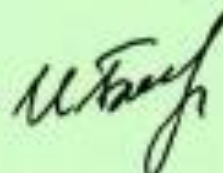


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
імені Б. І. ВЕРКІНА

БОНДАР Іван Сергійович



УДК 538.9

**ВПЛИВ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ НА  
ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ МОДИФІКАЦІЇ  
ДИХАЛЬКОГЕНІДУ НІОБІЮ ТА ГРАФЕНУ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**Анореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, м. Харків

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор  
**Сіренко Валентина Анатоліївна**,  
Фізико-технічний інститут низьких температур  
імені Б. І. Веркіна НАН України,  
провідний науковий співробітник відділу  
магнітних та пружних властивостей твердих тіл

**Офіційні опоненти:** член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор  
**Таранов Сергій Іванович**,  
Інститут радіофізики та радіоселекції імені О.Я  
Усикова НАН України, завідувач відділу  
радіоспектроскопії;  
доктор фізико-математичних наук, старший  
науковий співробітник  
**Скрипник Юрій Вікторович**,  
Інститут теоретичної фізики імені М.М.  
Боголюбова НАН України, провідний науковий  
співробітник лабораторії сильнокорельованих  
низьковимірних систем.

Захист відбудеться «11» лютого 2019 року о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України (61103, м. Харків, пр. Науки, 47).

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

Автореферат розісланий «12» вересня 2019 р.

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



О.І. Юзефович

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Сучасні технології дозволяють створювати матеріали з унікальними властивостями. У багатьох випадках в їх основі лежать структури з яскраво вираженою анізотропією. Ці матеріали відрізняються різноманітністю хімічного складу і властивостей, але їх формування має ряд загальних закономірностей. Характерним прикладом є матеріали, перспективні для застосування в нанoeлектроніці, на основі графену і дихалькогенідів перехідних металів.

На відміну від графену, окремих «сендвіч» дихалькогеніду перехідного металу є тришарової структурою, в якій дві халькогенні площини хімічно зв'язані з розташованою посередині площиною атомів перехідного металу. В останні роки великий інтерес дослідників викликають можливості отримання замкнених неорганічних нанoутворень на основі дихалькогенідів перехідних металів, подібно до вуглецевих нанотрубок. Раніше нами були проведені комплексні систематичні дослідження можливостей створення нанотрубок шаруватого дихалькогеніду ніобію під електронним опроміненням за аналогією з вуглецевими замкненими нанoутвореннями, і в умовах планарної нестабільності в стані хвиль зарядової густини (ХЗГ).

Попередні дослідження продемонстрували вплив анізотропії кристалічної структури на електронні характеристики таких сполук. Проте відносно складна структура шарів цих матеріалів ускладнювала однозначну інтерпретацію отриманих результатів. Тому більша частина досліджень була проведена нами на більш простих, але схожих за структурою матеріалах на основі графену.

Крім того, до теперішнього часу залишається нез'ясованим вплив реальних дефектів на формування замкнених нанoструктур та їх властивостей. Також важливою проблемою в фізиці низьковимірних структур є роль розмірності і її вплив на електронні властивості та стабільність цих структур. Тому детальний аналіз особливостей коливальних і електронних властивостей таких нанoструктур і впливу на них різного типу дефектів є **актуальною** проблемою.

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

Дисертаційну роботу виконано у відділі магнітних та пружних властивостей твердих тіл Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України під науковим керівництвом доктора фізико-математичних наук, професора, провідного наукового співробітника відділу магнітних та пружних властивостей твердих тіл Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України Сіренко Валентини Анатоліївни, в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем:

- «Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні властивості новітніх низько вимірних структур та надпровідних сполук» (номер державної реєстрації 0112U002635, термін виконання 2012-2016 рр.);
- «Функціональні властивості новітніх надпровідних сполук і

металовмісних спінів та зарядово-впорядкованих структур.» (номер державної реєстрації 0117U002294, термін виконання 2017-2021 рр.).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є встановлення загальних закономірностей впливу неоднорідностей кристалічної структури (дефекти з обірваними зв'язками) на електронні властивості шаруватих сполук дихалькогенідів перехідних металів (діселенід ніобію) та графенів, а також можливостей отримання матеріалів з наперед заданими електронними властивостями на їх основі.

Для досягнення поставлених цілей ставилися і вирішувалися такі **задачі**:

1. дослідження дифракційними методами температурних залежностей параметрів решітки шаруватого  $2H-NbSe_2$  в області низькотемпературних фазових переходів;
2. вимірювання температурних залежностей коефіцієнтів лінійного теплового розширення шаруватих низьковимірних структур (графенові наноплівки, кристали та порошки  $2H-NbSe_2$ ) вздовж різних напрямків;
3. визначення інтервалів стабільності графенових наноплівок з дефектами різної геометрії;
4. аналіз впливу дефектності структури на зміну електронного спектру та коливальних характеристик матеріалів на основі графену поблизу рівня Фермі.

**Об'єктом дослідження** є особливості квазічастинних спектрів та низькотемпературних характеристик наноструктур на основі графену та діселеніду ніобію, а також обумовлені ними фізичні характеристики та властивості.

**Предметом дослідження** є особливості температурних залежностей параметрів решітки і коливальних характеристик шаруватого діселеніду ніобію в області температур низькотемпературних електронних фазових переходів, а також електронних характеристик низьковимірних наноструктур на основі графену, обумовлені кристалографічними неоднорідностями досліджуваних матеріалів.

**Методи дослідження.** Основними методами досліджень є вимірювання пружного і непружного розсіювання рентгенівського випромінювання і нейтронів в співставленні з результатами чисельного експерименту і електронної тунельної спектроскопії.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Вперше виявлено і проаналізовано аномалії температурної залежності коефіцієнтів лінійного теплового розширення вздовж різних напрямків: в шаруватих кристалах, сформованих як моноатомними шарами, так і багатошаровими «сендвічами».
2. Вперше визначені температурні інтервали стабільності графенових наноплівок з дефектами різного типу.
3. Вперше виявлено зростання числа електронних станів поблизу рівня Фермі в тонких графенових наноплівках з дефектом типу «сходина на

поверхні».

4. Вперше встановлено, що «zig-zag»-границя в графені сприяє збільшенню заселення ферміївського рівня.

**Практичне значення отриманих результатів.** Проведені в роботі детальні експериментальні дослідження структурних характеристик діселеніду ніобію і матеріалів на основі графену в області низьких температур, побудовані на їх основі розрахункові моделі та виявлені особливості електронних властивостей в умовах дефектоутворення мають не тільки фундаментальне, але й прикладне значення. Отримані в роботі результати можуть бути використані для отримання наноутворень неорганічних матеріалів, в першу чергу нанотрубок, нанодротів і наностержнів, а також низькорозмірних матеріалів з наперед заданими електронними властивостями.

**Особистий внесок здобувача.** Роботи, які увійшли в дисертацію, були виконані Бондарем І.С. в співавторстві. Постановка мети і завдань досліджень, а також обговорення результатів виконувалося спільно з науковим керівником професором, доктором фіз.-мат. наук В.А. Сіренко. Особистий внесок автора в отриманні наукових результатів є визначальним і полягає в наступному:

- в роботах [4, 6, 7] автор брав участь в отриманні та обробці експериментальних даних, побудові на їх основі розрахункової моделі і алгоритму їх введення, проведенні чисельного експерименту;
- в роботах [1, 3, 5] - автор приймав участь в систематизації та обробці отриманих даних;
- в роботі [2] автор брав участь в розробці та випробуваннях малогабаритного гелієвого комбі-кріостата для дослідження зразків за допомогою рентгенівської дифракції.

Написання наукових статей [1-7], підготовка доповідей та тез [7-15] виконані автором особисто або за його безпосередньої участі.

Автором сформульовані і обґрунтовані висновки до кожного окремого розділу дисертації, а також підсумкові узагальнення і положення. Результати досліджень відрізняються новизною, достовірністю і виносяться на захист вперше.

**Апробація результатів дисертації.** Викладені в дисертації результати досліджень були представлені на таких міжнародних та вітчизняних конференціях:

- XII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1 – 4 грудня 2015, Харків, Україна;
- VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, 5 – 30 вересня 2016, Дніпро, Україна;
- SCTE–2016 “20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements”, 11 – 15 April 2016, Zaragoza, Spain;
- VII International Conference for Young Scientists «Low temperature physics», 6 –10 June 2016, Kharkiv, Ukraine;

- XIII Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 5 – 8 грудня 2017, Харків, Україна
- VIII International Conference for Professionals & Young Scientists «Low temperature physics», 29 May – 2 June 2017, Kharkiv, Ukraine;
- 28th International Conference on Low Temperature Physics, 9 – 16 August 2017, Gothenburg, Sweden;
- IX International Conference for Professionals & Young Scientists «Low temperature physics», 4 – 8 June 2018, Kharkiv, Ukraine.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 15 наукових працях: 7 статтях у провідних фахових наукових виданнях [1–7] та в 8 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій [8–15].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 145 сторінок. Вона містить 55 рисунків, 3 таблиці та список використаних джерел з 103 найменувань на 12 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

В **анотаціях** державною і англійською мовами стисло викладено основний зміст і висновки дисертації. Представлено основні результати досліджень із зазначеннями наукової новизни та практичного значення. Сформульовано найсуттєвіші положення за кожним із розділів дисертації.

