

Директор
доктор ф.
А.
мар

Директор ИФТТ РАН
доктор физ.-мат. наук
А. А. Левченко

3 марта 2020 года

ведущей организации на диссертационную работу Сыздыковой Айгерим «Первопринципное исследование систем с сильными эффектами решеточного ангармонизма», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Сыздыковой А. посвящена исследованию колебаний решетки кристаллических структур с помощью методов моделирования из первых принципов (*ab-initio*). Были проведены расчеты динамических свойств, параметров стабильности кристаллических структур, демонстрирующих решеточный ангармонизм, и определены их термодинамические свойства. В качестве объектов исследования были выбраны три различные по своим физическим свойствам модельные системы: гидриды палладия с различной концентрацией водорода Pd_nH ($n = 1, 4, 32$), магнитные фазы интерметаллида FeRh , а также α - и β - фазы элементарного олова. Выбор в качестве объектов исследования важных в технологическом отношении материалов и принципиальный учет эффектов ангармонизма при расчетах обуславливают практическую значимость и актуальность полученных результатов.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 122 страницы, включая 49 рисунков, 6 таблиц и списка цитированной литературы из 242 наименований.

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, объясняется научное и практическое значение полученных результатов, формулируется цель и постановка задач, а также приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор различных свойств исследуемых систем с сильным ангармонизмом: гидридов палладия, магнитных фаз FeRh и α - и β - фаз

олова. Представлен обзор теоретических исследований колебательных состояний атома водорода в подрешетке палладия составов Pd_4H и PdH . Проведен анализ экспериментальных данных по неупругому рассеянию нейтронов для составов близких к стехиометрическим. Дан обзор теоретических исследований динамики решетки АФМ и ФМ фаз кубического B2-FeRh при 0 К. Приводится обзор экспериментальных исследований процесса перехода из высокотемпературной β -фазы в низкотемпературную α -фазу олова. Представлены результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований фононных спектров для этих фаз. Собраны и проанализированы имеющиеся экспериментальные температурные зависимости теплоемкости обеих фаз.

Вторая глава посвящена описанию методов моделирования и проведения численных расчетов электронной структуры, параметров основного состояния, динамики решетки кристаллов и их термодинамических свойств в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП).

В третьей главе представлены результаты исследования системы Pd-H для трех различных концентраций водорода в двух приближениях для учета обменного взаимодействия и корреляционных эффектов в электронном газе. Описаны детали расчетов, проведенных в рамках ТФП. Анализируются полученные значения равновесных параметров. Приведена методика расчета потенциалов взаимодействия $V(\delta/a)$ атома водорода с подрешеткой палладия, а также сделан анализ поведения полученных колебательных потенциалов в зависимости от концентрации водорода в гидриде. Приводятся расчетные фононные спектры для структуры PdH в гармоническом приближении и с учетом ангармонизма.

Четвертая глава посвящена исследованию магнитных фаз интерметаллического соединения FeRh , представлены детали расчетов свойств АФМ и ФМ фаз кубического B2 FeRh в рамках ТФП. Представлено исследование фононных спектров в гармоническом приближении и при учете влияния температуры для магнитных фаз FeRh . На основе полученных результатов сделана оценка величины решеточной энтропии для обеих магнитных фаз FeRh .

Пятая глава посвящена исследованию кристаллических α - и β - фаз олова в рамках ТФП. Приведены расчетные параметры основного состояния фаз олова и определена высота потенциального барьера перехода между двумя фазами в трех различных обменно-корреляционных функционалах. Представлено также исследование фононных спектров в гармоническом приближении и при учете температуры для обеих фаз олова. Также приведены расчеты по теплоемкости α - и β - фаз олова.

В диссертации получены новые важные результаты. Так в системе Pd-H впервые исследован сильно разбавленный раствор водорода, что позволило в расчетах разделить вклады от H-H и Pd-H взаимодействия в частоту колебаний атома водорода в решетке палладия. Продемонстрирован значительный вклад от колебательных степеней свободы в скачок энтропии при переходе ФМ $\leftrightarrow$ АФМ в сплаве FeRh. Для α -фазы чистого олова из первых принципов рассчитаны термодинамические свойства в широком интервале температур (вплоть до температуры плавления), в том числе , где отсутствуют экспериментальные значения.

