

**Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна  
Національної академії наук України**

Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна  
Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова праця на  
правах рукопису

**БОНДАР Іван Сергійович**

УДК 538.9

**ДИСЕРТАЦІЯ**

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

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 \_\_\_\_\_ І. С. Бондар.  
(підпис здобувача)

**Науковий керівник: Сіренко Валентина Анатоліївна,  
доктор фізико-математичних наук, професор**

**Харків – 2019**

## АНОТАЦІЯ

**Бондар І.С. Вплив неоднорідностей кристалічної структури на електронні властивості гексагональної модифікації дихалькогеніду ніобію та графену. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

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.

Дисертаційна робота присвячена встановленню 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.

Отримані в роботі результати щодо впливу дефектів на електронний спектр графенових матеріалів поблизу рівня Фермі, можуть бути використані як довідкова інформація; а проведені чисельні розрахунки сприяють обґрунтованому узагальненню результатів та прогнозуванню важливих властивостей таких матеріалів. Отримані дані з температурних та структурних залежностей досліджуваних матеріалів можуть бути використані для більшого розуміння виникнення надпровідності у графені.

У **вступі** коротко обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета та основні завдання досліджень, об'єкти, предмет і методи досліджень. Визначено наукову новизну отриманих результатів та особистий внесок здобувача з переліком опублікованих статей та доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях, а також подається інформація про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **першому розділі** «Фізичні властивості шаруватих структур гексагональної модифікації дихалькогеніду ніобію та графену

**(Літературний огляд)**» надана довідкова інформація про структуру та електронні властивості досліджуваних об'єктів: а саме одношарового графену та шаруватого з'єднання діселеніду ніобію. Розглянуто способи модифікації їх властивостей, зокрема при впливі зовнішнього електричного поля нормально до поверхні та дефектів з обірваними зв'язками.

У другому розділі **«Методика експерименту і розрахункова модель»** описано застосовану для досліджень експериментальну установку, що складається з апаратного, криогенного модулів та обчислювальних засобів. Приведено основні конструктивні характеристики використовуваного обладнання, що дозволяє працювати з об'єктами різної дисперсності при температурах рідкого гелію в режимах поточної реєстрації та безперервного кутового сканування. Описано методику чисельного експерименту, що дозволяє перевіряти (або ж добувати) інформацію про міжатомну взаємодію в сильноанізотропних кристалічних структурах.

**Третій розділ «Температурні залежності коливальних характеристик діселеніда ніобія і графенових матеріалів»** присвячено, насамперед, дослідженню сполуки  $2H-NbSe_2$  для виявлення особливостей поведінки поблизу електронних переходів в структурах зі стільниковим укладанням атомів у шарах «сендвіча», а також аналізу спостережуваної експериментально аномальної поведінки коефіцієнта лінійного теплового розширення (КЛТР) в шаруватому  $2H-NbSe_2$ . На основі експериментальних даних по дослідженню температурних залежностей параметрів решітки анізотропних шаруватих сполук проаналізовано особливості на фононних густинах станів надтонких плівок діселеніда ніобію і графену. Встановлено, що зв'язок мінімумів на температурних залежностях КЛТР і максимумами на розрахункових залежностях відношень похідних від середньоквадратичних зміщень дозволяє витягувати (або перевіряти) інформацію про міжатомні взаємодії в складних, сильноанізотропних кристалічних структурах. На підставі аналізу температурних залежностей середньоквадратичних амплітуд атомних коливань в напрямку, нормальному до площини плівки, визначені

температурні інтервали стабільності плоскої форми розглянутих наноутворень. Зокрема, показано, що плоска форма біграфена залишається стійкою аж до кімнатних температур.

У четвертому розділі **«Вплив протяжних дефектів на електронні властивості графенових наноплівок»** було детально досліджено електронний спектр графенових матеріалів при наявності дефектів на границі. Проаналізовано зміну електронного спектру графенового моношару розірваного вздовж лінії *«zig-zag»* та біграфена з дефектами типу *«сходинка на поверхні»*. Встановлено, що дефект типу *“zig-zag”*, на поверхні графенових наноплівок сприяє збільшенню заселення ферміївського рівня (спостерігаються гострі резонансні максимуми). Показано, що формування сходинки на поверхні графенових наноплівок 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.

