefly outlined. Theoretical data on lattice dynamics, which served as the basis for phonon frequencies calculations by the “frozen phonons” method, are also given.

The second section “**The influence of iron-ion spin state on phonon frequencies of iron chalcogenides FeTe and FeSe**” is devoted to the first- principles calculations of the electronic structure and phonon frequencies depending on the iron - ion magnetic moment in iron-based superconducting compounds FeTe and FeSe.

For the FeTe compound, the ground-state energy dependence on the magnetic moment value was calculated. It was found that resulting dependence has a minimum at fixed values of lattice constants that approximates the magnitude of the magnetic moment $2.1\mu_B$. It coincides well with the experimental data for $Fe_{1+\delta}Te$ with small δ .

Existence of a new phenomenon – the “spin state – lattice” interaction – was suggested in the chalcogenides. For its study in the compounds, the dependence of a Γ - point phonon frequency on the iron magnetic moment was calculated. As a result, the effect of a new mechanism of the interaction between the magnetic and lattice subsystems, the so-called “spin state – lattice” interaction was numerically investigated for the first time using an example of FeTe and FeSe compounds. It was established that for the systems with iron in the tetragonal environment, an increase in the iron total magnetic moment leads to an abnormally large softening of the high -frequency phonons. Obtained significant and selective effect cannot be described by the standard “spin-lattice” interaction renormalization when the magnetic moment module is changed. Thus, the A_g mode (the B_{1g} mode in the tetragonal paramagnetic phase, formed only by Fe oscillations) becomes about 20 % softer in the FeTe compound while the iron magnetic moment changes from 1.0 to $2.5\mu_B$.

Calculated phonon frequencies for FeTe were compared with the experimental data for Raman light scattering, and when the magnitude of the magnetic moment was $2.5\mu_B$ a fairly exact coincidence was obtained. This magnetic moment also coincides well with the experimental value.

The simulation of the dynamic magnetic moment for a FeSe compound, which is not magnetic, unlike FeTe, was carried out by calculations with several values of the fixed magnetic moment and further minimizing the forces acting on the cell atoms. The resulting phonon frequencies simulate the phonon-frequency behavior with a decrease in the iron magnetic moment: the frequency of the $B_{1g}(Fe)$ phonon increases very

strongly when the magnetic moment changes from 2.5 to 0, while the $A_{1g}(\text{Se})$ phonon frequency shows minor changes.

Comparison of experimental data from Raman light scattering for FeTe and FeSe, and reconciliation with the results of calculations for these compounds explained an abnormal hardening of the $B_{1g}(\text{Fe})$ phonon mode frequency, which exceeds the value caused by the lattice contraction and the Gruneisen law more than twice. Thus, it has been shown that this behavior of the phonon mode in FeSe, which is the characteristic mode of the FeSe_4 tetrahedron layers, demonstrates a smooth change in the spin state from a high spin at room temperature to a low spin at 7 K. At dynamic fluctuations of the spin state, the paramagnetic moment of iron is obtained slightly larger than $2\mu_B$ at 300 K. This value coincides qualitatively with the results of a trial measurement of the local magnetic moment in $\text{FeTe}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ by the method of Fe K_β X-ray emission spectroscopy.

In addition, the calculated value of the $B_{1g}(\text{Fe})$ phonon frequency at $M = 2\mu_B$ corresponds to the experimental value at 7 K. This is the evidence of the residual spin fluctuations existence occurring even at 7 K – the lowest temperature in the experiment. The estimate is close to the results of an experiment on inelastic neutron scattering.

The third section, “Phase separation in a superconductor based on iron chalcogenide $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ ” presented the first-principles calculations of the band structure and phonon frequencies of different phases that probably exist in superconducting phase-separated $\text{Rb}_{0.77(2)}\text{Fe}_{1.61(3)}\text{Se}_2$.

An internal phase separation into antiferromagnetic insulating and nonmagnetic superconducting phases is observed in iron selenides with alkali metals. Experimental data indicate the possibility of the existence of a phase separator between these phases.

Electronic structure and phonon frequencies in the center of the Brillouin zone were calculated for the majority antiferromagnetic vacancy ordered insulating phase $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ and for the minority non-magnetic vacancy free phase RbFe_2Se_2 by the density functional theory. Calculations were made using the fixed spin moment procedure. For the conducting phase, the magnetic moment was fixed at zero, and for

the antiferromagnetic phase it was at a value of $2.62\mu_B/\text{Fe}$. This magnitude was also obtained from the self-consistent calculations, and it coincides well with the experimental data.

An assumption was also made about the existence of the third phase, which may act as an interface between the conducting phase and the isolating phase. The lattice constants of the metallic vacancy ordered phase were taken the same as the lattice constants of the minority vacancy free conducting phase, and the space symmetry of third phase was the same as the space symmetry of majority vacancy ordered insulating one. Calculations have shown that such a phase exists; the position of the atoms in it was refined by the procedure of minimizing the forces acting on atoms. As a result, the free coordinates of the atoms have changed significantly, distance between Fe–Se have decreased. In addition, the difference in the Fe–Fe distances between in-block and out-of-block iron atoms which was inherent to the insulating vacancy ordered phase almost disappeared in this new phase. Furthermore, this phase turned out to be conducting. It has been shown for the first time that in a $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ compound the compressed nonmagnetic metallic vacancy ordered $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ phase can coexist with magnetic insulating vacancy ordered $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ phase.

The band structure and phonon frequencies were calculated also for the compressed conducting $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ phase. The variety of electron bands at the Fermi surface in this phase supplies more possibilities for interband transitions than in the conducting RbFe_2Se_2 phase. Furthermore, the coexistence of hole- and electron-like pockets at the Fermi surface in the spacer phase supports the scenario of two competing channels of the superconducting pairing in alkali iron selenides.

The analysis of calculated phonons showed a significant difference in the values of the frequencies between the conducting $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ phase and insulating $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ phase, which is due to different iron spin states in these phases. The comparison of the theoretical data with the Raman scattering experiments allowed identifying the experimental spectra. In spite of a remarkable difference between phonon frequencies of the metallic and insulating $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ phases, the former phase isn't detected in the

phonon Raman spectra as the fraction of the metallic $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ phase should be much smaller than the amount of the minority metallic RbFe_2Se_2 phase.

Fourth section “Structural, electronic and magnetic properties of chiral and achiral nanotubes “armchair” type encapsulated by an iron chain” is devoted to the theoretical study of various iron chains (linear and “zigzag” type) placed in chiral and achiral single-wall carbon nanotubes, respectively.

Among the promising objects for nanoelectronics and spintronics applications, carbon nanotubes, filled with various substances in particular, occupy an important place. Among the various substances that can be contained in nanotubes, transition metals attract large attention. This is mainly due to the possibility of obtaining spin-polarized current and the presence significant magnetic anisotropy in such objects. The existence of the anisotropy was demonstrated in a number of experimental works.

In the thesis, the electron density, the magnetic moment of the iron atom, the anisotropy, the density of states and the binding energy of complex structures $\text{Fe}_5@(4,2)$, $\text{Fe}_5@(6,3)$, $\text{Fe}_5@(8,4)$ were calculated. The complex structure consists of a linear chain of iron atoms and a single-wall carbon nanotube. Due to the placement of iron nanowires in the chiral tubes of the family $(n,n/2)$, instead of the more symmetric and widely used nanotubes (n,n) and $(m,0)$ (the so-called “chair” and “zigzag” nanotubes), it was possible to achieve greater coincidence between lattice constants of nanowires and nanotubes. It ensured high accuracy of the calculations.

As a result of the calculations it was found that all these structures are stable. When the radius of the carbon nanotube increases, the binding energy drops. Also, iron filling changes the type of conductivity of structures – from semiconducting for empty tubes to metallic for $\text{Fe}_5@(n,n/2)$, $(n=4,6,8)$. In addition, due to the redistribution of electronic density between a tube and an iron chain, the density of states at the Fermi level of the $\text{Fe}_5@(6,3)$ system was greater than it was for an isolated chain.

The calculated magnetic characteristics of the structures show a significant dependence on the nanotube radius. Spin polarization, magnetic moment, and magnetic anisotropy increase with increasing radius of the structure and tend to the values for the

isolated iron chain. It is due to the decrease in the interaction between the carbon shell and the nanowire inside.

Similar calculations for structures $\text{Fe}_2@(n,n)$ and $\text{Fe}_2@(n,n)_2$, $n=4,5,6,7,8,9$ were carried out. The iron chain now has the form of a zigzag, which gives a larger degree of filling compared to the linear chain, and carbon nanotubes are achiral, (n,n) , the “armchair”. $\text{Fe}_2@(n,n)$ and $\text{Fe}_2@(n,n)_2$ differ by the concentration of iron. Number of Fe atoms in $\text{Fe}_2@(n,n)_2$ is twice smaller than it in $\text{Fe}_2@(n,n)$.

The results of the calculations of energy per iron atom for the linear chain and the zigzag chain inside carbon nanotube indicate that the zigzag chain is energetically more profitable state. The calculations of the binding energy have shown that there are stable and unstable systems among the considered ones. Structural optimization significantly changes the structure with a smaller radius. In addition, a significant influence of the proximity of the carbon surface on the magnetic properties of the objects was revealed. This interaction weakens with increasing of the nanotube radius, the magnetic moment of the structure tends to the value for a free zigzag chain. For lower concentration of iron atoms, the value of the magnetic moment was even closer to the isolated chain value.

At lower iron concentration in a nanotube, the estimated deviations of iron atoms from the axis of the tube were increasingly smaller for larger radii of structures, coming close to zero for $\text{Fe}_2@(8,8)_2$ and $\text{Fe}_2@(9,9)_2$. The transition from a “zigzag” to a linear chain has been obtained.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА 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, and 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. 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. – TT 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., Tsurkan 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 $\text{Rb}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ 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.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ..... | 21 |
| ВСТУП..... | 22 |
| РОЗДІЛ 1. ТЕОРІЯ ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ Й ДИНАМІКА ГРАТКИ.... | 29 |
| 1.1 Вступ..... | 29 |
| 1.2 Теорема Хоенберга-Кона й рівняння Кона-Шема..... | 30 |
| 1.3 Наближення для обмінно-кореляційної енергії..... | 33 |
| 1.3.1 Наближення локальної густини..... | 35 |
| 1.3.2 Узагальнене градієнтне наближення..... | 36 |
| 1.4 Методи розрахунку структури енергетичних зон в кристалі..... | 37 |
| 1.4.1 Метод псевдопотенціалу й плоскі хвилі..... | 39 |
| 1.4.2 Метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (LAPW)..... | 42 |
| 1.4.3 Метод проєкційних приєднаних хвиль (PAW)..... | 48 |
| 1.5 Спін-поляризовані системи..... | 51 |
| 1.5.1 Розрахунки з фіксацією спінового моменту..... | 53 |
| 1.6 Динаміка кристалічної ґратки..... | 54 |
| 1.6.1 Метод заморожених фононів..... | 57 |
| 1.6.2 Рівняння руху..... | 58 |
| 1.6.2 Фонони в Γ точці..... | 61 |
| 1.6.3 Особливості розрахунку фононних спектрів в залізовмісних надпровідниках..... | 62 |
| РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ СПІНОВОГО СТАНУ ІОНА ЗАЛІЗА НА ФОНОННІ ЧАСТОТИ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ЗАЛІЗА FeTe й FeSe..... | 63 |
| 2.1 Вступ..... | 63 |
| 2.2 Методика розрахунку..... | 66 |

| | |
|--|-----|
| 2.3 Аномальні оптичні фонони в FeTe халькогеніди. Спіновий стан, магнітний порядок, ангармонічності ґратки..... | 67 |
| 2.3.1 Структура сполуки FeTe і симетрійний аналіз фононів..... | 67 |
| 2.3.2 Залежність енергії основного стану, енергій фононів і позицій атомів від спінового стану іона заліза в FeTe..... | 69 |
| 2.4 Взаємозв'язок між ґратковими та спіновими ступенями свободи в надпровіднику FeSe: динамічні нестабільності спінового стану..... | 76 |
| 2.4.1 Структура FeSe та симетрійний аналіз фононів..... | 76 |
| 2.4.2 Залежність енергії основного стану, z халькогена й енергій фононів в центрі зони Бріллюена від величини магнітного моменту..... | 76 |
| 2.4.3 Порівняння розрахованих фононних частот з експериментальними | 80 |
| 2.5 Висновки..... | 87 |
| РОЗДІЛ 3. ФАЗОВА СЕПАРАЦІЯ У НАДПРОВІДНИКУ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДА ЗАЛІЗА $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$ | 88 |
| 3.1 Вступ..... | 88 |
| 3.2 Симетрійний аналіз і структура сполуки..... | 90 |
| 3.3 Розрахунки зонної структури та динаміки ґратки з перших принципів .. | 93 |
| 3.3.1 Результати розрахунків кристалічної та електронної структури для основної ізолювальної вакансійно-впорядкованої фази $Rb_2Fe_4Se_5$, металевий вакансійно-впорядкованої фази $Rb_2Fe_4Se_5$ та надпровідної неосновної $RbFe_2Se_2$ фази..... | 94 |
| 3.3.2 Залежність енергії основного стану, густини станів на рівні Фермі та відстані між залізом й селеном в тетраедрі $FeSe_4$ в антиферромагнітній та металевій фазах $Rb_2Fe_4Se_5$ | 101 |
| 3.2.3 Розрахунок фононних частот в різних фазах $Rb_2Fe_4Se_5$ та порівняння їх з експериментальними значеннями..... | 104 |
| 3.4 Висновки..... | 108 |

| | |
|---|-----|
| РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРОННІ Й МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІРАЛЬНИХ ТА АХІРАЛЬНИХ НАНОТРУБОК ТИПУ «КРІСЛО», ІНКАПСУЛЬОВАНИХ ЛАНЦЮЖКОМ ЗАЛІЗА..... | 110 |
| 4.1. Вступ..... | 110 |
| 4.2 Модель та метод розрахунку..... | 117 |
| 4.2.1 Хіральні нанотрубки, інкапсульовані лінійним ланцюжком заліза . | 117 |
| 4.2.2 Вуглецеві нанотрубки типу «крісло», інкапсульовані ланцюжком атомів Fe «зигзаг» | 119 |
| 4.3 Результати та обговорення | 122 |
| 4.3.1 Структурні та електронні властивості хіральних нанотрубок, інкапсульованих лінійним ланцюжком заліза | 122 |
| 4.3.2 Магнітні властивості хіральних нанотрубок, інкапсульованих лінійним ланцюжком заліза..... | 124 |
| 4.3.3 Структурні, електронні та магнітні властивості системи Fe ₂ @(n,n)..... | 128 |
| 4.3.4 Структурні, електронні та магнітні властивості системи Fe ₂ @(n,n) ₂ | 132 |
| 4.4 Висновки..... | 134 |
| ВИСНОВКИ | 136 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 138 |
| ДОДАТОК А | 162 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

- DFT – теорія функціонала густини
SDFT – спін-поляризована теорія функціонала густини
LDA – наближення локальної густини
LSDA – наближення локальної спінової густини
GGA – наближення узагальненого градієнта
APW – приєднані плоскі хвилі
LAPW – лінеаризовані приєднані плоскі хвилі
LO, lo – локальні орбіталі
PAW – проєкційні приєднані хвилі
FSM – фіксований спіновий момент
ІЧ – інфрачервона (спектроскопія)
 T_c – критична температура
АФМ – антиферомагнітний
ЯМР – ядерний магнітний резонанс
ВТНП – високотемпературні надпровідники
DOS – густина станів
 μ_B – магнетон Бора
НТ – нанотрубка

ВСТУП

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 [1]) займає провідну позицію серед *ab-initio* методів, що застосовуються у фізиці конденсованого стану. За її допомогою щорічно виконуються тисячі досліджень [2]. Теорія дозволяє замість тривимірної багаточастинкової хвильової функції для опису системи взаємодійних електронів використовувати електронну густину. Знання електронної густини повністю характеризує 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. Нанодроти 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 впорядкованої $Rb_2Fe_4Se_5$ й ізолювальної вакансійно впорядкованої фази $Rb_2Fe_4Se_5$;

- Досліджено зміну електронної структури та магнітних властивостей нанодротів заліза, що розміщені в хіральных та ахіральных 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 $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}$ 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 рамках теорії функціонала електронної густини elk-code [3] (all-electron full-potential linearized augmented-plane wave code), WIEN2k [4] (An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties), VASP [5 – 8] (Vienna Ab initio Simulation Package). Розрахунки були виконані на гід-кластері ДонФТІ НАН України, гід-кластері Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, а також з використанням ресурсів Українського Національного Гріді.

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

1. На прикладі сполук FeTe та FeSe , чисельно досліджено дію механізму взаємодії магнітної та ґраткової підсистем, так званої взаємодії «спіновий стан – ґратка», що проявляється як аномально велике пом'якшення високочастотних фононів.

2. Показано, що аномально велике збільшення частоти $B_{1g}(\text{Fe})$ фононної моди в FeSe , яка є характеристичною модою шарів тетраедрів FeSe_4 , при зниженні температури свідчить про плавну зміну спінового стану заліза з високоспінового при кімнатній температурі до низькоспінового при температурі 7 К.

3. Показана можливість співіснування стисненої немагнітної металевої та магнітної ізолювальної вакансійно впорядкованих $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фаз в сполучі $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$. 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 сполучі $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$ за допомогою розрахунків методом теорії функціонала густини отримані частоти фононів вакансійно упорядкованих $Rb_2Fe_4Se_5$ фаз – ізолювальної і стисненої металевої, а також металевої $Rb_8Fe_2Se_2$ фази. Отримані істотно різні значення частот фононів провідної та ізолювальної $Rb_2Fe_4Se_5$ фаз, що пов'язано з різними спіновими станами заліза в цих фазах.

5. Чисельно отримано зростання провідності та зміна типу провідності (з напівпровідникового на металевий) вуглецевих нанотрубок при інкапсулюванні залізом. Отримана густина станів на рівні Фермі системи може перевищувати густина для ізолюваного ланцюжка за рахунок перерозподілу електронної густини між трубкою і ланцюжком заліза.

6. Показано, що залежно 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 та магнітний момент залежать від ступеня заповнення залізом та радіуса нанотрубки.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані в роботі теоретичні результати про взаємозв'язок спінового стану заліза й динаміки ґратки можна використовувати для аналізу та інтерпретації експериментальних раманівських спектрів, а також для прогнозування властивостей нових шаруватих сполук на основі заліза. Зміна електронної структури і провідності вуглецевої нанотрубки при заповненні її залізом може бути використана для ідентифікації синтезованих структур. Крім того, подібні структури є перспективними матеріалами для використання в спінтроніці та наноелектроніці.

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:

1. II International Conference for Yang Scientists. «Low temperature physics». Харків, Україна, 6 – 10 червня 2011.

2. International Conference «Functional Materials» ICFM' 2011, м. Партеніт, Крим, Україна, 3-8 жовтня 2011.

3. II Всеукраїнська конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології», Київ, Україна, 16 – 18 листопада 2011.

4. 76-th Annual Meeting of the German Physical Society (GPS) and GPS Spring Meeting, Berlin, Germany, 25-30 March 2012.

5. III International Conference for Yang Scientists. «Low temperature physics». Харків, Україна, 14 – 18 травня 2012.

6. Special Meeting celebrating the 80-th Birthday of Victor Eremenko «Critical Phenomena under Extreme Impact (CPUEI-2012)». Kharkov, Ukraine, 10-13 September 2012.

7. 15-й международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», Лоо, Ростов-на-Дону, Россия, 13-18 сентября 2012.

8. Международная конференция «Высокие давления-2012. Фундаментальные и прикладные аспекты». Судак, АР Крым, Украина, 23-27 сентября 2012.

9. 77th Annual Meeting of the German Physical Society (GPS) and GPS Spring Meeting, Regensburg, Germany, 10-15 March 2013.

10. The international conference Superstripes 2013 Quantum in complex matter, Ischia, Italy, 27 May - 1 June 2013.

11. International Conference «Functional Materials» ICFM'2013, смт. Гаспра, Крим, Україна, 29 вересня – 5 жовтня 2013.

12. V International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», Харків, Україна, 2 – 6 червня 2014.

13. IV Міжнародна наукова конференція «Наноструктурные материалы», Мінськ, Білорусь, 7 - 10 жовтня 2014.

14. «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2015) Львів, Україна, 26-29 серпня 2015.

15. VII International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», Харків, Україна, 6 – 10 червня 2016.

Публікації. Основний зміст роботи опубліковано в 24 [9 – 32] наукових роботах, серед них 6 статей [(9 – 14)] 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 [15 – 32] 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.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРІЯ ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ Й ДИНАМІКА ГРАТКИ

1.1 Вступ

Для того, щоб обговорювати властивості системи взаємодійних електронів, природним буде вивчати хвильову функцію багатьох тіл, яка включає в себе всі частинки системи. У випадку твердого тіла це буде означати, що багаточастинкова хвильова функція включає всі електрони та ядра матеріалу, що вивчається. Однак, в більшості випадків в твердих тілах ядерні й електронні ступені свободи можна розділити (наближення Борна-Оппенгеймера, див., наприклад [33]) і, отже, кулонівську енергію дії ядер на електрони можна розглядати як зовнішній потенціал. Таким чином, електронна система описується багаточастинковою хвильовою функцією всіх електронів $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, де \vec{r}_i позначає просторові й спінові координати i -го електрона, та число електронів дорівнює N . Одним з самих ранніх й простих наближень для багатоелектронної хвильової функції Ψ є наближення, яке зробив Гартрі [34], котрий апроксимував Ψ як добуток одночастинкових хвильових функцій. Таким чином, кожна одночастинкова орбіталь задовольняє одноелектронному рівнянню Шредингера з локальним потенціалом, який походить від усередненого поля рештки електронів, так званого потенціалу Гартрі. Зрозуміло, що така підстановка не задовольняє статистиці Фермі. Для того, щоб це виконувалось, багатоелектронна функція записується за допомогою детермінанта Слетера, що призводить до наближення Гартрі-Фока з нелокальним обмінним членом в одночастинковому рівнянні Шредингера. Рівняння, що отримані в методі Гартрі-Фока, є істотно нелінійними й повинні розв'язуватися ітеративно, починаючи з деякого передбачуваного ефективного потенціалу. Далі, необхідно знайти одноелектронні функції Гартрі-Фока, перерахувати ефективний потенціал й продовжувати до досягнення самоузгодження [35]. Необхідно зауважити, що одиничний детермінант Слетера є грубим наближенням, кращого погодження вдається досягти при застосуванні

лінійної комбінації детермінантів Слетера, що також охоплюють збуджені конфігурації. Цей метод відомий як метод накладення конфігурацій (конфігураційної взаємодії) [36] й призводить, в принципі, до точної багаточастинкової хвильової функції, з якої можуть бути отримані потрібні властивості. Але ж кількість необхідних конфігурацій значно зростає зі збільшенням числа електронів, тому метод зазвичай застосовується лише для скінченних атомів.

Інший підхід, що спирається на електронну густину системи, для опису твердого тіла запропонували Томас та Фермі. Вони припустили, що рухи електронів не скорельовані й кінетична енергія може бути записана в локальному наближенні, спираючись на результат для вільних електронів. Хоча успіх теорії Томаса-Фермі для опису реальних систем досить обмежений, вона представляє собою першу спробу описати тверде тіло за допомогою функціонала його електронної густини, що й отримало свій подальший розвиток в теорії функціонала густини, яка викладається далі. Перевагою використання електронної густини є набагато простіший метод отримання густини порівняно з деталями хвильової функції й набагато більш легке масштабування в залежності від розміру системи.

1.2 Теорема Хоенберга-Кона й рівняння Кона-Шема

Теорія функціонала електронної густини базується на теоремі Хоенберга-Кона [37]:

«Густина $\rho(\vec{r})$ основного стану зв'язаної системи взаємодійних електронів в деякому зовнішньому потенціалі $V(\vec{r})$ однозначно визначає цей потенціал» [1].

Згідно з цією теоремою, всі властивості основного стану неоднорідного взаємодійного електронного газу можуть бути описані за допомогою деяких функціоналів електронної густини $\rho(\vec{r})$. Замість звичайного гамільтоніана можна записати

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho] \quad (1.1)$$

(в атомній системі одиниць $\hbar = 1$, $2m_e = 1$, $e = 1$). $V_{ext}(\vec{r})$ – зовнішнє поле, що містить в собі поле ядер; функціонал $G[\rho]$ містить кінетичну та обмінно-кореляційну енергію електронів. Повна енергія системи співпадає з екстремумом функціонала $\delta E[\rho]_{\rho=\rho_0(\vec{r})} = 0$, де $\rho_0(\vec{r})$ – розподіл електронної густини в основному стані, якщо основний стан є не виродженим. Таким чином, для знаходження повної енергії системи E не потрібно знати хвильові функції всіх електронів, достатньо лише визначити функціонал $E[\rho]$, й знайти його мінімум. При цьому, функціонал $G[\rho]$ є універсальним та не залежить від зовнішнього поля.

Слід зауважити, що, оскільки густина $\rho(\vec{r})$ визначає як число частинок N , так і потенціал $V(\vec{r})$ (з точністю до несуттєвої адитивної сталої), вона дає повний гамільтоніан H і оператор числа частинок N для електронної системи. Отже, $\rho(\vec{r})$ неявно визначає всі властивості, що отримуються із H шляхом розв'язання рівняння Шредингера, яке може залежати або не залежати від часу (навіть при наявності додаткових збурень типу електромагнітних полів).

Подальший розвиток ця теорія отримала в роботі Шема і Кона [38], в якій було запропоновано функціонал $G[\rho]$ у вигляді

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}], \quad (1.2)$$

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}.$$

Тут $T[\rho]$ – функціонал кінетичної енергії системи невзаємодійних електронів; ρ_{\uparrow} , ρ_{\downarrow} – густини електронів зі спіном «вверх» та зі спіном «вниз», E_{xc} – функціонал обмінно-кореляційної енергії, який містить багатоелектронні ефекти, що не враховані в теорії Гартрі. До тих пір, поки не конкретизовано вид $E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$, вираз (1.1) є точним. З теореми Хоенберга й Кона також витікає, що

для опису фізичних властивостей системи виявляється несуттєвим з яких хвильових функцій складена реально спостережувана характеристика рівноважного електронного газу – спінова густина. Тому, для практичних застосувань можна використовувати $\rho(\vec{r})$ у вигляді суми квадратів одноелектронних хвильових функцій

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_i |\psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2, \quad (1.3)$$

які задовольняють рівнянням Кона-Шема [38]

$$(-\Delta + V_{\sigma}(\vec{r}))\psi_{i\sigma}(\vec{r}) = E_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (1.4)$$

(Δ тут позначає оператор Лапласа, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ – спіновий індекс) з одноелектронним потенціалом

$$V_{\sigma}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}^{\sigma}(\vec{r}). \quad (1.5)$$

Таке зображення буде строгим, якщо обмінно-кореляційний потенціал в (1.4) визначається як

$$V_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})}. \quad (1.6)$$

Оскільки конкретний вигляд функціонала $E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ невідомий, для практичних розрахунків доводиться використовувати деякі наближення, що будуть розглянуті далі.

Після вибору конкретного вигляду потенціалу $V_{xc}^\sigma(\vec{r})$ задача зводиться до розв'язання рівнянь Кона-Шема (1.4), які дозволяють знайти хвильові функції, а також зарядову ($\rho(\vec{r})$) й спінову ($m(\vec{r})$) густини. Так як кулонівський та обмінно-кореляційний потенціали в (1.4) також залежать від електронної густини, то зазвичай задача розв'язується ітераційним шляхом до досягнення самоузгодження, тобто до тих пір, поки рівняння (1.4) й потенціал, що обчислений для деякої густини $\rho(\vec{r})$, не дадуть в результаті той же самий розподіл зарядової й спінової густин. Коли розв'язок знайдено, енергія основного стану може бути визначена з формули Кона-Шема

$$E_0 = \sum_{i \in occ} \sum_{\sigma} E_{i\sigma} - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - \sum_{\sigma} \int V_{xc}^{\sigma}(\vec{r})\rho_{\sigma}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (1.7)$$

де в першому члені $\sum_{i \in occ}$ означає суму по зайнятим станам. Знання точних виразів для E_{xc} й V_{xc} дозволяє в принципі включити всі багаточастинкові ефекти в розрахунок властивостей основного стану. Ясно, що корисність рівнянь Кона-Шема цілком залежить від наближення для функціонала $E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$, яке одночасно повинно бути достатньо простим та точним.

1.3 Наближення для обмінно-кореляційної енергії

Хоча рівняння Кона-Шема дозволяють перейти від багаточастинкової задачі до ефективного одночастинкового рівняння Шредингера, для розв'язку системи (1.4) необхідно визначити функціонал $E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$. Точний вираз $E_{xc}[\rho]$ для неоднорідного електронного газу може бути записаний у вигляді кулонівської взаємодії електрона з оточуючою його обмінно-кореляційною діркою з густиною заряду $\rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r})$ [39, 40]:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \int \frac{\rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (1.8)$$

де

$$\rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r}) = \rho(\vec{r}') \int_0^2 [g(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) - 1] d\lambda, \quad (1.9)$$

а $g(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)$ – парна кореляційна функція; λ – константа зв'язку.

При цьому виявляється, що $E_{xc}[\rho]$ не залежить від реальної форми обмінно-кореляційної дірки. Якщо використовувати радіус дірки $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$, то отримаємо

$$E_{xc}[\rho] = 4\pi \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \int R dR \bar{\rho}_{xc}(r, R), \quad (1.10)$$

яка залежить тільки від сферично усередненої густини заряду

$$\bar{\rho}_{xc}(r, R) = \frac{1}{4\pi} \int \rho_{xc}(\vec{r}, \vec{R}) d\Omega. \quad (1.10)$$

Густина заряду дірки задовольняє правилу сум [41]:

$$4\pi \int R^2 dR \bar{\rho}_{xc}(r, R) = -2. \quad (1.11)$$

Це означає, що обмінно-кореляційна дірка відповідає зменшенню густини заряду навколо електрона на одиницю, тобто, на заряд електрона.

Для взаємодійної неоднорідної системи кореляційна функція й усереднена густина електронної дірки точно не відомі й тому доводиться робити якісь наближення.

1.3.1 Наближення локальної густини

Найбільш простим та достатньо успішним, а також найчастіше вживаним є наближення локальної густини (LDA – local density approximation), в якому $\rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r})$ береться в такому ж вигляді, як і для однорідного електронного газу, але з густиною в кожній точці простору, яка замінена на локальну величину зарядової густини $\rho(\vec{r})$:

$$\rho_{xc}(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r}) = \rho(\vec{r}) \int_0^2 [g_0(|\vec{r} - \vec{r}'|, \lambda, \rho(r)) - 1] d\lambda, \quad (1.12)$$

де $g_0(|\vec{r} - \vec{r}'|, \lambda, \rho(r))$ – парна кореляційна функція однорідної електронної системи. Це наближення задовольняє правилу сум (1.11), що є головною причиною його успіху.

Проводячи підстановку (1.12) в (1.8), одержуємо:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}. \quad (1.13)$$

Для спін-поляризованих систем використовується наближення локальної спінової густини (LSDA):

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.14)$$

Тут ε_{xc} – обмінно-кореляційна енергія, яка приходить на одну частинку однорідного електронного газу з густиною $\rho(\vec{r})$ (у випадку врахування спінової поляризації $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ та $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ для спінів, що направлені відповідно вгору і вниз). Це наближення відповідає оточенню кожного електрона обмінно-кореляційною діркою й повинно бути достатньо точним, коли густина змінюється повільно. Визначення вигляду функції ε_{xc} являє собою дуже складну задачу. Зазвичай вона

розв'язується виведенням деякої «наближеної» формули для енергії однорідного вільного електронного газу.

Обмінна частина $\varepsilon_x(\rho)$ може бути розрахована аналітично, спираючись на формулу:

$$\varepsilon_x = -\frac{0,458}{r_s}, \quad (1.15)$$

де r_s – радіус сфери, яка містить один електрон та визначається сферою об'єму $(4\pi/3)r_s^3$, що дорівнює оберненій густині. Частина, яка пов'язана з кореляцією, була вперше розрахована з використанням квантових методів Монте Карло [42, 43]. Наближення спінової густини, вочевидь, є точним для однорідного електронного газу. Тим не менш, виявляється, що LDA дає розумні результати не тільки для металів з майже вільними електронами, а й також для атомів і молекул, де умова повільної зміни густини не може бути застосована. Насправді, велика кількість розрахунків показала, що LDA дає енергії іонізації атомів, енергії дисоціації молекул з точністю зазвичай 10-20%. Навіть для такої простої системи як ізольований атом гідрогену, повна енергія в наближенні локальної густини становить 0.976 Ry замість 1.0 Ry [44]. Але, наприклад, структурні дані, такі як довжини зв'язків або частоти коливань, співпадають з експериментальними величинами з точністю 1-5%. При цьому, самоузгоджене розв'язання рівнянь Кона-Шема з використанням LDA принципово достатньо легка задача, набагато легша за розв'язання рівнянь Гартрі-Фока.

1.3.2 Узагальнене градієнтне наближення

Наступним кроком в урахуванні обміно-кореляційних ефектів була побудова функціонала, який залежить не тільки від локальної густини, а й також від градієнта густини. Подібний підхід не покращив точність, а навіть привів до

зворотного результату, з-за того, що перестало виконуватися правило сум. Це призвело до появи сімейства нових методів, що зазвичай називаються узагальненими градієнтними наближеннями – GGA (generalized gradient approximations) [45 – 52].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}) d\vec{r} \quad (1.16)$$

Тут використовується додаткова інформація про електронний газ з густиною, яка повільно змінюється в просторі й різноманітні вдалі вирази для $f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow})$. При побудові функціоналів використовувались правила сум, загальні властивості скейлінга, асимптотична поведінка «хвостів» ефективних потенціалів й густин окремих атомів та сукупностей атомів. Розрахунки показали, що використання різних форм GGA замість LDA призводить до зменшення похибок (як правило в 3-5 рази) при знаходженні енергій атомізації для ряду добре вивчених малих молекул, що складаються з легких атомів. Похибки звичайно складають $\pm(2-3)$ кГ·моль⁻¹ на атом, що лише в два рази більше ніж при використанні кращих сучасних багаточастинкових методів [53]. При описі властивостей кристалів, GGA поліпшує згоду розрахованих модулів пружності [54], енергій зв'язку [55] й сталих кристалічної ґратки [54, 56 – 58] з експериментально спостережуваними значеннями.

Останнім часом було розвинуто дуже велику кількість методів калькуляції обміну й кореляції, в основному для квантово-хімічних розрахунків. Але для розрахунків кристалічних структур на даний момент частіш за все використовуються LDA (LSDA) й декілька видів GGA наближень.

1.4 Методи розрахунку структури енергетичних зон в кристалі

Тепер, вибравши якийсь наближення для обмінно-кореляційного потенціалу, необхідно розв'язати одночастинкові рівняння (1.4). $\psi_{i\sigma}$ – математично

одночастинкові орбіталі. Розв'язок в більшості методів означає, що необхідно знайти коефіцієнти розкладення c_j^i хвильової функції електрона в кристалі по даним базисним функціям:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^P c_j^i \phi_j^b(\vec{r}) \quad (1.17)$$

P – кількість базисних функцій, є принципово нескінченною. На практиці звичайно мають справу з обмеженим базисним набором функцій. За допомогою такого базисного набору неможливо точно описати ψ_i , але треба намагатися знайти базис, котрий дасть функцію, найбільш близьку до ψ_i .

При цьому, хвильова функція має задовольняти теоремі Блоха [59]:

$$\psi_i(\vec{r} + \vec{R}_v) = \exp(i\vec{k}\vec{R}_v)\psi_i(\vec{r}) \quad (1.18)$$

де \vec{R}_v – вектори прямої ґратки, \vec{k} – хвильовий вектор або квазіімпульс електрона. Звідси виходить залежність розв'язків рівняння (1.4) від квазіімпульсу та їх представлення у вигляді

$$\psi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\vec{r})u_k(\vec{r}), \quad (1.19)$$

$u_k(\vec{r})$ має періодичність ґратки кристала

$$u_k(\vec{r} + \vec{R}_v) = u_k(\vec{r})$$

Залежність енергій $E(\vec{k})$ та хвильових функцій $\psi_k(\vec{r})$ від квазіімпульсу й лежить в основі уявлень про енергетичну зонну структуру кристалів.

Потім використовується варіаційний метод Рітца, який зводить проблему розв'язання диференціального рівняння другого порядку до алгебраїчної задачі власних значень та власних векторів. Якщо застосувати цей метод та провести варіювання по коефіцієнтам c_j^i , в результаті будуть отримані секулярні рівняння.

Функція $E(\vec{k})$ визначається нулями секулярного детермінанта. Діагоналізація матриці гамільтоніана призводить до P власних значень й P наборам коефіцієнтів, за допомогою яких кожна з P власних функцій розкладається по функціям базису. Чим більше P , тим краще наближення для власної функції, але тим більше часу тратиться на діагоналізацію матриці.

Для того, щоб базисний набір був «гарним», він повинен задовольняти вимогу *ефективності* – достатньо точно описувати базисну функцію за допомогою щонайменшої кількості базисних функцій та вимогу *неупередженості* – не повинно бути прихованих тенденцій до отримання відокремленого, «вбудованого» розв'язку. Далі розглянемо деякі найбільш розповсюджені базисні набори.

1.4.1 Метод псевдопотенціалу й плоскі хвилі

Найбільш простим й зрозумілим базисом є базис з плоских хвиль. Він задовольняє вимогам, які зазначені раніше і його математична простота робить простішим розвиток теорії та програмування. Відомо, що будь-яка власна функція $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ періодичного гамільтоніана може бути точно розкладена по базису з плоских хвиль за допомогою нескінченного набору коефіцієнтів $c_{\vec{k}}^{n,\vec{k}}$:

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (1.20)$$

Якщо порівняти це рівняння з більш загальним формулюванням (1.17), то видно, що i означає (n, \vec{k}) и $j = \vec{k} + \vec{K}$. Тоді одна базисна функція буде мати вигляд:

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (1.21)$$

Слід зазначити, що цей базисний набір є k - залежним: всі власні стани $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ що мають однакове \vec{k} , але різне n , будуть розкладені в базисний набір з цим окремим значенням \vec{k} . Для власних станів з іншим \vec{k} буде використано новий базисний набір з іншим \vec{k} .

Кількість плоских хвиль визначається найменшою довжиною, яка повинна бути описана в реальному просторі. Для опису вельми осцилювальних хвильових функцій необхідна, таким чином, величезна кількість плоских хвиль. Але ця, найбільш осцилювальна частина хвильових функцій, знаходиться поблизу ядер, а приядерна область в твердих тілах повністю екранована від більш зовнішніх областей, й тут електрони не будуть дуже відрізнятися від електронів у вільному атомі. Електрони в твердих тілах можна розділити на остов («core», близькі до ядра електрони) й валентні, слабо взаємодійні з ядром, електрони. В більшості випадків, електрони остова доволі сильно зв'язані й не дають помітного відгуку на рухи валентних електронів. Таким чином, їх можна розглядати як істотно зафіксовані. Відтак, можна замінити потенціал цих внутрішніх областей, остова, на псевдопотенціал, хвильові функції основного стану ϕ^{ps} якого імітують всі електронні хвильові функції зовні обраного радіуса остова. Для багатьох елементів отримані хвильові функції ϕ^{ps} цілком гладкі й можуть бути добре описані з використанням плоских хвиль тільки з малими \vec{k} . Таким чином, плоскі хвилі стають простим та ефективним базисом для псевдохвильових функцій, що є основою їхньої популярності. Але тепер необхідно генерувати й використовувати псевдопотенціал замість реального кристалічного потенціалу.