Однако, по диссертационной работе необходимо сделать следующие замечания Система Pd-H. На рисунке 3.7 приведены результаты расчета потенциал колебания атома водорода в октапоре вдоль трех высокосимметричных направлений [100], [110] и [111]. Автор использует их для проверки предположения, что изменение частоты колебания атома водорода с изменением его концентрации связано лишь с увеличением параметра подрешетки палладия при наводороживании. Приведенные на Рис.3.7(а) кривые для направления [100] свидетельствуют в пользу данной гипотезы, а не аргументов автора. В тексте отсутствует полный и критический анализ представленных на рисунке результатов. Состав Pd₄H соответствует на равновесной фазовой диаграмме двухфазной смеси, сильно разбавленного раствора H в Pd и гидрида PdH_{0.6}. Такой раствор (Pd₄H) термодинамически устойчив лишь при температурах выше 293°C. Исследования динамики решетки при такой температуре методом НРН практически невозможны из-за многофононного рассеяния. Таким образом, проверка результатов расчета для этого состава невозможна, что снижает его значимость для экспериментаторов.

Интерметаллид FeRh. Расчетные дисперсионные кривые, полученные методом TDEP при 0 K и представленные на рисунке 4.3, демонстрируют динамическую неустойчивость АФМ фазы при низких T (отрицательные частоты около точки X при 0K). Учет температурного вклада позволил автору стабилизировать АФМ фазу при температурах выше 100 K. По оценке автора АФМ фаза становится динамически стабильной при температуре выше 50 K. Нестабильность этой фазы ниже 50 K противоречит эксперименту.

Структурный фазовый переход $\alpha\leftrightarrow\beta$ в олове. На рисунке 5.4 показана зависимость энергии фазы при непрерывной деформации исходной фазы β -олова в α -фазу (т.н. “пути Бэйна”) Энергия β -фазы для LDA потенциала меньше, чем для α -фазы, что противоречит эксперименту. Таким образом, LDA потенциал не подходит для описания $\beta \rightarrow \alpha$ перехода. Потенциалы GGA и SCAN не имеют этого недостатка, но именно LDA потенциал выбран автором для расчета $C_v(T)$ и $C_p(T)$. Это *a-priori* неверный подход. Для волновых векторов

(Г-Н-М) не рассчитаны дисперсионные кривые для потенциала TDEP (красная линия) в β -фазе олова, что делает невозможным их сравнение с экспериментальными результатами, приведенными автором на рисунке 5.6. Потенциал LDA дает для волновых векторов (точки Г-Х на Рис. 5.6) отрицательные частоты. Выбор потенциала LDA для дальнейших расчетов недостаточно обоснован.

Сделанные замечания не ставят под сомнение истинность положений, выносимых автором на защиту. Результаты диссертационной работы опубликованы в авторитетных журналах: Физика Твердого Тела (система Pd-H), Physical Review B (сплав FeRh) и Calphad (переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ в олове). По результатам диссертационной работы были сделаны доклады на семи профильных российских и международных научных конференциях.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и достоверности диссертационная работа Сыздыковой Айгерим «Первопринципное исследование систем с сильными эффектами решеточного ангармонизма», полностью отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Сыздыкова Айгерим, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Научный доклад по диссертации была заслушан и обсужден на семинаре «Кристаллические структуры и фазовые превращения при нормальном и высоких давлениях» 4 марта 2020 года (протокол № 107)

Отзыв заслушан и одобрен на заседании Ученого Совета ИФТТ РАН, протокол № 7 от 16 марта 2020 года.

Отзыв составил:
ведущий научный сотрудник,
доктор физ.-мат. наук
Олег Игоревич Баркалов



Баркалов О.И.

Подпись Баркалова О.И. заверяю
Ученый Секретарь ИФТТ РАН
к.ф.-м.н. Терещенко А.Н.



Сведения об организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипяна, д. 2, 8(496)52 219-82, tan@issp.ac.ru