У **вступі** подано загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовані мета і основні задачі досліджень, висвітлено наукову новизну здобутих результатів. Крім цього охарактеризовано особистий внесок здобувача, а також приведені дані про апробацію і публікацію матеріалів досліджень та структуру дисертації. У вступі також відзначено зв'язок роботи з науковими програмами та темами.

**Перший розділ** «Фізичні властивості шаруватих структур гексагональної модифікації дихалькогеніду ніобію та графену (Літературний огляд)» присвячений узагальненню поточних результатів по вивченню двох вищезгаданих груп матеріалів, а також способам модифікації їх властивостей. Розділ складається з трьох підрозділів.

У **підрозділі 1.1** надана довідкова інформація про структуру та електронні властивості одношарового графену та графенових матеріалів, а також способи модифікації їх властивостей (зокрема при впливі зовнішнього електричного поля нормально до поверхні).

У **підрозділі 1.2** коротко описані електронні властивості діселеніду ніобію та особливості його кристалічної будови у порівнянні з графеном.

**Підрозділ 1.3** присвячений короткому огляду впливу тиску та дефектів з обірваними зв'язками на електронні та коливальні характеристики діселеніду ніобію в області низькотемпературних фазових переходів.

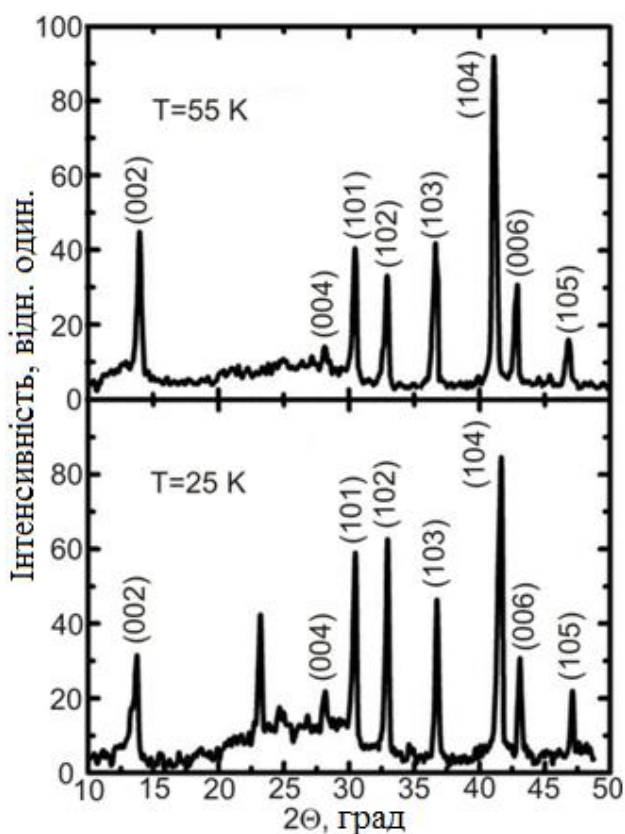


Рис. 1. Дифракційна картина  $2H-NbSe_2$  при температурах 25K та 55K.

Другий розділ «Методика експерименту і розрахункова модель» присвячений опису експериментального дослідження, проведеного з метою всебічного вивчення змін температурних залежностей параметрів решітки шаруватого  $2H-NbSe_2$ , а також опису розрахункової моделі.

Дослідження анізотропії КЛТР на порошкових зразках проводилися за допомогою низькотемпературної рентгенівської (ФТІНТ НАН України імені Б.І. Веркіна) і нейтронної (лабораторія Луї Бріллюена, Франція) дифрактометрії.

Порошкові дифрактограми прописувались в інтервалі кутів  $2\theta=0-90^\circ$  з кроком сканування  $0.02^\circ$  при температурах  $1,5-300\text{ K}$  в нейтронному та  $10-300\text{ K}$  в рентгенівському експерименті (Рис. 1.).

Результати отримані обома методами підтверджують  $2H$ -модифікацію зразків та індуються просторовою групою з двома формульними одиницями  $NbSe_2$  на елементарну комірку. Параметри решітки розраховувалися за всіма максимумами на отриманих порошкових дифрактограмах екстраполяцією по Нельсону-Райлі.

Для знаходження параметрів гексагональної решітки  $2H-NbSe_2$  скористалися квадратичною формою:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

де  $d$  – міжплощинні відстані,  $hkl$  – кристалографічні індекси.

Міжплощинні відстані знаходили за формулою Вульфа-Брега

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2)$$

де  $\theta$  – дифракційний кут.

Положення дифракційних ліній, необхідні для розрахунку міжплощинних відстаней, були визначені з великою точністю за допомогою пакета програм *OriginPro* (розділ *Peaks and Baseline*).

Обробка отриманих дифрактограм проводилася «методом проб»,

методом діаграмної техніки Берстрема, а також з використанням стандартного пакета програм *FullProf* для Рітвельдівського аналізу.

Розрахунки фононної густини станів та спектральних густин, що відповідають зміщенням атомів ніобію та селену вздовж різних кристалографічних напрямків були проведені *рекурсивним методом* як для масивного кристалу, що складається з багатьох тришарових «сендвічів», так і для одного окремо взятого тришарового «сендвіча».

Розрахунок електронних і коливальних характеристик графенових наноплівочок проводився з використанням нейтронографічних і рентгенівських даних. Отримані в даних експериментах значення величин параметрів решітки при різних температурах, а також пружних модулів і фононних частот в високосиметричних точках оберненого простору дозволяє: для розрахунку фононного спектра та коливальних характеристик визначити силові сталі міжатомних взаємодій і побудувати набір силових матриць для взаємодій кожного вузла з його оточенням  $\Phi_{ik} \mathbf{r}, \mathbf{r}'$ , а для розрахунку електронного спектра в наближенні сильного зв'язку оцінити значення інтегралів перескоку.

В **третьому розділі** «Температурні залежності коливальних характеристик діселеніду ніобію і графенових матеріалів» представлені результати структурних досліджень шаруватого  $2H-NbSe_2$  та проведено розрахунки інтервалів стабільності досліджуваних речовин (зокрема графенового моношару та біграфена з дефектами різної геометрії), а також проаналізована спостережувана експериментально аномальна поведінка коефіцієнта лінійного теплового розширення (КЛТР) в шаруватому  $2H-NbSe_2$ .

Температурна залежність параметра решітки  $a(T)$  (Рис. 2.) та, відповідно, лінійного КТР  $\alpha_{ab}$  (рис. 3.) приводиться вперше.

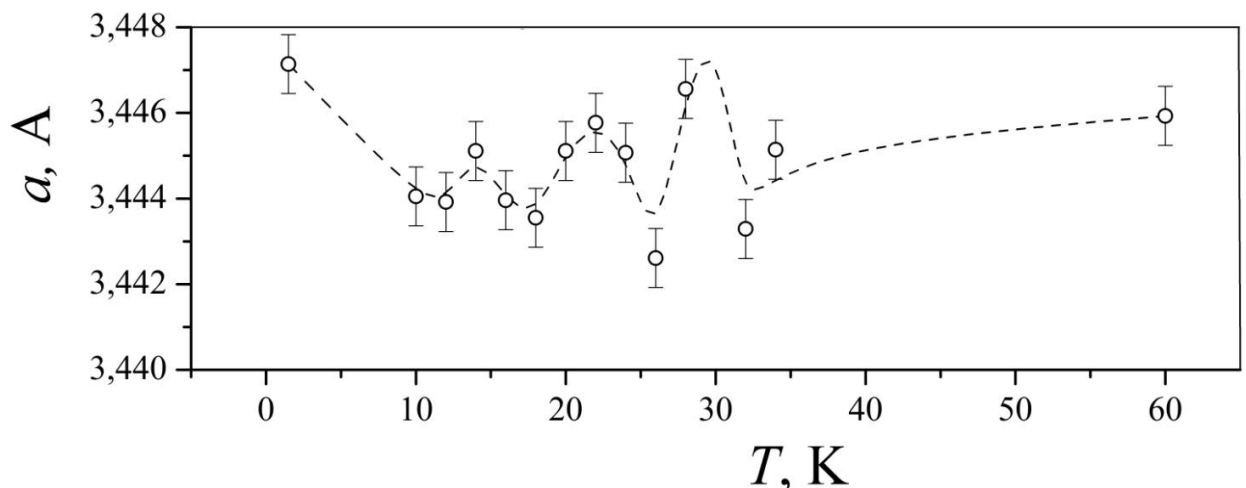


Рис. 2. Температурна залежність параметра решітки  $a$  порошкового зразка шаруватого  $2H-NbSe_2$ .