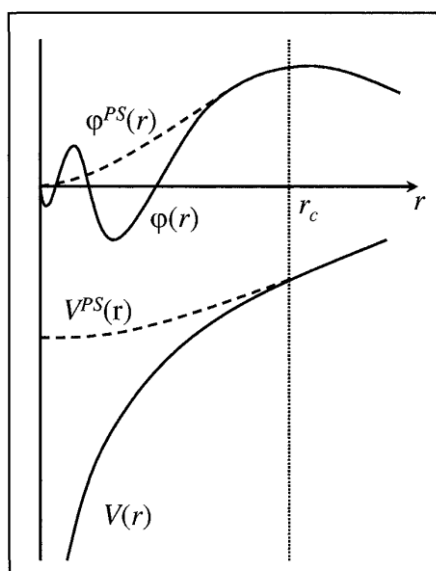


Рис. 1.1. Схематична ілюстрація заміщення повноелектронної хвильової функції $\phi(\vec{r})$ і потенціалу основа $V(\vec{r})$ псевдохвильовою функцією $\phi^{PS}(\vec{r})$ та псевдопсевдопотенціалом $V^{PS}(\vec{r})$.

Немає єдиного алгоритму для побудови псевдопотенціалу для кожного елемента. Можливо необмежене число виборів псевдопотенціалу. Існують цілі, яких намагаються досягти автори при побудові псевдопотенціалів в процесі їх еволюції: по-перше псевдопотенціал повинен бути якомога більш м'яким, на скільки можливо, тобто він повинен дозволяти розкладання валентних псевдохвильових функцій з використанням мінімально можливої кількості плоских хвиль; по-друге, він повинен бути на стільки переносимим, на скільки це можливо (в тому сенсі, що потенціал, створений для даної атомної конфігурації повинен коректно відтворювати інші конфігурації), щоб забезпечити надійність в застосуванні до конденсованого стану, де потрібен потенціал, що відрізняється від атомного; і по-третє, псевдо-зарядова густина (зарядова густина, побудована на псевдохвильових функціях) повинна відтворювати валентну зарядову густину з найбільш можливою точністю.

1.4.2 Метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (LAPW)

1.4.2.1 Метод приєднаних плоских хвиль (APW)

Альтернативним методом розрахунку зонної структури твердого тіла, що не вимагає введення псевдопотенціалу, є метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль, LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), що має своїм попередником метод приєднаних плоских хвиль, APW (Augmented Plane Wave). У свою чергу, APW був розроблений Слетером в 1937 році [60, 61]. Суть цього методу полягає в наступному: поблизу атомних ядер потенціал і хвильова функція подібні таким для вільного атома – вони швидко змінюються і практично сферично симетричні, а в просторі між атомами потенціал і хвильові функції є більш гладкими. Відповідно до цього, простір ділиться на області: сфери з радіусами R_α (α різний для всіх атомів) навколо кожного атома (позначені S_α на рис. 1.2) і простір навколо них. Сфери часто називаються маффін-тін (muffin tin) сферами, а частина простору, зайнята сферами, маффін-тін областю. Простір, що залишився – проміжний простір (interstitial), позначається I . Для кожної області використовується свій базис: розв'язки радіального рівняння Шредінгера всередині сфер і плоскі хвилі в міжатомних областях (рис. 1.2)

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}'), \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (1.35)$$

\vec{k} , \vec{K} и \vec{r} позначають те ж, що зазвичай, V – об'єм елементарної комірки. Базисний набір APW є \vec{k} -залежним, також як і базис плоских хвиль. Положення всередині сфери відносно центра для кожної сфери буде $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ (рис. 1.2). Y_m^l – сферичні гармоніки, $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$, також як і E – поки невизначені параметри, E має розмірність енергії. u_l^α – розв'язки радіальної частини рівняння Шредінгера для

вільного атома α при енергії E . Для реального вільного атома з урахуванням граничних умов $u_l^\alpha(r, E)$ повинні обнулятися при $r \rightarrow \infty$, обмежуючи кількість значень енергії E , для яких може бути знайдено розв'язок u_l^α . Але в даному випадку ці граничні умови незастосовні і можливо знайти чисельне розв'язання для будь-якого значення E . Тобто, u_l^α самі по собі не мають фізичного змісту, але це не важливо, так як u_l^α не є власною функцією, а є частиною базисної функції.

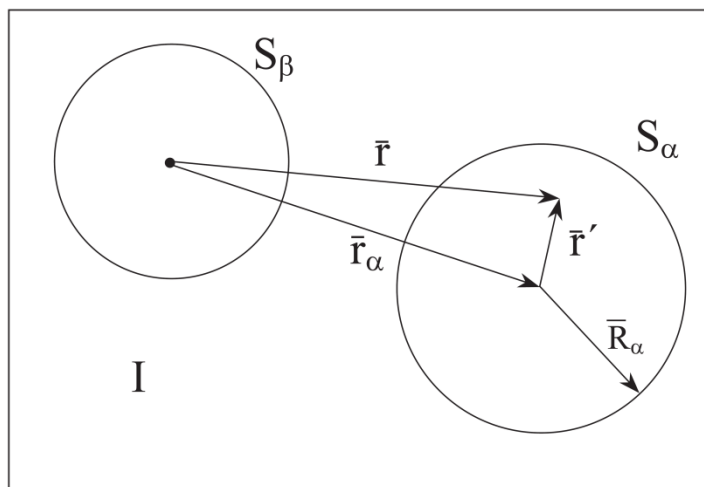


Рис. 1.2. Поділ елементарної комірки на область маффін-тіну і проміжний простір для випадку двох атомів. Чорна точка – початок осей координат (який може, але не обов'язково має збігатися з ядром атома).

Для того, щоб кінетична енергія була строго визначена, власні функції не повинні перериватися. Щоб цього не сталося, необхідно вимагати, щоб плоскі хвилі зовні сфери збігалися з функціями всередині сфери по всій поверхні сфери (за величиною, але не за нахилом). Для цього плоскі хвилі розкладаються по сферичним гармонікам поблизу центру сфери атома. Застосовуючи граничні умови, можна отримати вирази для визначення коефіцієнтів $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$.

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l \left(\left| \vec{k} + \vec{K} \right| R_\alpha \right) Y_m^{l*}(\vec{k} + \vec{K}) \quad (1.36)$$

j_l – функція Бесселя порядку l . На границі сфери $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$.

В принципі, в розкладанні виходить нескінченне число членів, що призводить до нескінченного числа коефіцієнтів $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ для досягнення співпадіння величин, на практиці, звичайно, відбувається відсікання на деякій величині l_{\max} . Для плоских хвиль параметр відсікання K_{\max} повинен бути таким, щоб забезпечити співпадіння плоских хвиль і сферичних гармонік на границі сфери, що призводить до умови $R_\alpha K_{\max} = l_{\max}$, якою визначається розумний вибір цих величин. E_l – енергетичні параметри, є варіаційними коефіцієнтами в методі APW.

Якщо взяти E_l як фіксований параметр, APW можна використовувати в якості базису. Дотримуючись стандартної схеми, можна розрахувати матричні елементи гамільтоніана і матриці перекриття (тому що APW неортогональні), розв'язати секулярне рівняння і визначити власні значення енергії і хвильові функції. Але це будуть розв'язки тільки при енергії E_l , вони позбавлені варіаційної свободи, що дозволяє врахувати зміни в хвильовій функції в міру того, як енергія зони відхиляється від E_l . Тобто, E_l повинні бути рівні енергіям зони. Це означає, що енергія зони (при фіксованому \vec{k}) не може бути отримана після однієї діагоналізації. Далі, необхідно розраховувати секулярний детермінант як функцію енергії і визначати його корені, що призводить до набагато більш громіздкої процедури, зокрема, для загальних точок \vec{k} , де розмір секулярного рівняння не можна зменшити за допомогою симетрії, і для систем з великою кількістю зон (атомів в елементарній комірці).

1.4.2.2 Метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (LAPW)

В методі лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (LAPW – Linearized Augmented Plane Wave) [62] базисні функції – це лінійні комбінації радіальних функцій $u_l(r)Y_l(\hat{r})$ та їхніх похідних по параметру лінеаризації E_l . Якщо

розрахувати u_l^α при деякій енергії E_0 , то можна зробити розкладання в ряд Тейлора і знайти їх при енергіях в околі E_0 (тут $\epsilon_{\bar{k}}^n$ – власний стан):

$$u_l^\alpha(r', \epsilon_{\bar{k}}^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_{\bar{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{u_l^{\alpha, \bar{k}}(r', E_0)} + O(E_0 - \epsilon_{\bar{k}}^n)^2 \quad (1.37)$$

Підстановка перших двох членів в рівняння (1.36) для фіксованого E_0 дає визначення LAPW. Все це має ціну: різниця енергій $(E_0 - \epsilon_{\bar{k}}^n)$ невідома і введено поки невизначений параметр $B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$:

$$\phi_{\bar{k}}^{\bar{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\bar{k}+\bar{K})\cdot\vec{r}}, \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} u_l^{\alpha, \bar{k}}(r', E_0)) Y_m^l(\hat{r}'), \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (1.38)$$

Для того, щоб визначити $A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$ і $B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$, необхідно вимагати, щоб функція в сфері збігалася з плоскою хвилею і за величиною й за нахилом на поверхні сфери. Це можна зробити, порівнявши розкладання, аналогічне такому для APW і його радіальну похідну. В результаті отримуємо систему 2x2, яка може бути розв'язана щодо обох коефіцієнтів.

LAPW в просторі між атомами є плоскими хвилями, як і в APW методі, а всередині сфери вони мають більшу варіаційну свободу, ніж APW. Це вдається тому, що якщо E_l злегка відрізняється від енергії зони, лінійна комбінація буде відтворювати радіальну функцію APW, сконструйовану на енергії зони.

LAPW є хорошим базисним набором у відносно широкому діапазоні енергій, так що зазвичай всі валентні зони можуть бути отримані з одним набором E_l . У деяких випадках, для яких це не так, енергетичний діапазон може бути розділений на декілька областей, розв'язки для яких шукаються окремо. У

LAPW методі точні значення енергії для даної точки \vec{k} отримуються після однієї діагоналізації, на відміну від APW. Через більшу гнучкість всередині сфер завдяки використанню похідних, в даному методі немає складнощів з відтворенням несферичності потенціалів всередині маффін-тіну, але це призводить до більшого значення параметра обрізання плоских хвиль для досягнення збіжності розрахунку. Крім того, тривалість розрахунків може бути істотно знижена за рахунок акуратного вибору радіусів сфер. Сфери не повинні перекриватися, але і не повинні бути занадто малі.

1.4.2.3 Базиси з локальними орбіталями

Були зроблені спроби узагальнення методу LAPW на похідні вищих порядків [63], але це призвело до набагато більш повільної збіжності і не набуло широкого поширення. В [64] цей підхід був модифікований додаванням спеціально сконструйованих локальних орбіталей. Він був застосований в [65] і відомий як APW+lo. Далі слідують приклади його застосування. Так, для розрахунку станів, що відносяться до напів-кору (semi-core) в набір LAPW вводяться локальні орбіталі LAPW+LO, які визначаються як:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) \right) Y_m^l(\hat{r}'), \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (1.39)$$

Локальна орбіталь визначається для конкретних l , m і для конкретного атома α . Локальна орбіталь дорівнює нулю в міжатомній області і всередині сфер інших атомів. Вона не зв'язана з плоскими хвилями в міжатомній області, тобто локальні орбіталі \vec{k} або \vec{K} незалежні. Три коефіцієнта $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ і $C_{lm}^{\alpha,LO}$ визначаються з вимоги ортогональності LO й нульової величини і нахилу на границі маффін-тіну.

Додавання локальних орбіталей збільшує LAPW базовий набір, але їх кількість мала в порівнянні з числом лінеаризованих хвиль. Це трохи збільшує час розрахунку, зате сильно покращує його точність. Тому, LO використовуються завжди.

Наступний базис – APW+lo. Цей базисний набір поєднує в собі позитивні моменти від APW і LAPW+LO. Він містить два види функцій. Перші – APW з набором фіксованих енергій $E_{1,l}^\alpha$:

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{k})\cdot\vec{r}}, \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{k}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}'), \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (1.40)$$

Як було сказано, APW не дає гарного опису власних функцій. Базисний набір розширюється за рахунок додавання функцій другого типу – локальних орбіталей, але іншого виду, не таких як в LAPW+LO. Тому, вони позначаються маленькими літерами «lo» APW+lo і визначаються як:

$$\phi_{\alpha, lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, \vec{r} \notin S_\alpha \\ (A_{lm}^{\alpha, lo} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) Y_m^l(\hat{r}')), \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (1.41)$$

Використовується той же самий набір енергій $E_{1,l}^\alpha$, що і для відповідних APW (хоча це і не є строго необхідним). Два коефіцієнта $A_{lm}^{\alpha, lo}$ й $B_{lm}^{\alpha, lo}$ визначаються з нормалізації та вимоги нульового значення (але не нульового нахилу) локальної орбіталі на границі маффін-тіну. Виходить, що і APW і локальна орбіталь безперервні на сфері, але їх перші похідні мають розриви.

Базисний набір APW+lo виходить трохи меншим, ніж LAPW+LO, і для отримання власного значення виконується одна діагоналізація.

Деякі випадки можуть вимагати більшого K_{\max} для LAPW – валентні d - і f -стани, а також стани в атомах, маффін-тін сфери яких набагато менше за інші сфери в елементарній комірці. В такому випадку зручніше порахувати ці стани з

APW+lo орбіталями, а для інших використовувати LAPW базис. Це зручно зробити тому, що при одному і тому ж значенні $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$ APW+lo базис значно більше, тобто опис з його допомогою буде точніше, ніж LAPW. Але використовувати більший базис вигідно тільки там, де він корисний. Такий підхід призводить до змішаного LAPW/APW+lo базисного набору.

У разі APW+lo базису також виникає проблема станів напів-остова. Вирішується вона так само, як і в разі LAPW – додаванням локальних орбіталей, що дає в результаті базис APW+lo+LO. Визначення локальної орбіталі для APW+lo:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ (A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) Y_m^l(\hat{r}')), \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (1.42)$$

Тут $A_{lm}^{\alpha,LO}$ і $C_{lm}^{\alpha,LO}$ знаходяться з вимоги нормальності LO і нульового значення (але не нульового нахилу) на границі сфери.

1.4.3 Метод проекційних приєднаних хвиль (PAW)

Останнім часом набув поширення ще один метод побудови базисного набору – метод проекційних приєднаних хвиль (Projector Augmented Wave – PAW) [66, 67]. Мета даного методу, як і попередніх – розкладання одночасткової повноелектронної хвильової функції Кона-Шема $\psi_n(\vec{r})$. У методі PAW це робиться шляхом запису повноелектронної хвильової функції як суми деяких інших функцій, кожна з яких може бути природним шляхом розкладена по базису:

$$\psi_n(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \sum_i \left(\underbrace{\phi_i^a(\vec{r})}_1 - \underbrace{\phi_i^a(\vec{r})}_2 \right) \left\langle \underbrace{\tilde{p}_i^a}_3 \middle| \tilde{\psi}_n \right\rangle \quad (1.43)$$

Перший член рівняння (1.43) – псевдохвильова функція $\tilde{\psi}_n(\vec{r})$. Ця функція ідентична повноелектронній одночастковій хвильовій функції Кона-Шема $\psi_n(\vec{r})$, виключаючи область всередині приєднаних сфер. Цю різницю і описують інші три члени. Приєднані сфери з центрами на атомах грають ту ж роль, що і маффін-тін сфери в методах APW. Індекс a пробігає всі приєднані сфери (атоми) в елементарній комірці. У середині приєднаних сфер, псевдохвильова функція більш гладка, ніж повноелектронна хвильова функція, подібно до того, як це відбувається в методі псевдопотенціалу. Відношення між повноелектронною і псевдохвильовою функціями можуть бути формально описані оператором трансформації τ^a , що діє в відповідній приєднаній сфері:

$$\psi_n(\vec{r}) = \left(1 + \sum_a \tau^a\right) \tilde{\psi}_n(\vec{r}) \quad (1.44)$$

Ці оператори перетворення такі, що перетворюють функцію всередині сфери в a повноелектронну функцію. Як виглядає цей оператор визначається вибором об'єктів 1-3.

1. $\phi_i^a(\vec{r})$: повноелектронні часткові функції. Це базисні функції, на які може бути розкладена повноелектронна хвильова функція. Так як розкладання необхідне всередині приєднаної сфери, для кожного атома можуть бути обрані різні варіанти. Один з можливих варіантів – вибір розв'язку радіальної частини рівняння Шредінгера для вільного атома. Це подібно до того, що робиться для APW-подібних методів всередині маффін-тїну.

Той же самий оператор τ може бути використаний для створення псевдо версій повноелектронних часткових функцій, які називаються псевдо часткові хвилі $\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$:

$$\phi_i^a(\vec{r}) = (1 + \tau^a) \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}) \quad (1.45)$$

Рівняння записано для деякого атома, немає підсумовування по атомам. Дія оператора τ^a повністю визначається вибором повноелектронних часткових хвиль і псевдо часткових хвиль. Вибір останніх поділяється на два етапи: різний вибір треба зробити всередині і зовні приєднаних сфер:

2. $\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$: псевдо часткові хвилі (зовні сфер). За межами приєднаних сфер, псевдо часткові хвилі вибираються ідентичними повноелектронним хвилям.

3. \tilde{p}_i^a : проекційні функції (псевдо часткові хвилі всередині сфер). Можуть бути обрані таким чином, щоб формувати базис для псевдохвильової функції всередині сфери

$$\tilde{\psi}_n(\vec{r}) = \sum_i C_{ni}^a \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}), \vec{r} \in \text{сфері "a"} \quad (1.46)$$

Причому, ψ_n може бути розкладена по ϕ_i^a з такими ж коефіцієнтами C_{ni}^a . Якщо вибрати набір проекційних функцій ортонормальним до псевдо часткових хвиль ($\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_i^a \rangle = \delta_{ij}$), то коефіцієнти C_{ni}^a стають ідентичними скалярному добутку між проекційною функцією і псевдохвильовою функцією:

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle = C_{ni}^a \quad (1.47)$$

Вибір відповідної проекційної функції для кожного елемента періодичної таблиці – це свого роду мистецтво і може істотно збільшити швидкість і точність розрахунків в DFT.

Коли визначені ці три компоненти рівняння (1.43), воно може бути переписано точно. Крім того, вибір ϕ й $\tilde{\phi}$ однозначно визначає $\tilde{\psi}_n$. Тепер можна підставити вираз для ψ_n в рівняння Кона-Шема, після чого вони можуть бути

переписані в нове рівняння, в якому все відомо і воно може бути вирішено для $\tilde{\psi}_n$.

1.5 Спін-поляризовані системи

При викладі в попередніх пунктах теорії функціонала густини, її було представлено з урахуванням спінової поляризації. Це так звана спінова теорія функціонала густини, що є узагальненням DFT, і бере свій початок в роботах [68, 40]. Тут зарядова густина доповнена спіноюю густиною $m(\vec{r})$. У загальному випадку це безперервне тривимірне векторне поле; величина і напрямок $m(\vec{r})$ змінюються від положення до положення. У природі магнетизм часто є неколінеарним, тобто напрямок намагніченості дійсно змінюється від точки до точки. Тим не менш, багато цікавих магнітних систем якщо не колінеарні, то добре апроксимуються як колінеарні. У разі колінеарного магнетизму, залежність від напрямку $m(\vec{r})$ редукується до знаку і, отже, теорія може бути сформульована в термінах двох скалярних полів, густини зі спіном вгору $\rho_\uparrow(\vec{r})$ і густини зі спіном вниз $\rho_\downarrow(\vec{r})$. Це призводить до рівнянь:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) + \rho_\downarrow(\vec{r}) \quad (1.48)$$

$$m(\vec{r}) = \rho_\uparrow(\vec{r}) - \rho_\downarrow(\vec{r})$$

В цьому випадку теорема Хоенберга-Кона узагальнюється на стан такий, що повна енергія істинного основного стану – це варіаційний функціонал спінових густин [68, 69].

$$E = E[\rho, m] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] , \quad (1.49)$$

Де перша частина рівняння може бути застосована так само в загальному, неколінеарному випадку. Енергія може бути розкладена як в рівнянні (1.2). Кулонівські члени залишаються функціоналами повної густини, але кінетична енергія і обмінно-кореляційний члени стають функціоналами двох спінових густин. Далі, використовуючи варіаційний принцип, отримуємо рівняння Кона-Шема для спін-поляризованих систем в SDFT (спінова теорія функціонала густини) й так само рівняння для обмінно-кореляційної потенціалу (1.6), і вираз для енергії основного стану (1.7).

Зауваження:

1. При переході до спин-поляризованих розрахунків єдина густина замінюється на дві спінові густини.

2. Для двох спінових компонент отримуються окремі набори орбіталей Кона-Шема, і необхідно розв'язувати два набори одночасткових рівнянь для того, щоб знайти ці компоненти.

3. Потенціал V_{xc}^σ залежить від спіна; і це єдиний член одночасткового гамільтоніана, який явно залежить від спіна.

4. У виразі для повної енергії E_{xc}^σ – тепер функціонал двох спінових густин. E_{xc} сприяє спін-поляризованим розв'язкам, член, що відповідає одночастинковій кінетичній енергії в рівняннях Кона-Шема, не сприяє їм. Чи є матеріал магнітним чи ні, залежить від балансу між цими двома членами.

Так як в спіновій густині містяться додаткові ступені свободи, спін-поляризовані рівняння Кона-Шема часто мають кілька самоузгоджених розв'язків, що відповідають різним стабільним спіновим конфігураціям. Визначення того, яка з них є основною (має найнижчу енергію) і чи не було якийсь розв'язок упущено, може зажадати перебору варіантів. За допомогою методики фіксації спінового моменту можна значно спростити пошук основного стану для магнітних систем.

1.5.1 Розрахунки з фіксацією спінового моменту

Незважаючи на те, що можливо досліджувати магнітні матеріали, використовуючи стандартні самоузгоджені LSDA підходи для електронної структури, магнітні фазові діаграми простих елементів перехідних металів і бінарних сполук були детально вивчені лише із застосуванням процедури фіксування спінового моменту (FSM) [70], яка значною мірою полегшує вивчення магнітних матеріалів, особливо в феромагнітних фазах.

FSM підхід ґрунтується на розрахунку повної енергії з повним моментом, який є фіксованим. У цьому випадку повна енергія може бути отримана як функція від спінового моменту. При цьому цілком звичайним є кілька мінімумів на кривій $E(M)$ [71 та посилання там]. Ці метастабільні стани можуть бути легко ідентифіковані і досліджені з використанням FSM підходу.

З використанням умови збереження повного заряду окремо фіксуються сумарні спінові густини зі спіном вгору і спіном вниз (сума густини являє собою загальний заряд, а різниця – спіновий момент). FSM розрахунки відбуваються точно так само як стандартні LAPW розрахунки, тільки енергії Фермі визначаються окремо для спін-вгору і спін-вниз каналів. Ґрунтуючись на це, окремо будуються зарядові густини зі спіном вгору і в низ. Розрахунки повної енергії такі ж самі, як і в стандартних методиках, сума власних значень включає власні значення зайняті при побудові спінових густин. Ця процедура еквівалентна виконанню розрахунків з використанням стабілізуючого постійного поля B і корекції B для отримання бажаної величини спінової намагніченості M . Так, наприклад, в програмі `elk` корекція відбувається шляхом додавання до поля вектора, пропорційного різниці між розрахованим моментом на i -му циклі самоузгодження і необхідним моментом [72]

$$B_{FSM}^{i+1} = B_{FSM}^i + \lambda(\mu^i - \mu_{FSM}), \quad (1.50)$$

де B_{FSM} – ефективне магнітне поле, μ_{FSM} – фіксована величина спіну, λ – коефіцієнт масштабування.

Використання FSM процедури полегшує ідентифікацію метастабільних феромагнітних фаз. Крім того, самоузгоджені ітерації з FSM набагато стабільніші, ніж стандартні спін-поляризовані розрахунки. Так, якщо $E(M)$ майже плоска, то в стандартних розрахунках заряд може перетікати між двома спіновими каналами з дуже незначною різницею енергії. Через це досягти повної збіжності в спін-поляризованих системах може бути досить важко. FSM же розрахунки сходяться так швидко, як не спін-поляризовані. Більш того, FSM процедура корисна в отриманні хороших початкових спінових густин, необхідних для стандартних спін-поляризованих розрахунків. У багатьох перехідних металах, які є феромагнетиками, не спін-поляризовані розв'язки метастабільні, і самоузгоджені розрахунки, що стартують з густин, не достатньо наближених до магнітних станів, можуть привести до немагнітних результатів.

Хоча процедура фіксації спінового моменту була сформульована для використання без включення спін-орбітальної взаємодії, вона може бути узагальнена на випадок, коли спін-орбітальна взаємодія враховується [73].

1.6 Динаміка кристалічної ґратки

Повний гамільтоніан твердого тіла складається з наступних членів:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el}(\vec{r}) + \hat{H}_{lat}(\vec{R}) + \hat{H}_{el,lat}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.51)$$

Тут \vec{r} і \vec{R} позначають позиції всіх електронів та ядер, відповідно. В цьому виразі \hat{H}_{el} та \hat{H}_{lat} містять кінетичну і потенційну енергії, а $\hat{H}_{el,lat}$ описує взаємодію між електронами та ядрами.

В першу чергу, зауважимо, що маси електронів та ядер відрізняються на 3 порядки. Відповідно, швидкість електронів набагато більша, ніж швидкість ядер,

так що вони можуть практично миттєво слідувати зміні атомних позицій. Отже е, електрони можна розглядати як такі, що рухаються в статичному полі ядер, розташованих в фіксованих атомних позиціях, описуваних координатами \vec{R} .

$$\left[\hat{H}_{el}(\vec{r}) + \hat{H}_{el,lat}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \psi_{el} = E_{el}(\vec{R}) \psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.52)$$

Це наближення Борна-Оппенгеймера. Немає загального критерію для застосування цього наближення, тобто для нехтування взаємодією між коливаннями ґратки та збудженнями електронної системи (електрон-фононою взаємодією). Можна очікувати, що наближення буде застосовано до ізоляторів, де ширина забороненої зони близько 1 еВ, набагато більше 10 меВ, типових для коливальних збуджень. Але було показано, що апроксимація досить точна в плані коливальних енергій навіть для металів, які не мають забороненої зони в електронному спектрі [74]. З іншого боку, електрон-фононна взаємодія, яка може бути домінуючим ефектом при низьких температурах, впливає на час життя коливальних станів. Далі мається на увазі, що всюди використовується наближення Борна-Оппенгеймера.

В явному вигляді гамільтоніан матиме вигляд:

$$\hat{H}(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_k^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{k \neq l} \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|} - \sum_{kK} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_k - \vec{R}_K|} + E_N(\vec{R}) \quad (1.53)$$

Тут \vec{R}_K – координати K -го ядра, M_K – його маса, $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_K\}$ – набір координат ядер, Z_K – заряд K -го ядра, e – заряд електрона, $E_N(\vec{R})$ – електростатична взаємодія між різними ядрами:

$$E_N(\vec{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{K \neq L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} \quad (1.54)$$

Рівноважна геометрія системи визначається з умови рівності нулю сил, що діють на кожне ядро:

$$\vec{F}_K \equiv \frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_K} = 0, \quad (1.55)$$

де $E(\vec{R})$ – енергія основного стану системи взаємодійних електронів, що рухаються в полі фіксованих ядер. Коливальні частоти визначаються з власних значень гессіана енергії $E(\vec{R})$, масштабованого масами:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_K M_L}} \frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_K \partial \vec{R}_L} - \omega^2 \right| = 0 \quad (1.56)$$

Для розрахунку перших і других похідних $E(\vec{R})$ використовується теорема Гельмана-Фейнмана [75]. В результаті сила, що діє на K -е ядро в електронному основному стані, буде:

$$\vec{F}_K = -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_K} = -\left\langle \Psi(\vec{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_K} \right| \Psi(\vec{R}) \right\rangle \quad (1.57)$$

$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ – хвильова функція електронного основного стану гамільтоніана \hat{H} . Цей гамільтоніан залежить від \vec{R} через електрон-іонну взаємодію, яка пов'язана з електронними ступенями свободи тільки через електронну зарядову густину. В цьому випадку з теореми Гельмана-Фейнмана випливає:

$$\vec{F}_K = -\int \rho_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_K} d\vec{r} - \frac{\partial E_N(\vec{R})}{\partial \vec{R}_K} \quad (1.58)$$

де $V_{\vec{R}}(\vec{r})$ – взаємодія електронів з ядрами,

$$V_{\vec{R}}(\vec{r}) = -\sum_{kK} \frac{Z_K e^2}{|\vec{r}_k - \vec{R}_K|} \quad (1.59)$$

$\rho_{\vec{R}}(\vec{r})$ – електронна густина основного стану, відповідна до ядерної конфігурації \vec{R} . Гессіан енергії $E(\vec{R})$, що з'являється в рівнянні (1.56), отриманий диференціюванням сил Гельмана-Фейнмана по координатам ядер,

$$\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_K \partial \vec{R}_L} \equiv -\frac{\partial \vec{F}_K}{\partial \vec{R}_L} = \int \frac{\partial \rho_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_L} \frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_K} d\vec{r} + \int \rho_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_K \partial \vec{R}_L} d\vec{r} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial \vec{R}_K \partial \vec{R}_L} \quad (1.60)$$

Рівняння (1.60) стверджує, що для обчислення гессіана енергії $E(\vec{R})$ потрібно провести розрахунок електронної зарядової густини основного стану $\rho_{\vec{R}}(\vec{r})$ так само як і лінійного відгуку на спотворення в геометрії ядер $\partial \rho_{\vec{R}}(\vec{r}) / \partial \vec{R}_K$ [76, 77]. Матриця гессіана зазвичай називається матрицею міжатомних силових сталей.

1.6.1 Метод заморожених фононів

Ідея «заморожених фононів» досить проста – хвиля, що розповсюджується крізь кристал, накладає на амплітуди коливних іонів певну картину зміщень, до якої миттєво підлаштовуються електронні хмари. Можна уявити «заморожування» коливань (подібно знімку), і розглядати зміщені атоми як нову кристалічну структуру: нижчої симетрії і з більш високою енергією. Частота такого фонона оцінюється порівнянням повної енергії кристала в положенні рівноваги з енергією кристала зі зміщеннями. Розподіл зміщень вибирається таким, що відповідає розглянутому фононові.

Ідея була висловлена в 1970 р., або, можливо, навіть раніше [78], але тоді вона носила чисто академічний характер. З розвитком DFT і підвищенням точності обчислень, а так само з розвитком обчислювальної техніки, з'явилися розрахунки фононів даним методом [79, 80].

Так як при обчисленні даним методом необхідно застосовувати надкомірки, розрахунки зазвичай обмежуються фононами в центрі або на межі зони Бріллюена, причому для відносно простих матеріалів. Але це так само чимало – фонони з центру зони Бріллюена можна виміряти за допомогою Раман- та ІЧ-спектроскопії. Далі, варіюючи амплітуду зміщень, можна досліджувати ангармонічні ефекти. Крім того, комбінуючи даний метод з іншими методами (наприклад, з методом лінійного відгуку [81]), можна розширити можливості обох методів.

Основна перевага методу заморожених фононів – він не вимагає спеціального комп'ютерного коду, досить стандартних програм, що дозволяють розрахувати міжатомні сили.

З недоліків крім необхідності використовувати надкомірки для $\vec{q} \neq 0$ слід зазначити розрахунок фононів в полярних матеріалах. Відомо, що далекодійний характер диполь-дипольної взаємодії в полярних ізоляторах визначає неаналітичну поведінку динамічної матриці як функції хвильового вектора в довгохвильовій межі. Це вимагає модифікації методу [82, 83].

Даним методом фонони розрахувати можна за допомогою великої кількості кодів, безпосередньо або із застосуванням невеликих «зовнішніх» програм (elk [3], WIEN2k [4], Quantum Espresso [84], VASP [5 – 8]).

1.6.2 Рівняння руху

Для визначення фононних частот необхідно записати рівняння руху для кристала з внутрішніми ступенями свободи. Передбачається, що це ідеальний кристал з періодичними граничними умовами при 0 градусів Кельвіна. Якщо

позначити \vec{R}_α – радіус-вектор α -того атома всередині обраної нульової елементарної комірки, й \vec{R}_n – радіус-вектор n -ї елементарної комірки, то, отже, положення рівноваги атома α в елементарній комірці n буде записуватися як $\vec{R}_{n\alpha} = \vec{R}_n + \vec{R}_\alpha$. Далі, декартові компоненти вектора зміщення атома α в елементарній комірці n позначаються як $s_{n\alpha i}$, де i приймає значення x, y, z , й для кінетичної енергії можна записати наступне:

$$T = \sum_{n=1}^N \sum_{\alpha=1}^r \sum_{i=1}^3 \frac{M_\alpha}{2} \left(\frac{ds_{n\alpha i}(t)}{dt} \right)^2 \quad (1.61)$$

Тут M_α – маса атома α , и N – число елементарних комірок, r – число атомів в елементарній комірці й i – декартові координати x, y, z . Загальне число ступенів свободи $3rN$. Потенціальна енергія W як функція координат ядер x може бути розкладена в ряд Тейлора.

$$W = W(\vec{R}_{n\alpha i}) + \underbrace{\sum_{n\alpha i} \left[\frac{\partial W(x)}{\partial s_{n\alpha i}} \right]_{x=\vec{R}_{n\alpha}}}_{=0} s_{n\alpha i} + \sum_{n\alpha i} \sum_{n'\alpha' i'} \underbrace{\left[\frac{\partial^2 W(x)}{\partial s_{n\alpha i} \partial s_{n'\alpha' i'}} \right]_{x=\vec{R}_{n\alpha}}}_{=\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'} + O(s^3) \quad (1.62)$$

В цьому рівнянні силові сталі $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ означають зміну i -ї компоненти сили, що діє на атом α' в елементарній комірці n' , якщо атом α в елементарній комірці n зміщений у напрямку i . Це може бути записано як

$$\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} = \frac{\partial F_{n'\alpha' i'}}{\partial s_{n\alpha i}} = \frac{\partial F_{n\alpha i}}{\partial s_{n'\alpha' i'}} \quad (1.63)$$

В (1.62) лінійні члени при s зануляються, так як розкладання проводиться поблизу рівноважної конфігурації (сили, що діють на атоми, дорівнюють нулю). Членами розкладання вище гармонійних нехтується.

З функції Лагранжа $L = T - W$ виходять рівняння Ейлера-Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{s}_{n\alpha i}} - \frac{\partial L}{\partial s_{n\alpha i}} = 0 \quad (1.64)$$

Тепер необхідно підставити вираз для кінетичної T й потенціальної W енергій в рівняння (1.64). Беручи до уваги симетричність силових сталей $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} = \Phi_{n'\alpha'i'}^{n\alpha i}$, отримуємо:

$$M_{\alpha} \frac{d^2 s_{n\alpha i}}{dt^2} = - \sum_{n'\alpha'i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} s_{n'\alpha'i'} \quad (1.65)$$

з використанням підстановки

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} u_{n\alpha i} e^{-i\omega t} \quad (1.66)$$

маємо:

$$\omega^2 u_{n\alpha i} = \sum_{n'\alpha'i'} \frac{\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'}}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\alpha'}}} u_{n'\alpha'i'}. \quad (1.67)$$

Це рівняння на власні значення для $3rN$ нормальних частот ω^2 . Внаслідок трансляційної симетрії, силові сталі $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'}$, залежать тільки від різниці $n - n'$, тобто $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} = \Phi_{\alpha'i'}^{n\alpha i}(n - n')$. Для того, щоб врахувати трансляційну симетрію, вводиться підстановка:

$$u_{nai} = c_{ai} e^{i\vec{q}\vec{R}_n} \quad (1.68)$$

І тоді

$$\omega^2 c_{ai} = \sum_{\alpha'i'} \left[\underbrace{\frac{\Phi_{ai}^{\alpha'i'}(n')}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}}}_{D_{ai}^{\alpha'i'}} e^{i\vec{q}\vec{R}_{n'}} \right] c_{\alpha'i'} \quad (1.69)$$

Отримано рівняння руху, які мають розмірність тільки $3r$, але тепер власні частоти ω – функції вектора \vec{q} з динамічною матрицею $D_{ai}^{\alpha'i'}(\vec{q})$, що також є функцією вектора \vec{q} .

1.6.2 Фонони в Γ точці

Для фононів в Γ точці ($\vec{q} = 0$) динамічна матриця приймає форму

$$D_{ai}^{\alpha'i'} = \sum_{n'} \frac{\Phi_{ai}^{\alpha'i'}(n')}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}}. \quad (1.70)$$

Так як для $\vec{q} = 0$ зміщення s_{nai} однакові для всіх елементарних комірок, тобто рівняння руху (1.65) набувають вигляду:

$$M_\alpha \frac{d^2 s_{ai}}{dt^2} = - \sum_{\alpha'i'} \left[\sum_{n'} \Phi_{ai}^{\alpha'i'}(n') \right] s_{\alpha'i'} = - \sum_{\alpha'i'} \sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}} D_{ai}^{\alpha'i'}(0) s_{\alpha'i'} \quad (1.71)$$

Фононні частоти тепер задані як квадратний корінь власних значень d_ζ матриці $D_{ai}^{\alpha'i'}$, де ζ – індекс власної моди. Власні вектори \vec{e}_ζ представляють зміщення u_α для кожного атома власної моди в формі $\vec{e}_{\alpha\zeta} = \sqrt{M_\alpha} u_\alpha^\zeta$.

З першопринципних розрахунків, силові сталі $\Phi_{ai}^{\alpha'i'}$, а, отже, й динамічні матриці $D_{ai}^{\alpha'i'}$, можуть бути визначені з розрахунків сил, що діють на всі атоми при зміщенні одного атома в одному напрямку.

1.6.3 Особливості розрахунку фононних спектрів в залізовмісних надпровідниках

При розрахунках фононних спектрів в магнетиках повинен враховуватися додатковий параметр – спіновий стан атома перехідного металу. Зміна спінового стану тягне за собою перерозподіл електрона по d-орбіталях, тобто справляє визначальний вплив на провідні і магнітні властивості, а також на динаміку ґратки.

Використання спін-поляризованих розрахунків може призводити до збільшення часу для пошуку мінімуму енергії, а так само до втрати збіжності при самоузгодженні. Частково це вирішується за допомогою фіксації магнітного моменту (див. п. 1.4.1). Тепер фононні частоти залежать так само від величини магнітного моменту магнітного атома. У деяких випадках пошук стабільного розв'язку все одно утруднений. Наприклад, при наявності складної магнітної структури або конкуруючих взаємодій, вклади від яких мають один порядок величин.

Так, в залізовмісних надпровідниках, що є одним з об'єктів дослідження в даній роботі, зміну спінового стану пов'язано з перерозподілом заповнення орбітальних ступенів свободи взагалі, і так само зі зміною геометрії FeCh_4 тетраедра зокрема. Врахування магнітного моменту заліза зазвичай призводить до пом'якшення фононних мод високочастотної області спектру [85], де коливання в основному формуються атомами заліза.

РОЗДІЛ 2

ВПЛИВ СПІНОВОГО СТАНУ ІОНА ЗАЛІЗА НА ФОНОННІ ЧАСТОТИ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ЗАЛІЗА FeTe й FeSe

2.1 Вступ

Серед залізовмісних надпровідників особливе місце займає сімейство халькогенідів $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. Від інших сімейств залізовмісних надпровідників вони відрізняються в першу чергу простою структурою – її можна уявити як купку $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ шарів. Далі, властивості представників цього сімейства залежать від стехіометрії. Так, в тетрагональному FeSe_x була виявлена надпровідність з $T_c = 8$ К [86], але при заміні Se на S та Te температура T_c в FeSe_x зростає й сягає 10-14 К [87 – 89]. В протилежність, FeSe_x , який має таку ж саму структуру, Fe_{1+x}Te не виявляє надпровідності, але демонструє структурний фазовий перехід першого роду, що супроводжується антиферомагнітним (АФМ) упорядкуванням [90, 91]. Залежно від кількості надлишкового Fe, x , Fe_{1+x}Te має різну кристалічну і магнітну структуру при низькій температурі, не зважаючи на однакову тетрагональну структуру при кімнатній температурі. Сполука з майже стехіометричним складом демонструє моноклінні спотворення і сумірне АФМ впорядкування, тоді як орторомбічні й несумірні АФМ структури реалізуються для складу з великим надлишком Fe. Надпровідність в цих сполуках так само чутлива до зовнішнього тиску. В FeSe_x спостерігається помітне збільшення T_c , яка сягає 37 К при 7 – 9 ГПа [92 – 95]. Цей ефект тиску в FeSe_x більше, ніж в $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [96].