П'ятий розділ **«Вплив точкових дефектів на електронні властивості матеріалів на основі графена»** присвячений дослідженню впливу вакансійних дефектів на електронний спектр графенових наноплівок. 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 локальні густини електронних станів (LDOS) атомів підґратки, що містить вакансію, рівні нулю (як і у бездефектного графену).

У наближенні сильного зв'язку проаналізовано вплив взаємодії з другими сусідами на електронний спектр графену і на розраховані рекурсивним методом (LDOS) атомів, розташованих поблизу ізольованої вакансії; атомів, сусідніх з різного типу бівакансіями та вакансійної групи з чотирьох поруч розташованих вакансій. Показано, що взаємодія з другими сусідами не усуває сильну якісну неоднорідність поведінки (LDOS) і

неоднорідність заселеності рівня Фермі, яка виникає в графені, що містить вакансію.

Встановлено, що наявність в системі декількох вакансій може призводити як до істотного зниження цієї неоднорідності, (наприклад, випадок бівакансії, утвореної двома поруч розташованими вакансіями), так і посилювати цю неоднорідність.

**Ключові слова:** пружне та непружне розсіювання, графенові наноструктури, дихалькогеніди перехідних металів, коефіцієнт лінійного теплового розширення, середньоквадратичні атомні зміщення, «мембранний ефект», електронний 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 thesis is focused on the determination of common features of influence of crystal structure inhomogeneities (defects with dangling bonds) on the electronic properties of layered compounds of both transition metal dichalcogenides (niobium diselenide) and graphenes. The work makes attempt to find the ways of synthesizing the materials with predetermined electron properties based on aforementioned layered structures.

The results obtained in the work deal with the influence of defects on the electronic spectrum of the graphene materials near the Fermi level and, therefore, can be used as the reference data. The numerical calculations contribute to the valid generalization of the results and to the prediction of important properties of such materials. The data obtained from the temperature and structural dependences of the studied materials can be used to better understanding the occurrence of superconductivity in graphene.

The **introduction** contains briefly substantiated relevance of the thesis' topic; the purpose and main tasks of the research, as well as its objects, subject and methods have been determined. The scientific novelty of the obtained results and the personal contribution of the candidate with the list of published articles and reports at national and international conferences have been determined. The information on the structure and scope of the dissertation is also given.

The **first section, "Physical properties of layered structures of hexagonal modification of niobium dichalcogenide and graphene (literature review)"**, provides background information on the structure and electronic properties of the

studied objects, namely, single-layer graphene, and niobium diselenide layered compound. It considers the ways to modify the properties aforementioned materials (in particular, applying external electric field perpendicular to the surface and to defects with dangling bonds).

The **second section, "Experimental methods and calculation model"**, describes the experimental setup used for the research, consisting of hardware, cryogenic modules and computational tools. The basic design characteristics of the equipment are given, which makes it possible to work with objects of different dispersivity at liquid helium temperatures in the modes of pointwise registration and continuous angular scanning. The technique of numerical experiment has been described. It enables to check (or derive) information on interatomic interaction in strongly anisotropic crystal structures.

The **third section, "Temperature dependences of the vibrational properties of niobium diselenide and graphene materials"**, is devoted, first of all, to the study of  $2H\text{-NbSe}_2$  compound in order to reveal the features of behavior near electron transitions in structures with honeycomb pattern of atoms in "sandwich" layers, as well as to analysis of the observed experimentally anomalous behavior of the linear thermal expansion coefficient (LTEC) in layered  $2H\text{-NbSe}_2$ . On the basis of experimental data on the study of temperature dependences of the lattice parameters of anisotropic layered compounds, the features of the phonon densities of states of the ultrathin films of niobium diselenide and graphene have been analyzed. It has been established that the relation of minima on the LTEC temperature dependences and maxima on the calculated dependences of the relations derived from the rms displacement allows one to extract (or verify) information on interatomic interactions in complex, strongly anisotropic crystal structures. Based on the analysis of temperature dependences of the rms amplitudes of the atomic oscillations in the direction normal to the plane of the film, the temperature stability intervals of the flat form of the nanoformations considered have been determined. In particular, it has been shown that the flat form of bigraphene remains stable up to room temperatures.