Як видно з рис. 2, залежність  $a(T)$  відрізняється яскраво вираженими особливостями, одна з яких спостерігається поблизу  $T_{ХЗГ}=32,5$  К.



Визначаючи температурну залежність параметра решітки  $a$ , можна встановити також температурну залежність КЛТР (Рис. 3.) та розрахувати ангармонічні силові сталі.

Для температурної залежності КЛТР було отримано наступний вираз

$$\alpha_{ab}(T) = A \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{ab}^2 \rangle_T [\delta - \Delta(T)], \quad (3)$$

де  $A$  і  $\delta$  - параметри зв'язані з ангармонічними силовими сталими,  $\langle u_{ab}^2 \rangle_T$  - середньоквадратичні зміщення атомів в площині шарів,  $\Delta(T) \equiv \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{\perp}^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{ab}^2 \rangle_T$ , а  $\langle u_{\perp}^2 \rangle_T$  - середньоквадратичні зміщення атомів в нормальному до шарів напрямку.

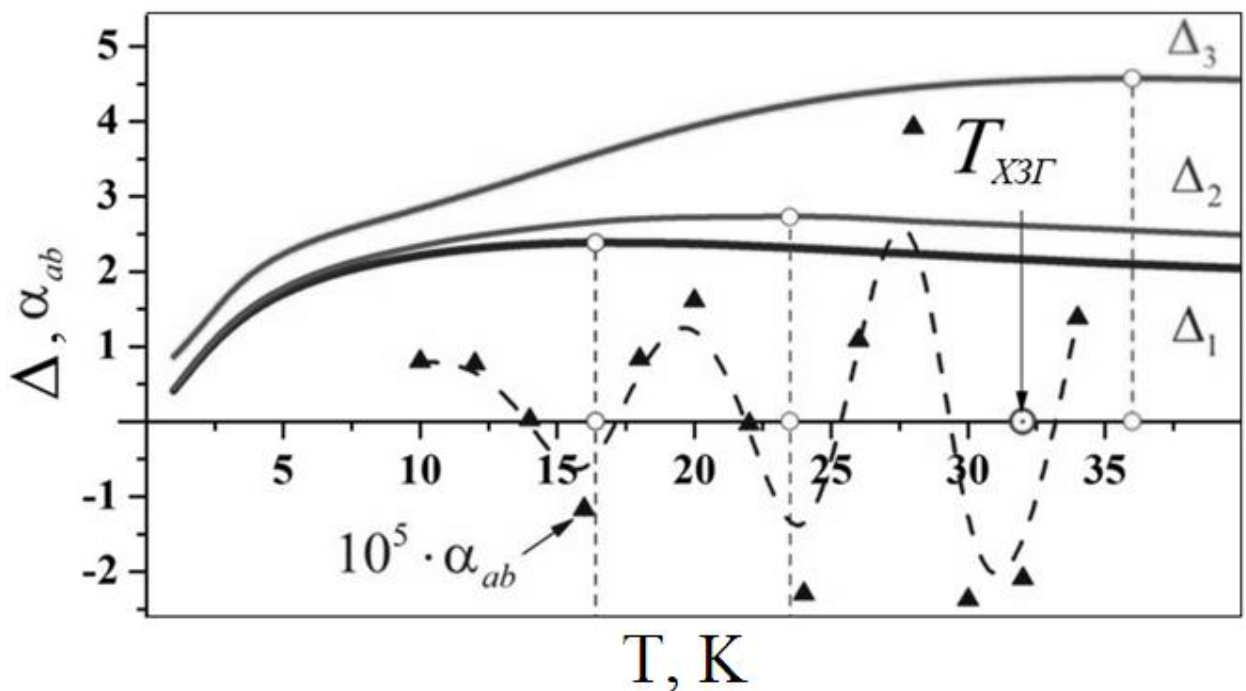


Рис. 3. Залежності  $\alpha_{ab}(T)$  та  $\Delta_i(T)$  вздовж різних кристалографічних напрямків діселеніду ніобію.

Температурна залежність  $\alpha_{ab}(T)$  демонструє суттєву немонотонність поведінки та приймає в температурному діапазоні вимірювань від'ємні значення на трьох температурних інтервалах. Температура одного з мінімумів цієї залежності лежить поблизу температури переходу в стан хвилі зарядової густини ( $T_{X3G}$  – відмічена на рисунку). Температури двох інших мінімумів добре узгоджуються з температурами максимумів на залежностях  $\Delta_1(T)$  та  $\Delta_2(T)$ . Ці особливості можна пояснити «мембранним ефектом», що обумовлений коливаннями решітки в перпендикулярному до шарів напрямку.

Вільна форма графенового моношару не є стійкою, тому перед вивченням впливу різного роду дефектів на електронний спектр матеріалів на основі графену було проведено аналіз їх коливальних характеристик.

Середньоквадратичні зміщення атомів підґратки  $s$  уздовж кристалографічного напрямку  $i$  пов'язані з фононним спектром кристала наступним виразом:

$$\left\langle \left[ u_i^s \right]^2 \right\rangle_T = \frac{\hbar}{2m_s} \int_D \frac{\rho_i^s(\omega)}{\omega} \operatorname{cth} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) d\omega, \quad (4)$$

де  $\rho_i^s(\omega)$  – спектральна густина, що породжена відповідним зміщенням даного атома, інтегрування проводиться по всій області фононного спектра  $D$ . У випадку ідеального кристала:

$$\rho_i^s(\omega) = \frac{V_0}{2\pi^3} \sum_{\alpha=1}^{3q} \int_{\omega_\alpha} \frac{\left| e_{i\alpha}^s \cdot \mathbf{k} \right|^2}{\left| \nabla_{\mathbf{k}} \omega_\alpha \right|} \cdot dS_\alpha. \quad (5)$$

На рис. 4. для різних кристалографічних напрямків представлені температурні залежності усереднених по всіх підґратках величин СКЗ

$$\left\langle u_i^2 \right\rangle_T = q^{-1} \sum_{s=1}^q \left\langle \left[ u_i^s \right]^2 \right\rangle_T.$$

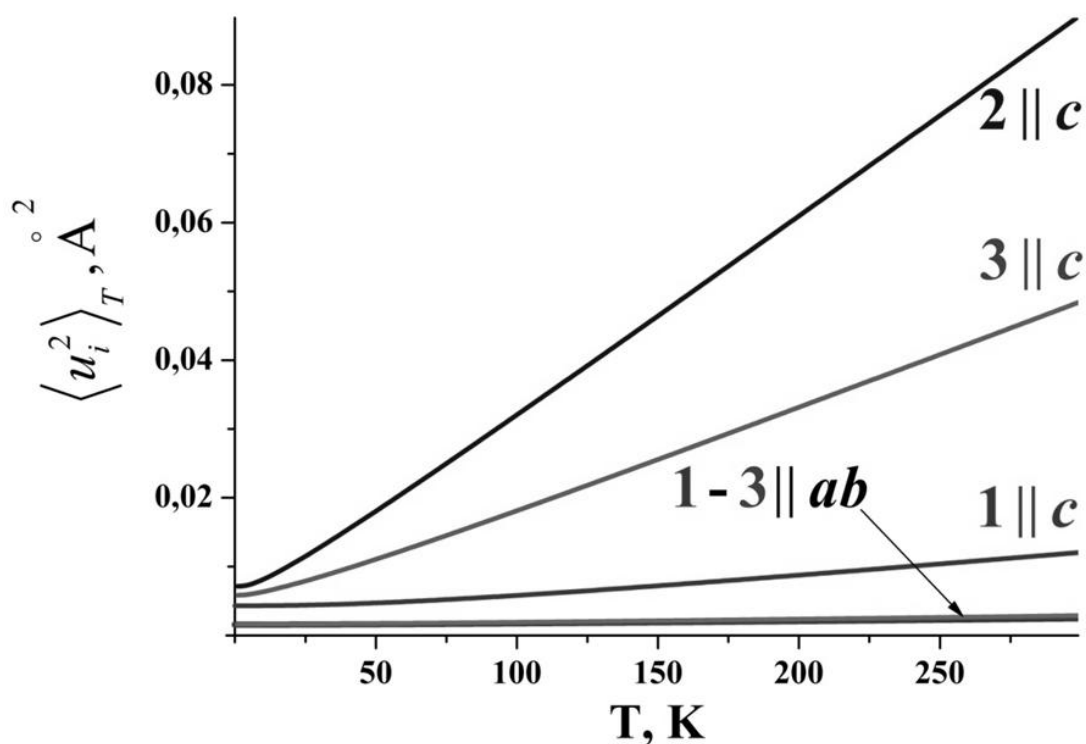


Рис. 4. Температурні залежності середньоквадратичних амплітуд атомних зміщень  $\left\langle u_i^2 \right\rangle_T = q^{-1} \sum_{s=1}^q \left\langle \left[ u_i^s \right]^2 \right\rangle_T$ . Розрахункові криві 1 відповідають графіту, криві 2 – біграфену, криві 3 – триграфену.