Найбільш чудова властивість $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ – їхній великий магнітний момент, який сягає $2.5\mu_B/\text{Fe}$ для $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ [97]. Більш того, в селенідах заліза, які інтеркальовані лужними іонами, $\text{M}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [98 – 101] тетраедри FeSe_4 в шарах FeSe залишаються в двох спінових станах (див. розділ 3). У ізолювальній та магнітно-впорядкованій частині фазово-сепарованого зразка FeSe_4 тетраедри знаходяться в високоспіновому стані з магнітним

моментом $3.3\mu\text{в}$ на тетраедр при 10 К [102]. У немагнітній металевій та надпровідній фазі в $\text{M}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ системі FeSe_4 тетраедри залишаються в низькоспіновому стані ($S = 0$). Тоді як чистий селенід заліза FeSe – це єдина сполука, яка залишається в немагнітному металевому стані до температур нижче 0.02 К [103], а стехіометрична тонка плівка FeSe на c -площині сапфірового субстрату – феромагнітний метал з температурою Кюрі вище 300 К [104]. Всі ці спостереження вказують на легке перемикання між низьким ($S = 0$), середнім ($S = 1$) та високим ($S = 2$) спіновим станом заліза в шарах FeSe_4 тетраедрів і вираженою нестабільністю спінових станів заліза. Цією нестабільністю керують спотворення тетраедрів і, зокрема, рухлива зміна висоти (z -координати) іонів Se над площиною Fe . Таким чином, це передбачає присутність швидше специфічних поздовжніх спінових флуктуацій в FeSe , які тісно зв'язані з ґраткою.

Дійсно, було повідомлено про існування в FeSe сильних нестандартних антиферомагнітних спінових флуктуацій з $q \neq 0$, що зростають поблизу температури надпровідного переходу, та які видимі в ЯМР експериментах [105]. Більш того, застосування тиску посилювало ці спінові флуктуації разом зі збільшенням T_c [105]. Проте, звичайна $q = 0$ парамагнітна спінова сприйнятливість, яка походить від найтівського ЯМР зсуву, демонструє майже лінійний спад при зниженні температури [105]. Це спостереження може бути інтерпретовано як несподіване пригнічення звичайних спінових флуктуацій в FeSe при зменшенні температури.

Температурну еволюцію спінових флуктуацій повинно бути видно в динаміці ґратки через високу чутливість фононних енергій до постійно змінюваних спінових станів [106 – 108]. Уже ранні першопринципні дослідження для «1111» та «122» систем виявили сильну залежність z -позицій атомів від спінового стану Fe [109]. Було показано, що при зовнішньому тиску структури з високим спіновим станом заліза будуть переходити в структури з низьким спіновим станом Fe і буде істотно зменшена вісь c .

Зміна спінового стану тягне за собою перерозподіл електронів по d -орбіталям, тобто справляє визначальний вплив на провідні й магнітні властивості, а також на динаміку ґратки. Таким чином, спіновий стан іона заліза є додатковим ступенем свободи і може служити деяким інтегральним параметром, що визначає фізичні властивості залізовмісних ВТНП. Суттєвим є те, що даний параметр являє собою величину повного магнітного моменту електронів, розподілених по хвильовим d -функціям іона заліза і, таким чином, може бути визначений як для стану металу, так і для стану ізолятора. В якості ілюстрації показано, що енергія основного стану в FeTe як функція магнітного моменту заліза $M(\text{Fe})$ має мінімум при значеннях моменту, що спостерігаються в експерименті. При цьому, частоти фононів сильно залежать від величини $M(\text{Fe})$ та, зрозуміло, z -координата Te також є функцією моменту. Більш того, густина електронних станів на рівні Фермі також істотно змінюється в бік зменшення при збільшенні магнітного моменту, вказуючи на існування Мотівського переходу метал – діелектрик по параметру «спіновий стан іона заліза».

У цьому розділі представлені результати теоретичного дослідження фононного спектра в не надпровідному Fe_{1+x}Te і надпровідному FeSe, та проведено їх порівняння з експериментальними фононними спектрами, отриманими групою Гнезділова В.П. в Фізико-технічному інституті низьких температур імені Веркіна НАН України. Фонони з центру зони і раман-активні фонони класифіковані по незвідним зображенням просторової групи кристала. Першопринципні розрахунки динаміки ґратки виконані для моноклінної магнітної фази FeTe, для досягнення згоди теорії й експерименту реальний магнітний момент іонів Fe був включений в спін-поляризовані розрахунки динаміки ґратки. Сильні динамічні флуктуації спінового стану заліза видно як перенормування $B_{1g}(\text{Fe})$ енергії фонона в FeSe при високих температурах, де домінує високоспіновий стан. Зі зменшенням температури ці флуктуації зменшуються через появу енергетичної щілини між різними спіновими станами в присутності в основному низкоспінового стану. Це спостерігається як додаткове збільшення жорсткості, яке набагато перевищує звичайне температурно-залежне

збільшення жорсткості – те, що описується законом Грюнайзена. Присутність в основному низько- і високоспінових флуктувальних станів в парамагнітному основному стані в FeSe видно як звуження на один порядок ширини фононної лінії в порівнянні з шириною цієї моди в FeTe, де ширину лінії визначає сильно орбітально фрустрований середньоспіновий стан [9]. Пригнічення флуктуацій спінового стану є безперервним і гладким при зниженні температури. Отримані результати проливають світло на механізм, який запобігає магнітному порядку і появі надпровідного стану в FeSe.

2.2 Методика розрахунку

Для сполуки FeTe в антиферомагнітній магнітовпорядкованій фазі були розраховані: електронна структура, фонони в центрі і на межі $k_I = (\pi/a, 0, 0)$ зони Бріллюена, залежність енергії основного стану, а також залежності z -координат заліза і телуру від величини магнітного моменту заліза. В якості стартових структурних даних були взяті дані експерименту для Fe_{1.05}Te при 2 К [97], що відповідають наявності моноклінних спотворень і невеликому гофруванню площини заліза (група симетрії кристала $P2_1/m$ з двома формульними одиницями на комірку). При цьому, магнітна комірка в наших розрахунках була подвоєною по осі a кристалографічною моноклінною коміркою.

Для FeSe були використані експериментальні параметри елементарної комірки в тетрагональній фазі при 300 К [110] при атмосферному тиску з фіксованими сталими ґратки. Були розраховані електронна структура сполуки, фононні частоти в центрі зони Бріллюена, залежність енергії основного стану, а також залежності z -координат заліза і селену від величини магнітного моменту заліза.

Розрахунки проводилися в межах теорії функціонала густини за допомогою програми *elk* [3] – повнопотенціального повноелектронного коду, що використовує метод приєднаних плоских хвиль. Для обмінно-кореляційного потенціалу використовувалося узагальнене градієнтне наближення (GGA) в

формі Perdew-Burke-Ernzerhof [111]. Розрахунок проводився для сітки $4 \times 8 \times 6$, що відповідає 100 точкам в незвідній частині зони Бріллюена, й для $9 \times 9 \times 6$, 60 точок, для FeTe та FeSe, відповідно. Для спрощення розрахунків, було зроблено припущення, що магнітні моменти на залізі паралельні осі c . В FeSe тип антиферомагнітного впорядкування вздовж осі c був т. з. «checkerboard», а для FeTe бралось біколінеарне антиферомагнітне розташування моментів, яке відповідає такому в реальній магнітній структурі [97]. Не враховувалося подвоєння магнітної комірки FeTe по осі c . Всі розрахунки були виконані з урахуванням спінової поляризації.

Розрахунки фононних спектрів проводилися для декількох фіксованих значень магнітного моменту заліза (від 1,0 до 2,5 магнетонів Бора для FeTe, від 0 до 3,5 магнетонів Бора для FeSe), але при цьому з незмінними сталими ґратки. Для кожного значення магнітного моменту проводилася оптимізація структури, тобто мінімізувалися сили, що діють на атоми в комірниці. При цьому змінювалися вільні координати атомів, але не сталі ґратки. Зазвичай цієї умови досить для того, щоб реалізувався стан з мінімальною енергією. Однак при наявності нестабільності спінового стану виникає необхідність пошуку мінімуму енергії також і по додатковому ступеню свободи – спіновому стану заліза, тобто порівняння енергій основного стану вже оптимізованих структур при різних значеннях магнітного моменту заліза ($M(\text{Fe})$).

Для відтворення флюктуювальних магнітних моментів в парамагнітній фазі FeSe змінюваний магнітний момент було взято як статичний.

2.3 Аномальні оптичні фонони в FeTe халькогеніді. Спіновий стан, магнітний порядок, ангармонічності ґратки

2.3.1 Структура сполуки FeTe і симетрійний аналіз фононів

При кімнатній температурі однофазний FeTe(Se) має тетрагональну структуру PbO (просторова група $P4/nmm$) (рис. 2.1)[112, 113, 87, 88]. У цій фазі

халькогеніди заліза формують таку ж структуру антифлюорітних шарів з поділеними гранями, яка виявлена в FeAs надпровідниках. Fe та Te іони займають $2a$ й $2c$ позиції відповідно. Симетрійний аналіз показує, що тут чотири раман-активні моди [$A_{1g}(\text{Te}) + B_{1g}(\text{Fe}) + 2E_g(\text{Te, Fe})$] і дві ІК-активні моди [$A_{2u}(\text{Te, Fe}) + E_u(\text{Te, Fe})$].

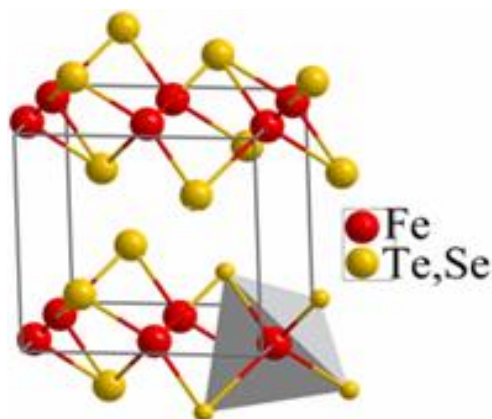


Рис. 2.1. Структура халькогенідів заліза – група $P4/nmm$.

При $T_s = 70$ К, металевий FeTe зазнає переходу першого роду з тетрагональної в моноклінну фазу, і нижче 70 К його просторова група симетрії $P2_1/m$ [97, 90, 91]. Цей фазовий перехід супроводжується u_{xz} -типом спотворень і одночасним антиферромагнітним упорядкуванням. Помічено, що симетрія далекодійного магнітного порядку нижче 70 К така, що вона сумісна з моноклінними структурними спотвореннями, що спостерігаються та супроводжують фазовий перехід. Це передбачає, що, принаймні, з симетрійної точки зору, кристалічні спотворення нижче 70 К можуть бути результатом антиферромагнітного упорядкування, подібного явищу магнітострикції. Якщо це так, то фазовий перехід при 70 К має магнітну природу, тоді як кристалічні спотворення є вторинний ефект. Для того, щоб довести це припущення або довести протилежне потрібно зруйнувати антиферромагнітний порядок застосуванням досить сильного магнітного поля і подивитися, чи зберігаються структурні спотворення.

На додаток до зміни довжини осей a і b , довжина осі c зростає приблизно на 0.02 \AA та її напрямок повертається до осі a , створюючи кут $\beta = 89.2$. В результаті

залишається тільки двократна вісь симетрії – вісь b [97, 90]. Спотворення u_{xz} призводить до зміни в x та z координатах для Fe и Te атомів і до невеликого гофрування площини Fe. В цьому випадку, всі атоми займають однакові $2e$ позиції, кожна з яких дає три раман-активні моди ($2A_g + B_g$).

Два різних 1D зображення A_{1g} та B_{1g} тетрагональної групи симетрії відповідають одному і тому ж зображенню A_{1g} моноклінної групи симетрії, тоді як двічі вироджене незвідне зображення E_g розщеплюється на A_g й B_g . Останнє може привести до деякого «протікання» E_g мод в геометрії, що спостерігається в експерименті [9, 19] раманівських спектрів, виміряних при низькій температурі. Зауважимо, що зайві іони Fe в $Fe_{1+y}Te$ займають такі ж позиції $2c$ як і іони Te в тетрагональній фазі й $2e$ позиції в моноклінній фазі [97, 90].

2.3.2 Залежність енергії основного стану, енергій фононів і позицій атомів від спінового стану іона заліза в FeTe

Залежність енергії основного стану від значення магнітного моменту представлена на рис. 2.2 а. При незмінних значеннях сталих ґратки дана залежність має мінімум, що наближено відповідає величині магнітного моменту 2.1 μ_B , і це знаходиться в гарній згоді з експериментальними даними для $Fe_{1+\delta}Te$ з малим δ [114].

В результаті оптимізації змінювалася z -координата обох атомів Fe й Te. Отримані залежності представлені на рис. 2.3. Збільшення z -координати з ростом магнітного моменту носить практично лінійний характер як для Fe, так і для Te, але для останнього діапазон зміни координати більше майже на порядок. Відомо що у $3d^6$ іона в октаедричному оточенні іонний радіус збільшується при збільшенні спінового стану. Тобто, отримане збільшення об'єму тетраедра при збільшенні іонного радіусу заліза є очікуваним результатом. Виникнення відмінної від нуля z -координати Fe є наслідком переходу з тетрагональної в моноклінну фазу і, таким чином, може визначати ступінь моноклінних спотворень навіть при фіксованих сталих ґратки. Зростання $z(Fe)$ зі збільшенням

$M(\text{Fe})$ свідчить на користь магнітної природи переходу з тетрагональної в моноклінну фазу.

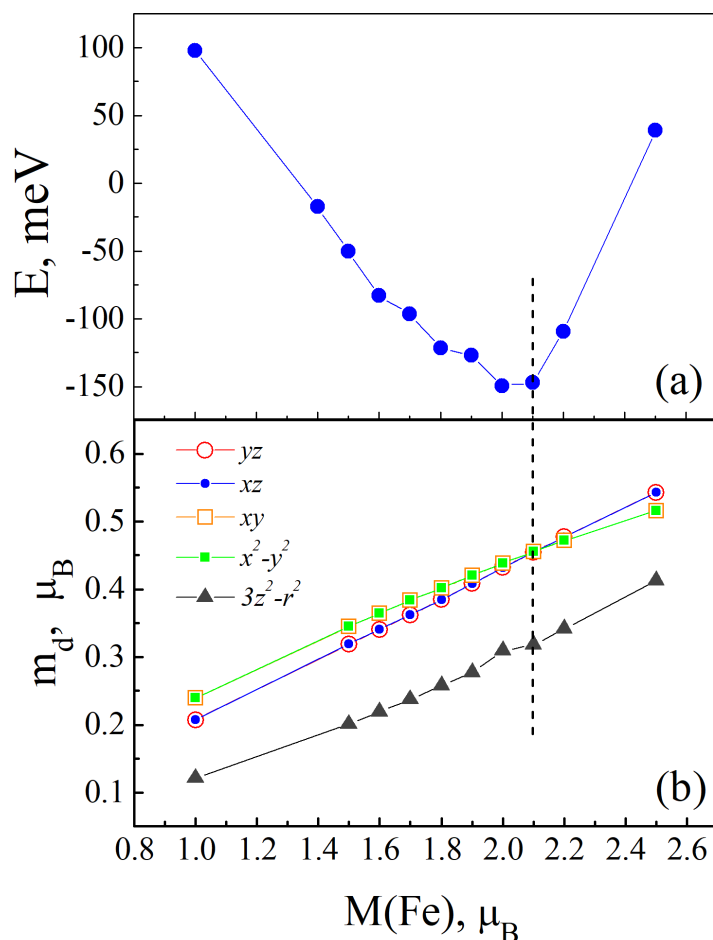


Рис. 2.2. (а) Залежність енергії основного стану від магнітного моменту іона Fe , показано існування мінімуму при значенні моменту $2.1 \mu_B$. (Точки з'єднані на око.). (б) Розподіл магнітного моменту m_d по d -орбіталям при збільшенні загального моменту. Значення m_d для різних d -орбіталей показані різними символами. У всьому досліджуваному діапазоні моменти yz - та xz - орбіталей, а також xy - та x^2-y^2 -орбіталей збігаються. Вертикальна лінія проведена для зручності і відповідає збігу моментів чотирьох (yz -, xz -, xy - й x^2-y^2 -) орбіталей при значенні повного моменту $2.1 \mu_B$.

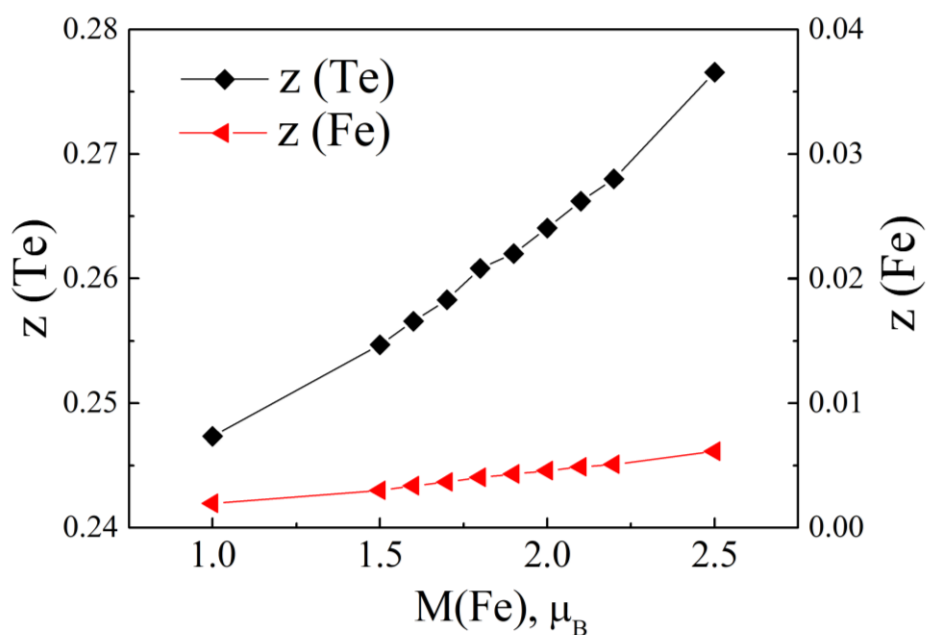


Рис. 2.3. Зміни z -координати заліза і телуру при зміні величини повного магнітного моменту.

Розподіл магнітного моменту по d -орбіталям показано на рисунку 2.2 б. Магнітний момент орбіталі m_d визначається за формулою:

$$m_d = -\mu_B \int_{-\infty}^{E_F} (\rho_{d\uparrow}(E) - \rho_{d\downarrow}(E)) dE \quad (2.1)$$

де $\rho_{d\uparrow,\downarrow}(E)$ густина d - стану з енергією E на атом для спіну «вверх» і «вниз» відповідно; E_F – енергія Фермі. Відповідно до теорії кристалічного поля, для $3d^6$ іонів в кристалічному полі тетраедра e -орбіталі розташовані нижче по енергії в порівнянні з t -орбіталями. Менше значення моменту для $3z^2-r^2$ орбіталі вказує на те, що різниця між заповненням станів зі спіном «вгору» і спіном «вниз» мала в порівнянні з xz -, xz -, yz - t -орбіталями, а також з x^2-y^2 - e -орбіталлю. Дещо несподіваним є те, що орбіталі xz -, й x^2-y^2 -, що лежать в площині ab , демонструють однаковий магнітний момент, як і дві t -орбіталі xz - й yz -, що виходять з площини. При малому загальному моменті заліза більш заповненими виявляються xz -, та yz -орбіталі порівняно з xz - та x^2-y^2 орбіталями. Цей декілька

анізотропний в просторі розподіл моменту зникає при значенні загального магнітного моменту $2.1\mu_B$ (рис. 2.2 b). Тобто мінімум енергії основного стану досягається при рівності магнітних моментів орбіталей xz -, yz - й x^2-y^2 . Питання про те, чи є ця умова необхідною для досягнення мінімуму енергії, вимагає окремого розгляду.

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. Через участь великої кількості задіяних орбітальних і спінових ступенів свободи, запис такої взаємодії в аналітичному вигляді був би надзвичайно громіздким. У даній роботі це явище досліджується чисельно. На рисунку 2.4 показані результати розрахунку залежності частоти фононів в Γ -точці зони Бріллюена від магнітного моменту заліза.

В таблиці 2.1 порівнюються експериментальні результати з чисельними моделюванням. Порівняння показує дуже гарну згоду між отриманими теоретичними частотами й експериментальними фононними спектрами [9], за умови, що магнітний момент береться рівним $2.5\mu_B$. Ця величина виявляється близькою до експериментальної величини магнітного моменту заліза $2.52\mu_B$ [97]. Так само, отримана висота телуру $z_{theor} = 0.276$ знаходиться в гарній згоді з експериментальним значенням $z_{exp} = 0.28$ [97]. Це передбачає, що для $FeTe$ зазначені вище особливості знаходяться в відповідності до того, що було виявлено для $Fe-As$ 1111 та 122 сполук [115]. Справді, останнє дослідження так само показує сильний зв'язок фононних спектрів з магнітним моментом Fe підґраток. Важливо, що фононні частоти, отримані в наших чисельних розрахунках, набагато краще збігаються з експериментом, ніж отримані в попередніх розрахунках [116–118]. Причина цього – в сполуках, наведених в [116–118], величина магнітного моменту не була точно взята до уваги. У нашому аналізі не враховувався вклад надлишку заліза, хоча, відповідно до

сценарію, що розвинений в [119], навіть малий надлишок Fe сильно змінює поверхню Фермі FeTe в прагненні до умови нестінгу уздовж $(\pi/a, 0)$.

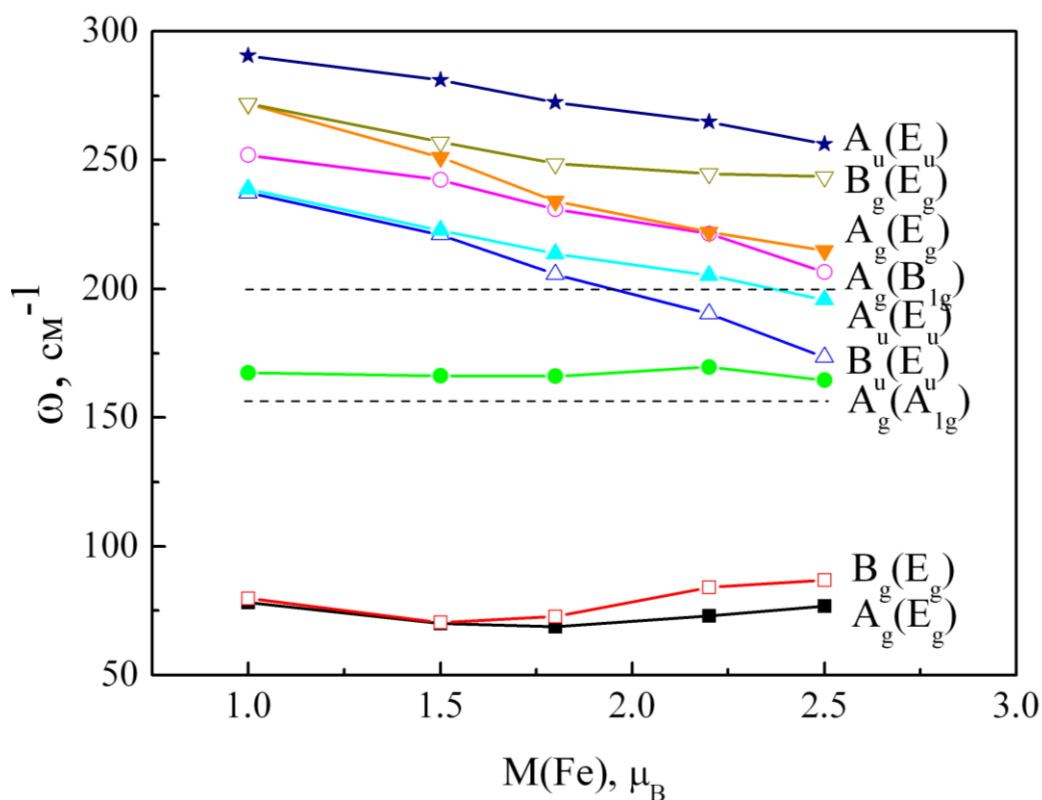


Рис. 2.4. Залежність енергій фононів з центру зони Бріллюена від величини магнітного моменту іона Fe в моноклінній магнітовпорядкованій фазі FeTe. Наведена симетрійна класифікація частот в моноклінній фазі. В дужках вказаний тип симетрії, який дана мода мала в тетрагональній фазі. Символи однакової форми належать модам, які були дворазово виродженими в тетрагональній фазі. Горизонтальними лініями позначені частоти фононів, що спостерігалися в експерименті з розсіювання світла в $Fe_{1.05}Te$ при 20 K [9].

З рисунка 2.4 видно, що при зміні спінового стану заліза істотно змінюються високочастотні та слабко змінюються низькочастотні фонони. Слід відзначити, що високочастотні моди в FeTe сформовані переважно коливаннями Fe як більш легкого елемента порівняно з Te. Отриманий значний і вибірковий ефект не може бути описаний стандартним перенормуванням «спін-гратковою» взаємодією при зміні модуля магнітного моменту. Так, A_g мода (B_{1g} мода в

тетрагональній парамагнітній фазі, сформована тільки коливаннями Fe, на рис. 2.4 показана символом \circ) при зміні магнітного моменту заліза від 1.0 до 2.5 μ_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. Однак навіть в моноклінній фазі розщеплення майже відсутнє при значенні моменту 1 μ_B , але досягає аномально великих значень при 2.5 μ_B . Ефект аномального великого розщеплення дворазово вироджених фононних частот при магнітному впорядкуванні спостерігався в $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{As})_2$, близькій до FeTe сполуці [120].

Таблиця 2.1 *Результати розрахунку фононних мод і порівняння з експериментальними даними з раманівського розсіяння світла [9]*

| Симетрія ($P4/nmm$) | Симетрія ($P2_1/m$) | Атоми та їхні зміщення | Частоти (cm^{-1}) | |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--|---------------------------------|
| | | | Теорія ($P2_1/m$) Г- точка $k = 0$ | Експериментальні дані (80 К) |
| E_g | B_g | (Fe + Te, $u_{x+/-y}$) | 76.8 | |
| E_g | A_g | | 86.8 | |
| A_{1g} | A_g | (Te, $u_{1z} - u_{2z}$) | 164.5 | 155.2 |
| E_u | A_u | | 173.5 | |
| E_u | B_u | (Fe + Te) | 195.7 | |
| B_{1g} | A_g | (Fe, $u_{1z} - u_{2z}$) | 206.5 | 201.4 |
| E_g | B_g | (Fe + Te, $u_{x+/-y}$) | 214.8 | |
| E_g | A_g | | 243.6 | |
| A_{2u} | A_u | (Fe, $u_{1z} + u_{2z}$) | 256.2 | |

У інтервалі магнітних моментів, в якому проводилося дослідження, FeTe залишався в металевому стані. Однак, в проведених нами розрахунках густина електронних станів на рівні Фермі демонструє систематичне зменшення з ростом

величини магнітного моменту. Дана залежність представлена на рис. 2.5. Така поведінка вказує на можливість переходу Мотта в стан ізолятора по параметру «спіновий стан заліза» навіть за умови фіксації сталих ґратки. Як показують розрахунки, недавно знайдений надпровідник $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$, в якому співіснують антиферромагнетизм та надпровідність, в своєму стехіометричному складі $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ є антиферромагнітним ізолятором з магнітним моментом заліза $2.9\mu_B$ [19], (див. розділ 3). Звідси можна зробити висновок, що граничний випадок «високоспінового стану заліза» в базових сполуках залізовмісних ВТНП відповідає мотівському ізолятору.

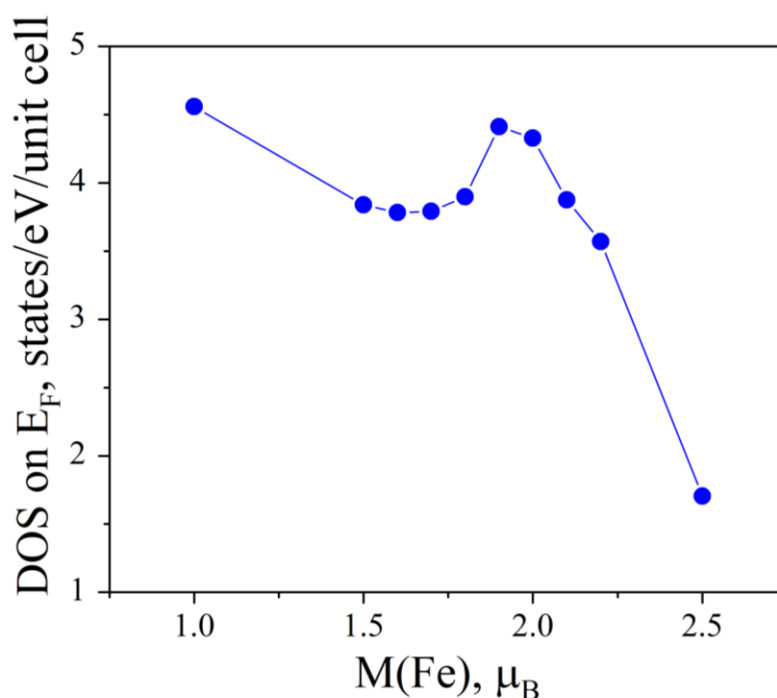


Рис. 2.5. Густина станів на рівні Фермі в FeTe в залежності від магнітного моменту заліза.

Вочевидь, незначна зміна сталих ґратки, наприклад, теплове розширення, в умовах спінової нестабільності може призводити до температурної зміни спінового стану. У зв'язку з цим представляють інтерес результати роботи [121], в якій було виявлено аномально велике зростання ефективного спіну при нагріванні в $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$. З цієї ж точки зору можна пояснити результати великої кількості робіт, в яких фіксується температурні аномалії магнітної

сприйнятливості в формі відхилень від закону Кюрі-Вейсса в парамагнітній фазі базових сполук залізовмісних ВГНП (див., наприклад, [122]).

2.4 Взаємозв'язок між ґратковими та спіновими ступенями свободи в надпровіднику FeSe: динамічні нестабільності спінового стану

2.4.1 Структура FeSe та симетрійний аналіз фононів

При кімнатній температурі FeSe має таку ж саму структуру, як і FeTe й, відповідно, ті ж самі фонони (див. п. 2.3.1 й рис. 2.1) [113].

При $T_s = 90$ К, FeSe зазнає фероеластичного переходу другого роду з тетрагональної в орторомбічну фазу, й нижче 90 К його група симетрії вже *Стта*, зі збільшеною надкомірною $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ в базальній площині [123 – 125]. У низькотемпературній орторомбічній фазі іони Fe й Se займають $4a$ и та $4g$ позиції відповідно. Симетрійний аналіз дає шість раман-активних мод [$\Gamma_{Raman} = A_g(\text{Se}) + B_{1g}(\text{Fe}) + 2B_{2g}(\text{Se}, \text{Fe}) + 2B_{3g}(\text{Se}, \text{Fe})$] та три ІЧ-активних моди [$\Gamma_{IR} = B_{1u}(\text{Se}, \text{Fe}) + B_{2u}(\text{Se}, \text{Fe}) + B_{3u}(\text{Se}, \text{Fe})$].

2.4.2 Залежність енергії основного стану, z халькогена й енергій фононів в центрі зони Бріллюена від величини магнітного моменту

Аналогічно дослідженням, проведеним для FeTe, була розрахована енергія основного стану для FeSe при різних значеннях магнітного моменту. Слід нагадати, що моделювання динамічного магнітного моменту проводиться розрахунками при різних фіксованих значеннях магнітного моменту з подальшою мінімізацією вільних координат атомів, що є в даній симетрії. На рис. 2.6 наведені результати розрахунків.

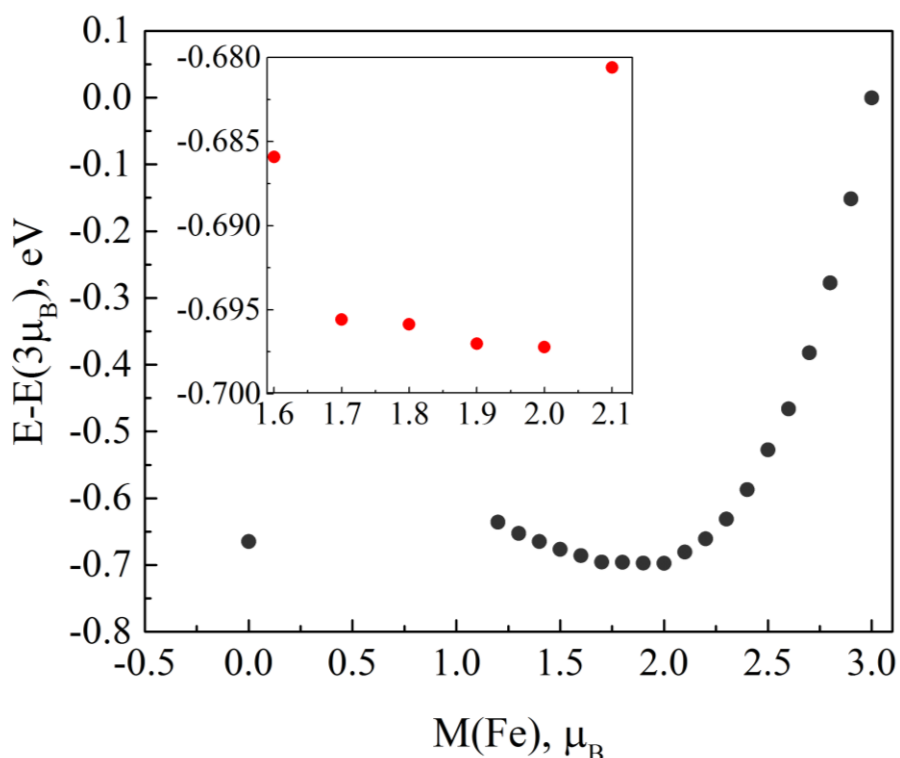


Рис. 2.6. Залежність енергії основного стану від величини магнітного моменту на іоні заліза в $FeSe$. Для зручності максимальна енергія діапазону (при $M(Fe)=3\mu_B$) прийнята за 0. На вставці показана область мінімуму кривої.

З рисунка видно, що мінімум енергії відповідає не нульовому моменту, а значенню $\approx 2.0\mu_B$, а при фіксованому нульовому моменті (точніше $0.01\mu_B$) значення енергії трохи вище за мінімальне. Різниця складає ≈ 0.033 eV. В інтервалі магнітних моментів від 0.01 до 1.2 розрахунки не були виконані, тому що не було збіжності, тобто неможливо було за допомогою даного методу розрахунку знайти значення енергії, що задовольняє умову самоузгодження при даному фіксованому значенні магнітного моменту. Виявлення причини неможливості розрахунків вимагає додаткового дослідження і лежить за межами дисертаційної роботи.

На рис. 2.7 представлена залежність z -координати селену, отримана в результаті оптимізації структури при фіксованому значенні моменту від величини цього моменту. Як і для сполуки $FeTe$, хід цієї залежності носить очікуваний характер (див. п. 2.3.2), тобто зі збільшенням магнітного моменту висота халькогена над площиною заліза збільшується. Але, на відміну від $FeTe$,

де мінімізація дала значення z -координати нижче експериментального, в розрахунках для FeSe отримано значення $z(\text{Se})$ дуже близьке (в межах точності) до значення, відомого з експерименту при 300 К [110]. Це z відповідає магнітному моменту заліза $\approx 2.5\mu_B$.

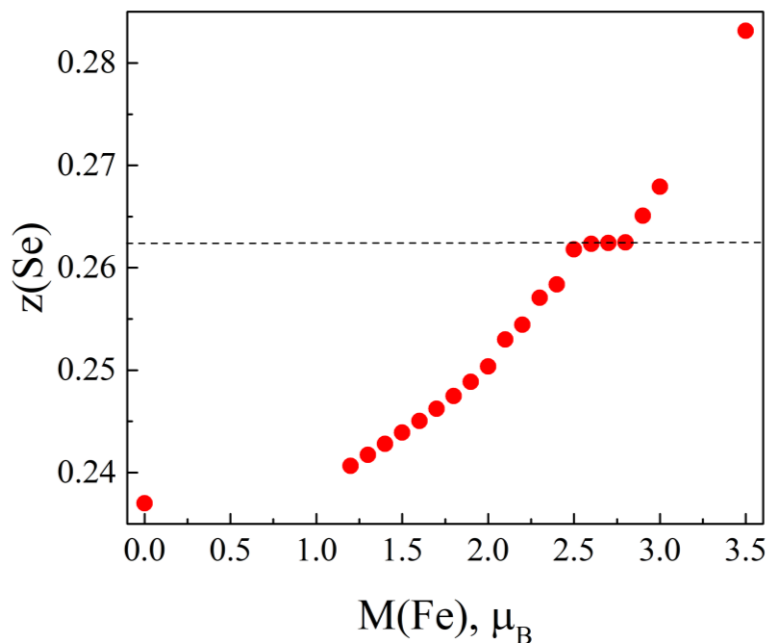


Рис. 2.7. Зміни z -координати селену при зміні величини магнітного моменту заліза. Пунктиром показано експериментальне значення координати селену.

Далі, для кожного значення магнітного моменту нами були розраховані фонові частоти в центрі зони Бріллюена. Причому, розрахунки були зроблені як з проведенням мінімізації за силами, що діють на атоми, так і без неї. Результати представлені на рис. 2.8.

З рисунка видно, що так само як і в попередньому випадку FeTe (див. п. 2.3.2), при оптимізації сильно пом'якшуються високочастотні фони (виключаючи E_g моду), тоді як низькочастотні залишаються практично без змін. Якщо ж структурна оптимізація не проводиться, тобто z -координата залишається без змін, а магнітний момент заліза при цьому збільшується, то пом'якшення мод не спостерігається, навпаки, має місце збільшення частот при зростанні

магнітного моменту, енергія системи зростає. Щоправда, B_{1g} -мода, яка відповідає коливанням заліза, навіть в цьому випадку трохи пом'якшується.

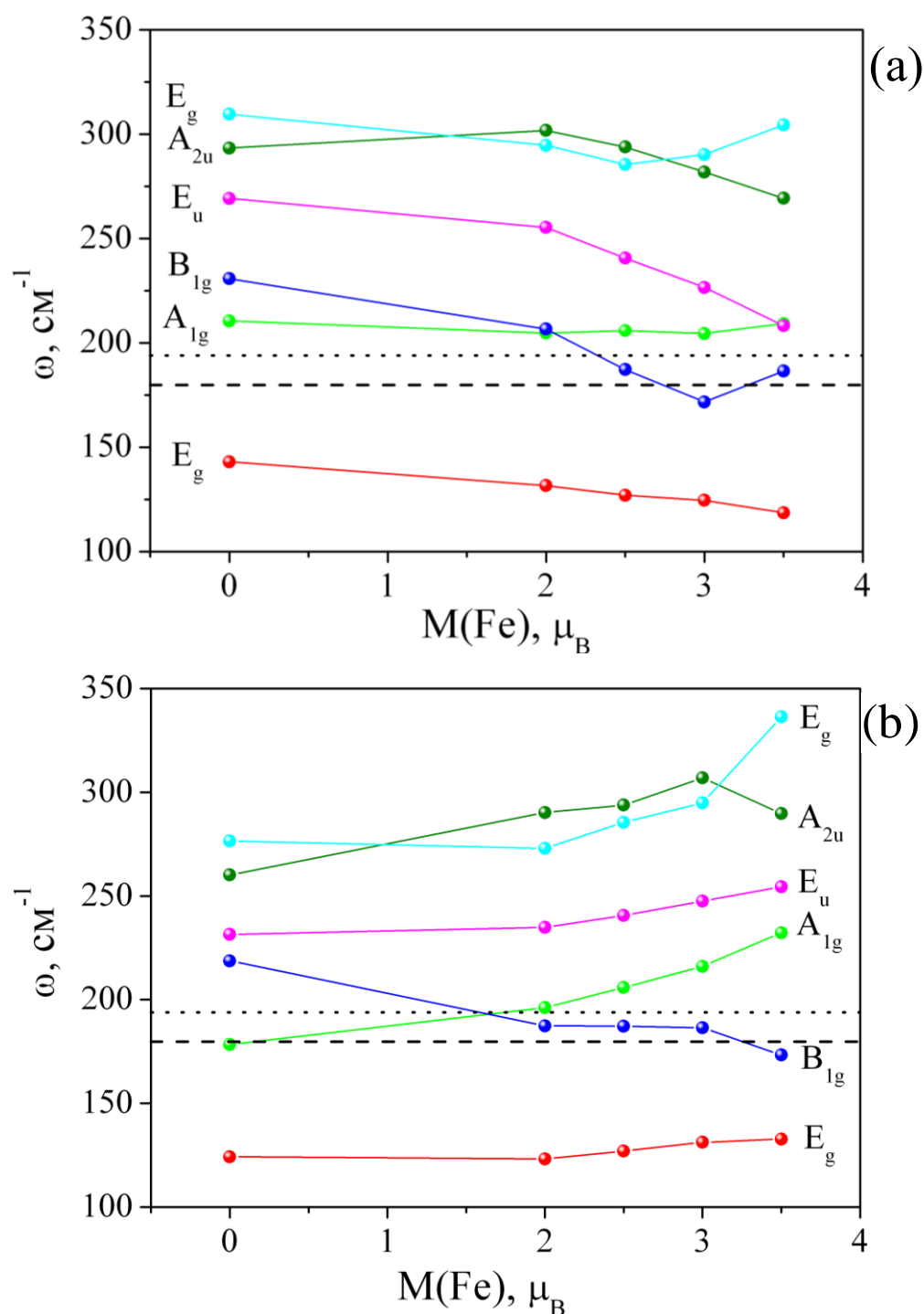


Рис. 2.8. Фононні частоти в центрі зони Бріллюена в залежності від магнітного моменту іона Fe в тетрагональній фазі FeSe. Показана класифікація фононів по симетрії. а) розрахунок зі структурною оптимізацією; б) розрахунок без структурної оптимізації.