In the **fourth section**, "**The influence of extensive defects on the electronic properties of graphene nanofilms**", the electronic spectrum of graphene materials in the presence of defects at the boundary has been studied in detail. Changes in the electronic spectrum of both the graphene monolayer dangled along the "*zig-zag*" line and the bigraphene with "surface-step" defects have been analyzed. It has been established that a defect of "*zig-zag*" type on the surface of graphene nanofilms contributes to the increase of the population of the Fermi level (sharp resonant peaks are observed). It has been shown that the formation of a step on the surface of graphene nanofilms leads to a significant change of its electronic spectrum: the step of "*zig-zag*" chirality forms a sharp peak near the Fermi level, and the step of "*armchair*" chirality leads to the formation of the semiconductor gap near this level.

The **fifth section**, "**The influence of point defects on the electronic properties of graphene-based materials**", is devoted to the study of the vacancy defects influence on the electronic spectrum of graphene nanofilms. It has been determined that localized levels with the energy about the Fermi one appear in the electronic spectra of the atoms from vacancy-free sublattice and which are the nearest neighbors of the vacancy pertained to another sublattice, while the local densities of electron states (LDOS) of atoms of the sublattice, which contains a vacancy, are equal to zero (just like in the case of pristine graphene).

Within the tight-binding approximation approach, the influence of interaction with second neighbors on the electron spectrum of graphene and on the recursively calculated LDOS of atoms placed near an isolated vacancy has been analyzed in a comparison with those for different types of bivacancies and vacancy group of four adjacent vacancies. It has been shown that interaction with second neighbors does not eliminate the strong qualitative inhomogeneity of behavior of LDOS and the inhomogeneity of the Fermi level population that occurs in graphene containing vacancy.



It has been established that the presence of several vacancies in the system can either significantly reduce this inhomogeneity, as in the case of bivacancy formed by vacancies pertained to different sublattices, or, otherwise, enhance it.

**Keywords:** elastic and inelastic scattering, graphene nanostructures, transition metal dichalcogenides, coefficient of linear thermal expansion, mean square atomic displacements, membrane effect, electron spectrum.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати 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.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів:*

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 graphene 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 2H-NbSe<sub>2</sub> 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.

ЗМІСТ	
	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ДИХАЛЬКОГЕНІДУ НІОБІЮ ТА ГРАФЕНУ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....	24
1.1. Структура та електронні властивості одношарового графену та графенових матеріалів.....	26
1.2. Кристалічна структура та електронні властивості діселеніду ніобію $2H-NbSe_2$ .....	33
1.3. Вплив одновісного тиску і дефектів з обірваними зв'язками на електронні та коливальні характеристики діселеніду ніобію в області низькотемпературних фазових переходів.....	42
1.4. Висновки до розділу 1.....	47
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РОЗРАХУНКОВА МОДЕЛЬ .....	49
2.1. Методика експериментального дослідження.....	49
2.1.1. Зразки.....	49
2.1.2. Рентгенівська дифрактометрія.....	51
2.1.3. Пружне розсіяння нейтронів.....	57
2.1.4. Програмне забезпечення.....	59
2.1.5. Електронографія .....	62
2.2. Методика чисельного експерименту.....	62
2.2.1. Модуль побудови якобієвих матриць.....	64
2.2.2. Спектральні густини фононних станів.....	65
2.3. Гелієвий комбі-кріостат.....	66
2.4. Висновки до розділу 2.....	68
РОЗДІЛ 3. ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ КОЛИВАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДІСЕЛЕНІДУ ДІОБІЮ І ГРАФЕНОВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	70
3.1. Температурні залежності коливальних характеристик з'єднання $2H-NbSe_2$ .....	71
3.1.1. Результати дослідження температурних залежностей параметрів решітки з'єднання $2H-NbSe_2$ .....	71
3.1.2. Міжатомні взаємодії і силові сталі кристалічної решітки діселеніду ніобію.....	73
3.1.3. Середньоквадратичні зміщення атомів та аномалії теплового розширення шаруватого $2H-NbSe_2$ .....	80
3.2. Фононний спектр і коливальні характеристики графенових наноплівочок.....	88
3.3. Висновки до розділу 3.....	96