На рис. 5 показано похідні від даних СКЗ по температурі, а

відношення цих похідних  $\Delta T = \frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T}{\partial T} / \frac{\partial \langle u_{ab}^2 \rangle_T}{\partial T}$  (Рис. 6.). Дані залежності розраховані рекурсивним методом за допомогою спектральних густин (5).

Для бі- та триграфена СКЗ атомних коливань в площині шарів мало відрізняються від відповідної залежності масивного графіту (Рис. 4.). СКЗ в напрямку вздовж осі шостого порядку, тобто вздовж напрямку слабого зв'язку значно вище та істотно зростає зі зменшенням товщини плівки. Аналогічно швидко ростуть і похідні по температурі  $\frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T}{\partial T}$  (Рис. 5.), завдяки чому поблизу температур виходу на класичну межу величин  $\langle u_c^2 \rangle_T$  на функціях  $\Delta T$  формуються максимуми (Рис. 6.).

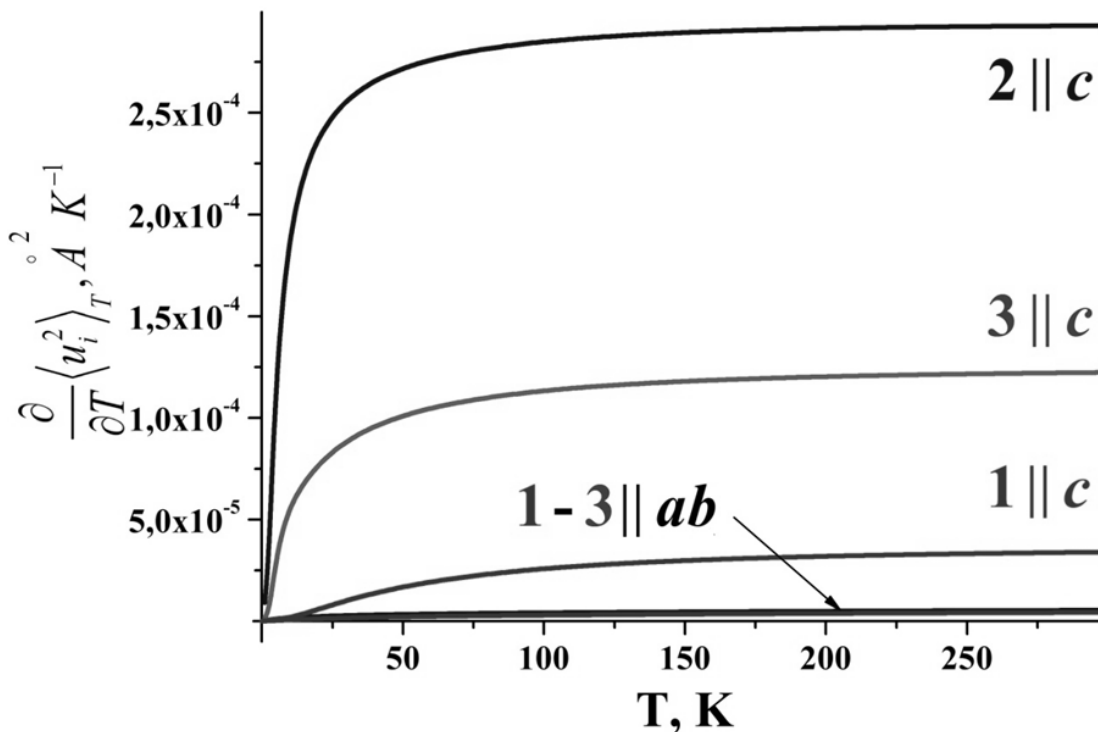


Рис. 5. Температурні залежності похідних СКЗ по температурі. Розрахункові криві 1 відповідають графіту, 2 – біграфену, 3 – триграфену.

На рис. 6. також представлено експериментальні дані по вимірюванню температурної залежності КЛТР графіта. Висока згинальна жорсткість графенових шарів обумовлює велику ширину температурного інтервала, на якому КЛТР в площині шарів від'ємний, і пологий хід кривої на цьому інтервалі. Враховуючи пологий хід кривих поблизу точок екстремумів, збіг температур максимуму на кривій 1 фрагмента  $\nu$  і мінімуму на кривій  $\epsilon$  цілком задовільним, і тому теплове розширення графіту можна також пояснити в рамках моделі «мембранного ефекту».

Анізотропія СКЗ в бі- та триграфені значно вища, ніж в графіті. Тому з

вигляду кривих 2 і 3 на рис. 6. можна зробити висновок, що КЛТР даних структур буде від'ємним по всій області їх існування (тобто до температур 400-500 К), але температура мінімуму на даній залежності буде істотно нижче, ніж у графіта.

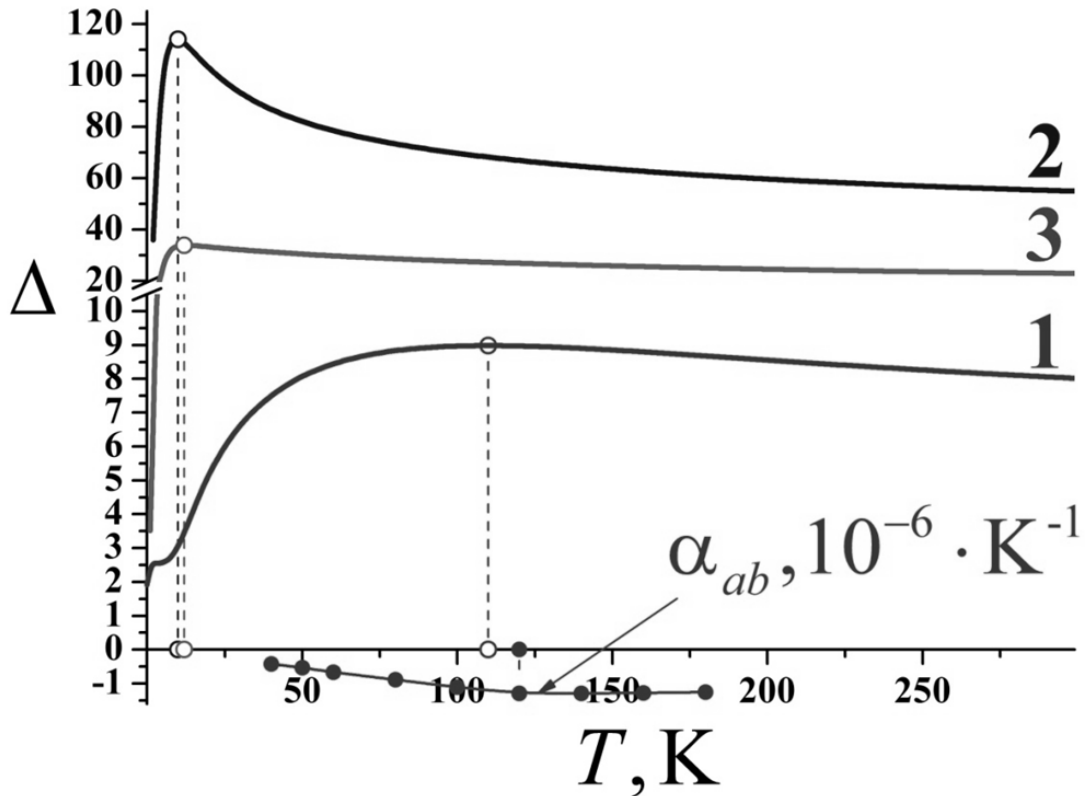


Рис. 6. Температурні залежності відношень похідних СКЗ  $\Delta T = \frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T}{\partial T} / \frac{\partial \langle u_{ab}^2 \rangle_T}{\partial T}$  та експериментальних значень КЛТР графіту. Розрахункові криві 1 відповідають графіту, 2 – біграфену, 3 – триграфену.

Таким чином, зв'язок мінімумів на температурних залежностях КЛТР та максимумів на розрахункових залежностях відношень похідних СКЗ дозволяє перевіряти (або ж добувати) інформацію про міжатомну взаємодію в сильно анізотропних кристалічних структурах.