2.4.3 Порівняння розрахованих фононних частот з експериментальними

На рис. 2.9 зображені результати експерименту з раманівського розсіяння світла при кімнатній температурі, проведені на монокристалі FeSe [11]. Спостерігалися два гострих піки в тетрагональній фазі при 179.8 cm^{-1} [$A_{1g}(\text{Se})$] та 193.9 cm^{-1} [$B_{1g}(\text{Fe})$].

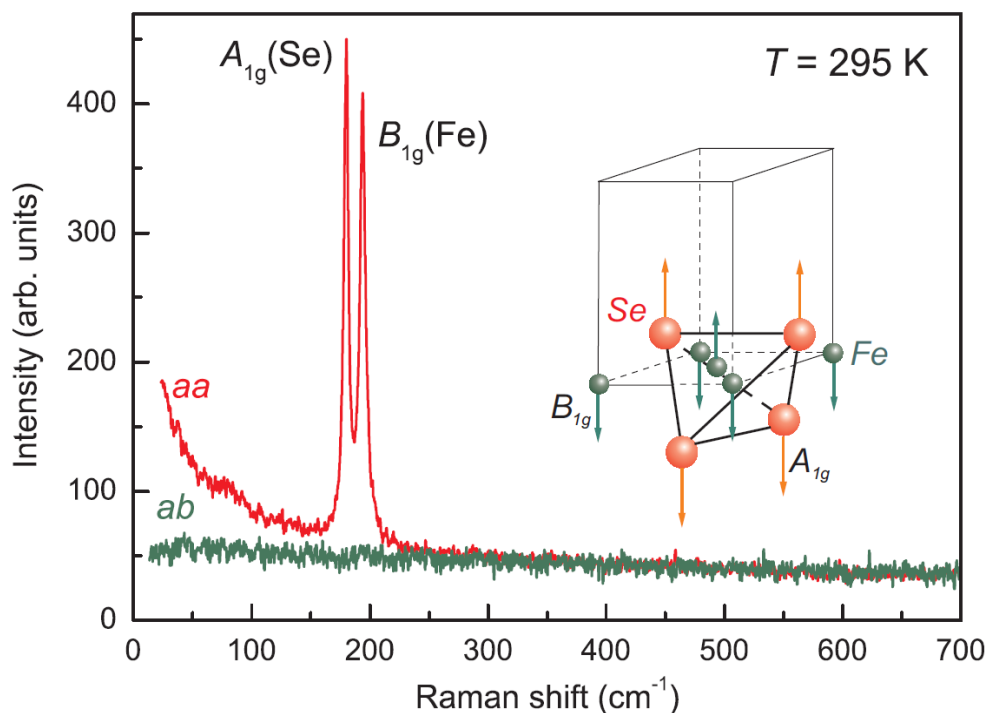


Рис. 2.9. Поляризовані раманівські спектри в FeSe при кімнатній температурі. Вклейка показує картину атомних зміщень Раман-активних фононних мод [11].

Рис. 2.10 являє поляризовані раманівські спектри при $T = 7 \text{ K}$ [11]. A_{1g} мода в тетрагональній структурі змінюється на A_g моду в орторомбічній структурі й спостерігається при 182.6 cm^{-1} в (aa) та (xx) конфігураціях розсіяння. B_{1g} мода при 206.9 cm^{-1} спостерігається в (aa) та (xy) геометрії. Слабкі лінії з частотами близько $36, 290$ й 357 cm^{-1} можуть бути визначені як B_{2g}/B_{3g} моди. Частоти цих мод не мають копій в раман-активних фононних модах в FeSe; вони відносяться до малої домішки оксидів заліза/селену [110].

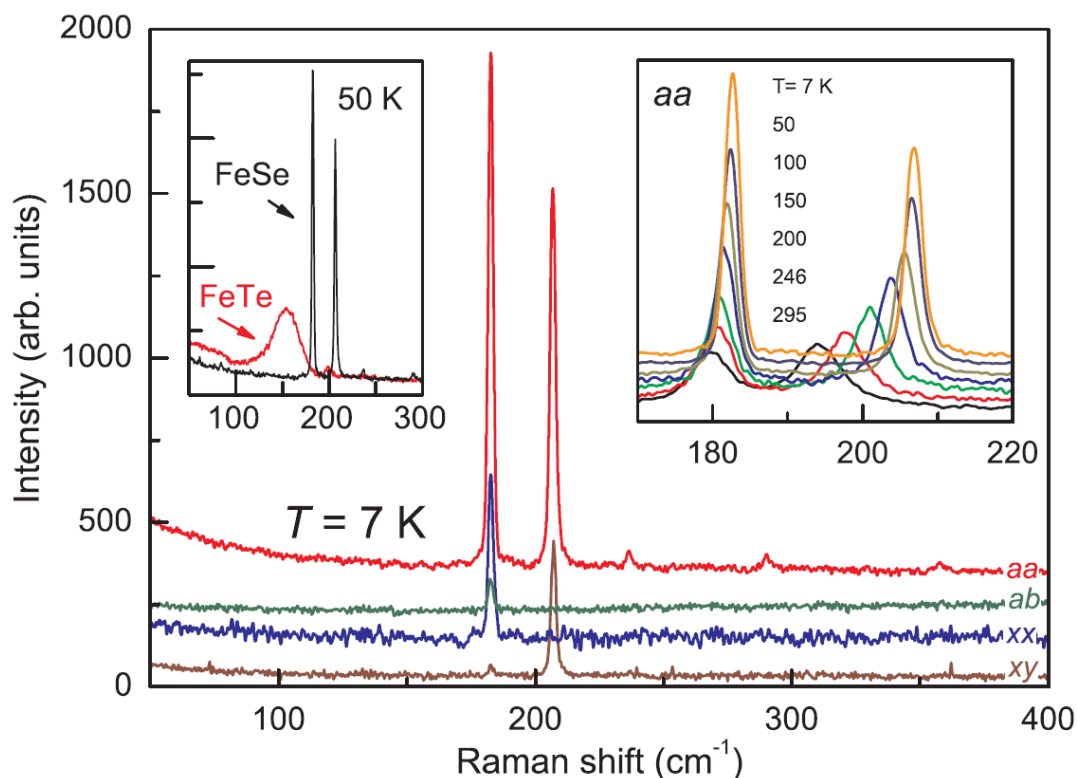


Рис. 2. 10. Поляризовані раман-спектри $FeSe$ при $T = 7$ К. Ліва вклейка показує порівняння між $FeSe$ та $FeTe$ при $T = 50$ К. Права вклейка показує температурну еволюцію (aa) поляризованих спектрів [11].

Температурна еволюція (aa) фононних спектрів представлена на правій вкладці рис. 2.10. Лінії були апроксимовані лоренціанами у всьому температурному відрізку і результати представлені на рис. 2.11, де зображені температурно-залежні параметри фононних мод A_{1g} й B_{1g} .

Температурні залежності частот обох мод – гладкі (див. рис. 2.11 (a) та 2.11 (b)); зі зниженням температури зсуваються до більш високих енергій. $A_{1g}(Se)$ мода стає більш жорсткою на 3 cm^{-1} , тоді як $B_{1g}(Fe)$ мода зазнає більшого посилення жорсткості – на 14 cm^{-1} (6.5%) – у всьому температурному інтервалі. Аналіз показує, що така поведінка не може бути пояснена виключно стисненням ґратки при охолодженні. Використовуючи дані для параметрів ґратки з [126], можна оцінити, що в рамках закону Грюнайзена параметр γ_i має дорівнювати ~ 1.04 для $A_{1g}(Se)$ моди й ~ 5.09 для $B_{1g}(Fe)$ моди. Обидві ці величини відхиляються від прийнятого значення $\gamma \sim 2$ так само як і $\gamma_{A_{1g}(Te)} = 2.85$ та

$\gamma_{B_{1g}(Fe)} = 2.15$, що спостерігалось в FeTe [9]. Збільшення жорсткості фононої густини станів поблизу фононої енергії $B_{1g}(Fe)$ в центрі зони спостерігалися в [127], оцінений параметр Грюнайзена був $\gamma_{B_{1g}(Fe)} \sim 4$.

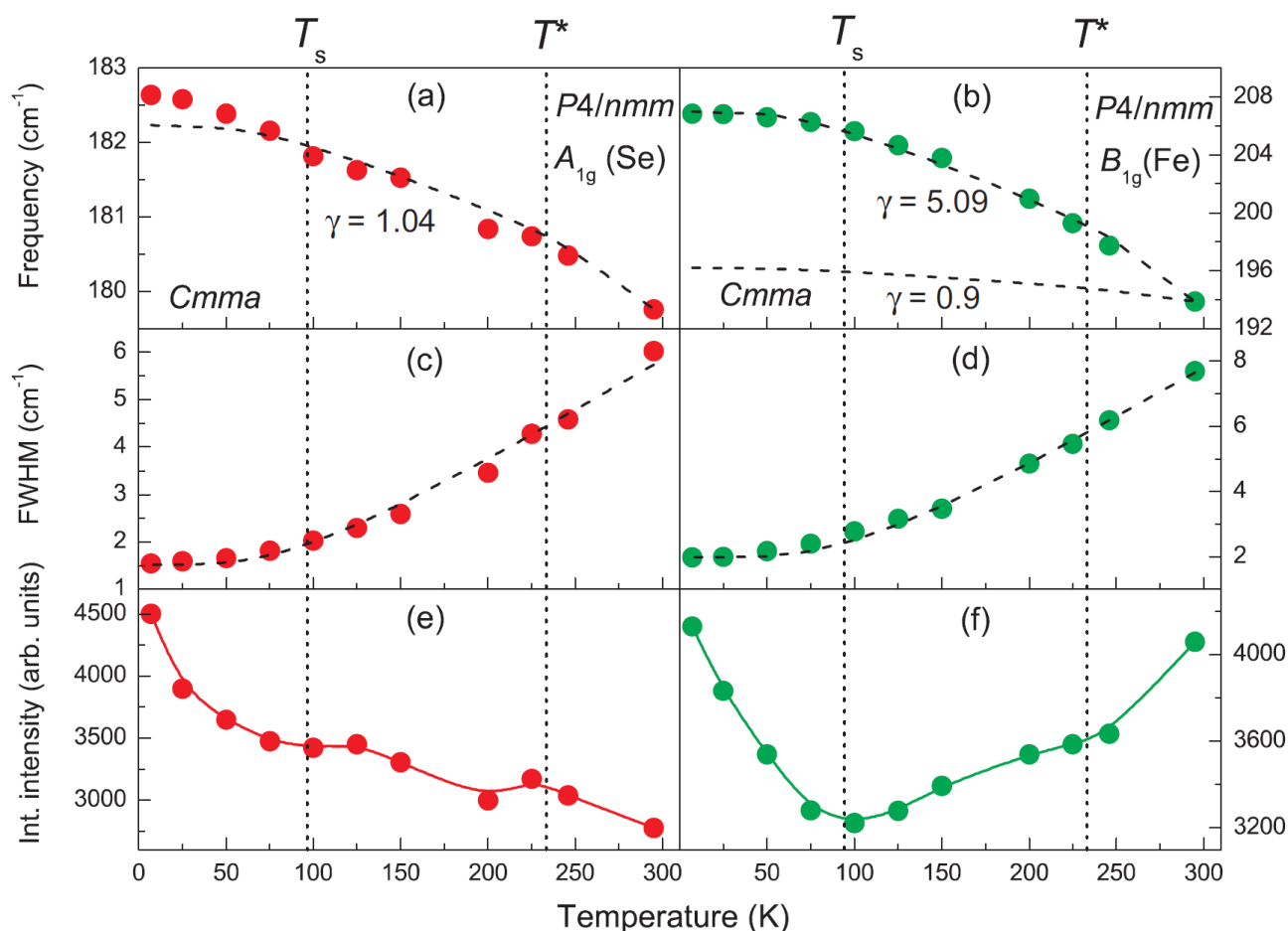


Рис. 2.11. Температурна залежність параметрів $A_{1g}(Se)$ та $B_{1g}(Fe)$ фононних ліній в FeSe. (a), (b) Фононні частоти. Чорні штрихові лінії відповідають залежностям Грюнайзена з $\gamma_{A_{1g}(Se)} = 1.04$, $\gamma_{B_{1g}(Fe)} = 5.09$, й $\gamma_{B_{1g}(Fe)} = 0.9$. (c), (d) Ширини ліній (FWHM). Чорні штрихові лінії відповідають апроксимації рівнянням (2.2). (e), (f) – інтегральні інтенсивності [11].

Перша величина в принципі має сенс. Тоді як останні відхиляються від прийнятих величин. Збільшення жорсткості всіх фононних мод під тиском спостерігалось в [127] і оцінений коефіцієнт Грюнайзена $\gamma_{B_{1g}(Fe)} = 0.9$. Якщо

врахувати, що тільки частина спостережуваного частотного зсуву може бути пов'язана зі зменшенням на 1% елементарної комірки при термічному стиску [128, 129] та зі зростанням ангармонічності коливальних мод при збільшенні температури [130], можливо, посилення жорсткості пов'язано також із зміною спінового стану іона заліза.

Суцільні лінії на рис. 2.11 с та 2.11 d – апроксимація температурної залежності ширини фононої лінії з використанням рівняння

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left(1 + \frac{d_i}{\exp(\hbar\omega_0/k_B T) - 1} \right) \quad (2.2)$$

з $\Gamma_0 = 1.52/1.98 \text{ см}^{-1}$, власна частота $\omega_0 = 182.6/206.9 \text{ см}^{-1}$, й d_i – залежний від моди припасовувальний параметр для A_{I_g}/B_{I_g} фононних мод. За допомогою цього виразу, який включає кубічні ангармонічні ефекти, експериментальні дані можуть бути описані дуже добре аж до найнижчої температури [131, 132].

З експериментальних даних роботи [11] випливають два моменти: (1) сильне збільшення жорсткості частоти $B_{I_g}(\text{Fe})$ фононої моди, що більш, ніж в два рази більше за очікуване при скорочення ґратки та закону Грюнайзена і дуже відрізняється від слабкого посилення $A_{I_g}(\text{Se})$ фононої моди; й (2) існування дуже маленької ширини фононої лінії на тлі сильного і постійного фононного посилення жорсткості, а це означає, що механізм посилення жорсткості не дає внесок в загасання фононів. В FeTe спостерігалось цілком звичайне посилення жорсткості $B_{I_g}(\text{Fe})$ моди з $\gamma_{B_{I_g}(\text{Fe})} = 2.15$, яке близьке до очікуваного $\gamma \sim 2$ [9]. Отже, в FeTe немає специфічного механізму посилення жорсткості.

У той же час, обидві раман-активні моди в FeTe демонструють дуже незвичайну ширину лінії, на один порядок ширше, ніж в FeSe. Різниця між цими двома сполуками в спіновому стані заліза. В Fe_{1-y}Te при температурах нижче магнітного впорядкування магнітний момент близько $2\mu_B/\text{Fe}$ в залежності від надлишкового вмісту заліза y [133]. Цей магнітний момент передбачає, що

спіновий стан заліза відповідає середньому спину $S = 1$, і є сильно орбітально фрустрованим. Справді, в надпровідних залізних пніктидах були виявлені кілька типів альтернативного упорядкування, які сумісні з магнітно-упорядкованою структурою, [134]. В роботі [9] показано, що в FeTe механізм орбітальної фрустрації, що виникає завдяки Fe в середньоспіновому стані, створює додатковий канал для фононного загасання. Доказом цього є спостережуване подвоєння ширини $B_{1g}(\text{Fe})$ фононної лінії при структурному/магнітному фазовому переході, при якому сильні орбітальні фрустрації очікуються природно. У FeSe ж немає видимого відгуку ширини лінії на спостережуваний структурний фазовий перехід ні в $B_{1g}(\text{Fe})$, ані в $A_{1g}(\text{Se})$ фононній моді. Таким чином, можна зробити висновок, що орбітальний канал фононного загасання не є основним в FeSe і, зокрема, не має відношення до механізму структурних фазових переходів в цій сполуці. Зауважимо, що при фероеластичному переході другого роду $P4/nmm \rightarrow Cmma$, який реалізується в FeSe, немає впливу на оптичні фонони, а деякі акустичні моди демонструють поведінку м'якої моди за рахунок зниження їхньої звукової швидкості для хвильових векторів набагато більших, ніж вектори з границі зони Бріллюена. У FeSe цей ефект вивчався [135, 136], і він не може бути пов'язаний з деякою перебудовою поляризованості, викликаної орторомбічними спотвореннями, та зі зростанням цих спотворень при зниженні температури.

Підсумовуючи експериментальні спостереження, вище викладене порівняння FeTe й FeSe фононів сумісне із середнім станом спіна для FeTe у всьому температурному діапазоні дослідження. Так як цей стан незмінний, він не дає внесок в посилення жорсткості фононів, при цьому він є джерелом сильних орбітальних флуктуацій в FeTe. З іншого боку, механізм сильного фононного посилення жорсткості для FeSe не містить фрустрованих орбітальних ступенів свободи. При низькій температурі іони заліза повинні бути в низькоспіновому стані, який не має спінових орбітальних фрустрацій, так само як і високоспіновий стан. Тобто, при високих температурах іон заліза в FeSe перебуває в високоспіновому стані й джерелом сильного фононного посилення

жорсткості фонона $B_{1g}(\text{Fe})$ є динамічний кросовер (перехід) з високоспінового стану в низкоспіновий зі зниженням температури. Відповідне сильне збільшення жорсткості високочастотних фононів в FeTe при зменшенні магнітного моменту вже було виявлено раніше (див. п. 2.3.2, [10]).

Таблиця 2.2. Результати розрахунків фононних мод в FeSe та їх порівняння з експериментальними даними з раманівського розсіяння світла.

| Моди | Експериментальні данні [11] | | $P4/nmm$ при 300 К | | |
|---------------------|-----------------------------|-------|---|---|---|
| | 295 К | 7 К | $z_{Se} = 0.2624$ без оптимізації $M(\text{Fe}) = 0$ | $z_{Se} = 0.2493$ після оптимізації $M(\text{Fe}) = 2 \mu_B$ | $z_{Se} = 0.2363$ після оптимізації $M(\text{Fe}) = 0$ |
| E_g | | | 124.3 | 131.6 | 143.0 |
| $A_{1g}(\text{Se})$ | 179.8 | 182.5 | 178.3 | 204.7 | 210.6 |
| $B_{1g}(\text{Fe})$ | 193.9 | 206.5 | 218.8 | 206.6 | 230.8 |
| E_u | | | 231.6 | 255.3 | 269.3 |
| E_g | | | 260.2 | 294.7 | 309.6 |
| A_{2u} | | | 276.6 | 301.8 | 293.4 |

Як очікувалося, результати розрахунків для оптимізованої структури не збігаються з експериментом, даючи велике завищення $A_{1g}(\text{Se})$ й $B_{1g}(\text{Fe})$ фононних частот для $M(\text{Fe})=0$ й $M(\text{Fe})=2\mu_B$. Це відбувається через дуже низьку величину висоти селену ($z(\text{Se})$), що відповідає зменшенню відстані Fe-Se в порівнянні з експериментальними даними. Тим не менше, ці результати моделюють поведінку фононної частоти при зменшенні магнітного моменту заліза. Як видно, частота $B_{1g}(\text{Fe})$ фонона дуже сильно зростає, коли магнітний момент змінюється з 2 до 0, тоді як частота $A_{1g}(\text{Se})$ фонона зазнає незначних змін.

Спін-поляризовані обчислення без структурної оптимізації з $M(\text{Fe})=0$ дають набагато кращий збіг з експериментом для $A_{1g}(\text{Se})$, але знову завищують $B_{1g}(\text{Fe})$

моду. Це завищення очікувано, так як величина $z(\text{Se})$ при 300 К вище, ніж не тільки для $M(\text{Fe})=0$, а й для статичного магнітного моменту $M(\text{Fe})=2\mu_B$. Більша величина $z(\text{Se})$ відповідає більшій величині магнітного моменту (див., наприклад, [10]). Таким чином, можна зробити висновок, що при динамічних флуктуаціях спінового стану парамагнітний момент заліза при 300 К очікується рівним $2\mu_B$. Ця оцінка якісно узгоджується з пробним виміром локального магнітного моменту в $\text{FeTe}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ методом $\text{Fe } K\beta$ рентгенівської емісійної спектроскопії [137]. При кімнатній температурі було виявлено значення $2\mu_B$ для флуктуювального магнітного моменту в парамагнітній фазі. Слід зауважити, що при раманівському дослідженні надпровідної $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ сполуки, $B_{1g}(\text{Fe})$ мода демонструє майже такі ж характеристики збільшення жорсткості частоти і звуження ширини, як і в даному дослідженні [117]. Це означає такий же механізм явища для даних сполук.

З усього вище згаданого можна зробити висновок, що парамагнітний основний стан в FeSe може існувати як суперпозиція низько- і високоспінових станів з більшим внеском високоспінового стану при кімнатній температурі. При зниженні температури відносний внесок цих станів прагне перебудуватися з постійним зростанням частини низькоспінового стану над частиною високоспінового стану. Це видно як зменшення парамагнітного моменту основного стану. Специфічна взаємодія спінового стану й ґратки дає внесок в збільшення жорсткості фонона $B_{1g}(\text{Fe})$, яке не створює додаткового каналу для загасання фононів і збільшення ширини фононної лінії. Всі ці непрямі спостереження зменшення парамагнітного моменту Fe добре узгоджуються з майже лінійним зниженням парамагнітної спінової сприйнятливості зі зниженням температури в FeSe , яке спостерігається в ЯМР експериментах [105] та магнітних дослідженнях [138]. Ідея представлення магнітного основного стану в залізовмісних ВТНП як когерентної суперпозиції різних спінових станів була запропонована і обговорювалася [139]. З усього вищевикладеного можна зробити висновок, що парамагнітний основний стан в FeSe об'єднує обидва спінових стани – високоспіновий та низько спіновий, та не включає середньоспіновий

стан. Більш того, результат наших розрахунків для неоптимізованої структури з $M = 0$ при 300 К може бути використаний для грубої оцінки очікуваних фононних частот при низьких температурах. Дійсно, в першому наближенні можна знехтувати внеском в посилення жорсткості від термічного зменшення ґратки, так як основний внесок походить від зміни спінового стану заліза. Тоді, якщо вважати $M = 0$, очікувано при найнижчій температурі так само маємо невідповідність між теорією (218.8 см^{-1}) й експериментом (206.5 см^{-1}) для $B_{1g}(\text{Fe})$ фононної частоти при 7 К, що припускає $M \neq 0$. Це свідчення залишкових спінових флуктуацій (ненульовий внесок від високоспінового стану), що мають місце навіть при 7 К – найнижчій температурі в експерименті. Іншими словами, FeSe залишається в парамагнітному металевому стані при наближенні до надпровідного стану. Ця оцінка дещо схожа з результатами експерименту з непружного розсіяння нейтронів в $\text{FeTe}_{0.35}\text{Se}_{0.65}$, де малі флуктуації магнітного моменту були виявлені нижче T_c [140]. Ця сполука так само демонструє особливості в раманівських спектрах, що подібні до спостережуваних в FeSe [141].

2.5 Висновки

1. Вперше, на прикладі сполуки FeTe, чисельно досліджено дію нового механізму взаємодії магнітної й ґраткової підсистем, так званої взаємодії «спіновий стан – ґратка».
2. Встановлено, що для систем з залізом в тетрагональному оточенні найбільш значних змін при зміні спінового стану зазнають високочастотні фонони. Збільшення загального магнітного моменту заліза призводить до аномально великого пом'якшення частоти фононів. Виявлено високу чутливість $B_{1g}(\text{Fe})$ фононної моди в FeSe, що є характеристичною модою шарів тетраєдрів FeSe_4 , до спінового стану заліза.
3. Показано, що аномально велике зниження частоти при зниженні температури в FeSe може бути обумовлено зміною спінового стану.

РОЗДІЛ 3

**ФАЗОВА СЕПАРАЦІЯ У НАДПРОВІДНИКУ НА ОСНОВІ
ХАЛЬКОГЕНІДА ЗАЛІЗА $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$**

3.1 Вступ

Відомо, що в селенідах заліза $\text{M}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ – лужні метали) спостерігається внутрішня структурна фазова сепарація на антиферомагнітну ізолювальну та немагнітну надпровідну фази [142 –154], аналогічно до $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$, що інтеркальований киснем [155]. Безпосередньо після цього відкриття виникло питання про співіснування цих двох фаз. Тоді як дані по одній фазі впевнено свідчать про надпровідність з $T_c \sim 30$ К, інша фаза проявляє антиферомагнітний (АФМ) порядок з аномально високою температурою Нееля $T_N \sim 500$ К й з найбільшим магнітним моментом $\sim 3.3\mu_B/\text{Fe}$. Експериментальні дані, накопичені спочатку, наводили на думку швидше про простий сценарій фазової сепарації з двома структурно різними і невзаємодійними фазами. Однак, подальші дослідження показали, що спостерігаються деякі залишки взаємодії [156, 157]. Зокрема, було відмічено, що повинна існувати проміжна фаза між ізолювальною та надпровідною областями [158] і що АФМ фаза може бути пов'язана з незвичайними електронними властивостями $\text{M}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ сполук за допомогою формування орбітально-селективної мотівської фази [159 – 162].

У даному розділі представлені *ab initio* розрахунки зонної структури та фононів з центру зони Бріллюена немагнітної надпровідної фази та ізолювальної антиферомагнітної фази в надпровіднику $\text{Rb}_{0.77(2)}\text{Fe}_{1.61(3)}\text{Se}_2$ з температурою $T_c = 32$ К. Отримані результати були порівняні з експериментальними спектрами з раманівського розсіяння світла, виконаними групою Гнезділова В.П. в Фізико-технічному інституті низьких температур імені Веркіна НАН України.

На даний момент накопичено багато інформації про деталі фазової сепарації в $\text{M}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ ($\text{M}-\text{Fe}-\text{Se}$) сполуках. Загальна думка була досягнута з приводу

наступних спостережень: 1) ізолювальна фаза – це антиферомагнітний напівпровідник [148] з надзвичайно високою температурою Нееля ($T_N \sim 500$ К) й магнітним моментом $3.3\mu_B$ [102], який є найбільшим серед всіх залізних надпровідникових вихідних сполук; 2) антиферомагнітна фаза являє упорядковану шарувату структуру з вакансіями заліза $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$, яка відповідає так званій «245» стехіометрії з двома формульними одиницями $M_2Fe_4Se_5$ у примітивній комірці й просторовій групі $I4/m$ [146, 147]; 3) фазова сепарація встановлюється при температурі T_P , яка на кілька десятків кельвінів нижче T_N , яка, в свою чергу, спостерігається на 10-20 К нижче температури вакансійного упорядкування T_S [144 – 146, 153, 163]; 4) співвідношення об'ємів металевої і антиферомагнітної фази близько 1:9, тобто, основною є ізолювальна вакансійно впорядкована фаза [143, 146, 149, 153], що викликає питання про перколяційну межу в надпровідному стані; 5) металева немагнітна фаза має усереднену тетрагональну симетрію $I4/mmm$ з набором бреггівських векторів $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$, який очікується для усередненої вакансійно впорядкованої структури [146, 148, 153, 154]. Відповідні сталі ґратки стиснуті в ab площині й розширені уздовж осі c в порівнянні з АФМ фазою. [144 – 147, 153, 154]. 6) неосновна металева фаза формує складну 3D нанорозмірну страйпоподібну мережу, що введена в ізолювальну фазу пластинчастими включеннями, які розташовані вздовж $\{113\}$ площин і продовжуються уздовж $\langle 301 \rangle$ напрямку [150, 157, 164, 165]. Така структура передбачає, що надпровідний стан в $M_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$ може бути реалізований за допомогою джозефсонівських контактів. Подібна поведінка спостерігалася в дослідженнях з оптичної провідності [142, 166]. 7) в обох фазах осі c збігаються, це означає, що обидві фази кристалографічно когерентні [143 – 145, 157].

Точна структура металевої надпровідної фази не відома. Її усереднена структура може бути добре описана як $I4/mmm$ $BaFe_2As_2$, але з дефіцитом лужного металу в хімічному складі $M_\delta Fe_2 Se_2$ ($\delta < 1$). Таке модельне наближення було вперше запропоновано в роботі [153] і тепер приймається, як правило, саме цей кристалографічний опис надпровідної фази [167, 168]. Проте, неосновна фаза

$M_8Fe_2Se_2$ ніколи не була синтезована окремо від основної $M_2Fe_4Se_5$ фази. Нещодавно [157] це було пояснено специфічним механізмом формування надпровідної фази, який спирається на явище «недосконалого» переходу вакансій заліза порядок-безлад. Надпровідна фаза – це залишок високотемпературної вакансійно неупорядкованої фази з більш високою концентрацією заліза, але меншою концентрацією лужних іонів в порівнянні з вакансійно впорядкованою фазою. У цьому сценарії фазової сепарації неосновна фаза повинна складатися в основному з безвакансійної фази $M_8Fe_2Se_2$ разом з невеликою кількістю фаз, які включають вакансії заліза. Використовуючи *ab initio* розрахунки було продемонстровано, що $M_2Fe_4Se_5$ вакансійно впорядкована стисла фаза може бути в металевому стані. Передбачається, що ця третя фаза може служити інтерфейсом для забезпечення перколяційної надпровідності в $M_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$. Для металевої та для ізолювальної фаз $Rb_2Fe_4Se_5$ виконані розрахунки динаміки ґратки для того, щоб розрізнити їх фононні спектри.

Відмінною рисою надпровідників $M_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$ є відсутність діркових карманів поблизу центру зони Бріллюена, що було виявлено в дослідженнях методом фотоелектронної спектроскопії з кутковою роздільною здатністю [152, 169 – 173]. Це відкриття змінило основний канал надпровідникового спарювання з s_+ типу, що ґрунтується на взаємодії між електронними і дірковими пакетами, на $d_{x^2-y^2}$ канал, який ґрунтується на взаємодії між дірковими пакетами на границі зони Бріллюена [174]. $d_{x^2-y^2}$ канал був детектований в дослідженні по комбінаційному розсіянню в $Rb_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ [175]. Наведені у даному розділі першопринципні зонні розрахунки для металевої модельної фази $RbFe_2Se_2$ так само виявили відсутність діркових пакетів в центрі зони Бріллюена.

3.2 Симетрійний аналіз і структура сполуки

Тетрагональна ізолювальна основна фаза $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$ являє собою структуру з впорядковано розподіленими вакансіями заліза $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$, що

описується $I4/m$ (№ 87) просторовою групою симетрії з двома формульними одиницями $M_2Fe_4Se_5$ на примітивну комірку (т.зв. «245» фаза). Іони Fe займають позиції $8i$ (x, y, z) загального типу, тоді як іони Se розподілені між $8i$ (x, y, z) (Se1) та $2e$ ($1/2, 1/2, z$) (Se2) – позиціями, а іон Rb розташований на $4h$ ($x, y, 0$) позиціях. Зауважимо, що атоми Se2 розташовані в спеціальних позиціях на шарі $FeSe_4$ тетраедрів, і є кутовими іонами, поділеними між чотирма тетраедрами в одному і тому ж плакеті, тоді як з'єднання між двома різними плакетами реалізується через атоми Se1. Незважаючи на високу симетрію Se2 іонів, їхня z координата не фіксована. Таким чином, вільні координати Se1 та Se2 позицій роблять структуру сполук $M_2Fe_4Se_5$ набагато більш сприйнятливою до можливого орбітального процесу перебудови і спіновий стан заліза відрізняється від інших халькогенів, таких як FeSe і FeTe. Сильно спотворена форма тетраедрів $FeSe_4$, в якій відстань Fe–Se2 істотно більше, ніж Fe–Se1 також сприяє цій тенденції.

Блоковий тип антиферомагнітного порядку типу шахової дошки в $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$ формується плакетами (квадратами) з чотирьох найближчих сусідніх (в блоці) атомів заліза з феромагнітним порядком уздовж осі c , тоді як інші сусідні плакети в площині і поза площиною впорядковані антиферомагнітно [146, 147, 149]. Мультиплікації в кристалографічній примітивній комірці немає. Дослідження за допомогою дифракції нейтронів та поляризованої спінової мюонної релаксації не виявляє спінового переорієнтаційного переходу в цій сполуці при зниженні температури [147, 149]. Цей тип магнітного параметра порядку (що належить τ_2 або A_u незвідному зображенню [146]) порушує інверсійну симетрію, але залишає тетрагональну симетрію. Унітарна підгрупа магнітної групи $I4/m'$ це $I4$ (№ 79) з обертальною симетрією C_4 , так що магнітно впорядкована частина зразка залишається в фероелектричному стані при температурах, аж до T_N . Кристалографічна і магнітна структури $Rb_2Fe_4Se_5$ показані на рис. 3.1.

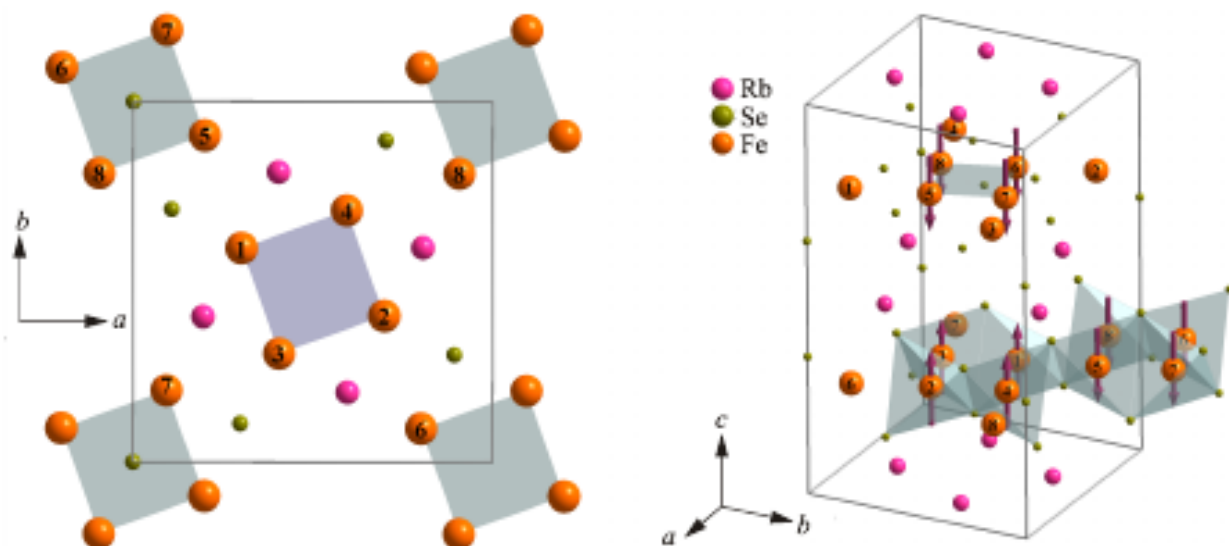


Рис. 3.1. Кристалграфічна і магнітна структури $Rb_2Fe_4Se_5$. Плакети (блоки) чотирьох найближчих сусідів атомів заліза позначені затемненими площинами зліва. Блоковий тип АФМ порядку з шаром октаєдрів $FeSe_4$ показаний праворуч.

Симетрійний аналіз показує, що для $M_2Fe_4Se_5$ вакансійно-впорядкованої структури в парамагнітній фазі існує в цілому 66 фононних мод, включаючи 3 акустичні. Механічне зображення Γ складається з наступних незвідних зображень:

$$\Gamma = 9A_g + 8B_g + 8E_g + 8A_u + 7B_u + 9E_u.$$

З 25 раман-активних мод тільки 17 мод ($9A_g + 8B_g$) були доступні для геометрії зворотного розсіювання в раманівському експерименті [14] з дозволеною поляризацією світла для $A_g(XX+YY, ZZ)$ й $B_g(XX-YY, XY)$ мод. Тут X і Y осі направлені уздовж a і b сталих ґратки фази 245, показаної на рис. 3.1. Раман-активні моди розподілені по позиціях атомів наступним чином: $4h$ (Rb) = $2A_g + 2B_g$; $8i$ (Se1 and Fe) = $3A_g + 3B_g$; и $2e$ (Se2) = A_g .

Відповідно до загальноприйнятого опису, неосновна фаза є дефіцитною на лужний метал, вільною від вакансій заліза, немагнітною та металевою. Вона складається з шарів тетраєдрів $FeSe_4$ зі спільними гранями, розташованими

вздовж осі c з іонами Rb, які знаходяться між ними. Ця $\text{Rb}_\delta\text{Fe}_2\text{Se}_2$ фаза (так звана «122» фаза) має усереднену $I4/mmm$ симетрію [153] з вмістом Rb δ , що залежить від початкового хімічного складу x , у $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ [176, 177]. Заняття позицій атомами (Fe в $4d$, Se в $4e$, й Rb в $2a$) повинно призводити до двох додаткових раман-активних мод $A_{1g}(\text{Se})$ та $B_{1g}(\text{Fe})$ в раманівських спектрах. Раман-тензор $B_{1g}(\text{Fe})$ моди має $(X'X'-Y'Y')$ симетрію. Тут X' и Y' осі 122 фази повернуті на 27° від $X-Y$ осей 245 фази. Напрямок C_4 осі залишається однаковим для 245 та 122 фаз [143 – 145].

3.3 Розрахунки зонної структури та динаміки ґратки з перших принципів

Розрахунки за допомогою теорії функціонала густини (DFT) можуть забезпечити адекватний опис зонної структури і динаміки ґратки пнікtidів та халькогенідів заліза, якщо спінові стани заліза точно враховані [178, 115, 179, 107]. Було застосовано повноелектронний повнопотенціальний метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (ELK код) [3] (див. розділ 2) з наближенням локальної спінової густини [45, 42, 180] як обмінно-кореляційного потенціалу. Для того, щоб отримати зонну структуру і фононні частоти для даних параметрів ґратки та магнітної структури без повної процедури оптимізації було зроблено припущення, що для справжнього значення магнітного моменту кристалічна структура вже оптимізована. Таким чином, для першого кроку розрахунків було використано величину магнітного моменту як припасовувальний параметр для оптимізації координат іонів, тоді як експериментальні сталі ґратки залишалися фіксованими (див. розділ 2, [9 – 11]).