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПРОТЯЖНИХ ДЕФЕКТІВ НА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНОВИХ НАНОПЛІВОК.....	97
4.1. Електронний спектр графенового моношару розірваного вздовж лінії «zig-zag».....	97
4.2. Електронний спектр біграфена з дефектом типу «сходінка на поверхні».....	102
4.2.1. Електронний спектр бездефектного біграфена.....	103
4.2.2. Дефект типу «сходінка на поверхні» його вплив на електронний і фононний спектри.....	108
4.2.3. Локальні електронні густини станів атомів, що розташовані поблизу сходінки.....	113
4.3. Висновки до розділу 4.....	115
РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ НА ЕЛЕКТРОННИЙ СПЕКТР ГРАФЕНОВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	116
5.1. Вплив взаємодії з другими сусідами на електронний спектр ідеального графену і графену, що містить ізольовану вакансію.....	116
5.2. Електронні спектри графену, що містить вакансійні групи.....	122
5.3. Висновки до розділу 5.....	127
ВИСНОВКИ.....	128
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	130
ДОДАТОК А.....	142
ДОДАТОК В.....	144

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

ДХПМ дихалькогеніди перехідних металів

DOS повна густина станів

LDOS локальні густини електронних станів

КЛТР коефіцієнт лінійного теплового розширення

ПЕОМ персональна електронна обчислювальна машина

ХЗГ хвиля зарядової густини

## ВСТУП

**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 наноелектроніці, 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 наноутворень 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 наноутвореннями, 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 наноструктур 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 наноструктур і впливу на них різного типу дефектів є **актуальною** проблемою.

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

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

**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.

**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 наноплівочок з дефектами різного типу.
3. Вперше виявлено зростання числа електронних станів поблизу рівня Фермі в тонких графенових наноплівках з дефектом типу «сходінка на поверхні».
4. Вперше встановлено, що «zig-zag»-границя в графені сприяє збільшенню заселення ферміївського рівня.

**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, Zaragosa, 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.

### **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 низьковимірних структур та надпровідних сполук» (номер державної реєстрації 0112U002635, термін виконання 2012-2016 рр.);
- «Функціональні властивості новітніх надпровідних сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих структур.» (номер державної реєстрації 0117U002294, термін виконання 2017-2021 рр.).

### **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.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 22 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.

**Список публікацій здобувача.** Основні результати опубліковані у 15 наукових працях, серед яких 7 статей у провідних вітчизняних та міжнародних спеціалізованих наукових журналах [1 – 7], та 8 [8 – 15] тез доповідей у збірниках праць на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях:

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 graphene 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 2H-NbSe<sub>2</sub> 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.

## РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ДИХАЛЬКОГЕНІДУ НІОБІУ ТА ГРАФЕНУ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Синтез нових матеріалів з унікальними низькотемпературними властивостями, що відрізняються яскраво вираженою анізотропією, привів до спостереження, як правило нейтрон-дифракційними методами, абсолютно нових особливостей електронних і коливальних характеристик таких систем.

З практичної точки зору найбільший інтерес представляють графенові матеріали, що відрізняються рядом унікальних фізичних властивостей. Цілком очевидно, що успіхи в дослідженнях властивостей графену стали можливі завдяки колосальному досвіду, що накопичений при всебічному вивченні інших нанотрубок вуглецю, перш за все фулеренів і вуглецевих нанотрубок.

Разом з тим, як підкреслили автори статті [16], «графен - це не кінець шляху!». В даний час інтенсивно розвиваються роботи з матеріалознавства і технологій нових матеріалів, які можна умовно назвати графеноподібними (graphene-like). У літературі цей термін часто використовують для загального позначення двох груп квазідвувимірних систем.

До першої групи матеріалів (далі - графенові матеріали) відносяться графенові стрічки і багат шарові графени. До другої групи відносять більш складні неорганічні 2D-системи, які вже складаються з декількох атомних сіток, наприклад, квазідвувимірні дихалькогеніди перехідних металів.

Тому в огляді літератури представлено узагальнення поточних результатів з вивчення двох вищезазначених груп матеріалів - графенових і графеноподібних дихалькогенідів перехідних металів.