Крім того, на основі аналізу температурних залежностей СКЗ (Рис. 5.) були встановлені інтервали стабільності плоскої форми досліджуваних наноутворень. Зокрема показано, що плоска форма біграфена, триграфена та біграфена з дефектами (дефекти з обірваними зв'язками) залишається стабільною до кімнатних температур (Рис. 7.).

З рис. 7. видно, що для всіх розглянутих випадків СКЗ в площині шарів змінюються дуже слабо і практично залишаються такими ж, як і у масивного графіту. СКЗ уздовж осі  $c$  сильно зростають із зменшенням числа шарів (на рисунку позначення відносяться до біграфену; і до крайнього і середнього шару триграфена, відповідно). СКС атомів «сходинки на поверхні» ( $z.-z. A, z.-z. B, arm.$ ), як видно з малюнка, лежать між кривими

та і навіть при кімнатних температурах не досягають значення величини СКЗ масивного графіту при температурі 3000 К (температура плавлення графіту  $\approx 4000$  К).

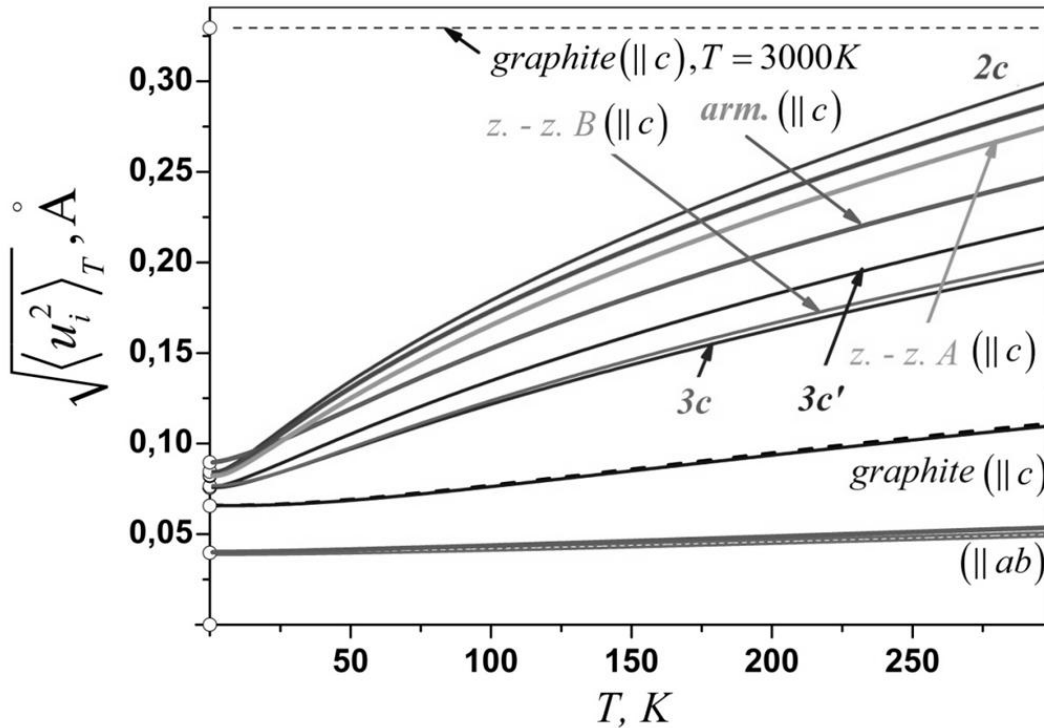


Рис. 7. Середньоквадратичні амплітуди атомних зміщень (СКЗ) вздовж різних кристалографічних напрямків для атомів біграфена, триграфена і різних конфігурацій границі.

**Четвертий** розділ «Вплив протяжних дефектів на електронні властивості графенових наноплівочок» складається з двох підрозділів. В ньому представлені результати дослідження електронного спектру графенових матеріалів при наявності дефектів на границі.

У **першому** підрозділі проаналізовано зміну електронного спектру графенового моношару розірваного вздовж лінії «zig-zag».

**Другий** підрозділ присвячено аналізу впливу дефектів типу «сходінка на поверхні» на електронні властивості біграфена.

Надпровідний перехід, як в графіті, так і в вуглецевих нанотрубках достовірно не був виявлений. Причиною цього є як мала кількість носіїв заряду з енергіями близькими до фермівської ( ), так і мале число фононів, які повинні давати основний внесок в константу електрон-фононної взаємодії. Тому для ефективного зв'язку електронів з фононами необхідно збільшити число носіїв заряду поблизу рівня Фермі.

За відсутності сильних магнітних полів електронний спектр графену цілком адекватно описується в наближенні сильного зв'язку і відповідний гамільтоніан записується як:

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle\langle i| - \sum_{i,j} J_{ij} |i\rangle\langle j|. \quad (6)$$

В гамільтоніані (6) індекси  $i$  та  $j$  нумерують вузли кристалічної решітки,  $\varepsilon_i$  - енергія на вузлах  $i$ , а величини  $J_{ij}$  визначають інтеграли електронних перескоків між вузлами. Оскільки в ідеальному графені значення енергій для всіх  $i$  однакові, як і величини інтегралів перескоку ( $J$ ) при урахуванні виключно взаємодії найближчих сусідів, закон дисперсії матиме вигляд:

$$\varepsilon_0 \mathbf{k} = \pm J \sqrt{1 + 4 \cos\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2}{2}\right) \left[ \cos\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2}{2}\right) + \cos\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2}{2}\right) \right]}. \quad (7)$$

де  $\mathbf{k}$  - квазіхвильовий вектор,  $\mathbf{a}_1$  та  $\mathbf{a}_2$  - вектори решітки Браве ідеального графену. Відлік енергії здійснюється від значення енергії  $\varepsilon_K$  у  $K$  - точці першої зони Бріллюена (Рис. 8б.), яка відповідає точці стикання гілок спектру графену і в ідеальному графені дорівнює енергії Фермі. Відповідно, закон дисперсії поблизу  $K$ -точки має лінійний, тобто релятивістський, вигляд, що обумовлює характерну  $V$  - подібну особливість густини електронних станів поблизу рівня Фермі.

В бездефектній решітці графену атоми різних підграток (Рис. 8а.) фізично еквівалентні, тобто їх локальні густини станів співпадають. Введення в одну з підграток графена дефектів порушує цю еквівалентність і призводить до суттєвих змін електронного спектру атомів різних підграток.

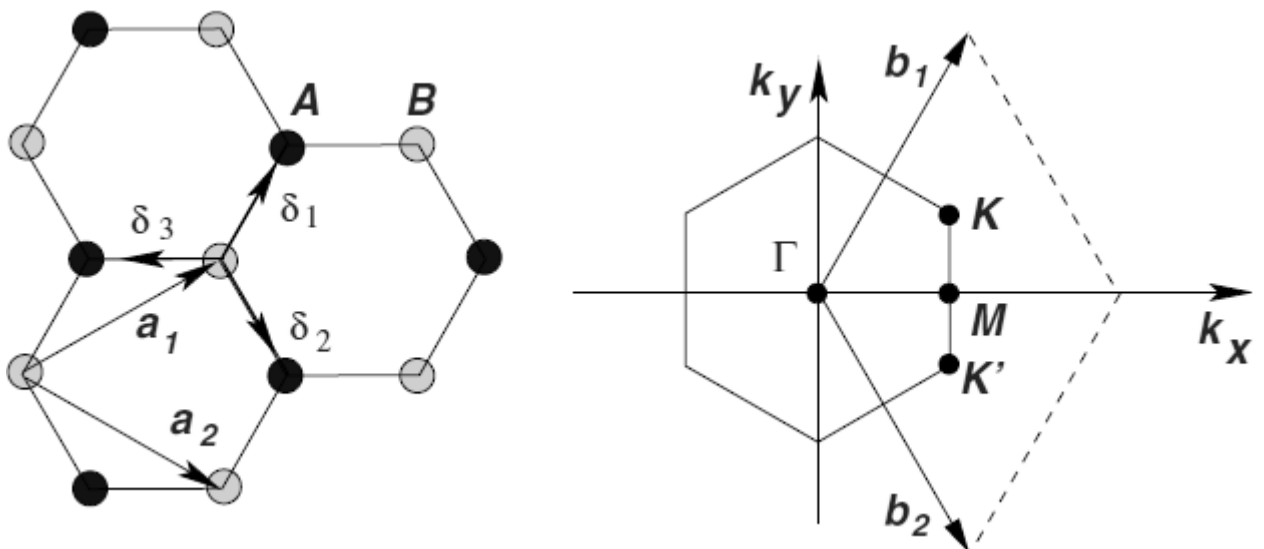


Рис. 8. а) кристалічна гратка графену, підгратки  $A$  і  $B$  показані синім та жовтим кольорами, відповідно; б) обернена решітка та деякі спеціальні точки в зоні Бріллюена.