3.3.1 Результати розрахунків кристалічної та електронної структури для основної ізолювальної вакансійно-впорядкованої фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$, металеві вакансійно-впорядкованої фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ та надпровідної неосновної RbFe_2Se_2 фази

Для розрахунків були використані експериментальні параметри елементарної ґратки, взяті при кімнатній температурі для $\text{Rb}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ [154], що відповідає вакансійно-впорядкованій структурі та $I4/m$ просторовій симетрії з двома формульними одиницями в примітивній комірці та з атомами заліза в загальних позиціях $8(i)$, атомами Rb в $4(h)$ позиціях й Se атомами в двох позиціях – $8(i)$ та $2(e)$. Для фононних розрахунків та розрахунків енергії основного стану було взято сітку k $5 \times 5 \times 5$ з центром в гамма точці, що відповідає 21 точці в незвідній частині зони Бріллюена. Фононні частоти були розраховані з фіксованим спіном при якому магнітний момент заліза був зафіксований на величині $2.62 \mu_B/\text{Fe}$ і не змінювався в процесі розрахунків. Величина магнітного моменту заліза була отримана з попередніх розрахунків, які були виконані для антиферомагнітного стану $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ з фіксованими сталими ґратки. Магнітна структура для простоти була взята так звана «блочно-антиферомагнітна», в якій плакети з чотирьох найближчих сусідів атомів заліза мають магнітні моменти, впорядковані феромагнітно уздовж осі c , а всі найближчі плакети впорядковані антиферомагнітно (див. рис. 3.1). Розрахована величина магнітного моменту заліза знаходиться в гарній згоді з експериментальними даними при 300 К [153]. Частково оптимізовані структурні дані зібрані в табл. 3.2.

Зонні розрахунки для вакансійно-впорядкованого магнітного стану приводять до ізолювального рішення, показаного на рис. 3.2 для стехіометричної $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ сполуки подібно результатам, згадуваним в [148, 152, 181, 182] для повністю стехіометричного «245» сімейства. Густина станів (DOS), представлена на рис. 3.3, яскраво висвітлює те, що це ізолювальний стан з дуже маленькою щільною між зонами, близько 0.2 – 0.3 eV, що відповідає експериментальним вимірам оптичної провідності [148].

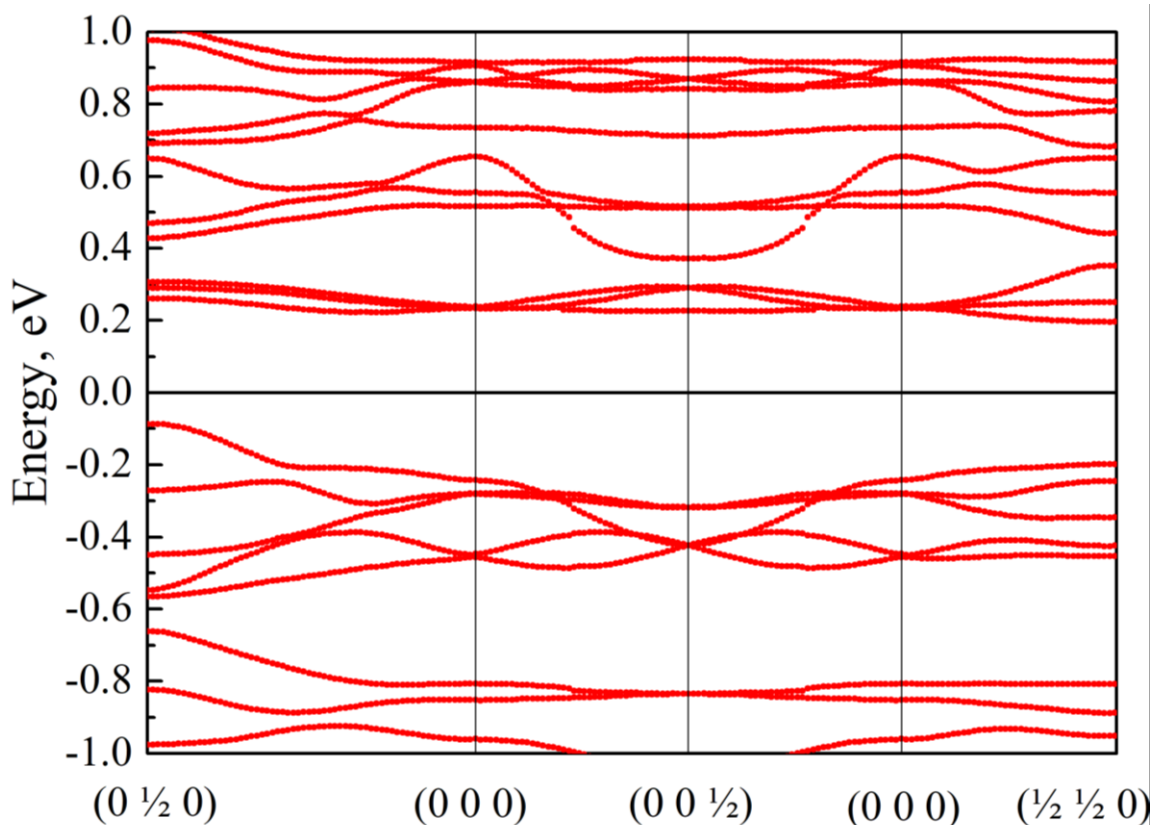


Рис. 3.2. Зонна структура ізолювальної магнітовпорядкованої фази $Rb_2Fe_4Se_5$ (245) в надпровідному $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$.

Результати самоузгоджених розрахунків зонної структури для металеві безвакансійної фази $RbFe_2Se_2$ представлені на рис. 3.4 та рис. 3.5. Для розрахунків використовувалися структурні параметри $I4/mmm$ фази (див. табл. 3.1), які були ідентифіковані при 200 К в надпровідному зразку $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$ як неосновна фаза [14]. Для розрахунків було зроблено припущення, що позиції Rb ($2a$) повністю зайняті. Розрахунки були проведені з такими ж параметрами як і попередні, виключаючи зміни для сітки $k - 9 \times 9 \times 5$ через те, що розмір елементарної комірки $RbFe_2Se_2$ менше в порівнянні з $Rb_2Fe_4Se_5$. Магнітний момент Fe після самоузгоджених розрахунків без фіксації виявився рівним 0 мв. Результати демонструють відсутність дірково-подібної поверхні Фермі в центрі ЗБ та присутність електроноподібних двічівироджених карманів в M-точках ЗБ, що знаходиться у відповідності до багатьох експериментів з фотоемісії з кутовою роздільною здатністю на селенідах заліза з лужними металами.

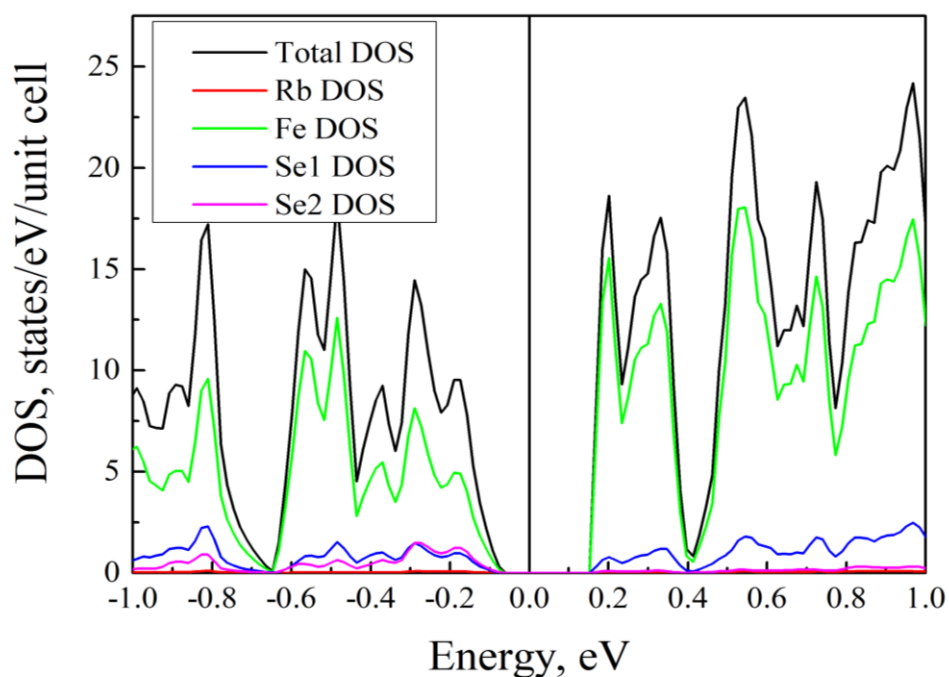


Рис. 3.3. Густина станів в антиферомагнітному $Rb_2Fe_4Se_5$. Чорна лінія – повна DOS. Часткові DOS для Fe, Se1, Se2 и Rb показані для частини, що знаходиться в маффін-тіні елементарної комірки. Зауважимо, що електронні стани заліза дають найбільший внесок в DOS по обидва боки щілини.

Тут припускається, що явище фазової сепарації в $M_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$ має магнітне походження. Керуюча сила фазової сепарації – внутрішній тиск в площині, що розвивається в вакансійно впорядкованій фазі при температурах нижче температури АФМ впорядкування. Фазова сепарація спостерігається, коли внутрішній тиск досягне критичної величини при зростанні статичного магнітного моменту. Зокрема, в $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$, температура фазової сепарації збігається з температурою, при якій магнітний момент сягає свого максимуму (див. рис. 8 в [153]). Отже, величина магнітного моменту – ключовий параметр, який визначає рівень внутрішнього неоднорідного стиснення і появу безвакансійної 122 фази. У разі нефіксованих границь зростає явище фазової сепарації – це відгук кристала для того, щоб звести до мінімуму пружну вільну енергію. Слід зауважити, що вплив запропонованого внутрішнього тиску відрізняється від впливу зовнішнього гідростатичного тиску. Останній має

зменшити всі сталі ґратки, тоді як внутрішній тиск має неоднорідний вплив і призводить до зменшення ab сталих і збільшення сталої c .

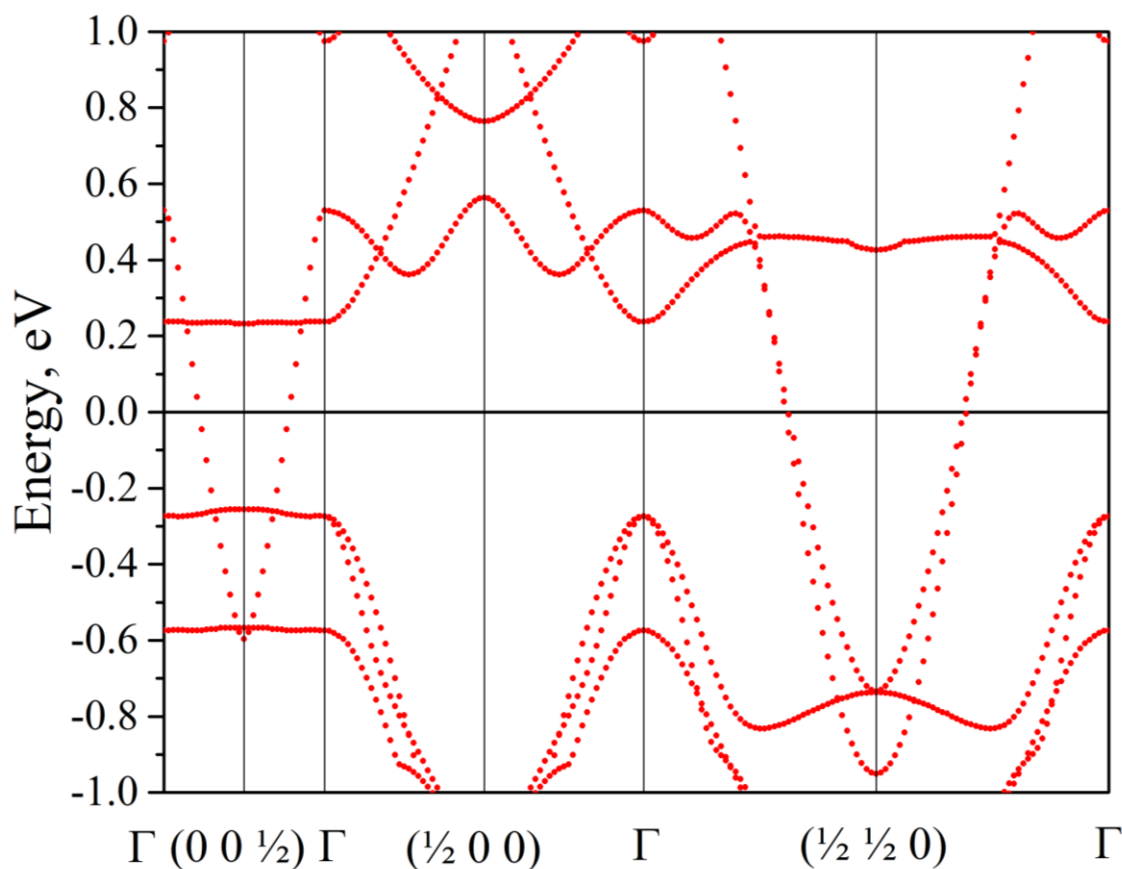


Рис. 3.4. Зонна структура металевої немагнітної 122 $RbFe_2Se_2$ фази в надпровідному $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$.

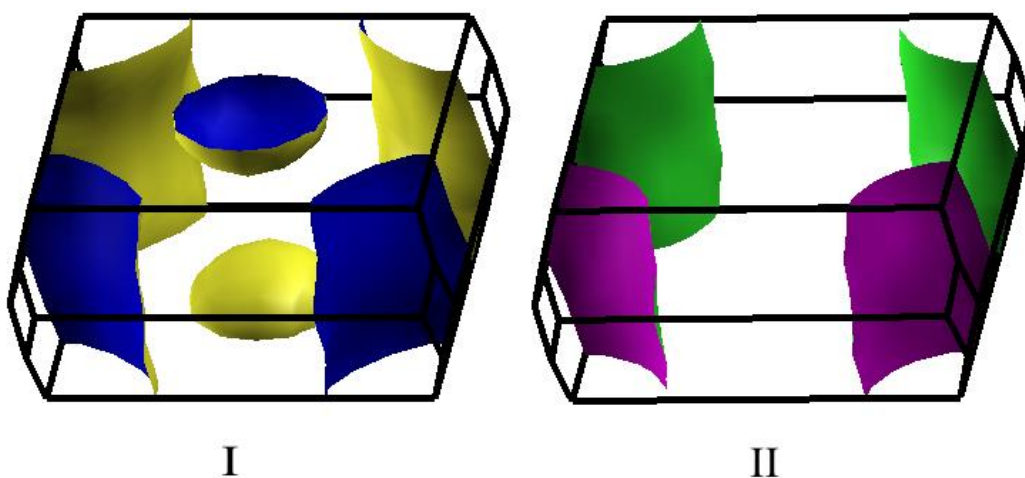


Рис. 3.5. Поверхня Фермі металевої немагнітної 122 $RbFe_2Se_2$ фази в надпровідному $Rb_{0.8+x}Fe_{1.6+y}Se_2$. Зони, що перетинають рівень Фермі, показані на окремих рисунках.

Таблиця 3.1. Структурні дані $I4/mmm$ неосновної фази $Rb_{\delta}Fe_2Se_2$.

| Параметр | Експеримент при 200 К [14], | | | Теорія після оптимізації, | | |
|----------------------|-----------------------------|-----|---------|---------------------------|-----|----------|
| | $\delta = 0.516$ | | | $\delta = 1; M = 0$ | | |
| $a = b, \text{ \AA}$ | 3.84702 | | | 3.84702 | | |
| $c, \text{ \AA}$ | 14.7680 | | | 14.7680 | | |
| Позиції атомів | x/a | y/b | z/c | x/a | y/b | z/c |
| Rb ($2a$) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe ($4d$) | 0 | 0.5 | 0.25 | 0 | 0.5 | 0.25 |
| Se ($4c$) | 0 | 0 | 0.35655 | 0 | 0 | 0.331054 |

Взаємна кристалографічна когерентність основної та неосновної фаз передбачає, що між ними повинен існувати роздільник. В даній роботі припускається, що стисла вакансійно впорядкована фаза 245 повинна грати роль роздільника. Проведені *ab initio* 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. Проте, як металева, ця фаза може служити захисною інтерфейсною фазою між чисто металевою вакансійно вільною 122 фазою та ізолювальною вакансійно впорядкованою 245 фазою, що забезпечує перколяційну надпровідність в $Rb_{0.77}Fe_{1.61}Se_2$.

Для виконання спін-поляризованих розрахунків зонної структури було припущено, що сталі ґратки металевої вакансійно впорядкованої $Rb_2Fe_4Se_5$ фази з $I4/m$ симетрією такі ж як і сталі ґратки неосновної 122 фази з [153] з $a_{245}(met) = \sqrt{5}a_{122}$ та $c_{245}(met) = c_{122}$. Атомні координати були визначені за допомогою процедури оптимізації (див. табл. 3.2). Було виявлено, що z координата іонів Se терпить помітний зсув і відстань між Fe–Se зменшується. До того ж, різниця в Fe–Fe відстанях між атомами в блоці та поміж блоками, що властива ізолювальній 245 фазі, майже зникає в металевій 245 фазі (див. табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Частково оптимізовані структурні дані

| Параметр | Атомні параметри і параметри комірки (після оптимізації) | | | | | |
|----------------------------|---|-------------|--------------|--|-------------|----------|
| | для ізолювальної фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ | | | для провідної фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ | | |
| M, $\mu\text{B}/\text{Fe}$ | 2.62 | | | 0.01 | | |
| a, Å | 8.7996 | | | 8.5682 | | |
| b, Å | 8.7996 | | | 8.5682 | | |
| c, Å | 14.5762 | | | 14.636 | | |
| Позиції атомів | x/a | y/b | z/c | x/a | y/b | z/c |
| Rb (8h) | 0.399 | 0.803 | 0 | 0.3567 | 0.8122 | 0 |
| Fe (16i) | 0.2958 | 0.5920 | 0.2524 | 0.3061 | 0.6040 | 0.2489 |
| Se1 (16i) | 0.3880 | 0.7944 | 0.6495 | 0.4036 | 0.8022 | 0.6714 |
| Se2 (4e) | 0.5 | 0.5 | 0.1455 | 0.5 | 0.5 | 0.1596 |
| | 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. 3.6. Поверхня Фермі – на рис. 3.7. Найбільш помітні риси фази – присутність дірково-подібних карманів поверхні Фермі в центрі ЗБ та електронно-подібних карманів поверхні Фермі в M-точці ЗБ. Різноманітність електронних зон на поверхні Фермі в цій фазі дає більше можливостей для міжзонних переходів, ніж металев а 122 фаза.

Більш 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.

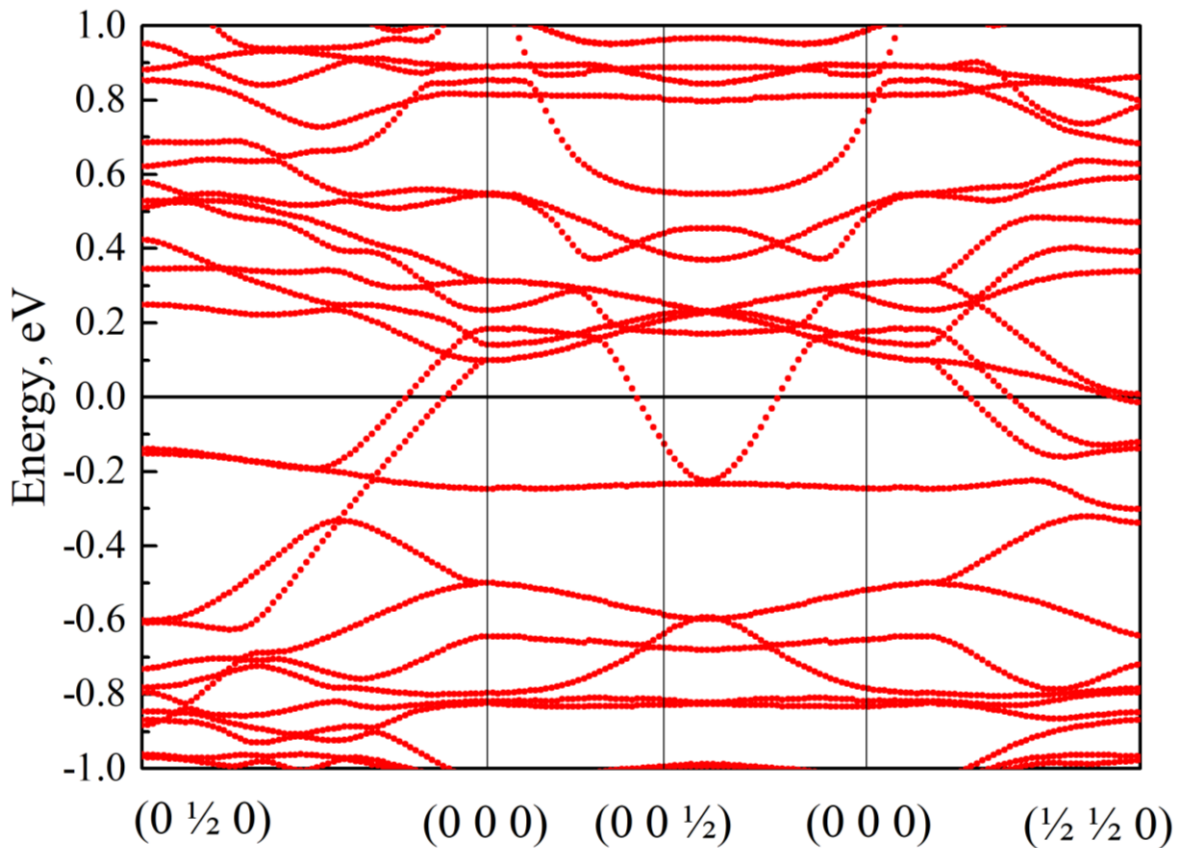


Рис. 3.6. Зонна структура металевої вакансійно впорядкованої стислої фази $Rb_2Fe_4Se_5$.

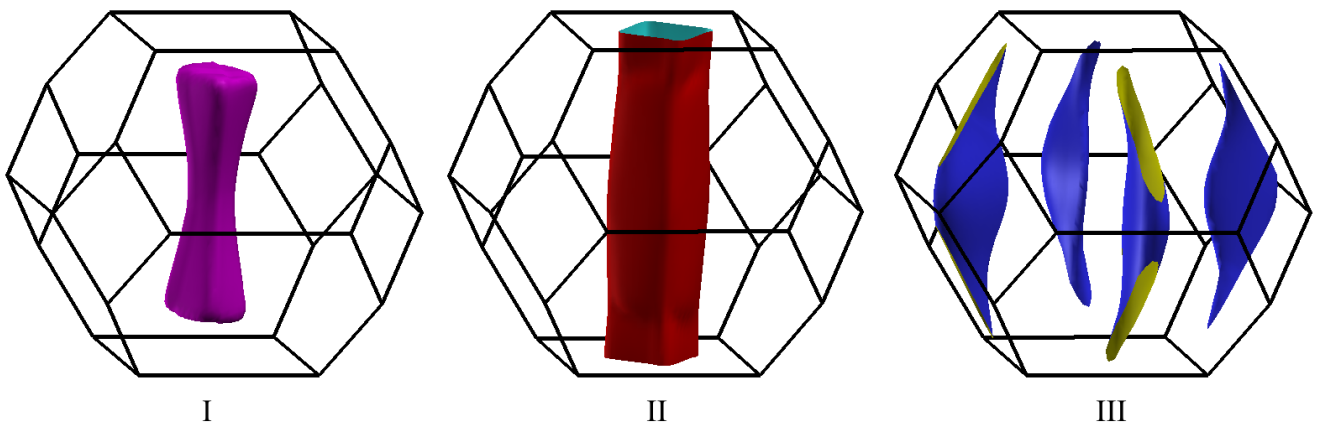


Рис. 3.7. Поверхня Фермі металевої вакансійно впорядкованої стислої фази $Rb_2Fe_4Se_5$. Зони, що перетинають рівень Фермі, показані окремо.

3.3.2 Залежність енергії основного стану, густини станів на рівні Фермі та відстані між залізом й селеном в тетраедрі FeSe_4 в антиферромагнітній та металевій фазах $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$

Були розраховані також залежності деяких величин від значення магнітного моменту на залізі. При цьому, значення магнітного моменту фіксувалося, сталі ґратки не змінювалися, а за вільними координатами структури поведилась оптимізація. Результати представлені на рис 3.8, 3.9, 3.10.

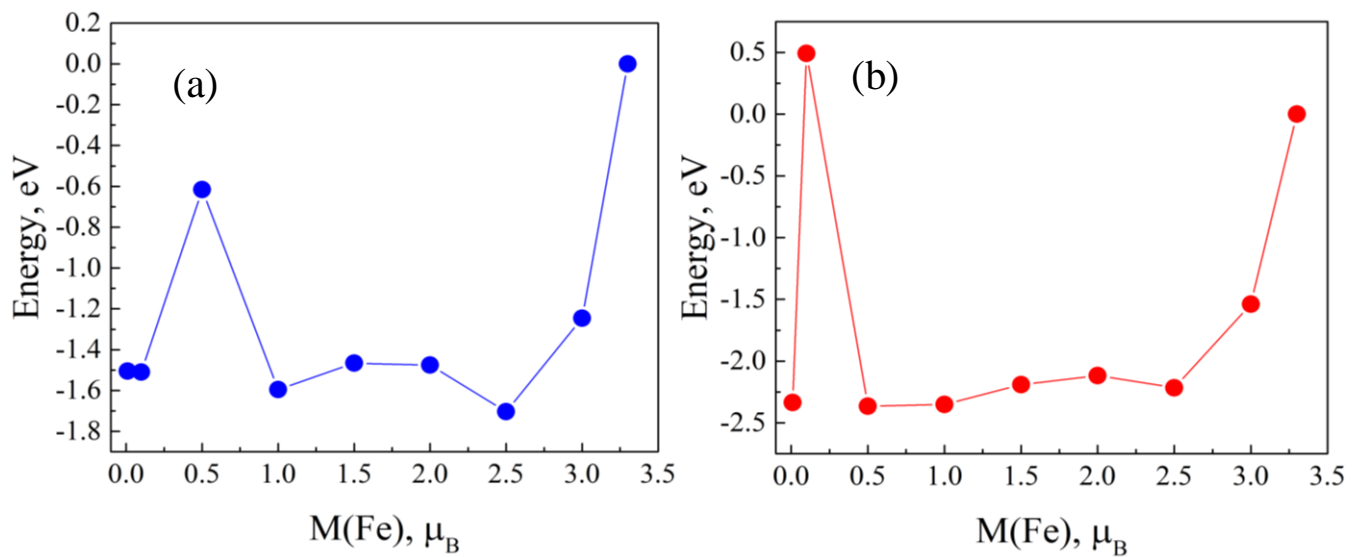


Рис. 3.8. Залежність енергії основного стану від величини фіксованого магнітного моменту на залізі, що отримана при оптимізації структури, але з незмінними сталими ґратки: а) для антиферромагнітної вакансійно-впорядкованої фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$; б) для металевієї вакансійно-впорядкованої фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$. За нульовий рівень енергії прийнято найбільше значення для кожного випадку, що відповідає величині магнітного моменту $3.3\mu_B$. Лінії є просто орієнтиром для очей.

Як видно з рисунка, залежність енергії основного стану від магнітного моменту має два мінімуми, причому для обох вакансійно-впорядкованих фаз. При цьому, для ізолювальної фази глибший мінімум при значенні магнітного моменту приблизно $2.5\mu_B$, що близько до отриманої раніше величини $2.62\mu_B$, а

для провідної – в області невеликих магнітних моментів, близько до $0.5\mu_B$. Слід зауважити, що розрахунки в області невеликих значень магнітного моменту ($0.1 \sim 0.5\mu_B$) є нестабільними, про що свідчать «викиди» значень.

В [115] показано, що при повній оптимізації структури відбувається «схлопування» структури – сильне зменшення осі c . З рисунків 3.8 видно, що навіть при частковій оптимізації (в розрахунках сталі ґратки не змінювалися) система $Rb_2Fe_4Se_5$ є нестійкою – з'являється два мінімуми, що відповідають різним значенням магнітного моменту.

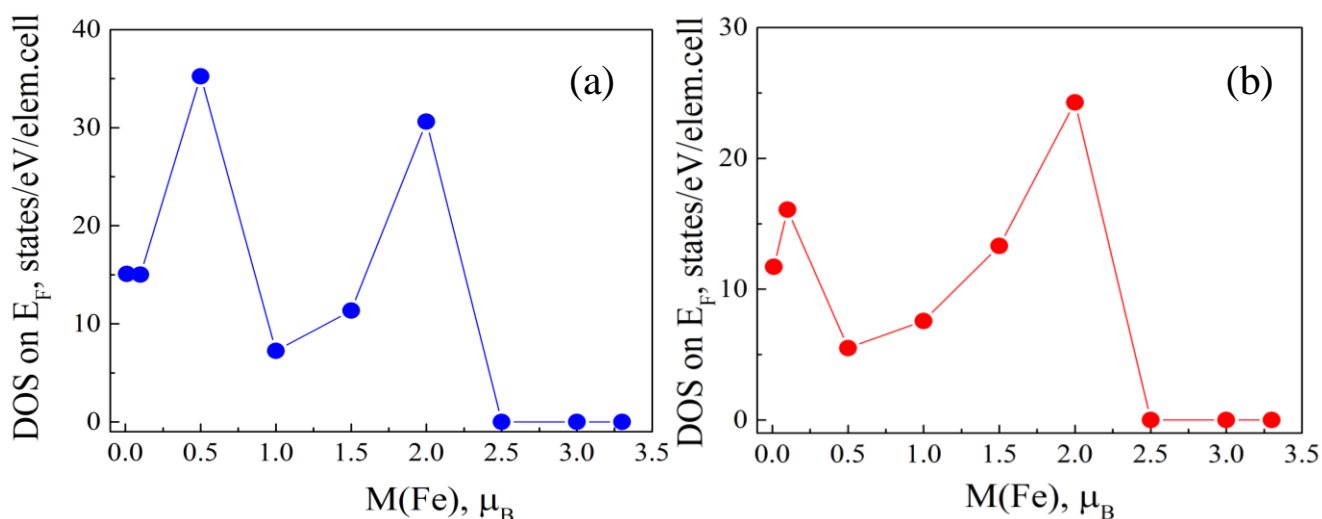


Рис. 3.9. Залежність густини станів на рівні Фермі від величини фіксованого магнітного моменту на залізі, отримана при оптимізації структури, але з незмінними сталими ґратки: а) для антиферомагнітної вакансійно-впорядкованої фази $Rb_2Fe_4Se_5$; б) для металевої вакансійно-впорядкованої фази $Rb_2Fe_4Se_5$. Лінії є лише орієнтиром для очей.

Залежність густини станів на рівні Фермі від величини магнітного моменту (рис. 3.9) демонструє систематичне зменшення з ростом величини магнітного моменту. При значенні магнітного моменту $2.5\mu_B$ і вище обидві системи виявляються мотівськими ізоляторами.

Як і в попередніх розрахунках (див. розділ 2), отримано збільшення об'єму тетраедра $FeSe_4$ при збільшенні магнітного моменту заліза. Так як система досить низькосиметрична і має багато вільних координат, залежність $z(Se)$ від

величини магнітного моменту є вже малоінформативною, тому на рис. 3.10 наведені відстані між залізом і селеном в тетраедрі.

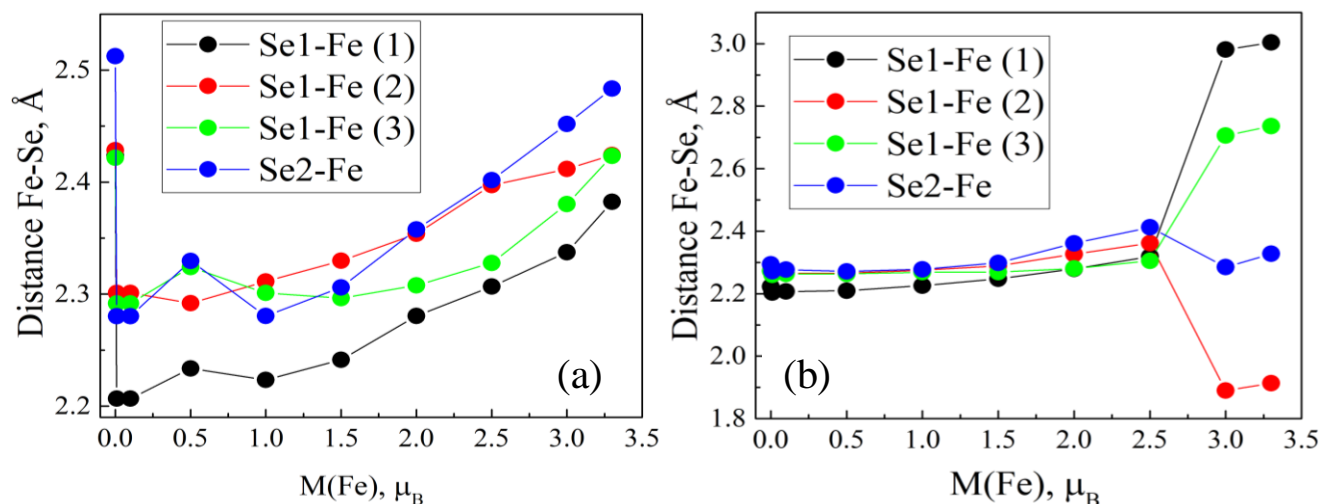


Рис. 3.10. Залежність відстані між залізом і селеном в тетраедрі $FeSe_4$ від величини фіксованого магнітного моменту на залізі, отримана при оптимізації структури, але з незмінними сталими ґратки: а) для антиферромагнітної вакансійно-впорядкованої фази $Rb_2Fe_4Se_5$; б) для металевої вакансійно-впорядкованої фази $Rb_2Fe_4Se_5$. (У точці 0 для антиферромагнітної структури вказані значення відстаней для експериментальних структурних даних без оптимізації). Лінії є просто орієнтиром для очей.

Ці відстані в цілому збільшуються для обох структур, що говорить про зростання об'єму $FeSe_4$. Для 245 антиферромагнітної фази (рис. 3.10 а) в значенні «0» вказані відстані для неоптимізованої структури, без фіксації магнітного моменту. Видно, що відстані в цьому випадку між залізом і різними селенами відрізняються значно. У структурі ж провідної фази (рис. 3.10 б) ці відстані майже збігаються до значень магнітного моменту $2.5\mu_B$, коли система переходить в стан ізолятора, в якому тетраедр сильно спотворюється. Слід ще раз зауважити, що в провідній стислій 245 фазі відстань між атомами заліза в плакеті майже збігається з відстанню між найближчими атомами заліза в сусідніх плакетах, тоді як при значенні магнітного моменту більше $2.5\mu_B$ відстані між атомами заліза в плакеті стають менше, ніж відстані між залізом в сусідніх плакетах, система перестає бути провідною.

3.2.3 Розрахунок фононних частот в різних фазах $Rb_2Fe_4Se_5$ та порівняння їх з експериментальними значеннями

Частоти, картини зміщень та власні вектори фононних мод були розраховані з використанням підходу «заморожених» фононів [3] в опції «фіксований спин» для ізолювальної та металеві $Rb_2Fe_4Se_5$ фаз. Структурні дані були використані ті, що розміщені в таблиці 3.1. Характерні картини зміщень і фононні частоти для раман-активних A_g й B_g мод в 245 ізолювальній фазі показані на рис. 3.11 та 3.12.

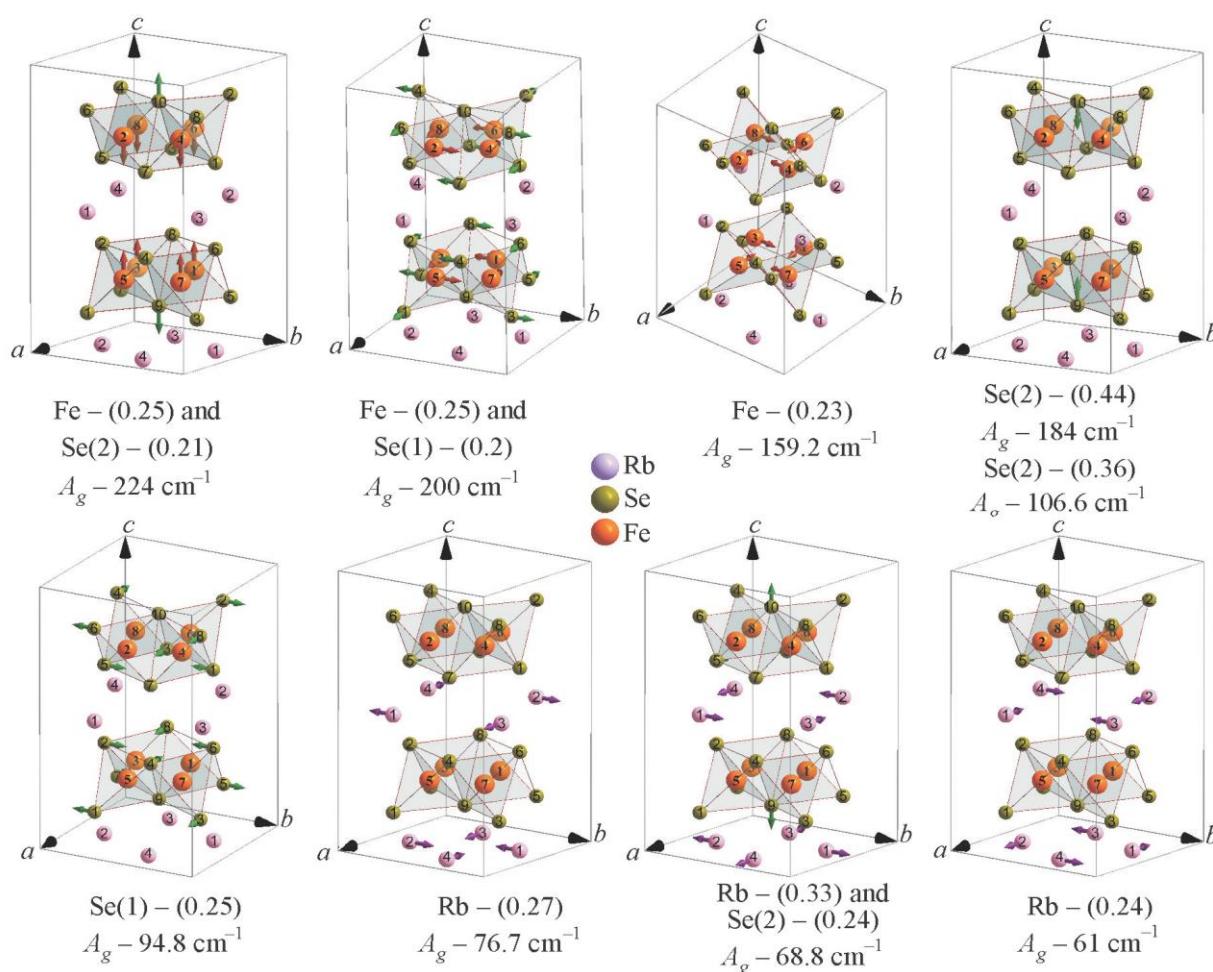


Рис. 3.11. Розраховані частоти і основні атомні зміщення для дев'яти раман-активних A_g мод в ізолювальній магнітно та вакансійно впорядкованій фазі $Rb_2Fe_4Se_5$. Показані лише ті зміщення, які перевищують 0.2, а величина зміщення вказана в дужках. Відповідно до позначень, що приведені в табл. 3.3, три з чотирьох найбільш інтенсивних A_g мод включають зміщення атомів Se2 вздовж осі z.

Фононні енергії, які отримані з розрахунків, згруповані відповідно до атомної ваги відповідних коливних іонів, тобто, високочастотні фонони – це домінуючі зміщення іонів Fe (найлегший елемент в сполуці), тоді як низькоенергетичні фонони формуються зміщеннями найбільш важких атомів Rb всередині майже порожнього ab -шару. Такий рух передбачає слабку поляризованість і, отже, раманівські лінії низької інтенсивності.