Як зазначалося вище, термін «графеноподібні» використовують для позначення квазідвувимірних неорганічних кристалів. Аналогію з графеном бачать в тому, що ці квазідвувимірні системи, як і графен, є моношарами відповідних шаруватих кристалічних 3D-фаз і складаються з однієї або декількох атомних сіток. Крім того, для отримання ізольованих сіток



дихалькогенідів перехідних металів успішно використовується метод мікромеханічного розшаровування [17], раніше застосований для отримання графена [18].

Тому виникає ряд загальних питань: як зміняться характеристики графенових та графеноподібних матеріалів при зниженні їх розмірності (3D-2D) і які нові властивості і особливості можуть з'явитися у відповідних 2D-матеріалів? У загальному випадку вони визначаються часом релаксації в шарі і перпендикулярно йому. При зниженні температури ці особливості є більш вираженими і спостерігається «кросовер» 3D-2D.

В якості досліджуваного з'єднання ДХПМ нами був вибраний надпровідний діселенід ніобію  $2H-NbSe_2$ . З наведеного нижче малюнка (Рис. 1.1.) добре видно особливості кристалічної структури  $2H-NbSe_2$  в порівнянні з графітом. Слід зазначити, що в обох випадках поверхнева енергія, що дестабілізує планарну топологію нанофрагмента зосереджена на краях призми уздовж осі  $c$ .

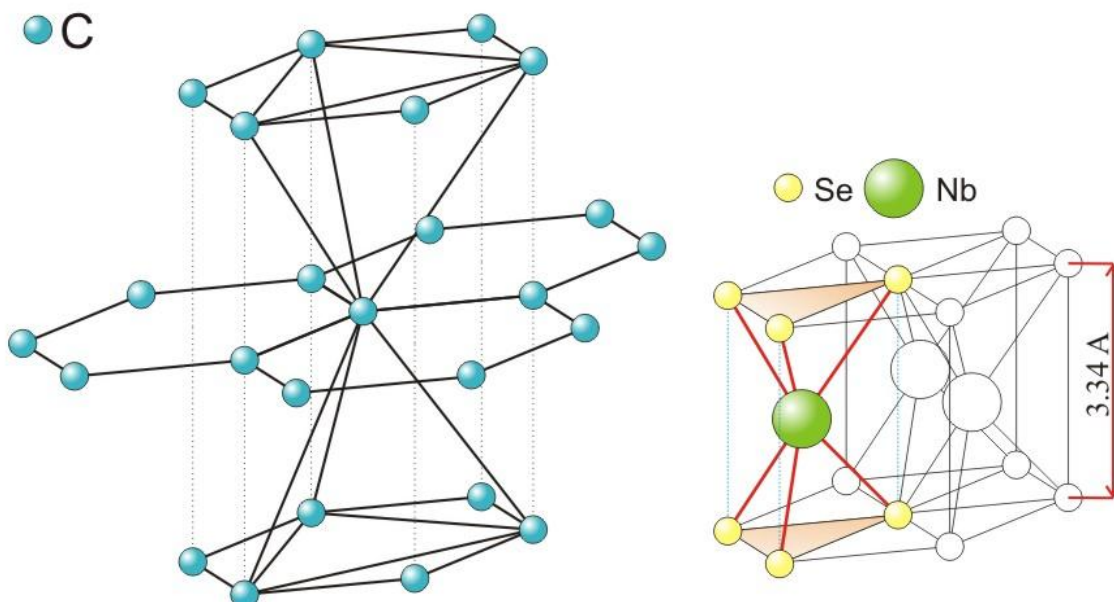


Рис. 1.1. Фрагмент структури  $2H-NbSe_2$  в порівнянні з графітом.

## 1.1. Структура та електронні властивості одношарового графену та графенових матеріалів.

Графен – один з найбільш перспективних матеріалів нанотехнології XXI століття. Такі властивості графену, як провідність, механічна міцність і хімічна стійкість, визначають перспективи його застосування в різних пристроях: в якості провідних наноелементів високочастотних транзисторів в сонячних батареях, сенсорах і в різних композитних матеріалах [18].