Таким видом дефекту, який містить тільки атоми однієї з підрешіток є «zig-zag»-границя. Формування такого типу дефекту на графеновому моношарі призводить до збагачення електронного спектра поблизу Фермі рівня, але лише у атомів тієї підрешітки, у якій при виникненні границі відбувається обрив одного зв'язку. У атомів іншої підрешітки збагачення електронного спектра поблизу фермієвського рівня не відбувається.

Решітка біграфена містить чотири атоми в елементарній комірці і дисперсійні співвідношення (рис. 9.) матимуть вигляд:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{1,2} \mathbf{k} &= \pm \sqrt{\varepsilon_0^2 \mathbf{k} + \frac{J'^2}{2} - J' \sqrt{\varepsilon_0^2 \mathbf{k} + \frac{J'^2}{4}}}; \\ \varepsilon_{3,4} \mathbf{k} &= \pm \sqrt{\varepsilon_0^2 \mathbf{k} + \frac{J'^2}{2} + J' \sqrt{\varepsilon_0^2 \mathbf{k} + \frac{J'^2}{4}}},\end{aligned}\quad (8)$$

де функція визначена зі співвідношення (7). В К-точках першої зони Брілюена функції перетворюються в нуль, а функції ні, тобто в цих модах фермієвський рівень потрапляє в енергетичну щілину.

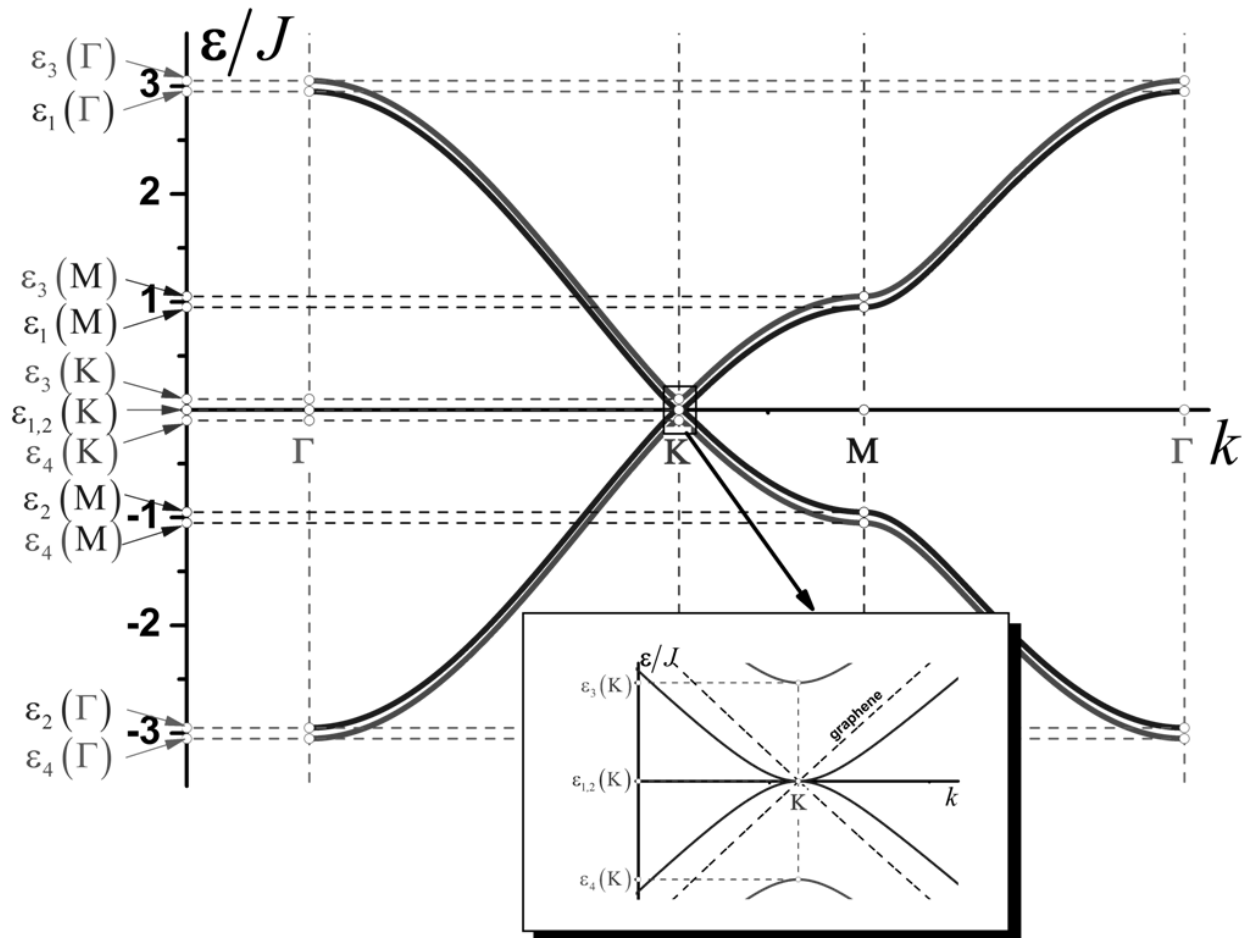


Рис. 9. Дисперсійні криві біграфена вздовж високосиметричних напрямків. Область поблизу К-точки представлена в збільшеному масштабі на врізці.

При описі електронного спектра біграфена з дефектом типу «сходинка на поверхні» в рамках наближення сильного зв'язку з урахуванням електронних перескоків (тільки на найближчі сусідні атоми) характеризуються обривом одного або декількох зв'язків. Тому вносимі такими дефектами збудження в електронний спектр повинні бути аналогічними.

Так, для сходинки типу «zig-zag» локальні густини електронних станів (LDOS), що відповідають граничним атомам підграток AI та BII, мають гострі резонансні максимуми поблизу рівня Фермі. Відповідні висоти максимумів досить повільно спадають при віддаленні від границі в бік біграфену й відразу зникають на графеновому моношарі (після сходинки). Для сходинки типу «arm-chair» на LDOS найближчих сусідів виникає напівпровідникова щілина шириною  $\sim 240 \text{ meV}$  (рис. 10.).

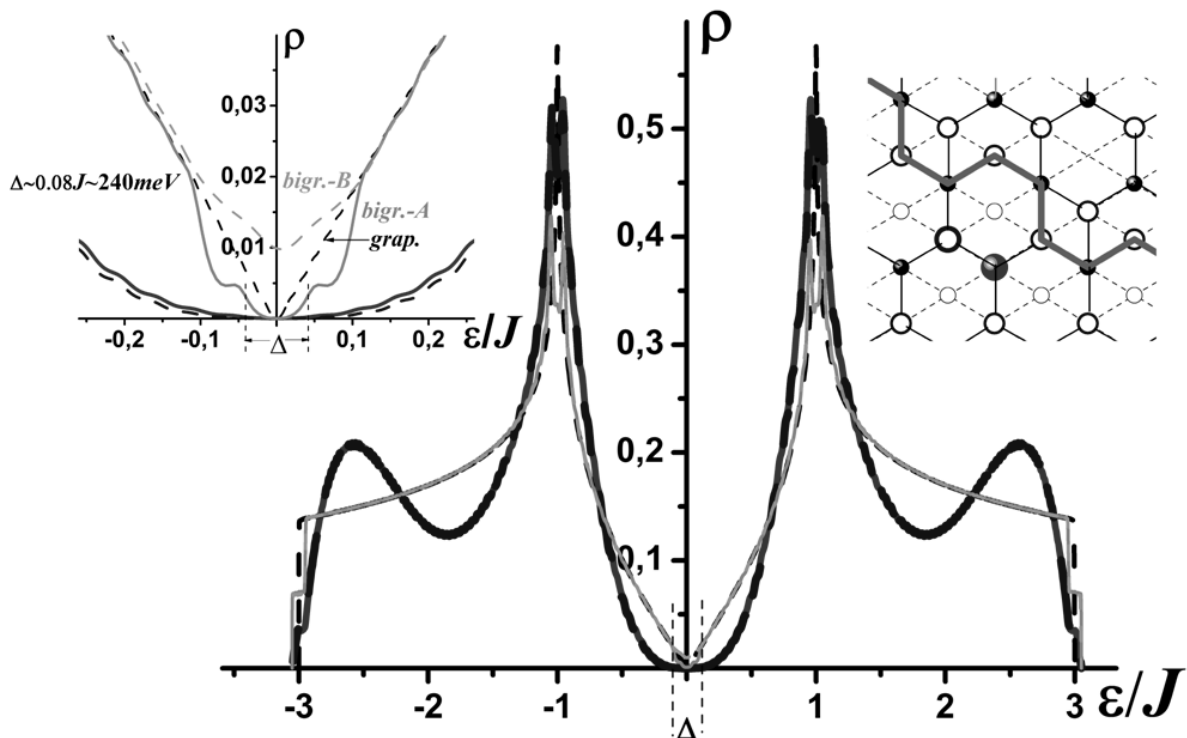


Рис. 10. Локальні густини електронних станів атомів біграфена (LDOS), що знаходяться поблизу сходинки конфігурації типу «arm-chair» .