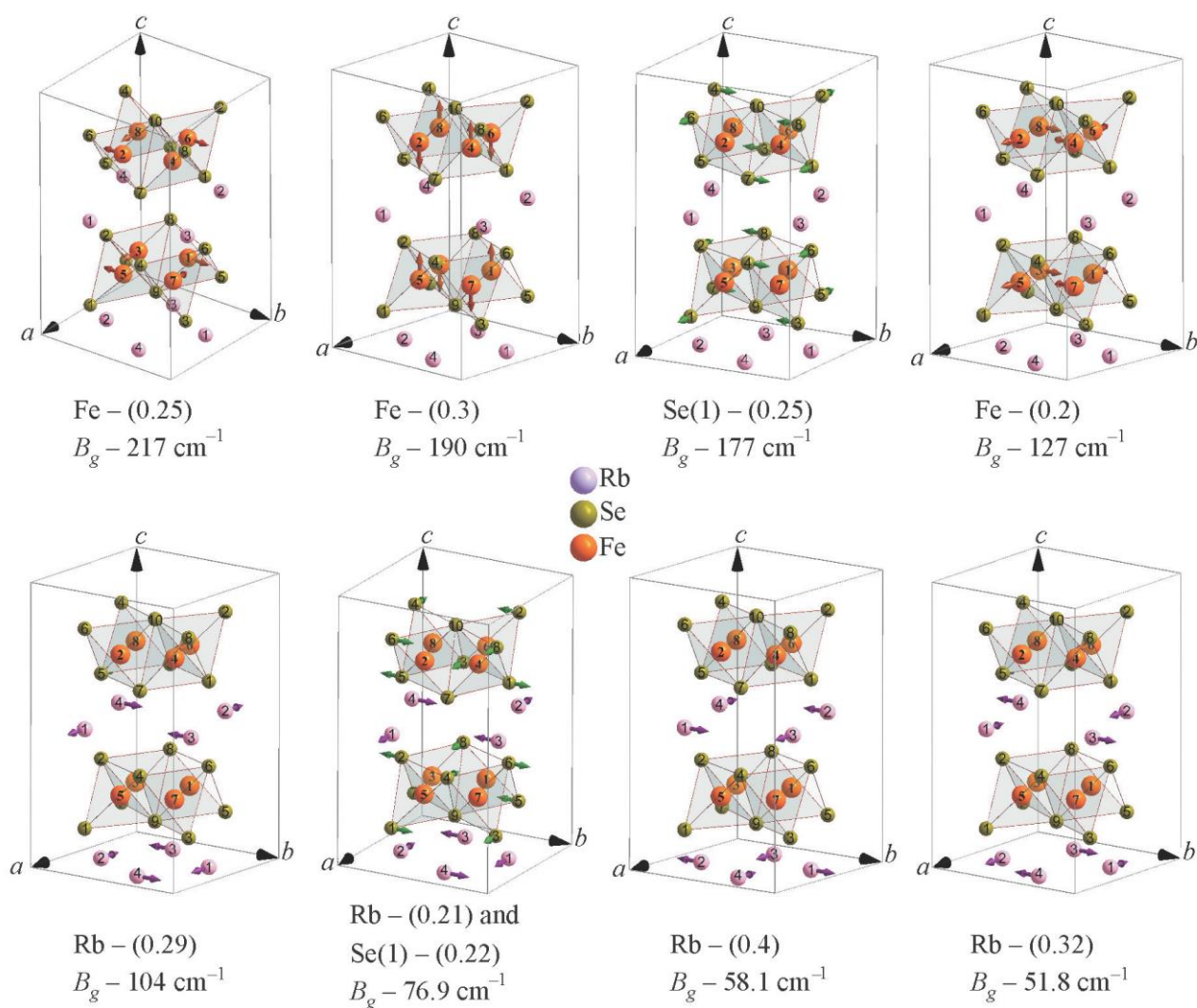


Рис. 3.12. Розраховані частоти і основні атомні зміщення для восьми раман-активних B_g мод в ізолювальній магнітно та вакансійно впорядкованій фазі $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$. Показані лише ті зміщення, які перевищують 0.2, а величина зміщення вказана в дужках. Слід зауважити, що коливання атомів Se2, не дають внесок в B_g моди.

У таблиці 3.3 порівнюються експериментальні та теоретичні дані, що включають розраховані фононні частоти ізолювальної та металеві 245 фаз. У таблиці 3.3 позначено найбільш інтенсивні лінії жирним шрифтом, та курсивом лінії, що значно відхиляються (більш ніж 10 cm^{-1}) від експерименту для ізолювальної 245 фази. Так само, «слабкими» позначено лінії, які мають слабку інтенсивність при кімнатній температурі, але їх добре видно в спектрі при низькій температурі. Загалом, можна зробити висновок про добре погодження між експериментом і теорією для ізолювальної 245 фази, так як різниця для більшості частот на перевищує 10 %. Проте, теорія прагне переоцінити високочастотні моди, що розраховані для ізолювальної 245 фази і, отже, переоцінює їх для провідної 245 фази.

Таблиця 3.3. Порівняння експерименту й теорії для A_g та B_g мод

| A_g моди | | | | B_g моди | | | |
|----------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------|
| Експеримент при 290 К [14] | Теорія* $M = 2.62 \mu_B/\text{Fe}$ | Теорія** $M = 2.93 \mu_B/\text{Fe}$ | Теорія** * $M = 0$ | Експеримент при 290 К [14] | Теорія* $M = 2.62 \mu_B/\text{Fe}$ | Теорія** $M = 2.93 \mu_B/\text{Fe}$ | Теорія** * $M = 0$ |
| cm^{-1} | | | | | | | |
| $A_g(1) - 58.7$ | 61.0 | 57.9 | 65.8 | | 51.8 | 50.7 | 62.0 |
| слабка | 68.8 | 72.2 | 72.4 | слабка | 58.2 | 71.3 | 76.9 |
| слабка | 76.7 | 88.9 | 85.7 | $B_g(1) - 79.7$ | 76.9 | 81.6 | 96.8 |
| $A_g(2) - 94.2$ | 94.8 | 101.5 | 141.8 | $B_g(2) - \mathbf{107.8}$ | 104.1 | 107.7 | 128.9 |
| $A_g(3) - \mathbf{120.7}$ | 106.6 | 123.2 | 154.7 | $B_g(3) - 132.6$ | 127.5 | 136.5 | 186.9 |
| $A_g(4) - 155.7$ | 159.3 | 168.8 | 208.6 | $B_g(4) - 188.7$ | 177.3 | 187.5 | 236.2 |
| $A_g(5) - 173.7$ | A_{I_g} мода 122 фази | | | $B_g(5) - 212.4$ | B_{I_g} мода 122 фази | | |
| $A_g(6) - \mathbf{197.6}$ | 184.0 | 189.3 | 271.7 | $B_g(6) - 215.7$ | 190.2 | 207.0 | 264.8 |
| $A_g(7) - \mathbf{231.5}$ | 199.8 | 214.6 | 279.1 | $B_g(7) - \mathbf{264.4}$ | 216.9 | 230.4 | 319.3 |
| $A_g(8) - \mathbf{255.7}$ | 224.8 | 226.1 | 308.1 | | | | |

* – ізолювальна 245 фаза $M = 2.62 \mu_B/\text{Fe}$;

** – ізолювальна 245 фаза $M = 2.93 \mu_B/\text{Fe}$;

*** – провідна 245 фаза $M = 0 \mu_B/\text{Fe}$.

Проаналізуємо найбільш інформативні відхилення між експериментом і теорією для ізолювальної фази. Найбільша невідповідність виявляється для двох A_g фононних мод при 106.6 та 184 cm^{-1} , які в основному формуються z -зміщеннями атомів Se_2 . Як було зазначено раніше, z -координата Se_2 атомів визначає деформацію тетрадрів FeSe_4 і, отже, впливає на спіновий стан заліза. Зміщення атомів Se_1 в B_g фононі при 177.2 cm^{-1} призводить до зменшення/збільшення об'єму тетраедра FeSe_4 . Розрахована фононна частота також відрізняється від експериментальної $B_g(4)$ частоти. Найзначніше відхилення спостерігається у високочастотній частині фононних частот, тобто в області наступних коливань атомів заліза: A_g лінія на 255 cm^{-1} й B_g лінія на 206 та 264.4 cm^{-1} при 290 К. Як це впливає з відповідної картини зміщень, ці коливання індукують сильні спотворення тетрадрів FeSe_4 . Слід зауважити, що у всіх випадках експериментальні частоти вище, ніж розраховані. В розділі 2 було показано, що частота високочастотних фононів завжди збільшується, якщо магнітний момент заліза (спіновий стан заліза) зменшується, тоді як низькочастотні фонони, в основному, нечутливі до спінового стану заліза [9, 10]. З огляду на це, отримуємо, що розраховані фононні частоти металевій 245 фази сильно переоцінені в порівнянні з експериментальними. Хоча частина цих відхилень пов'язана зі стислою ґраткою в 245 металевій фазі, але в основному це викликано низьким спіновим станом заліза.

Таким чином можна зробити висновок, що навіть в фононних розрахунках типу «фіксований спин» вплив спінового стану заліза не враховується в достатній мірі, щоб реально відтворити коливання, в яких бере участь залізо. Напевно, потрібно взяти до уваги динамічну (неадіабатну) зміну спінового стану заліза, що з'являється вже при зміщенні атома заліза. Таке явище – динамічної зміни спінового стану – спостерігалось в недавніх експериментах з фемтосекундним імпульсом, що індукує спотворення ґратки в BaFe_2As_2 , коли детектувалася тимчасова зміна магнітного моменту заліза при осциляціях ґратки [183, 184].

Незважаючи на значну різницю між фононними частотами металеві та ізолювальної 245 фаз, в фононних раманівських спектрах лінії, що відповідають провідній 245 фазі, не помітні, так як частка цієї фази незначна, набагато менше, ніж кількість металеві неосновної 122 фази.

3.4 Висновки

1. За допомогою *ab initio* розрахунків зон та динаміки ґратки вивчено явище фазової сепарації в надпровідному монокристалі $\text{Rb}_{0.77}\text{Fe}_{1.61}\text{Se}_2$ з $T_c = 32$ К та проведено порівняння з експериментальними даними, отриманими методом раманівської спектроскопії. Проведена ідентифікація фононних ліній ізолювальної магнітно та вакансійно впорядкованої фази $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ та безвакансійної немагнітної й надпровідної $\text{Rb}_8\text{Fe}_2\text{Se}_2$ фази. Проведені зонні розрахунки 122 металеві фази підтверджують, що поверхня Фермі не містить діркових карманів в центрі ЗБ.

2. Пропонується магнітне походження для фазової сепарації, що діє, коли статичний магнітний момент заліза перевищує деякий пороговий рівень в процесі магнітного впорядкування. Цей механізм передбачає появу проміжних інтерфейсних фаз між основною 245 ізолювальною фазою і неосновною 122 металеві фазою.

3. Показано, що стисла вакансійно впорядкована 245 фаза є металеві. Ця фаза може бути однією з проміжних фаз між основною металеві 122 фазою та ізолювальною 245 фазою. Виявлене вирівнювання відстаней між атомами заліза в плакеті й між плакетами в стислій вакансійно впорядкованій фазі в порівнянні з антиферромагнітною ізолювальною фазою якраз і забезпечує провідність в зразку. Наявність цієї проміжної фази може пояснити реалізацію механізму джозефсонівської взаємодії в надпровідних сполуках $\text{M}_{0.8+x}\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ в присутності основної ізолювальної фази, що спостерігається в експерименті з ІК поглинання [166].

Отримані розрахунки динаміки ґратки показують істотну різницю в фононних частотах провідної та ізолювальної фаз, які в основному пов'язані з різним спіновим станом заліза в цих двох фазах. Хоча в експериментальних спектрах і не спостерігається додаткових ліній, які можуть бути співставленні з провідною $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ фазою, це швидше за все викликано малим вмістом цієї фази в зразках.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРОННІ Й МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ХІРАЛЬНИХ ТА АХІРАЛЬНИХ НАНОТРУБОК ТИПУ «КРІСЛО», ІНКАПСУЛЬОВАНИХ ЛАНЦЮЖКОМ ЗАЛІЗА

4.1. Вступ

Вуглецеві нанотрубки (НТ) були відкриті Іджімою в 1991 році [185]. Вони являють собою згорнуті в одношарову або багатшарову трубку площини графена і є одновимірними структурами, один вимір яких – довжина – може бути до кількох мікрометрів, а діаметр – одиниці і десятки нанометрів. У зв'язку з цим вуглецеві нанотрубки мають ряд унікальних властивостей і приваблюють величезну кількість дослідників.

Ідеальна нанотрубка являє собою згорнутий в циліндр графеновий шар, причому те, як саме відбувається згортання, визначає багато властивостей трубки. Кут орієнтації площини графена задає хіральність трубки. На рисунку 4.1 [186, 187] показана частина графітової площини і позначені можливі напрямки її згортання.

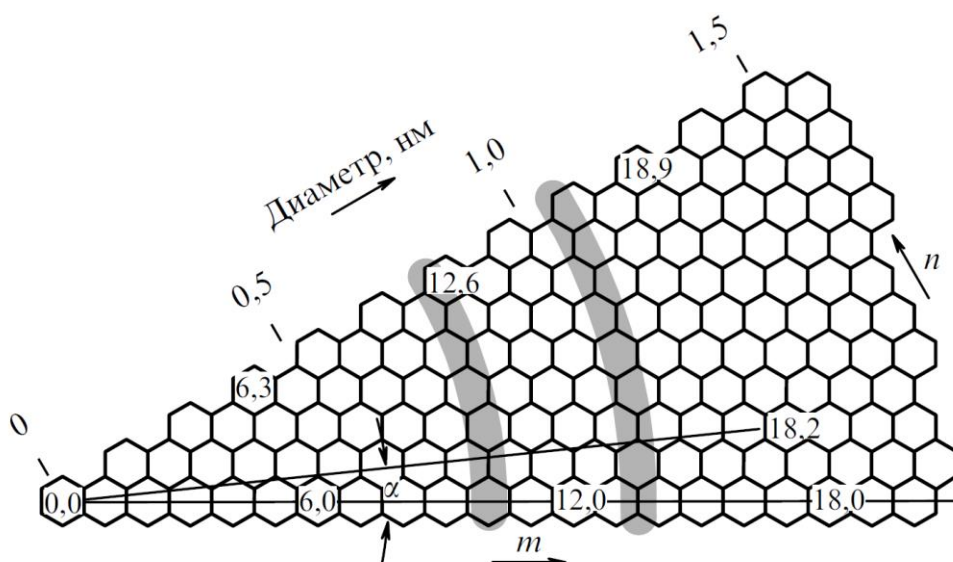


Рис. 4.1. Ілюстрація хіральності нанотрубок [186, 187] – шар графена, згортання якого в циліндр призводить до утворення одношарової нанотрубки.

Хіральність нанотрубок позначається набором символів (m,n) , що вказують координати шестикутника, який в результаті згортання площини має співпасти з шестикутником, що знаходяться на початку координат (див. рис. 4.1). Також хіральність можна задати, вказавши кут α між напрямком згортання трубки і напрямком, в якому сусідні шестикутники мають спільну сторону. Серед різних способів згортання два виділяються особливо. Цим випадкам відповідає кут $\alpha = 0$ (конфігурація «зигзаг») – індекси $(m,0)$ – і $\alpha = 30^\circ$ (конфігурація «крісло») – індекси (n,n) . Ці трубки називаються ахіральними, а решта – з довільними m і n – хіральними.

Індекси хіральності одношарової нанотрубки (m,n) однозначним чином визначають її діаметр D :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \quad (4.1)$$

де $d_0 = 0,142$ нм – відстань між сусідніми атомами вуглецю в площині графена. Діаметр нанотрубок варіюється в межах від 0,4 нм [188] до $\approx 2,5$ нм, коли за розрахунками енергетично більш вигідною стає плоска двошарова стрічка [189].

Перші розрахунки електронної структури нанотрубок були виконані в 1992 році, коли методами сильного зв'язку для одностінних нанотрубок була отримана залежність ширини забороненої зони від хіральних індексів [190, 186, 191]. З даних робіт випливає, що металеву провідність має третина трубок, різниця індексів яких $(m-n)$ кратна трьом, інші трубки мають заборонену щілину різної ширини. Але вже в 1994 році було показано, що для вузьких трубок (діаметром менше 7 Å) спостерігаються значні відхилення від цих результатів [192] і визначальним стає «ефект кривизни» [193], в такому випадку необхідно проводити послідовні розрахунки з перших принципів. У наступні роки різними авторами проводилися розрахунки з уточнення взаємозв'язку електронних і структурних властивостей вузьких вуглецевих нанотрубок різними методами (див., наприклад, [194, 195]).

Сказане стосується ідеальних одношарових нанотрубок. На практиці частіше утворюються багатошарові нанотрубки, що представляють собою згорнуті кілька шарів графена. Структура багатошарових нанотрубок розрізняється за способом згортання – «російська матрьошка», сувій і т.п., відстань між різними шарами майже завжди близька до величини 0,34 нм, що відповідає відстані між сусідніми шарами в графіті. Через велику кількість атомів першопринципні розрахунки багатошарових трубок практично не проводяться.

Нанотрубки можуть бути відкритими і закритими з одного або двох кінців. Ідеальна нанотрубка складається з правильних шестикутників, лише на кінцях трубок є деяка кількість п'ятикутників, які утворюють разом з шестикутниками півсфери на зразок половинок фулерена. Через наявність в пентагоні подвійних зв'язків, кінці трубок набагато більш хімічно активні. Під впливом сильних окислювачів можна розкрити нанотрубку. Після розробки методу розкриття [196] стало можливим заповнення нанотрубок різними речовинами.

Наявність порожнини, поперечний розмір якої зазвичай перевищує розмір молекули, відкриває можливість створення нового класу об'єктів, що становлять нанотрубки, заповнені газоподібною, рідкою або твердою речовиною [197]. Властивості отриманих об'єктів тепер будуть відрізнятися як від порожніх нанотрубок, так і від заповнюючих речовин. Таким чином, в результаті одержуємо наноматеріали з унікальними фізико-хімічними властивостями, що мають велике значення для прикладних задач, так як нанотрубка, заповнена напівпровідниковим, провідниковим або надпровідниковим матеріалом може виступати найбільш мініатюрним на сьогодні елементом мікроелектроніки.

Можливість заповнення внутрішньої порожнини нанотрубки речовиною привернула увагу відразу після відкриття трубок. Ймовірно, вперше дана можливість обговорювалася в теоретичній роботі [198], де методом LDA показано, що нанотрубки представляють собою сильно поляризовані молекулярні капіляри, здатні втягувати полярні молекули (в роботі розглянута молекула HF). Експериментально капілярні явища почали вивчатися з 1993 року.

Так, в [196] досліджувалося проникнення легкоплавкого металу (свинцю) всередину багат шарової трубки за рахунок капілярного втягування. Діаметр самого тонкого дроту всередині трубки склав 1,5 нм.

Так як багат шарові нанотрубки мають великий діаметр каналів в порівнянні з одно шаровими, заповнення останніх здійснити виявилось складніше. У 1998 р вийшла робота [199], де описано заповнення одностінної нанотрубки фулеренами C_{60} , а в [200] всередину трубки інкапсульовано молекули $RuCl_3$.

У 90-і роки в основному досліджувався питання про те, які речовини можна розмістити в канали нанотрубок. Для цього використовувалися різні методи заповнення (капілярне втягування, заповнення парами речовин, каталітичний синтез нанотрубок, заповнених речовиною і т.д. [201, 202]) й речовини різної хімічної природи. В результаті було встановлено ефективність різних методів і їх застосовність для того чи іншого класу речовин. Так, за допомогою методу каталітичного синтезу, вдалося отримати трубки, заповнені металами та їх сполуками. Список елементів, введених подібним чином, включає Rh, Pd, Pt, Mn, Co, Fe, Ni, Sc, La, V, Ce, Gd, Zr, Y, Ti та ін. У [203] представлено детальне дослідження заповнення вуглецевих нанотрубок різними металами, а в [204] при використанні металів групи заліза всередині трубок були виявлені як частки металів (bcc-Fe, fcc-Co, fcc-Ni) так і їх карбіди. В роботі [205] вдалося заповнити нанотрубку надпровідним TaC. Структура вбудованого кристала майже не відрізняється від об'ємної структури, температура переходу в надпровідний стан 10 К.

Далі, в 2000-і акцент в дослідженнях змістився в бік визначення структури інкапсульованих речовин. Вдалося дослідити різні явища – димеризації, кластеризації кристалів, і обертання кластерів сполук, розміщених всередині трубки. Досліджувалася структура одновимірних кристалів усередині трубок і порівнювалася з об'ємною тривимірною структурою, оцінювалися спотворення. Наприклад, в [206] при опроміненні електронним пучком одностінних нанотрубок, заповнених $ZnCl_4$, відбувається часткове відновлення Zn, після чого

спостерігається кластеризація структури, що залишилася, з подальшим просторовим поділом кластерів. З 2007 р все більше вивчається вплив вбудованих речовин на електронні властивості вуглецевих нанотрубок. Застосування різних експериментальних і розрахункових методів дозволяє вивчати модифікацію електронних властивостей НТ, яка відбувається при заповненні внутрішньої порожнини різними речовинами, на якісному і кількісному рівні.

Нанодроги перехідних металів, в свою чергу, привертають підвищену увагу дослідників, оскільки їх унікальні властивості передбачають широке застосування даних об'єктів в багатьох галузях сучасних нанотехнологій: спінтроніці, магнітному записі, високочутливих магнітних сенсорах. Основна увага приділяється можливості отримання спін-поляризованого струму в таких об'єктах і наявності великої магнітної анізотропії. Існування останньої було показано в ряді експериментальних робіт [207 – 210]. Крім того, в вуглецевих нанотрубках, інкапсульованих залізом, продемонстровано наявність великої різноманітності магнітних і метал-вуглецевих фаз, що відрізняються своїми властивостями від об'ємних матеріалів. Теоретично нанодроги також дуже широко досліджуються. Так, в [211 – 213] проведені розрахунки окремих нанодротів перехідних металів, де показано наявність магнітної анізотропії, різної густини станів на рівні Фермі для різного спрямування спінів і зміна властивостей в залежності від кількості атомів в поперечному перерізі нанодроту. Є роботи, присвячені проблемі взаємодії нанодротів з кристалічною підкладкою [214, 215], в яких досліджується стабільність нанодротів на підкладці, а так само вплив різних підкладок на електронну структуру дротів. Але найчастіше розглядаються нанодроги перехідних металів, що знаходяться всередині вуглецевих нанотрубок [216 – 224, 12, 225]. Основний метод дослідження даних об'єктів – метод функціонала густини. Так, вивчалися нанодроги різної товщини, уміщені в вуглецеві нанотрубки – від лінійного ланцюжка до декількох шарів атомів, при цьому досліджувалися різні кристалічні модифікації – оцк, гцк, гцу, а так само окремі кластери перехідних

металів [217, 219, 222]. При цьому нанотрубки розраховувалися ахіральні, в основному зигзаг $(n,0)$, з n в межах від 5 до 14, в основному одностінні (виключаючи кілька двошарових структур [218]). В результаті було виявлено, що всі такі структури перехідних металів всередині вуглецевих нанотрубок в основному феромагнітні, але є можливості переходів в інші стани (немагнітний, антиферомагнітний) при зовнішніх впливах, зокрема деформаціях [218]. Залежно від співвідношення діаметрів нанотрубки і нанодроту змінюється взаємодія між підсистемами. Якщо нанодріт розташований близько до вуглецевої нанотрубки – взаємодія між ними як правило, сильна, часто спостерігається перетікання заряду з металеві серцевини на вуглецеву оболонку, а при збільшенні різниці в поперечних розмірах нанодроту і нанотрубки взаємодія закономірно падає [217, 219, 220]. Деякі структури при цьому виходять незв'язаними. Це може бути обумовлено як реальними фізичними явищами, так і некоректними розрахунками. Для того, щоб підвищити точність розрахунків параметри ґратки дроту та трубки уздовж осі трансляції повинні бути якомога ближчими. Так, в [222] для більшого збігу параметрів досліджується нанодріт Fe з ґраткою, в якій період по осі c трохи зменшений в порівнянні з таким для об'ємного Fe. Далі розглядаються хіральні нанотрубки, заповнені нанодротоми Fe, в яких досягається ще більший збіг параметрів ґратки. Крім того, показано, що енергію зв'язку системи вуглецева нанотрубка-нанодріт можна змінити, змінюючи ступінь заповнення.

В даному розділі досліджуються різні ланцюжки заліза (лінійний і типу «зигзаг»), розміщені в хіральних і ахіральних нанотрубках, відповідно.

Вибір для дослідження конкретно ланцюжків з атомів Fe визначається тим, що залізо є найбільш поширеним каталізатором зростання вуглецевих НТ.

Для дослідження проблеми несумірності сталих ґратки вздовж осі трансляції вуглецевої НТ та нанодроту металу розглянемо різні випадки вуглецевих трубок. Довільні НТ з нерівними між собою хіральними індексами (m,n) мають елементарні комірки в сотні атомів вуглецю [226]. Два види НТ відрізняються відносно простою будовою і невеликими розмірами елементарної

комірки. Це НТ «zigzag» і «крісло» [227] – їх хіральні індекси $(n,0)$ та (m,m) . Число атомів в елементарній комірці $4n$ й $4m$, відповідно. Стала ґратки вздовж осі трансляції з для всіх НТ «zigzag» однакова і дорівнює $3d_0 = 4.26 \text{ \AA}$, $d_0 = 1.42 \text{ \AA}$ – довжина зв'язку між найближчими атомами вуглецю в графіті. Стала ґратки НТ «крісло» дорівнює $\sqrt{3}d_0 \approx 2.4595 \text{ \AA}$.

Найпростішим нанодротом можна вважати лінійний ланцюжок атомів. Стала ґратки вздовж осі лінійного ланцюжка атомів заліза (рівноважна відстань між атомами) дорівнює 2.26 \AA [228] (або близьке значення 2.27 \AA в [229]). Неважко побачити, що для більш простих і часто використовуваних в розрахунках ахіральних нанотрубок має місце помітна різниця в сталих ґратки. Так, для НТ «крісло», в яку інкапсульовано ланцюжок атомів заліза і яка має один атом Fe в комірці, відмінність в сталих ґраток майже 9%. А для НТ «zigzag» з двома атомами заліза в комірці, відмінність в сталих більше 6%. Пошук більш відповідних в розумінні відповідності сталих ґратки НТ привів до трубок сімейства $(n,n/2)$. Стала ґратки вздовж осі НТ для цього сімейства дорівнює 11.2709 \AA . П'ять сталих ґратки лінійного ланцюжка атомів заліза рівні 11.3 \AA . Це дуже близько до значення сталої заліза, відмінність всього 0,26 %.

Вивченню магнітних і електронних властивостей вуглецевих НТ, інкапсульованих лінійним ланцюжком атомів перехідних металів присвячено кілька досліджень [222 – 224, 12, 225]. Теоретичні дослідження НТ, інкапсульованих нанодротоми металів, де розглядалися б хіральні НТ з різними індексами (n,m) , а не НТ «zigzag» (найчастіше) або «крісло» до цього часу не проводилися.

Було показано [229], що, принаймні, для $3d$ перехідних металів, енергетично суттєво більш вигідна zigzag-подібна форма ланцюжка атомів. При цьому стала ґратки вздовж осі трансляції моноатомного нанодроту «zigzag» Fe досить близька до сталої ґратки вуглецевих НТ типу «крісло» – (n,n) . Таким чином, слід очікувати, що при експериментальній реалізації заповнення НТ атомами заліза більш ймовірним буде виникнення ланцюжків заліза типу «zigzag».

Отже, в даному розділі досліджуються структурні, електронні та магнітні властивості хіральных вуглецевих НТ сімейства $(n, n/2)$: (4,2), (6,3), (8,4), які інкапсульовані лінійним ланцюжком заліза, та властивості вуглецевих НТ типу «крісло», які інкапсульовані ланцюжком атомів Fe «зигзаг» – $\text{Fe}_2@(\text{n}, \text{n})_m$ ($n=4,5,6,7,8,9$; $m=1,2$).

4.2 Модель та метод розрахунку

4.2.1 Хіральні нанотрубки, інкапсульовані лінійним ланцюжком заліза

Для першопринципних розрахунків з інкапсульованим лінійним ланцюжком атомів заліза були обрані перші три НТ сімейства з хіральними індексами (4,2), (6,3) і (8,4). Вони містять 5 атомів заліза і 56, 84, 112 атомів вуглецю в елементарній комірці, відповідно. Ці структури зображені на рисунку 4.2.

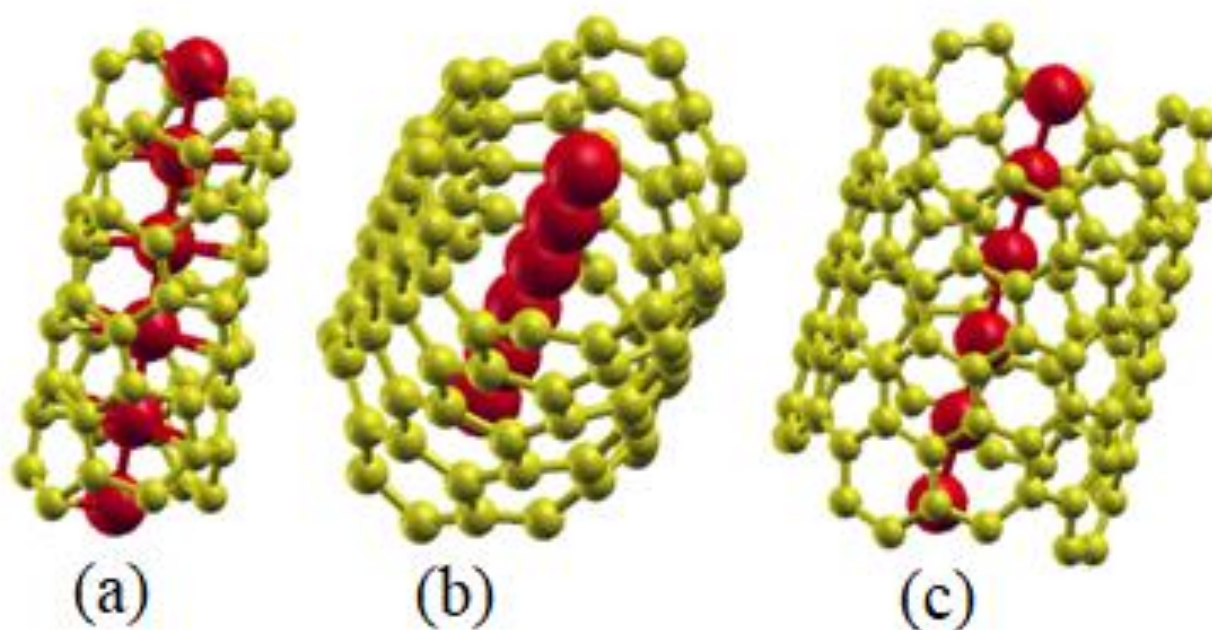


Рис. 4.2. НТ сімейства $(n, n/2)$, інкапсульовані лінійним ланцюжком атомів Fe: a) $n=4$; b) $n=6$; c) $n=8$.

Електронна будова одновимірних наноструктур розраховувалася в рамках теорії функціонала густини неемпіричних методом LAPW – пакет WIEN2k [4].

Для обмінно-кореляційного потенціалу використовувалося узагальнене градієнтне наближення (GGA) у вигляді [111]. Число розбиттів при інтегруванні по незвідній частині зони Бріллюена в розрахунках вибиралося рівним 36, а використаний максимальний хвильовий вектор в наборі плоских хвиль відповідає енергії $16 R_y$. В результаті проведення самоузгоджених розрахунків знаходились оптимізовані позиції всіх атомів і повна енергія системи, а потім розраховувалася зонна структура сполуки, густина електронних і спінових станів і т.д. При цьому рівень Фермі завжди приймався за точку відліку. При оптимізації виконувалося вимога, щоб сили, що діють на атоми були менше ніж 0.1 eV/\AA . Атоми Fe сусідніх НТ знаходяться на відстані не менш 12 \AA , тому їхньою взаємодією можна знехтувати.

Для порівняння з загальноприйнятою практикою неемпіричних досліджень, були проведені розрахунки інкапсульованих лінійним ланцюжком атомів заліза НТ «zigzag» з близькими до досліджуваних НТ сімейства $(n, n/2)$ радіусами. Результати, отримані для інкапсульованих НТ «zigzag» з хіральними індексами $(6,0)$, $(9,0)$ і $(12,0)$, аналогічні наявним в літературі [224, 220]. Енергія зв'язку НТ й лінійного ланцюжка атомів заліза визначається наступним чином:

$$E_b = \frac{E^{NT+Fe} - E^{NT}}{N_{Fe}} - E^{Fe} \quad (4.2)$$

де E^{NT+Fe} – енергія ферромагнітного стану НТ, інкапсульованої ланцюжком атомів заліза; E^{NT} – енергія вільної НТ; N_{Fe} – кількість атомів Fe, що приходяться на одну елементарну комірку. Для НТ «zigzag» $N_{Fe} = 2$, а для хіральних НТ сімейства $(n, n/2)$ – 5. Порівняння отриманих енергій зв'язку E_b для НТ різних сімейств представлено на рисунку 4.3. Добре видно, що при збільшенні діаметра НТ енергії зв'язку різних сімейств НТ змінюються протилежним чином. Для НТ сімейства «zigzag» енергії зв'язку збільшуються, а для НТ сімейства $(n, n/2)$ – зменшуються (що є нефізичним). Це ясно показує, що точні кількісні характеристики можна отримати тільки за допомогою тих неемпіричних

розрахунків, в яких структури уздовж осі трансляції з великою точністю співвимірні.

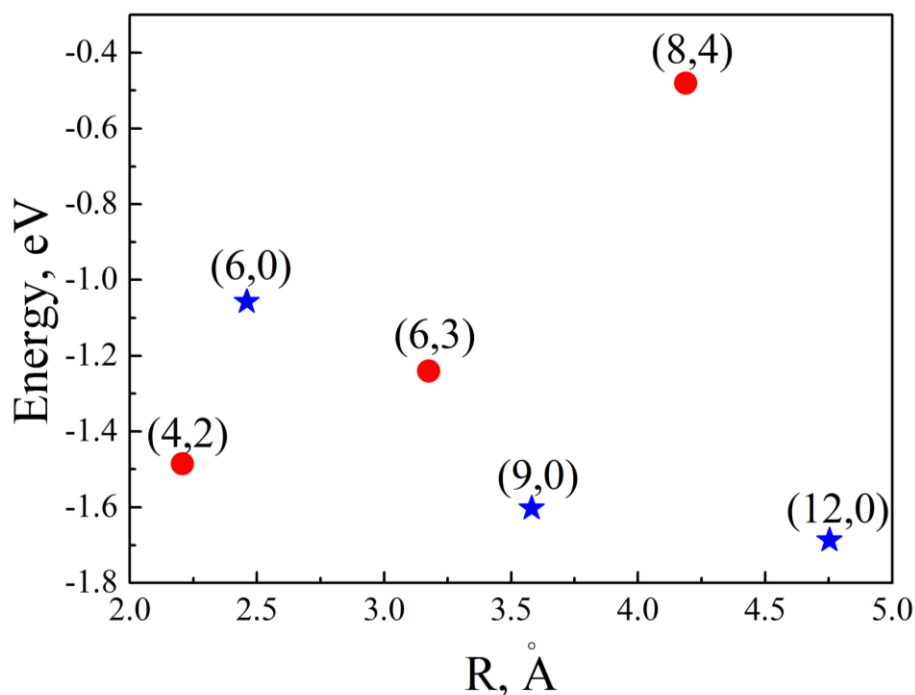


Рис. 4.3. Енергії зв'язку інкапсульованих лінійним ланцюжком атомів Fe вуглецевих НТ: синіми зірками показані НТ сімейства «zigzag»; червоними кружками – НТ сімейства $(n, n/2)$.

4.2.2 Вуглецеві нанотрубки типу «крісло», інкапсульовані ланцюжком атомів Fe «zigzag»

Електронна будова одновимірних наноструктур розраховувалася в рамках теорії функціонала густини методом проєкційних приєднаних хвиль PAW [62] – програмний пакет VASP (Vienna *ab initio* simulation package) [5 – 8]. Обмінно-кореляційний потенціал використовувався у вигляді [107]. Псевдопотенціали використовувалися стандартні, що є у VASP. Число розбиттів при інтегруванні по незвідній частині зони Брілюєна в розрахунках вибиралося рівним 36, а використаний максимальний хвильовий вектор в наборі плоских хвиль відповідає енергії 400 еВ. В результаті проведення самоузгоджених розрахунків

знаходились оптимізовані позиції всіх атомів і повна енергія системи, а потім розраховувалася зонна структура сполуки, густина електронних і спінових станів і т.д. При оптимізації виконувалося вимога, щоб сили, що діють на атоми, були менше ніж $0,02 \text{ eV/\AA}$. Атоми Fe сусідніх НТ знаходяться на відстані не менше 14 \AA , тому їх взаємодією можна знехтувати.

На рис. 4.4 схематично зображено ланцюжки атомів: лінійний та «зигзаг». Стала ґратки вздовж осі трансляції нанодроту d_0 для лінійного феромагнітного ланцюжка атомів Fe дорівнює $2,28 \text{ \AA}$ (рівноважна відстань між атомами, що відповідає мінімальній енергії). В елементарній комірці один атом Fe. Енергія зв'язку E_b між атомами Fe на один атом дорівнює $-2,03 \text{ eV}$. Від'ємне значення E_b означає, що стан зв'язаний.

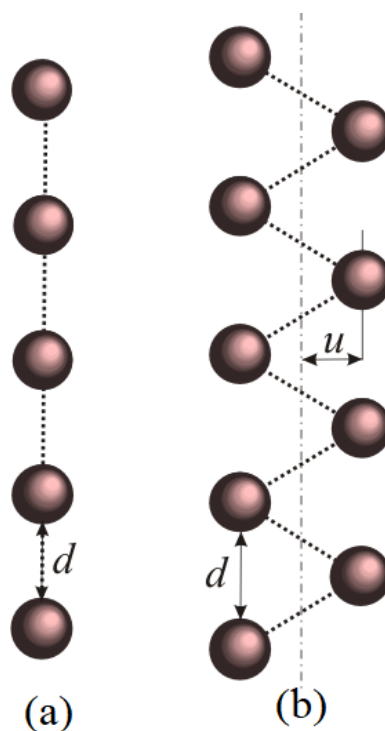


Рис. 4.4. Схематичне зображення ланцюжка атомів Fe: а) лінійний ланцюжок, б) ланцюжок "зигзаг".

В елементарній комірці феромагнітного ланцюжка «зигзаг» 2 атома Fe. Геометричними характеристиками в цьому випадку є період ґратки d й величина відхилення атомів заліза від осі ланцюжка u . На рис. 4.5 приведена залежність енергії зв'язку E_b від сталої ґратки d уздовж осі ланцюжка атомів Fe «зигзаг». Тут

же показано відхилення атома Fe u від осі нанодроту в залежності від d . Мінімум енергії для феромагнітного ланцюжка атомів Fe «зигзаг» досягається при значенні $d_0 = 2,54 \text{ \AA}$. При цьому енергія зв'язку E_b , яка припадає на один атом Fe, дорівнює $-3,017 \text{ eV}$. Тобто зв'язок у випадку ланцюжка атомів «зигзаг» істотно міцніший. У мінімумі енергії відхилення u по абсолютній величині досить значні і становлять $u_0 = 1,05 \text{ \AA}$. Збільшення енергії зв'язку в порівнянні з лінійним ланцюжком обумовлено тим, що в цьому випадку кожен атом заліза фактично має чотирьох найближчих сусідів (два атома на відстані $2,54 \text{ \AA}$ і два атома на відстані $2,45 \text{ \AA}$). Зі збільшенням періоду ґратки ланцюжок як би випрямляється, відхилення u монотонно падає і при $d = 4,8 \text{ \AA}$ відхилення атомів Fe u від осі нанодроту стає рівним 0. З проведеного аналізу випливає, що при дослідженні НТ, інкапсульованих ланцюжком атомів перехідних металів, енергетично вигіднішим станом буде ланцюжок у формі «зигзаг».