Графен – низькорозмірна структура, яка складається з одного атомарного шару графіту (атоми вуглецю вибудовані в гексагональну решітку на зразок «бджолиних сот») [20]. Решітка в вигляді «бджолиних сот» містить два атоми в елементарній комірці. Вони відносяться до двох підграток, А і В (рисунок 1.2а) [19,20]. Вектори відстаней між найближчими сусідніми атомами мають вигляд:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = \frac{a}{2}(-1, 0). \quad (1.1)$$

Кожен атом з підгратки А оточений трьома атомами з підгратки В, і навпаки (біпартитна решітка).

Решітки Браве є тригональними, з векторами решітки

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (1.2)$$

де  $a \approx 1,42 \text{ \AA}$  – відстань між найближчими сусідами, що відповідає так званому сполученому зв'язку вуглець-вуглець.

Обернена решітка також є тригональною з векторами решітки

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}), \quad (1.3)$$

Зона Бріллюена представлена на Рис. 1.2b, також на цьому рисунку показані спеціальні високосиметричні точки  $K$ ,  $K'$ ,  $M$ , з хвильовим вектором

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), \quad \mathbf{M} = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right). \quad (1.4)$$

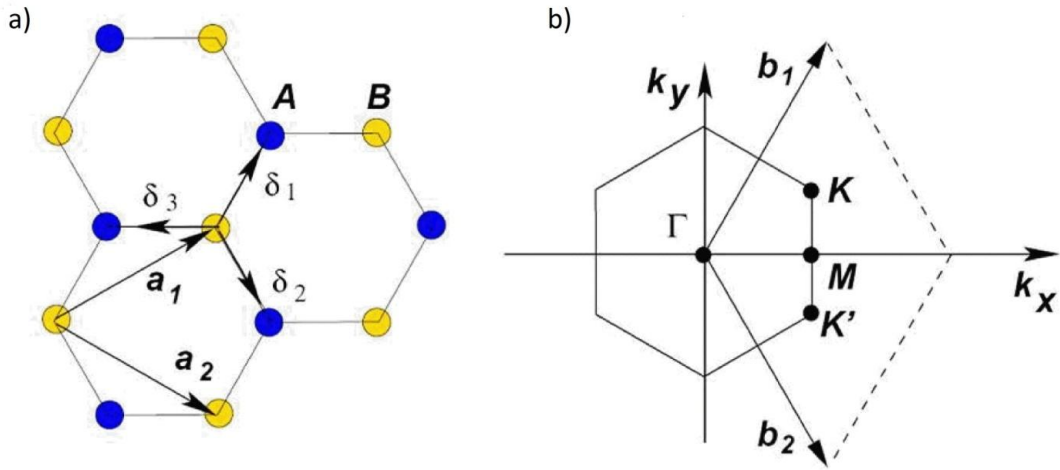


Рис. 1.2. а) кристалічна решітка графену, підґратки А і В показані синім та жовтим кольорами, відповідно, б) обернена решітка та деякі спеціальні точки в зоні Бріллюена [1, 3].

В основному стані електрони вільного атома вуглецю знаходяться в конфігурації  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Завдяки гібридизації  $2s$  і  $2p$  орбіталей при утворенні хімічного зв'язку, вуглець може існувати в різних алотропних модифікаціях. Всі гібридні орбіталі еквівалентні за формою і енергією і при утворенні хімічного зв'язку розташовуються один біля одного так, щоб їх перекриття було мінімальним. При змішуванні однієї  $s$  і двох  $p$  (наприклад  $2p_x$  і  $2p_y$ ) хвильових функцій утворюються три гібридні  $sp^2$  орбіталі, які лежать в одній площині (Рис. 1.3.). З цими орбіталями пов'язано формування  $\sigma$  зв'язків. Кут між зв'язками становить  $120^\circ$ .  $2p_z$  орбіталь, що залишилася, розташовується перпендикулярно  $sp^2$  площині і бере участь в утворенні  $\pi$  зв'язків.