В п'ятому розділі «Вплив точкових дефектів на електронні властивості матеріалів на основі графену» представлені результати чисельного експерименту з дослідження впливу точкових дефектів на електронний спектр графенових наноплівочок.

Для ідеального графену LDOS кожного атома співпадає з повною густиною станів. Виникнення в решітці графену ізольованої вакансії призводить до того, що LDOS атомів, що знаходяться поблизу вакансії, будуть відрізнятися один від одного. LDOS мають гострі резонансні



максимуми при лише для атомів, що належать підгратці яка не містить вакансію. Для атомів однієї з вакансією підгратки LDOS при обертається в нуль.

Наявність в системі декількох близько розташованих одна до одної вакансій істотно позначається як на вигляді електронних LDOS сусідніх з ними атомів, так і на неоднорідності цих характеристик.

У першому випадку вакансії знаходяться в обох підгратках графена і будь-який атом знаходиться в підгратці, що містить вакансію. Це призводить до того, що на відміну від випадку однієї ізольованої вакансії як на сумарній DOS, так і на всіх LDOS поблизу резонансні піки не виникають.

У разі бівакансії, утвореної двома вакансіями, які є другими сусідами один одного, тобто знаходяться в одній підгратці, поведінка локальних густин станів повністю аналогічна випадку однієї ізольованої вакансії. На LDOS атомів підгратки, яка не містить вакансію, поблизу утворюються гострі резонансні піки. Причому їх висоти перевищують висоти аналогічних піків більш ніж в два рази.

У випадку дефекту, який представляє собою групу з чотирьох вакансій, поведінка локальних густин станів атомів однієї підгратки з «центрального атомом» якісно аналогічна випадку бівакансії, утвореної двома вакансіями в одній підгратці. LDOS атомів підгратки, що містить три крайніх вакансії цієї групи, демонструють поведінку характерну для напівпровідників з дуже вузькою щілиною. Причому взаємодія з другими сусідами призводить до утворення в валентній зоні поблизу рівня Фермі маленького пічка (Рис. 11.), величина якого в кілька разів менше, ніж на LDOS атомів іншої підгратки.

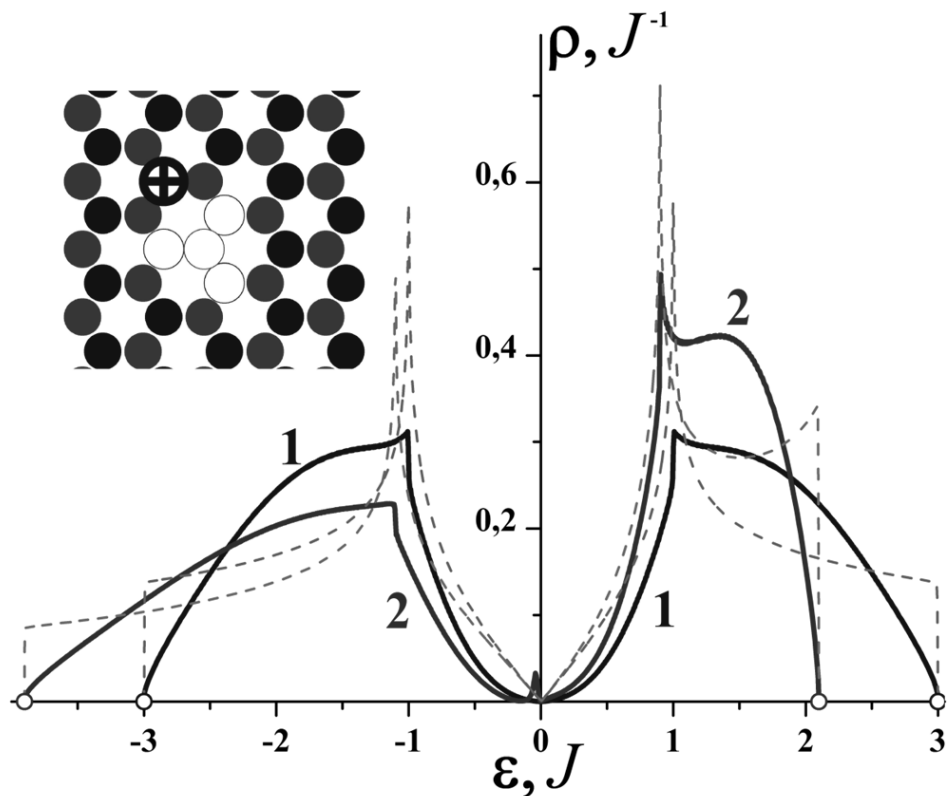


Рис. 11. Електронна LDOS атомів підгратки В графенового моношару поблизу вакансійної групи.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі було вирішено важливе наукове завдання, яке має істотне значення для фізики конденсованого стану, а саме: експериментально та чисельно виявлено зв'язок розмірності та неоднорідностей кристалічної структури з фізичними властивостями низькорозмірних структур.

Резюмуючи фізичні результати, отримані в даній роботі, слід зазначити наступні висновки:

1. Встановлено, що наявність у шаруватого з'єднання  $2H-NbSe_2$  декількох мінімумів на температурній залежності КЛТР в площині шарів обумовлені внесками різних фононних мод, що поляризовані вздовж напрямку слабого зв'язку.
2. Показано, що формування «zig-zag»-границі в графеновому моношарі, що знаходиться на деякій діелектричній підкладці, призводить до суттєвої зміни його електронного спектра поблизу рівня Фермі.
3. Визначено, що в електронних спектрах атомів підгратки, що не містить вакансію (тобто тієї підгратки до якої належать її найближчі сусіди), виникають локалізовані рівні з енергією поблизу фермієвської, в той час як LDOS атомів підгратки, що містить вакансію, рівна нулю (як і у бездефектного графену).
4. Показано, що формування сходинки на поверхні графенових наноплівочок призводить до суттєвої зміни його електронного спектру: сходинка хіральності «zig-zag» формує гострий пік поблизу рівня Фермі, а сходинка хіральності «armchair» призводить до утворення поблизу цього рівня напівпровідникової щілини
5. Встановлено, що дефекти обох типів є стійкими наноутвореннями і не порушують стабільності структури до кімнатних температур.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Electron spectra of graphene with local and extended defects / V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, **I.S. Bondar**, K.A. Minakova, A. Feher // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. – 2018. – V. 969, №1. – P. 012021.
2. Комби-криостат для рентгеновского дифрактометра / **И.С. Бондарь**, В.И. Пинегин, В.В. Рябовол, В.А. Сиренко, В.В. Еременко // ФНТ. – 2017. – Т.43, №12. – С. 1796.
3. Электронные и фононные состояния, локализованные вблизи границы графена / В.В. Еременко, В.А. Сиренко, И.А. Господарев, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, **И.С. Бондарь**, А. Feher, К.А. Минакова // ФНТ. – 2017. – Т.43, №11. – С. 1657–1668.

4. The phonon mediated anomalies of thermal expansion in transition-metal compounds and emergent nanostructures / Eremenko V., Sirenko V, Dolbin A., Feodosyev S., Gospodarev I., Syrkin E., **Bondar I.**, Minakova K. // *Solid State Phenomena*. – 2017. – V.257, №1. – P. 81–85.

5. Anisotropic behavior and inhomogeneity of atomic local densities of states in graphene with vacancy groups / Eremenko V., Sirenko V, Gospodarev I, Syrkin E., Feodosyev S., **Bondar I.**, Minakova K. // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2016. – V.1, №1. – P. 1–7.

6. Role of acoustic phonons in the negative thermal expansion of layered structures and nanotubes based on them / V.V Eremenko, A.F. Sirenko, V.A. Sirenko, A.V. Dolbin, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, **I.S. Bondar**, K.A. Minakova // *Low Temperature Physics*. – 2016. – V. 42, №.5. – P.401–410.

7. Effect of step–edge on spectral properties and planar stability of metallic bigraphene / V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.S. Saxena, A. Feher, S.B. Feodosyev, **I.S. Bondar**, K.A. Minakova // *Low Temperature Physics*. – 2016. – V. 42, №.2. – P.99–105.

8. Электронный и фононный спектры биграфена с дефектом типа «ступенька на поверхности». / В.В. Еременко, S.S. Saxena, В.А. Сиренко, А. Feher, И.А. Господарев, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, **И.С. Бондарь**, К.А. Минакова // *Фізичні явища в твердих тілах. Матеріали XII Міжнародної конференції*. – Х.: ХНУ, 2015. – С. 143.