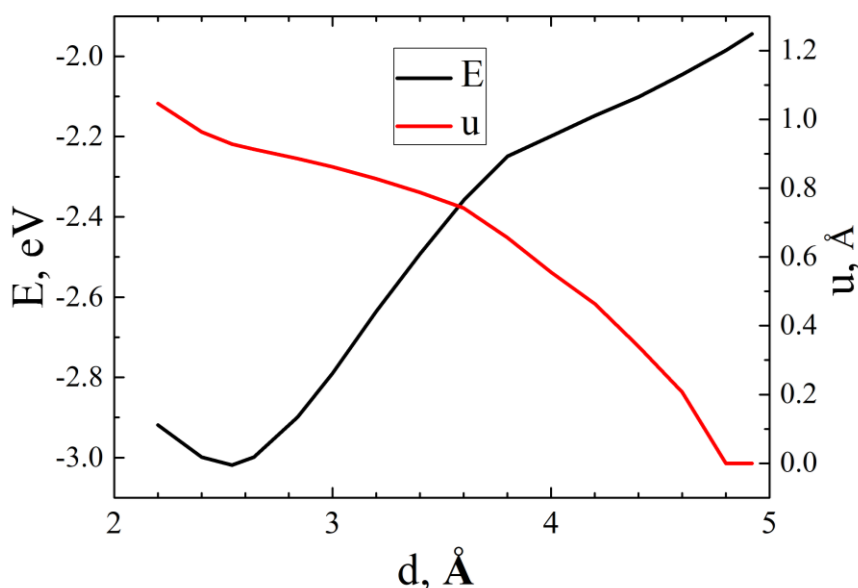


Рис. 4.5. Залежність енергії зв'язку E_b та відхилення атома Fe u від сталої ґратки ланцюжка атомів Fe «зигзаг» d .

З усіх вуглецевих НТ, структура типу «крісло» (хіральні індекси (n,n)) найбільш підходить для розміщення ланцюжка атомів Fe типу «зигзаг». Дійсно, в цьому випадку стала ґратки c_0 уздовж осі трансляції для всіх вуглецевих НТ «крісло» однакова і дорівнює $2,4595 \text{ \AA}$, тоді як розходження в сталих ґратки для

системи з вуглецевої НТ і ланцюжка атомів Fe (2,4595 Å і 2,54 Å) становить менше 3,3 %.

4.3 Результати та обговорення

4.3.1 Структурні та електронні властивості хіральных нанотрубок, інкапсульованих лінійним ланцюжком заліза

Спочатку розглянемо не інкапсульовані залізом хіральні НТ сімейства $(n,n/2)$. У таблиці 4.1 наведені результати першопринципних розрахунків методами теорії функціонала густини структурних і електронних властивостей НТ сімейства $(n,n/2)$. Оптимізація структури досить сильно збільшує поперечні розміри всіх НТ, а не тільки НТ малого радіусу [195, 230]. Цікаво відзначити, що радіус НТ «зигзаг» (12,0), близький до радіусу НТ (8,4), практично не змінюється при оптимізації – з 4.697 Å до 4.700 Å [231]. Тобто виходить, що при оптимізації структури НТ важливий не тільки радіус, а й хіральність НТ. Всі розглянуті ідеальні НТ сімейства $(n,n/2)$ є напівпровідниками (табл. 4.1, стовпчик 4), причому однозначного зв'язку між E_g і R немає.

Таблиця 4.1. Структурні параметри та електронні властивості НТ сімейства $(n,n/2)$

| НТ | R_0 | R | E_g | $N(E_f)$ |
|-------|-------|-------|-------|----------|
| (4,2) | 2.121 | 2.156 | 0.191 | - |
| (6,3) | 3.107 | 3.159 | 0.082 | - |
| (8,4) | 4.143 | 4.182 | 0.806 | - |

Примітка: R_0 – середній радіус НТ до оптимізації структури, який виходить при згортанні графітової площини відповідно до даних хіральних індексів, Å; R – середній оптимізований радіус НТ, Å; E_g – ширина забороненої щілини, eВ; $N(E_f)$ – повна електронна густина на рівні Фермі, станів/(eВ*комірку).

У таблиці 4.2 наведені результати першопринципних розрахунків структурних та електронних властивостей НТ сімейства $(n, n/2)$, інкапсульованих лінійним ланцюжком атомів заліза. Енергія зв'язку при інкапсульованні НТ (4,2) лінійним ланцюжком атомів Fe максимальна, збільшується також на 0.087 Å радіус інкапсульованої нанотрубки. Все це свідчить про сильну взаємодію між атомами заліза в ланцюжку й вуглецю в НТ. Проміжна ситуація спостерігається при інкапсульованні НТ (6,3). Радіус змінюється слабо, а енергія зв'язку все ще значна. Слабка взаємодія між атомами заліза в ланцюжку й вуглецю в НТ отримана у випадку інкапсульовання залізом НТ (8,4). Радіус НТ при інкапсульованні практично не змінюється. Енергія зв'язку мінімальна, але стан, безумовно, зв'язаний. При інкапсульованні сімейства НТ $(n, n/2)$ ланцюжком атомів заліза рівень Фермі всієї системи підвищується, а енергетичні зони станів вуглецю опускаються вниз. Інкапсульовані НТ стають металевими, причому у всіх випадках, крім одного, проводить і ланцюжок заліза і поверхня НТ. Нетривіальна ситуація виявляється для структури $Fe_5@(8,4)$. Енергетичні зони вуглецю поблизу рівня Фермі опускаються вниз всього приблизно на 0.5 eV, що менше ширини забороненої зони E_g (0.806 eV) неінкапсульованої НТ (8,4). Вуглецева складова системи залишається напівпровідником, а проводить тільки ланцюжок заліза. Відмітимо, що $N(E_f)$ для структури $Fe_5@(6,3)$ виявляється більше, ніж у окремого лінійного ланцюжка заліза (18,499 станів/(eV*комірку)).

Таблиця 4.2. 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, яка припадає на один атом метала, eV; ΔE_f – зсув

рівня Фермі при інкапсулюванні НТ ланцюжком атомів Fe; $N_{Fe}(E_f)$ – парціальна густина електронних станів Fe на рівні Фермі, % від повної електронної густини інкапсульованої НТ.

4.3.2 Магнітні властивості хіральних нанотрубок, інкапсульованих лінійним ланцюжком заліза

Важливим параметром структури є спінова поляризація електронів на рівні Фермі:

$$P = \frac{N_{\downarrow}(E_F) - N_{\uparrow}(E_F)}{N_{\downarrow}(E_F) + N_{\uparrow}(E_F)} \quad (4.3)$$

де $N_{\downarrow}(E_F)$ й $N_{\uparrow}(E_F)$ представляють повну густина електронних станів на рівні Фермі зі спіном відповідно вниз і ввєрх. Попередньо обчислені значення P для всіх розглянутих структур наведені в таблиці 4.3. У ситуації сильної взаємодії лінійного ланцюжка атомів заліза і вуглецевої НТ (випадок $Fe_5@(4,2)$) P низька. В інших випадках P більше 0.8, а для $Fe_5@(8,4)$ наближається до значення для Fe_1 [232]. Для пояснення значень магнітного моменту на Fe (табл. 4.3, стовпчик 3) необхідно розглянути у всіх досліджуваних структурах густина d - станів Fe, яка представлена на рис. 4.6. 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. 4.6а) й призводить до зменшення магнітного моменту. Можна сказати, що відбувається гібридизація d - станів Fe з s и p станами вуглецю. Тобто близькість поверхні НТ до атома ланцюжка заліза пригнічує магнітний момент на Fe. Аналогічні результати були отримані і авторами робіт [220, 217, 219]. Для структур $Fe_5@(6,3)$ та $Fe_5@(8,4)$, відповідно рис. 4.6 б і рис. 4.6 с, 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.

Таблиця 4.3. Магнітні властивості НТ сімейства $(n, n/2)$, в які інкапсульовано лінійні ланцюжки атомів Fe

| Структура | P | μ_{Fe} | μ_C | E^{el} | E^d | E_A |
|------------------------|-------|------------|---------|----------|-------|--------|
| Fe ₅ @(4,2) | 0.333 | 2.215 | 0.007 | -1.422 | 0.163 | -1.259 |
| Fe ₅ @(6,3) | 0.815 | 3.038 | 0.002 | -6.579 | 0.309 | -6.270 |
| Fe ₅ @(8,4) | 0.898 | 2.990 | 0.0002 | -7.278 | 0.299 | -6.979 |
| Fe ₁ | 0.949 | 2.980 | - | -8.530 | 0.297 | -8.233 |

Примітка: Fe₁ – 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 , E^{el} , E^d в одиницях мЕв.

Енергія магнітної анізотропії інкапсульованої НТ складається з електронного вкладу і вкладу, що залежить від енергії диполь-дипольної взаємодії магнітних моментів атомів:

$$E_A = E^{el} + E^d \quad . \quad (4.4)$$

Електронна частина магнітної анізотропії E^{el} визначається як різниця повних енергій інкапсульованих НТ з намагніченістю уздовж осі НТ і перпендикулярно осі в розрахунку на один атом Fe. Значення електронної частини енергії анізотропії $E^{el} = E^{\parallel} + E^{\perp}$ наведені в таблиці 4.3. Додатне значення E_A показує, що вісь НТ є легкою віссю намагніченості. Відповідно, від'ємне значення E_A означає, що площина легкого намагнічування перпендикулярна осі НТ.

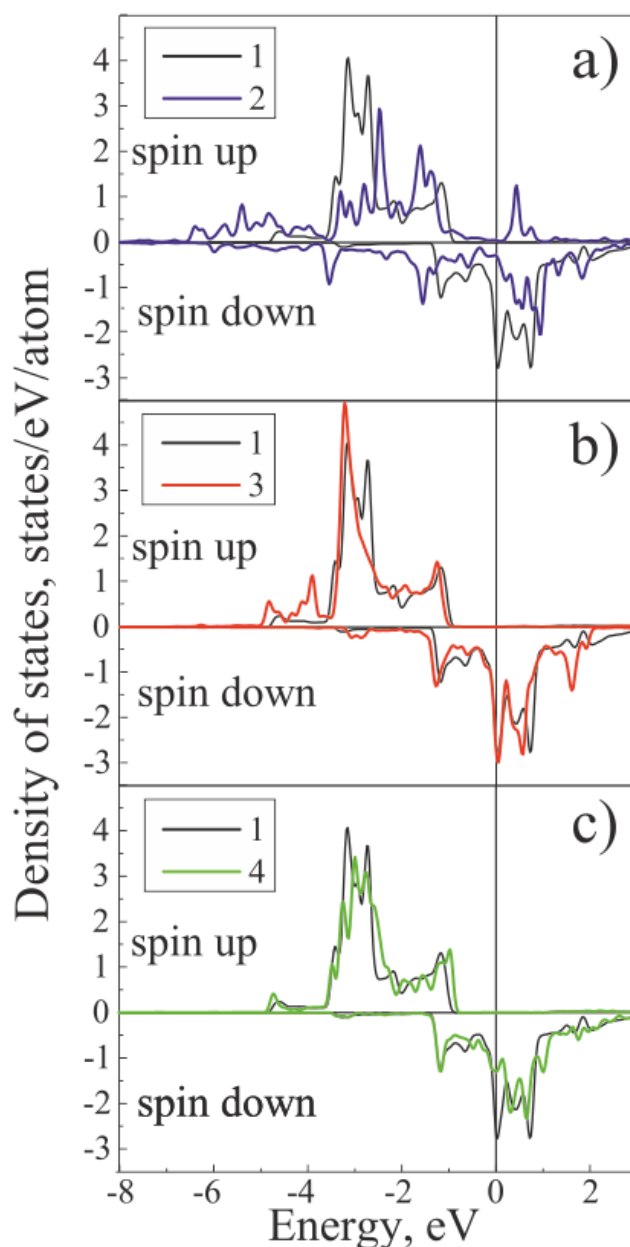


Рис. 4.6. Повна густина d - станів Fe в різних структурах: 1 – Fe_1 ; 2 – $Fe_5@(4,2)$; 3 – $Fe_5@(6,3)$; 4 – $Fe_5@(8,4)$.

Енергія магнітної анізотропії, ще в більшій мірі, ніж магнітний момент, залежить від радіуса інкапсульованої залізом НТ. Енергія анізотропії НТ (4,2), інкапсульованої ланцюжком атомів заліза, незначна – всього 15% від енергії анізотропії вільного ланцюжка атомів Fe . Для інкапсульованої НТ (6,3) зберігається 76% цієї енергії. Але і для інкапсульованих ланцюжком атомів заліза НТ більших радіусів енергія анізотропії не досягає значень енергії анізотропії вільного ланцюжка атомів Fe .

Розподіл спінової густини інкапсульованих вуглецевих НТ сімейства ($n, n/2$) наведено на рисунку 4.7.

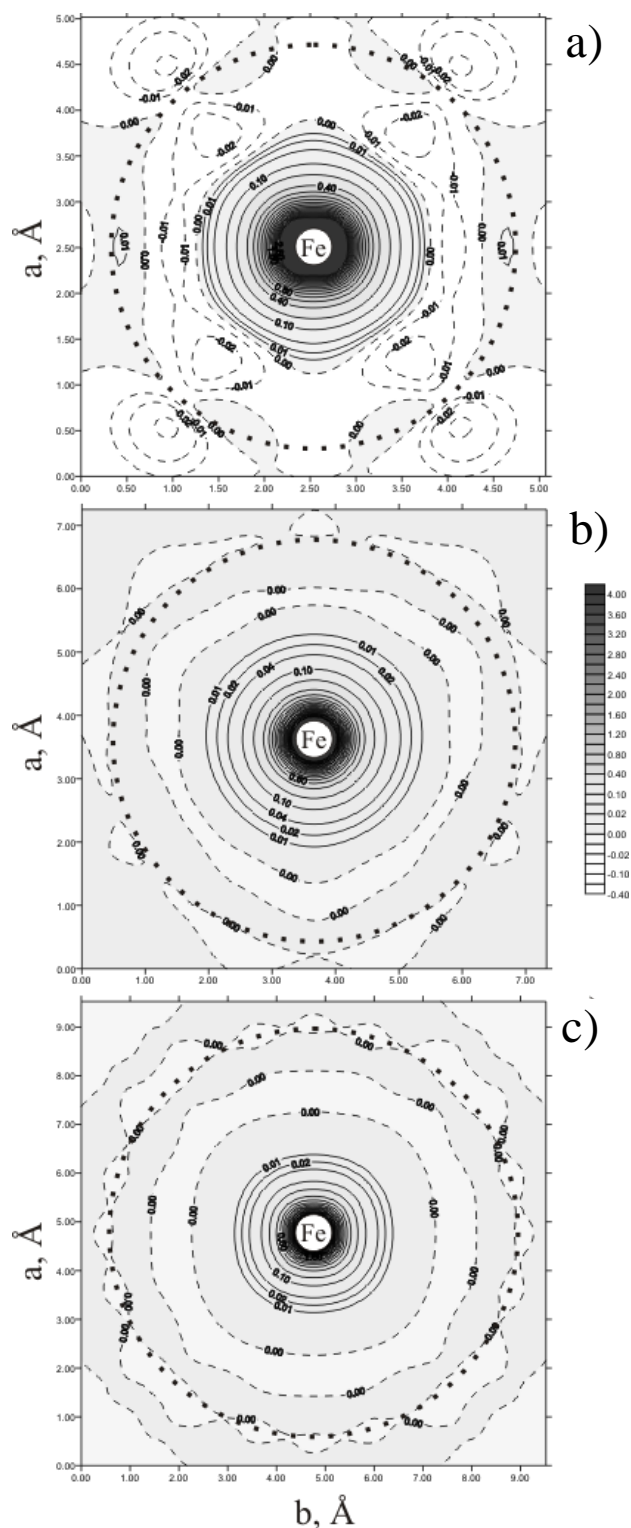


Рис. 4.7. Розподіл спінової густини НТ сімейства ($n, n/2$) інкапсульованих лінійним ланцюжком атомів Fe. Поперечний розріз проходить через атом Fe. В одиницях $e/\text{Å}^3$: а) $n = 4$; б) $n = 6$; в) $n = 8$. Коло, проведене пунктиром, показує приблизне розташування вуглецевої НТ.

У всіх випадках додатна спінова густина швидко спадає поблизу ядра заліза, а далі перебуває область від'ємної спінової густини. Можна стверджувати, що магнітний момент Fe добре локалізований на атомі заліза. Зовсім поруч з горизонтальною площиною Fe (рис. 4.7) вище і нижче неї на відстані 0.25 Å знаходяться: а) 4; б) 6; с) 8 атомів вуглецю. Взаємодія цих атомів вуглецю з атомом заліза відображена в лініях рівної густини поблизу кутів на рис. 4.7 а. Крім того, значну область рис. 4.7 а займає від'ємна спінова густина. На рис. 4.7 б і рис. 4.7 с області від'ємної спінової густини істотно зменшуються. На цих рисунках в розподілі спінової густини дуже слабо відображається наявність близьких до горизонтальної площини Fe атомів вуглецю.

4.3.3 Структурні, електронні та магнітні властивості системи Fe₂@(n,n)

Енергія зв'язку НТ та ланцюжка атомів заліза визначається за формулою (4.3). Для уточнення значень енергій зв'язку E_b була проведена процедура оптимізації структури по сталій ґратки c уздовж осі НТ, тобто виконано кілька розрахунків енергій зв'язку при різних значеннях c і знайдено мінімальну величину E_b . На рис. 4.8 добре видно, що оптимізація по c істотно покращує енергію зв'язку для інкапсульованих НТ невеликих радіусів. Так, для сполуки Fe₂@(4,4) енергія зв'язку знизилася на 0,088 еВ, а для Fe₂@(5,5) енергія змінилася в два рази, з -0,062 еВ до -0,124 еВ.

При великих радіусах ($R > 4.8$ Å) інкапсульованих НТ енергія зв'язку як вихідних, так і оптимізованих структур зі збільшенням радіуса поступово зменшується і стає незначною (кілька сотих еВ). Це і зрозуміло, при великих відстанях між НТ і нанодротоми енергія зв'язку повинна прямувати до нуля, так як взаємодія між НТ і ланцюжком Fe в такому випадку стає мізерно малою.

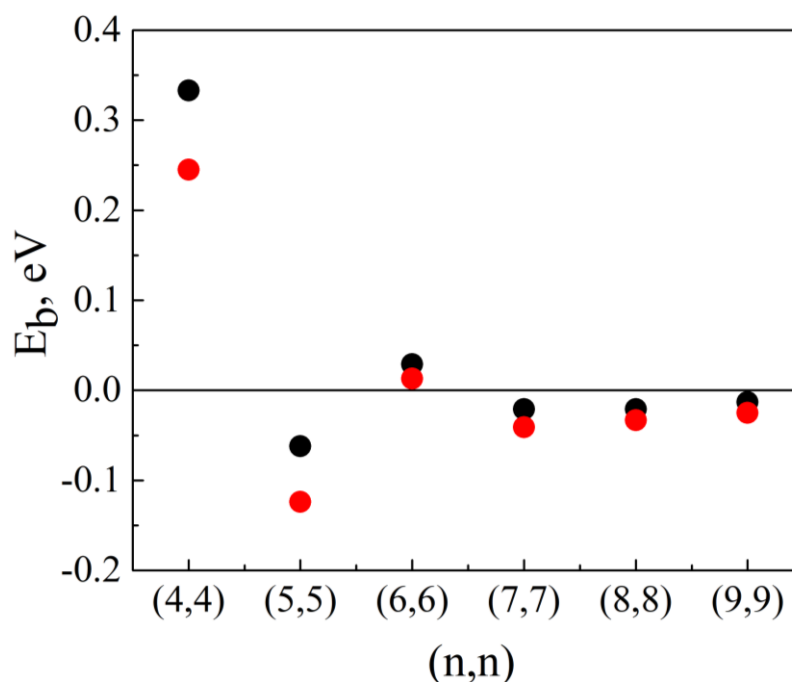


Рис. 4.8. Залежність енергії зв'язку E_b від радіуса R для інкапсульованих НТ $Fe_2@(n,n)$. Чорні кружки – структура зі сталою ґратки c_0 ; червоні кружки – структура після оптимізації по c .

У таблиці 4.4 наведені основні результати неемпіричних розрахунків оптимізованих НТ $Fe_2@(n,n)$. Близькість атома Fe_1 до поверхні НТ через велике відхилення u_1 зменшує магнітний момент і навіть робить його протилежно спрямованим по відношенню до моменту Fe_2 для структури $Fe_2@(4,4)$. Наступна НТ $Fe_2@(5,5)$ виділяється своїми характеристиками: значним магнітним моментом, що становить 90% від максимально можливого; великим відхиленням атомів Fe від осі НТ і максимальною енергією зв'язку. Починаючи зі структури $Fe_2@(6,6)$ магнітні моменти та відхилення атомів Fe дуже близькі до таких же характеристик ланцюжка атомів Fe «зигзаг» (останній рядок в таблиці 4.4). Це ще раз показує, що взаємодія між НТ і ланцюжком Fe при радіусі НТ > 4.13 стає слабкою.

Таблиця 4.4 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

Густина d - станів Fe для всіх досліджуваних структур представлена на рис. 4.9. Істотне розширення енергетичного інтервалу d - станів Fe в структурі $Fe_2@(4,4)$ порівняно з d - станами Fe у окремому ланцюжку заліза «зигзаг» (рис. 4.9, 2 а,b) свідчить про сильну sd - і особливо pd -гібридизацію електронів НТ та нанодроту. Звертають на себе увагу й відмінності в густині d - станів Fe_1 й Fe_2 в НТ $Fe_2@(4,4)$. Для інших розглянутих структур густини d - станів Fe_1 й Fe_2 однакові. Гібридизація s,p електронів вуглецю з d електронами Fe в більш ослабленому вигляді, ніж для $Fe_2@(4,4)$ характерна також і для сполуки $Fe_2@(5,5)$ (рис. 4.9, 3). Для інших структур гібридизація електронів НТ і нанодроту Fe практично відсутня, але навіть для НТ з найбільшим радіусом $Fe_2@(9,9)$, густини d - станів Fe інкапсульованої НТ й окремого нанодроту не ідентичні. Це пов'язано в першу чергу з різною симетрією цих структур.

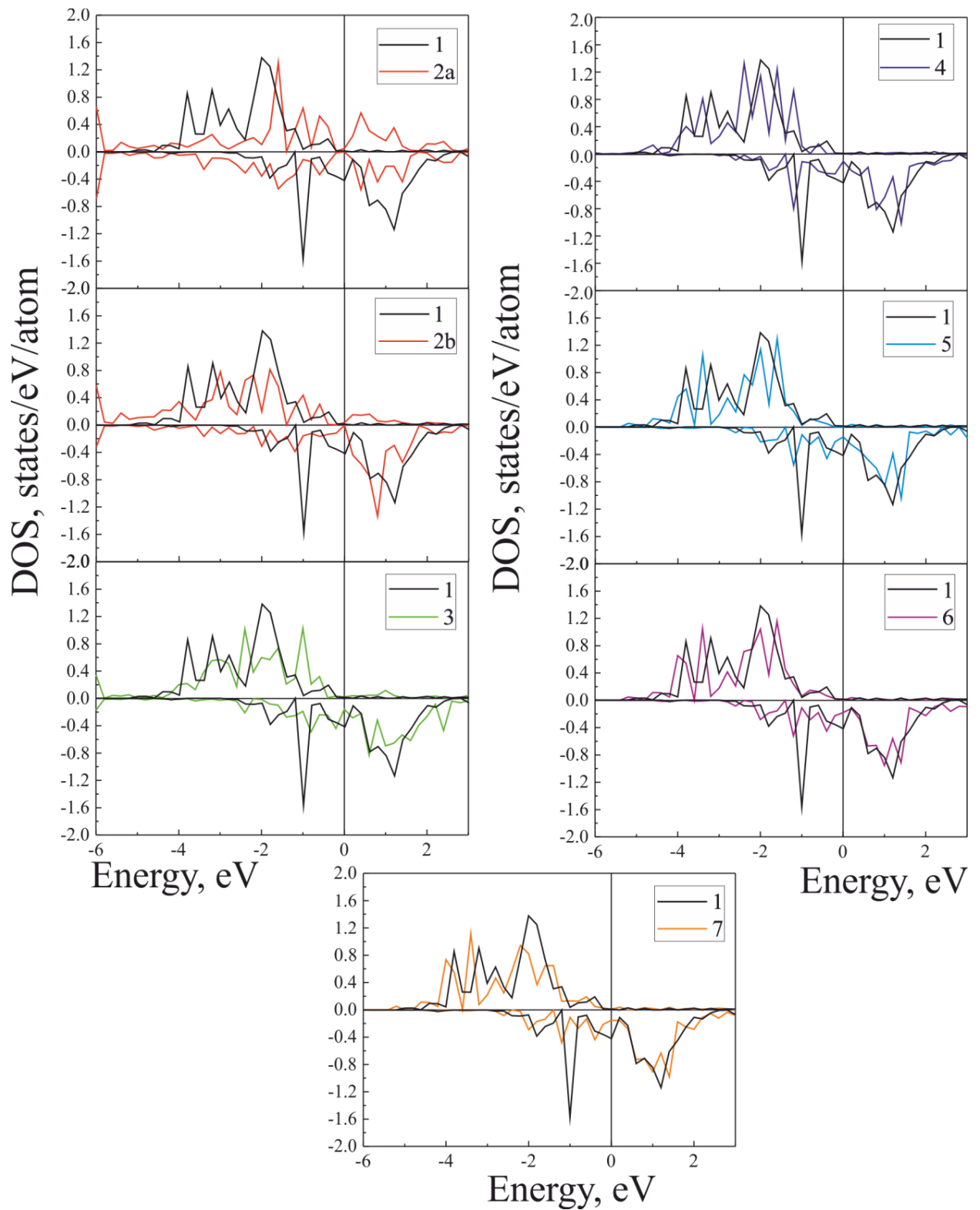


Рис. 4.9. Повна густина d -станів атома Fe в різних структурах: 1 – Fe_2 ; 2a – Fe_1 в $Fe_2 @ (4,4)$; 2b – Fe_2 в $Fe_2 @ (4,4)$; 3 – атомів Fe в $Fe_2 @ (5,5)$; 4 – $Fe_2 @ (6,6)$; 5 – $Fe_2 @ (7,7)$; 6 – $Fe_2 @ (8,8)$; 7 – $Fe_2 @ (9,9)$.

4.3.4 Структурні, електронні та магнітні властивості системи $\text{Fe}_2 @ (n,n)_2$

Ще одна можливість узгодження сталих ґратки НТ «крісло» і залізного ланцюжка типу «зигзаг» виникає при зменшенні концентрації атомів заліза в два рази. 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 $2c_0 = 4,9190 \text{ \AA}$. Таким чином, кількість атомів вуглецю в елементарній комірці збільшилася в два рази, а кількість атомів заліза залишилася такою ж, тобто 2. У цьому випадку (рис. 4.10) оптимізація по c слабо змінює енергію зв'язку і тільки для невеликих радіусів інкапсульованих НТ, що відображає зменшення густини атомів заліза на одиницю довжини НТ.

У таблиці 4.5 наведені результати неемпіричних розрахунків оптимізованих НТ $\text{Fe}_2 @ (n,n)_2$. Для всіх нових структур магнітні моменти атомів Fe більше, а відхилення атомів Fe від осі НТ u істотно менше, ніж в аналогічних випадках, розглянутих раніше. Тільки в структурі $\text{Fe}_2 @ (4,4)_2$ відносно невеликий магнітний момент заліза. Магнітні моменти атомів Fe інших НТ $\text{Fe}_2 @ (n,n)_2$ дуже близькі до магнітних моментів атомів Fe окремого ланцюжка «зигзаг». Відхилення атомів Fe від осі НТ стають незначними, починаючи зі структури $\text{Fe}_2 @ (6,6)_2$. Практично це перехід від ланцюжка атомів «зигзаг» до лінійного ланцюжку атомів.

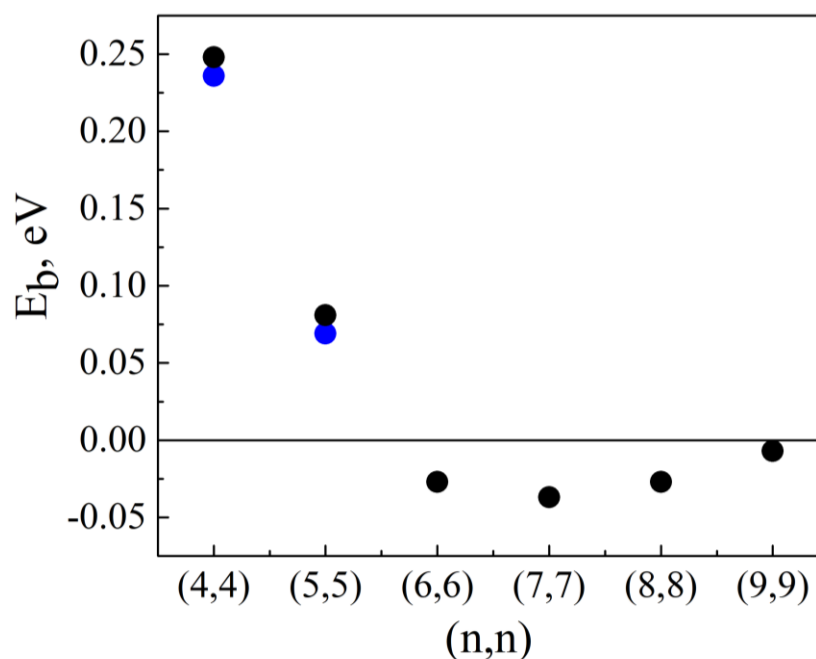


Рис. 4.10. Залежність енергії зв'язку E_b від радіуса R для інкапсульованих НТ $Fe_2@(n,n)_2$. Чорні кружки – стала ґратки c_0 ; сині кружки – стала після оптимізації по c .

Таблиця 4.5. Структурні, електронні та магнітні властивості оптимізованої структури $Fe_2@(n,n)_2$

| 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 | |

Густина d - станів Fe для всіх структур $Fe_2@(n,n)_2$, що вивчаються, представлена на рис. 4.11. Тільки для сполуки $Fe_2@(4,4)_2$ актуальна гібридизація станів вуглецю та Fe.

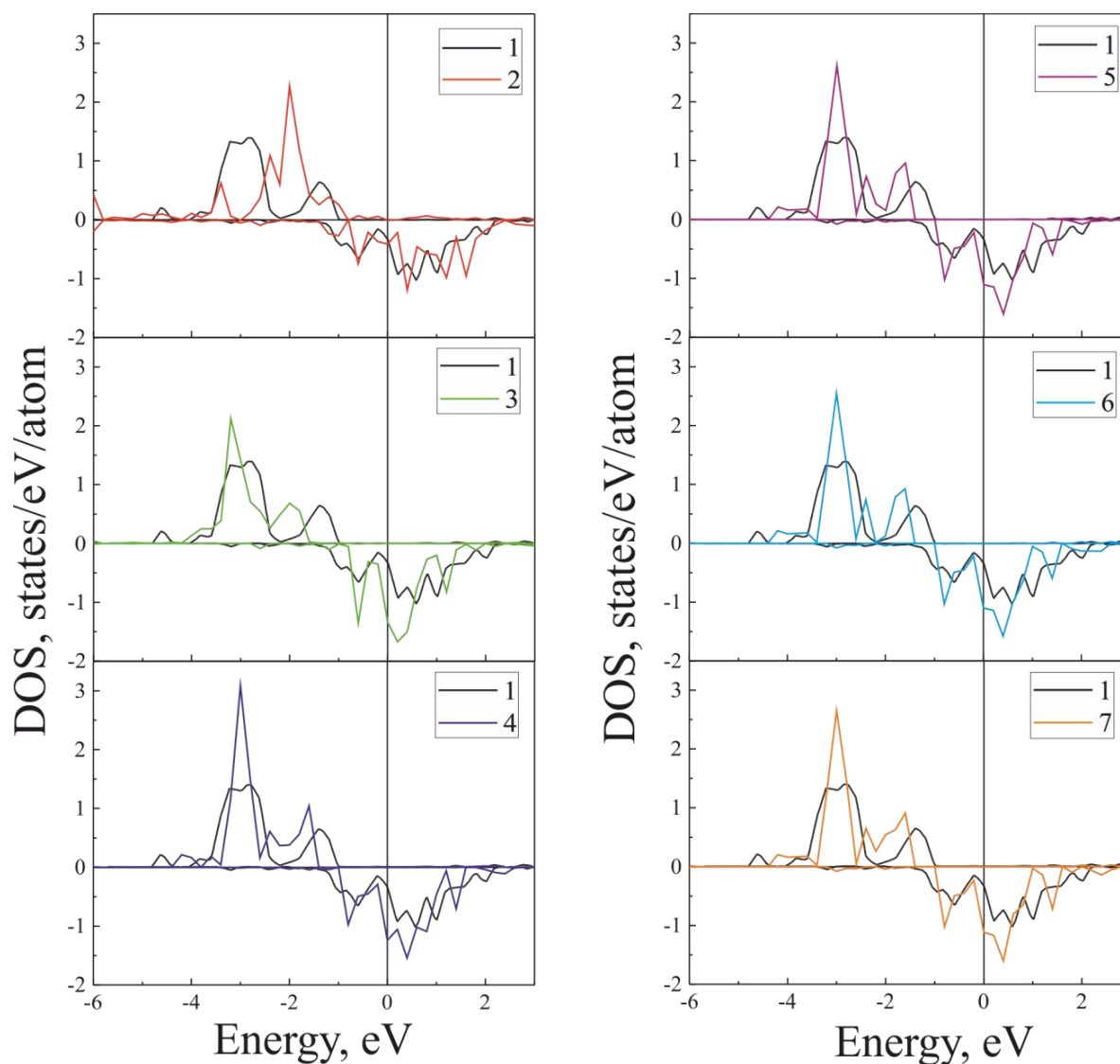


Рис. 4.11. Повна густина d - станів атома Fe в різних структурах: 1 – Fe_2 ; 2 – $Fe_2@(4,4)_2$; 3 – $Fe_2@(5,5)_2$; 4 – $Fe_2@(6,6)_2$; 5 – $Fe_2@(7,7)_2$; 6 – $Fe_2@(8,8)_2$; 7 – $Fe_2@(9,9)_2$

4.4 Висновки

1. Показано, що достовірні тільки ті неемпіричні розрахунки, в яких структури, що є складовими загальної системи, уздовж осі трансляції з великою точністю співмірні.

2. Всі три досліджувані вуглецеві НТ сімейства $(n, n/2)$ є напівпровідниками. При інкапсулюванні НТ ланцюжком атомів заліза, вся структура починає проводити. У всіх випадках, крім одного, проводить і ланцюжок заліза і поверхня НТ. В структурі $\text{Fe}_5@(8,4)$ вуглецева складова системи залишається напівпровідником, а проводить тільки ланцюжок заліза.

3. Провідність структури $\text{Fe}_5@(6,3)$ виявляється на 18% більше ніж у окремого лінійного ланцюжка заліза.

4. При достатньому радіусі інкапсульованої НТ магнітний момент на Fe сягає величини близької до магнітного моменту окремого лінійного ланцюжка заліза.

5. При збільшенні радіуса НТ, яка інкапсульована лінійним ланцюжком атомів заліза, її енергія магнітної анізотропії зростає і може бути досить близька до енергії анізотропії вільного лінійного ланцюжка атомів Fe.

6. В рамках теорії функціонала густини були проведені неемпіричні розрахунки структурних, електронних і магнітних властивостей вуглецевої НТ «крісло», що інкапсульовані ланцюжком атомів Fe «зигзаг» $\text{Fe}_2@(n,n)_m$ ($m=1,2$; $n=4,5,6,7,8,9$). Розрахунки показали, що оптимізація структури уздовж осі НТ може істотно змінювати енергію зв'язку НТ і ланцюжка атомів Fe. Так, для $\text{Fe}_2@(5,5)$ енергія зв'язку змінюється в 2 рази, з -0.062 eV до -0.124 eV.

7. Залежно від ступеня заповнення НТ «крісло» (5,5) й (6,6) атомами Fe енергія зв'язку може бути як додатною, так і від'ємною. Тобто варіюючи ступінь заповнення НТ атомами заліза можна отримувати зв'язані стани.

8. При великих радіусах інкапсульованих НТ ($> 4,13$ Å) енергія зв'язку НТ та ланцюжка атомів Fe прямує до нуля, а магнітні моменти атомів Fe і відхилення атомів Fe від осі НТ наближаються до значень аналогічних величин у окремому ланцюжку атомів Fe «зигзаг».

ВИСНОВКИ

1. Вперше, на прикладі сполук FeTe та FeSe, чисельно досліджено дію нового механізму взаємодії магнітної й граткової підсистем, так званої взаємодії «спіновий стан – гратка». 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 тетрадрів FeSe_4 , 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 фонів 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 відрізнитися 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 змінюватися 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 ізольованого 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 ізольованого ланцюжка атомів заліза.

Наприкінці хочу висловити велику подяку моєму керівникові – доктору фізико-математичних наук, професору Пашкевичу Юрію Георгійовичу – за вибір актуальної теми, керівництво роботою, допомогу та підтримку, постійну увагу та розуміння, чуйність та тепле ставлення протягом виконання роботи.

Також хотілось би висловити щирі подяку доктору фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику Ламоновій Карині Валентинівні за цінні поради та корисну допомогу під час підготовки дисертації та підготовки до захисту.

Також хотілося б згадати тих співробітників ДонФТІ, хто допомагав мені на шляху становлення як науковця, подякувати за корисні поради та зауваження, за переданий досвід та тепле, а інколи й саркастичне ставлення – це, в першу чергу мої співавтори – кандидат наук, доцент Гусєв Олександр Анатолійович та кандидат наук, старший науковий співробітник Бутько Віктор Григорійович, також колеги, співробітники відділу теорії динамічних властивостей складних систем – Хачатурова Т.О., Житлухіна О.С., Буханько А.Ф., Журавльов О.В., Бабкін Р.Ю.

Окремо велика подяка співробітникам ФТІНТа за допомогу в підготовці та захисті дисертації.