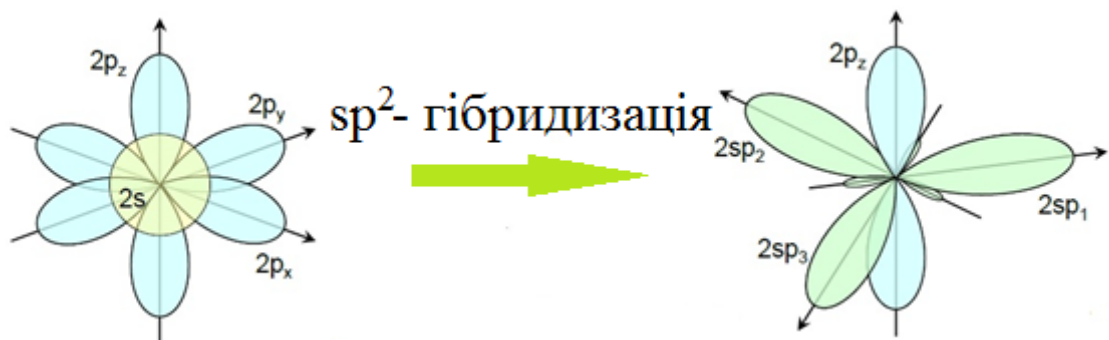


Рис. 1.3. Гібридизація атомних орбіталей вуглецю.

Таким чином, кожний атом має чотири валентні зв'язки. Три з них використовуються при утворенні решітки в вигляді «бджолиних сот», а вільна є основою для формування системи рухомих носіїв заряду (електронів та дірок).

На рисунку 1.4. показана зонна структура типового напівпровідника та графену. При відсутності зовнішнього електричного поля або різних неоднорідностей кристалічної структури зона провідності та валентна зона графену змикаються в одній точці, утворюючи ефективну частку з нульовим зарядом та нульовою масою. Провідник, що має таку зонну структуру, називають напівметалом.

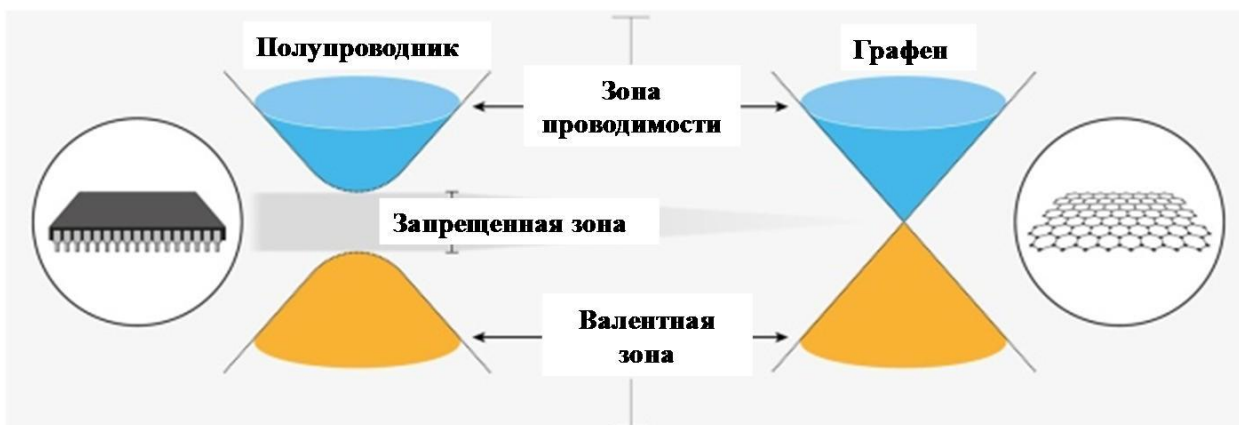


Рис. 1.4. Зонна структура напівпровідника та графену [запозичено з 101].

За відсутності сильних магнітних полів електронний спектр графену цілком адекватно описується в наближенні сильного зв'язку і відповідний гамільтоніан може бути записаний як (див., наприклад, [8 - 10]):

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle\langle i| - \sum_{i,j} J_{ij} |i\rangle\langle j|. \quad (1.5)$$

Якщо (див., наприклад, [11]) електронні перескоки в середині шару можливі тільки між найближчими сусідами  $\forall J_{ij} = J \approx 2.8 \text{ eV}$ , а  $\forall \varepsilon_i = \varepsilon_F = 3J$  (індекси  $i$  та  $j$  нумерують вузли), то впливаючий з гамільтоніана (1.5) закон дисперсії матиме вигляд:

$$\varepsilon_0(\mathbf{k}) = \pm J \sqrt{1 + 4 \cos\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2}{2}\right) \left[ \cos\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2}{2}\right) + \cos\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2}{2}\right) \right]}. \quad (1.6)$$