9. The phonon mediated anomalies of thermal expansion in transition-metal compounds and emergent nanostructures. / V.A. Sirenko, V.V. Eremenko, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.S. Saxena, A. Fexer, S.B. Feodosyev, **I.S. Bondar**, K.A. Minakova // *SCTE-2016 “20<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements”*, 11 – 15 April 2016: book of abstract. – Spain, Zaragoza., 2016. – P.56.

10. The step-edge effects on spectral properties and planar stability of metallic bigraphene / K.A Minakova, **I.S. Bondar** // *VII International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics”*, 6 – 10 June 2016 : book of abstract. – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 142.

11. The electron local density of states of graphene with vacancy groups / K.A. Minakova, V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, **I.S. Bondar** // *УНКФН–7*, 26 – 30 September 2016 : book of abstract. – Ukraine, Dnipro, 2016. – P. 141.

12. The heat capacity of the phonons in the graphene nanofilms and nanotubes. / K.A. Minakova, **I.S. Bondar** // *VIII International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics”*, 29 May – 2 June 2017 : book of abstract. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 152.

13. Electron spectra of grapheme with local and extended defects / Sirenko V., Eremenko V., Gospodarev I., Syrkin E., Feodosyev S., **Bondar I.**, Minakova K. // *28<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics*, 9 – 16 August 2017 : book of abstract – Gothenburg, Sweden, 2017. – P.652.

14. Quasi-particle states localized near boundary of graphene / Eremenko V.V., Sirenko V.A., Gospodarev I.A., Syrkin E.S., Feodosyev S.B., **Bondar I.S.**, Feher A., Minakova K.A. // Фізичні явища в твердих тілах. Матеріали XIII Міжнародної конференції. – Х.: ХНУ, 2017. – С. 28.

15. The influence of broken chains defects on the properties in graphene-based and  $2\text{H-NbSe}_2$  materials / **I.S. Bondar**, K.A. Minakova // VII International Conference of Young Scientists “Low Temperature Physics”, 4 – 8 June 2018: book of abstract. – Ukraine, Kharkiv, 2018. – P. 130.

## АНОТАЦІЯ

**Бондар І.С. Вплив неоднорідностей кристалічної структури на електронні властивості гексагональної модифікації дихалькогеніду ніобія та графену. – Рукопис.**

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

Дисертацію присвячено аналізу особливостей поведінки матеріалів на основі графену та гексагональної модифікації шаруватого з'єднання діселеніду ніобію з дефектами при зміні температури, виявленні їх загальних закономірностей і можливостей управління їх електронними властивостями. В рамках дослідження встановлено, що зв'язок мінімумів на температурних залежностях КЛТР та максимумів на розрахункових залежностях відношень похідних СКЗ дозволяє перевіряти (або ж добувати) інформацію про міжатомну взаємодію в сильноанізотропних кристалічних структурах. Крім того, на основі аналізу температурних залежностей СКЗ були встановлені інтервали стабільності плоскої форми досліджуваних наноутворень. Вперше виявлено і проаналізовано аномалії температурної залежності коефіцієнтів лінійного теплового розширення вздовж різних напрямків: в шаруватих кристалах, сформованих як моноатомними шарами (графенові наноплівки), так і багатошаровими «сендвічами» (дихалькогеніди перехідних металів). А також визначено, що в електронних спектрах атомів підґратки, що не містить вакансію (тобто тієї підґратки до якої належать її найближчі сусіди), виникають локалізовані рівні з енергією поблизу фермієвської, в той час як LDOS атомів підґратки, що містить вакансію, рівна нулю (як і у бездефектного графену). І показано, що зубці на ланцюжках атомів з порушеними зв'язками сприяють збільшенню густини електронних станів поблизу рівня Фермі.

**Ключові слова:** пружне та непружне розсіювання, графенові наноструктури, дихалькогеніди перехідних металів, коефіцієнт лінійного теплового розширення, середньоквадратичні атомні зміщення, «мембранний ефект», електронний спектр.

## АННОТАЦИЯ

**Бондарь И.С. Влияние неоднородностей кристаллической структуры на электронные свойства гексагональной модификации дихалькогенида ниобия и графена. – Рукопись.**

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

Диссертация посвящена анализу особенностей поведения материалов на основе графена и гексагональной модификации слоистого соединения диселенида ниобия с дефектами при изменении температуры, выявлении их общих закономерностей и возможностей управления их электронными свойствами.

Низкотемпературное рентгеновское исследование образцов  $2H-NbSe_2$  было выполнено с помощью оригинальной методики и представлено в сравнении с измерениями упругого рассеяния на тех же образцах. Полученные в данных экспериментах значения величин параметров решетки при различных температурах, а также упругих модулей и фононных частот в высокосимметричных точках обратного пространства позволяют: для расчета фононного спектра и колебательных характеристик определить силовые постоянные межатомных взаимодействий и построить набор силовых матриц для взаимодействий каждого узла с его окружением  $\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , а для расчета электронного спектра в приближении сильной связи оценить значения интегралов перескока.

Структурный анализ и численные эксперименты показали тесную связь между особенностями измеренных коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) и расчетными отношениями среднеквадратичных амплитуд атомных смещений (СКС). На основе анализа температурных зависимостей СКС были установлены интервалы стабильности плоской формы исследуемых нанобразований (графеновые нанопленки). Впервые выявлены и проанализированы аномалии температурной зависимости коэффициентов линейного теплового расширения вдоль различных направлений: в слоистых кристаллах, сформированных как моноатомными слоями (графеновые нанопленки), так и многослойными «сэндвичами» (дихалькогениды переходных металлов).

В приближении сильной связи был проведен анализ влияния взаимодействия со вторыми соседями на электронный спектр графена и на рассчитанные методом якобиевых матриц LDOS атомов, расположенных вблизи изолированной вакансии; LDOS атомов, соседних с разного типа бивакансиями и вакансионной группой из четырех рядом расположенных вакансий. В ходе исследований установлено, что наличие в системе нескольких вакансий может приводить как к существенному снижению этой неоднородности (например, случай бивакансии, образованной двумя рядом

расположенными вакансиями), так и усиливать данную неоднородность.

Кроме этого было показано, что в тонких графеновых нанопленках с дефектом типа «ступенька на поверхности» наблюдается рост числа электронных состояний вблизи уровня Ферми. И установлено, что формирование границы «zig-zag»-хиральности у находящегося на некоторой диэлектрической подложке графенового монослоя, также приводит к существенному изменению его электронного спектра вблизи уровня Ферми.

**Ключевые слова:** упругое и неупругое рассеивание, графеновые наноструктуры, дихалькогениды переходных металлов, коэффициент линейного теплового расширения, среднеквадратические атомные смещения, «мембранный эффект», электронный спектр.

## ABSTRACT

**I.S. Bondar. Effect of the crystal structure inhomogeneities on electronic properties of a hexagonal modification of niobium dichalcogenide and graphene. – Manuscript.**

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

The presented thesis is focused on the study of peculiarities in low-temperature behavior of the graphene derivatives and hexagonal modification of niobium diselenide with the low-dimensional structure imperfections, identification of their common features and potentialities for a controlled tuning of their electronic properties in smart applications. Structural analysis and numerical experiments have shown a close relationship between singularities on the measured temperature dependences of linear thermal expansivities (LTE) and of calculated ratios of *rms* displacements (RMSD). In this way, novel information about atomic interactions in highly anisotropic materials can be obtained and verified. In addition, a comprehensive analysis of RMSD evolution with temperature allowed us to find the temperature ranges of planar stability in the materials under study and, thus, the conditions for nanoformations occurrence. For the first time, anisotropic expansion along different crystal lattice directions was analysed in layered crystals, constituted by both monoatomic planes, and multilayer “sandwiches”. Numerical experiment, using original computational technique, within a tight-binding approximation, has elucidated effect of next-to-nearest neighbour atomic coupling on electronic properties of graphene with vacancy imperfections, which is manifested in evolution of the local densities of states (LDOS) of carriers due to formation of dangling bonds at vacancies. It was also shown, that step-edges in the thin graphene nanofilms result in growth of LDOS near Fermi level.

**Keywords:** elastic neutron scattering, X-ray diffraction study, electronic and phonon spectra, graphene nanofilms, transition metal dichalcogenides, coefficient of linear thermal expansion.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0,9. Тир. 100 прим. Зам. № 397-19.  
Підписано до друку 10.09.2019. Папір офсетний.

Надруковано з мовою замовника у ФОП Бровін О.В.  
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-66, (066) 822-71-39  
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру  
видавців та виготовників андавичної продукції серія ДК 3687 від 23.09.09 р.

---

**СТИЛЬ** ®  
**ИЗДАТ**   
ТЕЛЕГРАФИ  
[www.stil-izdat.com](http://www.stil-izdat.com)