Я дякую також своїй сім'ї за підтримку, розуміння, терпіння та допомогу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kohn W. Nobel lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals / W. Kohn // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – Vol. 71, №. 5. – P. 1253–1266; Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // *УФН.* – 2002. – Т. 172. – С. 336 – 348.
2. Jones, R.O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future / R.O. Jones // *Rev. Mod. Phys.* – 2015. – V. 87. – P. 897 – 923.
3. <http://elk.sourceforge.net>
4. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems / P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin and S.B. Trickey // *Comp. Phys. Commun.* – 1990. – V. 59. – P. 399 – 415.
5. Kresse, G. Ab-initio molecular dynamics for liquid metals. / G. Kresse and J. Hafner // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47. – P. 558 - 561.
6. Kresse, G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal – amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse and J. Hafner // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49. – P. 14251 - 14269.
7. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse and J. Furthmüller // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 11169 – 11186.
8. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse and J. Furthmüller // *Comput. Mater. Sci.* – 1996. – V. 6. – P. 15 – 50.
9. Anomalous optical phonons in FeTe chalcogenides: Spin state, magnetic order, and lattice anharmonicity. / V. Gnezdilov, Yu. Pashkevich, P. Lemmens [et al.]. // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – P. 245127-1 – 245127-6.
10. 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, А. А. Гусев, В. П. Гнездилов [et al.] // Физика низких температур. – 2012. – Т. 38. – В. 9. – С. 1135-1140.
11. Interplay between lattice and spin states degree of freedom in the FeSe superconductor: Dynamic spin state instabilities / V. Gnezdilov, Yu. Pashkevich, P. Lemmens [et al.] // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 87. – P. 14450-1 – 14450-8.
 12. Структурные, электронные и магнитные свойства хиральных нанотрубок, инкапсулированных линейной цепочкой железа / Бутько В.Г., Гусев А.А., Шевцова Т.Н., Пашкевич Ю.Г. // Физика низких температур. – 2014. – Т. 40. – № 6. – С. 699-705.
 13. Инкапсулирование углеродных нанотрубок типа «кресло» цепочкой атомов Fe «зигзаг» / Бутько В.Г., Гусев А.А., Шевцова Т.Н., Пашкевич Ю.Г. // Физика низких температур. – 2016. – Т. 42. – № 5. – С. 538-543.
 14. 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 [et al.]. // Физика низких температур. – 2016. – Т. 42. – № 6. – С. 628–643.
 15. The iron spin state effect on the phonon spectrum of FeTe / T. Shevtsova, A. Gusev, Yu. Pashkevich [et al.] // II International Conference for Young Scientists. “Low temperature physics”, June 6 – 10: book of abstr. –Ukraine, Kharkiv. – 2011. - P. 73.
 16. Spin-phonon interactions and lattice dynamics anomalies in superconductive iron chalcogenides / Yu.G.Pashkevich, V. Gnezdilov, A. Gusev [et al.] // International Conference “Functional Materials – 2011”, October 3-8: book of abstr. - Ukraine, Crimea, Partenit. – 2011. – P. 18.
 17. The Fe spin state effect on the phonon frequencies of FeTe / T. Shevtsova, A. Gusev, V. Gnezdilov [et al.] // International Conference “Functional Materials – 2011”, October 3-8: book of abstr. - Ukraine, Crimea, Partenit. – 2011. - P. 77.
 18. 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.
19. Separation of iron spin states in chalcogenide superconductors. / Gnezdilov V., Lemmens P., Pashkevich Y. [et al.] // 76-th Annual Meeting of the German Physical Society (GPS) and GPS Spring Meeting, 25-30 March: book of abstr. – Germany, Berlin. – 2012. – TT 23.1 Wed 9:30 H 2053.
 20. Spin-states, phase separation and lattice dynamics anomalies in superconductive iron chalcogenides / Yu. Pashkevich, V. Gnezdilov, A. Gusev [et al.] // III International Conference for Yang Scientists. Low temperature physics”, May 14 – 18: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv. – 2012. - P. 45.
 21. Spin-states effect on phase separation and lattice dynamics in superconductive iron chalcogenides / Pashkevich Yu., Gusev A., Shevtsova T. [et al.] // 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.
 22. 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., [и др.]. // 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.
 23. 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.
 24. Interplay between lattice and spin degrees of freedom in FeSe superconductors / V. Gnezdilov, P. Lemmens, Yu. Pashkevich [et al.] // 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.
25. 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 / Yu. Pashkevich, V. Gnezdilov, P. Lemmens [et al.] // The international conference Superstripes 2013 Quantum in complex matter, May 27-June 1: book of abstr. – 2013. – Italy, Ischia. – P. 214 - 215.
 26. Iron spin state transformation and its effect on properties of iron HTSC. / Pashkevich Yu., Gnezdilov V., Shevtsova T. [et al.] // International Conference “Functional Materials -2013”, September 29 - October 5: book of abstr. – Ukraine, Crimea, Gaspra. – 2013. - P. 11.
 27. The chiral carbon nanotube encapsulated linear chain of iron. / Boutko V.G., Gusev A.A., Shevtsova T.N., Pashkevich Yu.G. // International Conference “Functional Materials -2013”, September 29 – October 5: book of abstr. – Ukraine, Crimea, Gaspra. – 2013. – P. 383.
 28. The iron spin state effect on the lattice dynamics in iron chalcogenides FeSe, FeTe and $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ / Shevtsova T., Pashkevich Yu., Gusev A. [et al.] // International Conference “Functional Materials -2013”, September 29 – October 5: book of abstr. – Ukraine, Crimea, Gaspra. – 2013. – P. 40.
 29. Electronic and magnetic properties of FeSe in dependence on temperature and Fe ion magnetic moment / Lebedinets P.V., Golovchan A.V., Shevtsova T.N., Pashkevich Yu.G. // V International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», June 2 – 6: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv. – 2014. - P. 63.
 30. Углеродные нанотрубки различной хиральности, инкапсулированные цепочкой атомов железа. Теоретический расчет / Бутько В.Г., Гусев А.А., Шевцова Т.Н., Пашкевич Ю.Г. // IV Международная научная конференция “Наноструктурные материалы”, 7 – 10 октября: книга тезисов. – Беларусь, Минск. – 2014. – С. 295.

31. Incapsulation of "armchair"-type nanotubes by the Fe atoms chains / Boutko V.G., Gusev A.A., Shevtsova T.N., Pashkevich Yu.G. // 3rd International conference "Nanotechnology and Nanomaterials", August 26 – 29: book of abstr. – Ukraine, Lviv. – 2015. - P.485.
32. Phase separation in iron chalcogenide superconductor $Rb_yFe_{2-x}Se_2$ as seen by ab-initio calculations and Raman light scattering / Yu. Pashkevich, V. Gnezdilov, T. Shevtsova [et al.] // VII International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», June 6 – 10: book of abstr. – Ukraine, Kharkiv. – 2016. – P. 63.
33. Борн, М. Динамическая теория кристаллических решеток / Борн М., Хуан Кунь. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. – 488 с.
34. Хартри, Д. Р. Расчеты атомных структур / Хартри Д. Р. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. – 272 с.
35. Eschrig, H. The fundamentals of density functional theory / Eschrig H. // Teubner Texte zur Physik. – Springer, 1996. – V. 32. – 224 p.
36. Немошкаленко, В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов / В.В. Немошкаленко, В.Н. Антонов. – К.: Наукова думка, 1985. – 408 с.
37. Hoehenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hoehenberg, W. Kohn // Phys.Rev.B. – 1964. – V. 136. – P.864 - 871.
38. Sham, L.J. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas / L. J. Sham, W. Kohn // Phys.Rev. – 1966. – V. 145. – P.561 - 567.
39. Langreth, D. C. The exchange-correlation energy of a metallic surface / D.C. Langreth, J. P. Perdew // Sol. State Comm. – 1975. – V. 17. – P. 1425 - 1429.
40. Gunnarsson, O. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism / O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13. – P. 4274 – 4298.
41. Gunnarsson, O. Density functional calculations for atoms, molecules and clusters / O. Gunnarsson and R. O. Jones // Phys. Scr. – 1980. – V. 21. – P. 394 – 402.

42. Ceperly, D. M. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions / D. M. Ceperly // *Phys. Rev. B.* -1978. – V. 18. – P. 3126 – 3138.
43. Ceperly, D. M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D.M. Ceperly, B. J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45. – P. 566 – 569.
44. Antonov, V. Electronic structure and magneto-optical properties of solids / Antonov V., Harmon B., Yaresko A. – New York: Kluwer academic press, 2004. – 528 p.
45. Perdew J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45 – P. 13244 – 13244.
46. Langreth, D. C. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works / D.C. Langreth, J.P. Perdew // *Phys. Rev. B.* – 1980. – V. 21. – P. 5469 - 5493.
47. Langreth, D. C. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties / D.C. Langreth, M.J. Mehl // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 28. – P. 1809 - 1834.
48. Perdew, J.P. Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole / J. P. Perdew // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – V. 55. – P. 1665 - 1668.
49. Perdew, J.P. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation / J. P. Perdew, Y. Wang // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33. – P. 8800 – 8802.
50. Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / J.P. Perdew // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33. – P. 8822 – 8824.
51. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D.Becke // *Phys. Rev. A.* – 1988. – V. 38. – P. 3098 - 3100.

52. Резник, И. М. Электронная плотность в теории свойств основного состояния кристаллов / Резник И. М. – К.: Наукова думка, 1992. – 144 с.
53. Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // УФН. – 2002. – Т. 172. – С. 336 – 348.
54. Filippi, C. All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors / C. Filippi, D. J. Singh, C. J. Umrigar // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 14947 – 14951.
55. Ortiz, G. Gradient-corrected pseudopotential calculations in semiconductors / G. Ortiz // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – P. 11328 - 11331.
56. Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids / A. Garcia, C. Elsasser, J. Zhu [et al.] / Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – P. 9829 - 9829.
57. Khein, A. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems / A. Khein, D. J. Singh, C. J. Umrigar // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – P. 4105 - 4109.
58. Juan, Y. M. Application of gradient corrections to density-functional theory for atoms and solids / Y. M. Juan, E. Kaxiras // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 14944 - 14952.
59. Займан, Дж. Принципы теории твердого тела / Дж. Займан – М.: Мир, 1974. - 472 с.
60. Slater, J.C. Wave functions in a periodic potential / J.C. Slater // Phys. Rev. – 1937. – V. 51. – P. 846 - 852.
61. Slater, J.C. Energy band calculations by the augmented plane wave method / J.C. Slater // Advances in Quantum Chemistry. – 1964. – V.1. – P. 35 - 58.
62. Andersen, O.K. Linear methods in band theory / O.K. Andersen // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 12. – P. 3060 – 3084 .
63. Takeda, T. Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations / T. Takeda and J. Kubler // J. Phys. F. – 1979. – V. 9. – P. 661 - 672.
64. Singh, D. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states / D. Singh // Phys. Rev. B. - 1991. – V. 43. – P. 6388 - 6392.

65. Sjostedt, E. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method / E. Sjostedt, L. Nordstrom and D.J. Singh // *Solid State Commun.* – 2000. – V. 114. – P. 15 - 20.
66. Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method / P.E. Blöchl // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – P. 17953 – 17959.
67. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse and D. Joubert // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 1758-1 – 1758-18.
68. Von Barth, U. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I / U. von Barth and L. Hedin, J. // *Phys. C.* - 1972. – V. 5. – P. 1629 – 1642.
69. Eschrig, H. Density functional theory of magnetic systems revisited / H. Eschrig and W.E. Pickett // *Solid State Commun.* – 2001. – V. 118. – P. 123 - 127.
70. Schwarz, K. Itinerant metamagnetism in YCo / K. Schwarz and P. Mohn // *J. Phys F.* – 1984. – V. 14. – P. L129 – L134.
71. Singh, D. J. Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method / D.J. Singh, L. Nordstrom – Springer, 2006. - 134 p.
72. Dewhurst, J. K. The elk code manual / J. K. Dewhurst, S. Sharma, L. Nordstrom [et al.]. – <http://elk.sourceforge.net/elk.pdf>
73. Singh, D.J. Magnetism with generalized-gradient-approximation density functionals / D.J. Singh and J. Ashkenazi // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 11570 -11577.
74. Materials science and technology. A comprehensive treatment. Edited by R.W.Cahn, P.Haasen, E.J. Kramer. Volume 1 – Structure of solids, VCH, December 29, 1992, P. 288 - 354
75. Hellmann, H. Einführung in die Quantenchemie / Hellmann H. – Leipzig: F. Deuticke, 1937. – 350 p.; Feynman, R. P. Forces in molecules / Feynman R. P. // *Phys. Rev.* – 1939. – V. 56. – P. 340 - 343.
76. De Cicco, P. D. The quantum theory of lattice dynamics. IV / P. D. De Cicco, and F. A. Johnson // *Proc. R. Soc. London A.* – 1969. – V. 310. – P. 111 – 119.

77. Pick, R. Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation / R. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 1. – P. 910 – 920 .
78. Kunc, K. Recent results in semiconductor dynamics by ab-initio ‘direct’ approach / K. Kunc // NATO ASI series. Series B: Physics. – 1984. – V. 121: Electronic structure, dynamics and quantum structural properties of condensed matter. – P. 227 – 312.
79. Yin, T. M. Theory of lattice-dynamical properties of solids: Application to Si and Ge / T. M. Yin and M. L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 26. – P. 3259 - 3272.
80. Kunc, K. Real-space convergence of the force series in the lattice dynamics of germanium / K. Kunc, P. Gomes Dacosta // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 32. – P. 2010 - 2021.
81. Baroni, S. Ab initio calculation of the low-frequency Raman cross section in silicon / S. Baroni and R. Resta // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 33. – P. 5969(R) – 5971(R).
82. King-Smith, R. D. Theory of polarization of crystalline solids / R. D. King-Smith and D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – P. 1651(R) – 1654(R).
83. Parlinski, K. Ab initio calculations of phonons in LiNbO₃ / K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 272 - 278.
84. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [et al.] // J.Phys.:Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – P. 395502-1 – 395502-19.
85. Bazhiron, T. Spin-resolved electron-phonon coupling in FeSe and KFe₂Se / T. Bazhiron and M. L. Cohen // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 86. – P. 134517-1 - 134517-8.
86. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. / F.-Ch. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh [et al.]. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. – 2008. – V. 105. – P. 14262-14264.

87. Superconductivity close to magnetic instability in $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.82}$. / M. H. Fang, H. M. Pham, B. Qian [et al.]. // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 224503-1 – 224503-5.
88. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide. / K.-W. Yeh, T.-W. Huang, Y. Huang [et al.]. // *Europhys. Lett.* – 2008. – V. 84. – P. 37002-1 - 37002-4.
89. Substitution effects on FeSe superconductor. / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda [et al.]. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2009. V. 78. – P. 074712-1 - 074712-5.
90. Tunable $(\delta\pi, \delta\pi)$ -type antiferromagnetic order in α -Fe(Te,Se) superconductors. / W. Bao, Y. Qiu, Q. Huang [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – P. 247001-1 - 247001-4.
91. First-order magnetic and structural phase transitions in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. / Sh. Li, C. de la Cruz, Q. Huang [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 054503-1 - 7.
92. Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, Sh. Tsuda [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 152505-1 - 152505-3.
93. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c=37$ K) / S. Margadonna, Y. Takabayashi, Y. Ohishi [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 064506-1 - 064506-6.
94. Electronic and magnetic phase diagram of bold italic beta- $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure / S. Medvedev, T. M. McQueen, I.A. Troyan [et al.] // *Nature Materials.* – 2009. – V. 8. – P. 630 – 633.
95. Superconducting and normal phases of FeSe single crystals at high pressure / D. Braithwaite, B. Salce, G. Lapertot [et al.]. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – P. 232202-1 – 232202-5.
96. Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ / H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii [et al.] // *Nature.* – 2008. – V. 453. – P. 376 – 378.

97. From antiferromagnetism to superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 0.20$): Neutron powder diffraction analysis / A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 094115-1 - 094115-10.
98. Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) / J. Guo, S. Jin, G. Wang [et al.] // *Phys. Rev. B.* 2010. – V. 82. – P. 180520-1 - 180520-4.
99. Synthesis and crystal growth of $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$: a new iron-based superconductor with $T_c = 27$ K / A. Krzton-Maziopa, Z. Shermadini, E. Pomjakushina [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2011. – V. 23. – P. 052203-1 - 052203-4.
100. Superconductivity at 32 K in single-crystalline $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ // A.F. Wang, J.J. Ying, Y.J. Yan [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – P. 060512-1 - 060512-4.
101. Fe-based superconductivity with $T_c=31$ K bordering an antiferromagnetic insulator in $(\text{Tl}, \text{K})\text{Fe}_x\text{Se}_2$ // M. H. Fang, H. D. Wang, C. H. Dong [et al.] // *Europhys. Lett.* – 2011. – V. 94. – P. 27009-1 - 27009-6.
102. Common crystalline and magnetic structure of superconducting $\text{A}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ ($\text{A} = \text{K}; \text{Rb}; \text{Cs}; \text{Tl}$) single crystals measured using neutron diffraction / F. Ye, S. Chi, Wei Bao [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V.107. – P. 137003-1 - 137003-5.
103. Evidence of nodeless superconductivity in $\text{FeSe}_{0.85}$ from a muon-spin-rotation study of the in-plane magnetic penetration depth / R. Khasanov, K. Conder, E. Pomjakushina [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 220510-1 - P. 220510-4.
104. On the nature of the carriers in ferromagnetic FeSe / X. J. Wu, D. Z. Shen, Z. Z. Zhang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 112105-1 - 112105-3.
105. Why does undoped FeSe become a high- T_c superconductor under pressure? / T. Imai, K. Ahilan, F. L. Ning [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – P. 177005-1 - 177005-4.
106. Influence of magnetism on phonons in CaFe_2As_2 as seen via inelastic x-ray scattering / S. E. Hahn, Y. Lee, N. Ni [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 220511-1 - 220511-4.

107. Phonons in doped and undoped BaFe_2As_2 investigated by inelastic x-ray scattering / D. Reznik, K. Lokshin, D. C. Mitchell [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 214534-1 - 214534-5.
108. Effects of magnetism and doping on the electron-phonon coupling in BaFe_2As_2 / L. Boeri, M. Calandra, I. I. Mazin [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – P. 020506 -1 - 020506 -4.
109. Yildirim, T. Strong coupling of the Fe-spin state and the As-As hybridization in iron-pnictide superconductors from first-principle calculations / T. Yildirim // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – P. 037003-1 - 037003-4.
110. Synthesis, crystal structure, and magnetism of $\beta\text{-Fe}_{1.00(2)}\text{Se}_{1.00(3)}$ single crystals / R. Hu, H. Lei, M. Abeykoon [et al.] // *Phys. Rev. B.* 2011. – V. 83. – P. 224502-1 - 224502-8.
111. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
112. Superconductivity in the PbO-type Structure $\alpha\text{-FeSe}$ / F.C. Hsu, J.Y. Luo, K.W. Yeh [et al.] // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2008. – V. 105. P. 14262-14264.
113. Schuster, W. Transition metal-chalcogen systems, VII.: The iron-selenium phase diagram / W. Schuster, H. Mkiler, and K. Komarek // *Monat. für Chem.* – 1979. – V. 110. – P. 1153 - 1170.
114. From $(\pi,0)$ magnetic order to superconductivity with (π,π) magnetic resonance in $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ / T. J. Liu, J. Hu, B. Qian [et al.] // *Nature Materials.* – 2010. – V. 9. – P. 718 – 720.
115. Yildirim, T. Frustrated magnetic interactions, giant magneto–elastic coupling, and magnetic phonons in iron–pnictides / T. Yildirim // *Physica C.* – 2009. – V. 469. – P. 425 - 441.
116. Raman phonons of $\alpha\text{-FeTe}$ and $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ single crystals / T. L. Xia, D. Hou, S. C. Zhao [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 140510-1 - 140510-4.

117. Anomalous Raman scattering from phonons and electrons of superconducting $\text{FeSe}_{0.82}$ / P. Kumar, A. Kumar, S. Saha [et al.] // *Solid State Commun.* – 2010. – V. 150. – P. 557 - 560.
118. Phonon, two-magnon, and electronic Raman scattering of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ / K. Okazaki, S. Sugai, S. Niitaka, and H. Takagi // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – P. 035103-1 - 035103-9.
119. Han, M. J. Doping driven $(\pi, 0)$ nesting and magnetic properties of Fe_{1+x}Te superconductors / M. J. Han and S. Y. Savrasov // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 103. – P. 067001-1 – 067001-4.
120. Doping dependence of the lattice dynamics in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ studied by Raman spectroscopy / L. Chauviere, Y. Gallais, M. Cazayous [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 094504-1 - 094504-6.
121. Unconventional temperature enhanced magnetism in $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$ / A. Zaliznyak, Z. Xu, J. M. Tranquada [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107. – P. 216403-1 – 216403-4.
122. Local antiferromagnetic correlations in the iron pnictide superconductors $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ as seen via normal-state susceptibility / R. Klingeler, N. Leps, I. Hellmann [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 024506-1 - 024506-5.
123. Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor / S. Margadonna, Y. Takabayashi, M.T. McConville [et al.] // *Chem. Commun.* – 2008. – V. 43. – P. 5607 – 5609.
124. Pressure-induced effects on the structure of the FeSe superconductor / J.N. Millican, D. Phelan, E.L. Thomas [et al.] // *Solid State Commun.* – 2009. V. 149. – P. 707 – 710.
125. Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at 90 K in the superconductor $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ / T. M. McQueen, A. J. Williams, P. W. Stephens [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 103. – P. 057002-1 – 057002-4.

126. Mizuguchi, Y. Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based superconductor / Y. Mizuguchi and Y. Takano // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2010. – V. 79. – P. 102001-1 - 102001-18.
127. Density of phonon states in superconducting FeSe as a function of temperature and pressure / V. Ksenofontov, G. Wortmann, A. I. Chumakov [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 184510-1 - 184510-7.
128. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ / T.M. McQueen, Q. Huang, V. Ksenofontov [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 014522-1 – 014522-7.
129. Neutron scattering measurements of the phonon density of states of FeSe_{1-x} superconductors / D. Phelan, J. N. Millican, E. L. Thomas [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 014519-1 - 014519-6.
130. Raman-scattering study of $\text{KxSr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x= 0.0, 0.4$) / A.P. Litvinchuk, V.G. Hadjiev, M.N. Iliev [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – P. 060503-1 - 060503-4.
131. Klemens, P. G. Anharmonic decay of optical phonons / P. G. Klemens // *Phys. Rev.* – 1966. – V. 148. – P. 845-848.
132. Balkanski, M. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon / M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 28. – P. 1928 - 1934.
133. Interplay between magnetism and superconductivity in iron-chalcogenide superconductors: crystal growth and characterizations / J. Wen, G. Xu, G. Gu [et al.] // *Rep. Prog. Phys.* – 2011. – V. 74. – P. 124503-1 - 124503-22.
134. Spin-orbital frustrations and anomalous metallic state in iron-pnictide superconductors / F. Krüger, S. Kumar, J. Zaanen, and J. van den Brink // *Phys. Rev. B.* – V. 79. – P. 054504-1 - 054504-15.
135. Quasiparticle dynamics and phonon softening in FeSe superconductor / C.W. Luo, I.H. Wu, P.C. Cheng [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108. – P. 257006-1 - 257006-5.

136. Ultrafast dynamics and phonon softening in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ single crystals / C.W. Luo, I.H. Wu, P.C. Cheng [et al.] // *New J. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 103053-1 - 103053-13.
137. Revealing the dual nature of magnetism in iron pnictides and iron chalcogenides using x-ray emission spectroscopy / H. Gretarsson, A. Lupascu, J. Kim [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 100509-1 - 100509-4.
138. Magnetic properties of novel $\text{FeSe}(\text{Te})$ superconductors / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2012. – V. 324. – P. 3460 – 3463.
139. Chaloupka, J. Spin-state crossover model for the magnetism of iron pnictides / J. Chaloupka and G. Khaliullin // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. – P. 207205-1 - 207205-5.
140. Local-moment magnetism in superconducting $\text{FeTe}_{0.35}\text{Se}_{0.65}$ as seen via inelastic neutron scattering / Z. Xu, J. Wen, G. Xu [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 052506-1 - 052506-4.
141. Anomalous dependence of c-axis polarized Fe B_{1g} phonon mode with Fe and Se concentrations in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ / Y. J. Um, A. Subedi, P. Toulemonde [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – P. 064519-1 - 064519-10.
142. Nanoscale phase separation of antiferromagnetic order and superconductivity in $\text{K}_{0.75}\text{Fe}_{1.75}\text{Se}_2$ / R.H. Yuan, T. Dong, Y.J. Song [et al.] // *Sci. Rep.* – 2012. – V. 2. – P. 221-1 – 221-5.
143. Phase separation in superconducting and antiferromagnetic $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ probed by Mössbauer spectroscopy / V. Ksenofontov, G. Wortmann, S. Medvedev [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 180508-1 - 180508-5.
144. Nanoscale phase separation in the iron chalcogenide superconductor $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ as seen via scanning nanofocused x-ray diffraction / A. Ricci, N. Poccia, G. Campi [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 060511-1 - 060511-4.
145. Intrinsic phase separation in superconducting $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ ($T_c = 31.8$ K) single crystals / A. Ricci, N. Poccia, B. Joseph [et al.] // *Supercond. Sci. Technol.* – 2011. – V. 24. – P. 082002-1 - 082002-7.

146. Room temperature antiferromagnetic order in superconducting $X_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ ($X=\text{Rb}, \text{K}$): a neutron powder diffraction study / V.Yu. Pomjakushin, E.V. Pomjakushina, A. Krzton-Maziopa [et al.] // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2011. – V. 23. – P. 156003-1 - 156003-4.
147. Antiferromagnetic order and superlattice structure in nonsuperconducting and superconducting $\text{Rb}_y\text{Fe}_{1.6+x}\text{Se}_2$ / M. Wang, M. Wang, G. N. Li [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 094504-1 - 094504-9.
148. Optical conductivity of superconducting $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ single crystals / A. Charnukha, J. Deisenhofer, D. Pröpper [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – P. 100504-1 – 100504-5.
149. Superconducting properties of single-crystalline $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A=\text{Rb}, \text{K}$) studied using muon spin spectroscopy / Z. Shermadini, H. Luetkens, R. Khasanov [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – P. 100501-1 - 100501-5.
150. Nanoscale layering of antiferromagnetic and superconducting phases in $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ single crystals / A. Charnukha, A. Cvitkovic, T. Prokscha [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – P. 017003-1 - 017003-5.
151. NMR Study in the iron-selenide $\text{Rb}_{0.74}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$: determination of the superconducting phase as iron vacancy-free $\text{Rb}_{0.3}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ / Y. Texier, J. Deisenhofer, V. Tsurkan [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108. – P. 237002-1 - 237002-5.
152. Photoemission and muon spin relaxation spectroscopy of the iron-based $\text{Rb}_{0.77}\text{Fe}_{1.61}\text{Se}_2$ superconductor: Crucial role of the cigar-shaped Fermi surface / J. Maletz, V.B. Zabolotnyy, D.V. Evtushinsky [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 88. – P. 134501-1 - 134501-7.
153. Intrinsic crystal phase separation in the antiferromagnetic superconductor $\text{Rb}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$: a diffraction study / V.Yu. Pomjakushin, A. Krzton-Maziopa, E.V. Pomjakushina [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24 – P. 435701-1 - 435701-9.

154. Phase coexistence in $\text{Cs}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ as seen by x-ray mapping of reciprocal space / A. Bosak, V. Svitlyk, A. Krzton-Maziopa [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86. – P. 174107-1 – 174107- 5.
155. Superconducting phase of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: A superconducting composition resulting from phase separation / J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38. – P. 11337 - 11345.
156. Compressibility and pressure-induced disorder in superconducting phase-separated $\text{Cs}_{0.72}\text{Fe}_{1.57}\text{Se}_2$ / V. Svitlyk, D. Chernyshov, A. Bosak [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89. – P. 144106-1 - 144106-7.
157. Formation mechanism of superconducting phase and its three-dimensional architecture in pseudo-single-crystal $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ / Y. Liu, Q. Xing, W.E. Straszheim [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 93. – P. 064509-1 - 064509-6.
158. Direct observation of nanoscale interface phase in the superconducting chalcogenide $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ with intrinsic phase separation / A. Ricci, N. Poccia, B. Joseph [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 91. – P. 020503-1 - 020503-6.
159. Yu, R. Orbital-selective mott phase in multiorbital models for alkaline iron selenides $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ / R. Yu and Q. Si // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. – P. 146402-1 – 146402 -5.
160. Observation of temperature-induced crossover to an orbital-selective Mott phase in $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) superconductors / M. Yi, D. Lu, R. Yu [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. – P. 067003-1 - 067003-5.
161. Orbital-selective metal–insulator transition and gap formation above T_C in superconducting $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ / Z. Wang, M. Schmidt, J. Fischer [et al.] // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 3202-1 - 3202-5.
162. Observation of universal strong orbital-dependent correlation effects in iron chalcogenides / M. Yi, Z.-K. Liu, Y. Zhang [et al.] // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – P. 7777-1 - 7777-7.

163. Superconductivity and magnetism in $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$: Impact of thermal treatment on mesoscopic phase separation / S. Weyeneth, M. Bendele, F. von Rohr [et al.] // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 86. – P. 134530-1 - 134530-12.
164. Microstructural analysis of phase separation in iron chalcogenide superconductors / S.C. Speller, T.B. Britton, G.M. Hughes [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 2012. – V. 25. – P. 084023-1 - 084023-7.
165. High-resolution characterization of microstructural evolution in $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ crystals on annealing / S.C. Speller, P. Dudin, S. Fitzgerald [et al.] // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 90. – P. 024520-1 - 024520-8.
166. Optical conductivity of superconducting $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ single crystals: Evidence for a Josephson-coupled phase / C.C. Homes, Z.J. Xu, J.S. Wen, and G.D. Gu // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 85. – P. 180510-1 - 180510-5.
167. Structure and composition of the superconducting phase in alkali iron selenide $\text{K}_y\text{Fe}_{1.6+x}\text{Se}_2$ / S. V. Carr, D. Louca, J. Siewenie [et al.] // Phys. Rev. B. – 2014. – V. 89. – P. 134509-1 - 134509-7.
168. Identification of various coexisting phases in superconducting and non-superconducting samples of $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ / Y. Kobayashi, S. Kototani, K. Ohishi [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. – 2015. – V. 84. – P. 044710-1 - 044710-7.
169. Electronic identification of the parental phases and mesoscopic phase separation of $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ superconductors / F. Chen, M. Xu, Q.Q. Ge [et al.] // Phys. Rev. X. – 2011. – V. 1. – P. 021020-1 - 021020-8.
170. Nodeless superconducting gap in $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}$) revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy / Y. Zhang, L.X. Yang, M. Xu [et al.] // Nature Mater. – 2011. – V. 10. – P. 273 - 277.
171. Absence of a holelike Fermi surface for the iron-based $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ superconductor revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy / T. Qian, X.-P. Wang, W.-C. Jin [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V. 106. – P. 187001-1 - 187001-4.
172. Common Fermi-surface topology and nodeless superconducting gap of $\text{K}_{0.68}\text{Fe}_{1.79}\text{Se}_2$ and $(\text{Tl}_{0.45}\text{K}_{0.34})\text{Fe}_{1.84}\text{Se}_2$ superconductors revealed via angle-

- resolved photoemission / L. Zhao, D. Mou, S. Liu [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 140508-1 - 140508-4.
173. Distinct Fermi surface topology and nodeless superconducting gap in a $(\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42})\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$ superconductor / D. Mou, S. Liu, X. Jia [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V. 106. – P. 107001-1 - 107001-4.
174. Dagotto, E. Colloquium: The unexpected properties of alkali metal iron selenide superconductors / E. Dagotto // Rev. Mod. Phys. – 2013. – V. 85. – P. 849 - 867.
175. Raman-scattering detection of nearly degenerate s-wave and d-wave pairing channels in iron-based $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ and $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ superconductors / F. Kretzschmar, B. Muschler, T. Böhm // Phys. Rev. Lett. – 2013. – V. 110. – P. 187002-1 - 187002-5.
176. Anisotropic magnetism, superconductivity, and the phase diagram of $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ / V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84. – P. 144520-1 - 144520-11.
177. Krzton-Maziopa, A. Single crystals of novel alkali metal intercalated iron chalcogenide superconductors / A. Krzton-Maziopa, E. Pomjakushina, and K. Conder // J. Crystal Growth. – 2012. – V. 360. – P. 155 - 157.
178. Problems with reconciling density functional theory calculations with experiment in ferropnictides / I.I. Mazin, M.D. Johannes, L. Boeri [et al.] // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – P. 085104-1 - 085104-7.
179. Ab initio lattice dynamics simulations and inelastic neutron scattering spectra for studying phonons in BaFe_2As_2 : Effect of structural phase transition, structural relaxation, and magnetic ordering. / M. Zbiri, H. Schober, M.R. Johnson [et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – P. 064511-1 - 064511-7.
180. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 100. – P. 136406-1 - 136406-4.
181. Yan, X.-W. Ternary iron selenide $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ is an antiferromagnetic semiconductor / X.-W. Yan, M. Gao, Z.-Y. Lu, and T. Xiang // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 233205-1 - 233205-4.

182. Cao, C. Block spin ground state and three-dimensionality $(\text{K, Tl})_y\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ / C. Cao and J. Dai // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107. – P. 056401-1 - 056401-4.
183. Ultrafast structural dynamics of the Fe-pnictide parent compound BaFe_2As_2 / L. Rettig, S. O. Mariager, A. Ferrer [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V. 114. – P. 067402-1 – 067402-3.
184. Direct characterization of photoinduced lattice dynamics in $\text{BaFe}_2\text{As}_2\text{S}$. // Gerber, K.W. Kim, Y. Zhang [et al.] // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – P. 7377 (4).
185. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. / *Nature.* – 1991. – V. 354. – P. 56 - 58.
186. Hamada, N. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules / N. Hamada, Sh. Sawada, A. Oshiyama // *phys.Rev.Lett.* - 1992. – V. 68. – P. 1579-1581.
187. Iijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / Iijima S., Ichihashi T. // *Nature.* – 1993. – V. 363. – P. 603 – 605.
188. Materials science: Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays / N. Wang, Z.K. Tang, G.D. Li, J.S. Chen // *Nature.* – 2000. – V. 408. – P. 50-51.
189. Tersoff, J. Structural properties of a carbon-nanotube crystal / J. Tersoff and R.S. Ruoff // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 73. – P. 676-679.
190. Mintmire, J. W. Are fullereue tubules metallic? /J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White // *Phys.Rev.Lett.* – 1992. – V. 68. P. 631-634.
191. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} ./ R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // *Phys. Rev. B.* – 1992. - V. 46. – P.1804 – 1811.
192. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes / X. Blasé [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* - 1994. – V.72. – P. 1878-1881.
193. Popov, V. Curvature effects on the structural, electronic and optical properties of isolated single-walled carbon nanotubes within a symmetry-adapted non-orthogonal tight-binding model / Popov, V. // *New J.Phys.* – 2004. – V. 6. – P. 17-1 – 17-18.

194. Бутько, В.Г. Влияние сверхвысокого давления на электронное строение углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3) / Бутько В.Г., Гусев А.А., Шевцова Т.Н. // ФТВД. – 2008. – Т. 18. – С. 67 – 73.
195. Liu, H.J. Properties of 4 E carbon nanotubes from first-principles calculations / H.J. Liu, C.T. Chan // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – P. 115416-1 - 115416-5.
196. Ajayan, P. M. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes / Ajayan P. M., Iijima S. // Nature. – 1993. – V. 361. – P. 333 – 334.
197. Елецкий, А.В. Эндоедральные структуры / А.В. Елецкий // УФН. – 2000. – Т. 170. – С. 113 – 142.
198. Pederson, M. R. Nanocapillarity in fullerene tubules / M.R. Pederson and J.Q. Broughton // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 69. – P.2689 – 2692.
199. Smith, B. W. Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes. / B.W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi // Nature. – 1998. – V. 396. – P. 323.
200. The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs) / Sloan J. [et al.] // Chem. Commun. – 1998. – V. 0. – P. 347-348.
201. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур. / А.В. Елецкий // УФН. – 2004. – Т. 174. – С. 1191 – 1231.
202. Харламова, М.В. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных. / М.В. Харламова // УФН. – 2013. – Т. 183. – С. 1145 – 1174.
203. Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes / C. Guerret,-Piécourt, Y.Le Bouar, A. Loiseau, H. Pascard // Nature. – 1994. – V. 372. – P. 761-765.
204. Iron particles nesting in carbon cages grown by arc discharge. / Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto // Chem. Phys. Lett. – 1993. – V. 212. – P. 279 – 383.
205. Yosida, Y. Superconducting single crystals of TaC encapsulated in carbon nanotubes / Y. Yosida // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 64. – P.3048 – 3050.

206. Electron beam induced *in situ* clusterisation of 1D ZrCl₄ chains within single-walled carbon nanotubes. / G. Brown [et al.] // Chem. Commun. – 2001. – V.9. – P. 845 – 846.
207. Structure and magnetic properties of multi-walled carbon nanotubes modified with iron / G.E Grechnev, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko [et al.] // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2010. – T. 36. – C. 1347-1351.
208. Pressure-induced phase transitions in iron-filled carbon nanotubes: X-ray diffraction studies / S. Karmakar, S.M. Sharma, P.V. Teredesai, A.K. Sood // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 69. – P. 165414-1 – 165414-5.
209. Ou, M.N. Anisotropic Magnetism and Magnetoresistance in Iron Nanowire Arrays / M.N. Ou, T.J. Yang and Y.Y. Chen // Chinese Journal of Physics. – 2009. – V. 47. – P. 848 - 852.
210. Orbital and spin magnetic moments of transforming one-dimensional iron inside metallic and semiconducting carbon nanotubes / A. Briones-Leon, P. Ayala, X. Liu [et al.] // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 87. – P. 195435-1 – 195435-7.
211. Hope, B. Contrasting spin-polarization regimes in Co nanowires studied by density functional theory / B. Hope, A. Horsfield // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 77. – P. 094442-1 – 094442-11.
212. Zeleny, M. *Ab initio* density functional calculations of ferromagnetism in low-dimensional nanostructures: From nanowires to nanorods / M. Zeleny, M. Sob and J. Hafner // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 79. – P. 134421-1 – 134421-10.
213. Shimada, T. *Ab initio* study of ferromagnetism in edged iron nanowires under axial strain / T. Shimada, Y. Ishii, T. Kitamura // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84. – P. 174405-1 – 174405-7.
214. Luo, S.J Magnetism of 3d-transition metal (Fe, Co, and Ni) nanowires on w-BN (0001) / S.J. Luo, G.Y. Cuo, A. Laref // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 14615 - 14622.
215. Tung, J.C. An *ab initio* study of the magnetic and electronic properties of Fe, Co, and Ni nanowires on Cu(001) surface / J.C. Tung, G.Y. Guo // Comp. Phys. Commun. – 2011. – V. 182. – P. 84-86.

216. Electronic and magnetic properties of single-wall carbon nanotubes filled with iron atoms / Y.J. Kang, J. Choi, C.Y. Moon, K.J. Chang // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 115441-1 – 115441-7.
217. Kang, Y.J. The electronic and magnetic properties of carbon nanotubes interacting with iron atoms / Y.J. Kang, K.J. Chang // Physica B. – 2006. – V. 376-377. – P. 311 - 315.
218. Bistability, softening, and quenching of magnetic moments in Ni-filled carbon nanotubes / E.M. Diniz, R.W. Nunes, H. Chacham, M.S.C. Mazzoni // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81. – P. 153413-1 – 153413-3.
219. Theoretical study of iron-filled carbon nanotubes / M. Weissmann, G.Garsia, M. Kiwi [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73. – P. 125435-1 – 125435-8.
220. Xie, Y. Structural, electronic and magnetic properties of hcp Fe, Co and Ni nanowires encapsulated in zigzag carbon nanotubes / Y. Xie, J.M. Zhang and Y.P.Huo // Eur. Phys. J. B. – 2011. – V. 81. – P. 459 - 465.
221. Ivanovskaya, V.V. *3d* metal nanowires and clusters inside carbon nanotubes: Structural, electronic, and magnetic properties / V.V. Ivanovskaya, C. Köhler, G. Seifert // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75. – P. 075410-1 -075410-7.
222. First-principles study on structural, electronic and magnetic properties of iron nanowire encapsulated in carbon nanotube / S.F. Wang, Y. Zhang, L.Y. Chen, J.M. Zhang, K.W. Xu // Phys. Stat. Sol. A. – 2011. – V. 208. – P. 97 - 103.
223. Jang, Y. R. Magnetism of linear Fe, Co, and Ni nanowires encapsulated in zigzag ($n,0$) carbon nanotubes (CNT) with $n = 5$ to 9: A first-principles study / Y.R. Jang and J.I. Lee // Phys. stat. sol.(b). – 2007. – V. 244. – P. 4407 – 4410.
224. Sun, Yi. Bonding differences between single iron atoms versus iron chains with carbon nanotubes: First-principles calculations / Yi Sun, X. Yang, and Jun Ni // Phys. Rev. B. – 2007, - V. 76. – P. 035407-1 – 035407-8.
225. Formation of linear Ni nanochains inside carbon nanotubes: Prediction from density functional theory / J. Kazerovskis, S. Piskunov, Y. F. Zhukovskii [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2013. – V. 577. – P. 92 - 95.

226. Дьячков, П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. / П.Н. Дьячков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 488 с.
227. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // УФН. – 2007. – Т. 177. – С. 233 - 274.
228. Бутько, В.Г. Электронная и магнитная структуры нанопроводов Fe / В.Г. Бутько // ФТВД. – 2012. – Т. 22. – С. 25 - 32.
229. Tung, J.C. Systematic *ab initio* study of the magnetic and electronic properties of all 3d transition metal linear and zigzag nanowires / J.C. Tung, and G.Y. Guo // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76. – P. 094413-1 – 094423-12.
230. Изменения электронной структуры углеродной нанотрубки типа зигзаг (8, 0) при допировании ее калием / В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю. Г. Пашкевич // ФНТ. – 2009. – Т. 35. – С. 183 - 188.
231. Электронная структура углеродной нанотрубки (12,0), инкапсулированной кристаллическим калием / В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич // ФНТ. – 2009. – Т. 35. – С. 1133 - 1137.
232. Структурные, электронные и магнитные свойства нанопроводов железа различного диаметра / В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова, Ю.Г. Пашкевич // ФНТ. – 2012. – Т. 38. – С. 1433 – 1438.

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати 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, and 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. 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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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. – TT 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., Tsurkan 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 $\text{Rb}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ 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.