де  $\mathbf{k}$  – квазіхвильовий вектор,  $\mathbf{a}_1$  та  $\mathbf{a}_2$  – вектори решітки Браве ідеального графену. Відлік енергії здійснюється від значення енергії  $\varepsilon(\mathbf{K})$  у  $\mathbf{K}$  - точці першої зони Бріллюена (Рис. 1.2.б.), яка відповідає точці стикування гілок спектру графена і в ідеальному графені дорівнює енергії Фермі  $\varepsilon_F$ . Відповідно, закон дисперсії поблизу  $\mathbf{K}$ -точки має лінійний, тобто релятивістський, вигляд, що обумовлює характерну V-подібну особливість густини електронних станів поблизу рівня Фермі (крива 1 на Рис. 1.5а).

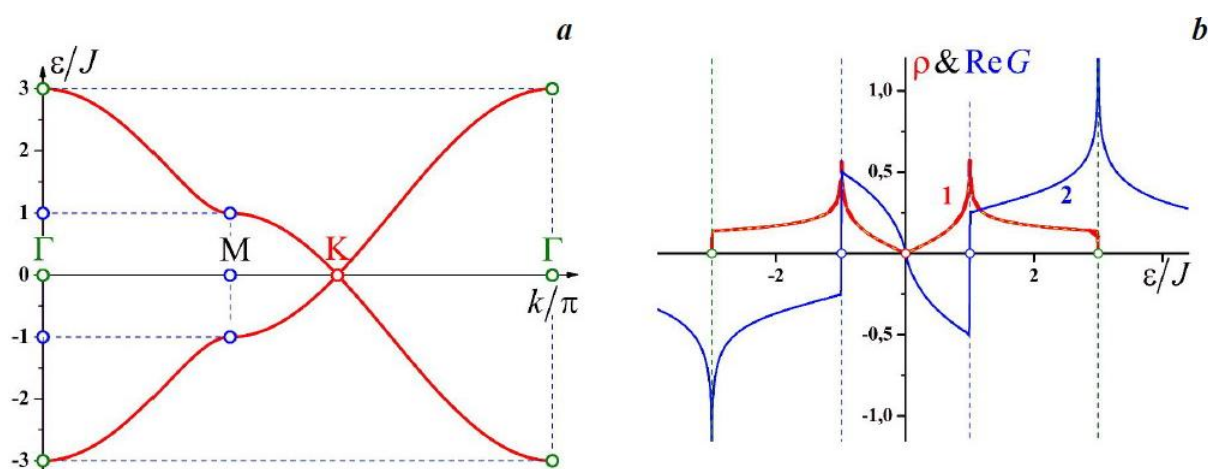


Рис. 1.5. Фрагмент **a**: дисперсійні криві графену вздовж високосиметричних напрямків. Фрагмент **b**: DOS графену та дійсна частина його функції Гріна (криві 1 і 2, відповідно). Енергія відраховується від рівня Фермі [11, 13,14].

Поведінка поблизу рівня Фермі ( $\varepsilon(\mathbf{K})=0$ ) дійсної частини функції Гріна  $\text{Re}G(\varepsilon)$  (крива 2 на Рис. 1.5b) свідчить про те, що під впливом різного роду дефектів елементарні збудження з високою ймовірністю будуть локалізовані поблизу цього рівня [5].

Відзначимо, що в бездефектній решітці графену атоми різних підґраток (**A** та **B** – (Рис. 1.2а.) фізично еквівалентні, тобто їх локальні функції Гріна і, отже, локальні густини станів (LDOS) співпадають. Введення в одну з підґраток графену дефектів, природно, порушує цю еквівалентність і

призводить до істотної відмінності електронних спектрів атомів різних підґраток.

На рисунку 1.6. показано зміну зонної структури графену при впливі на нього зовнішнього електричного поля нормально до поверхні. Зміна напруженості прикладеного електричного поля призводить до зміни концентрації і знака носіїв заряду в шарі графену. При зміні зонної структури електричний опір плівки графену змінюється на кілька порядків.

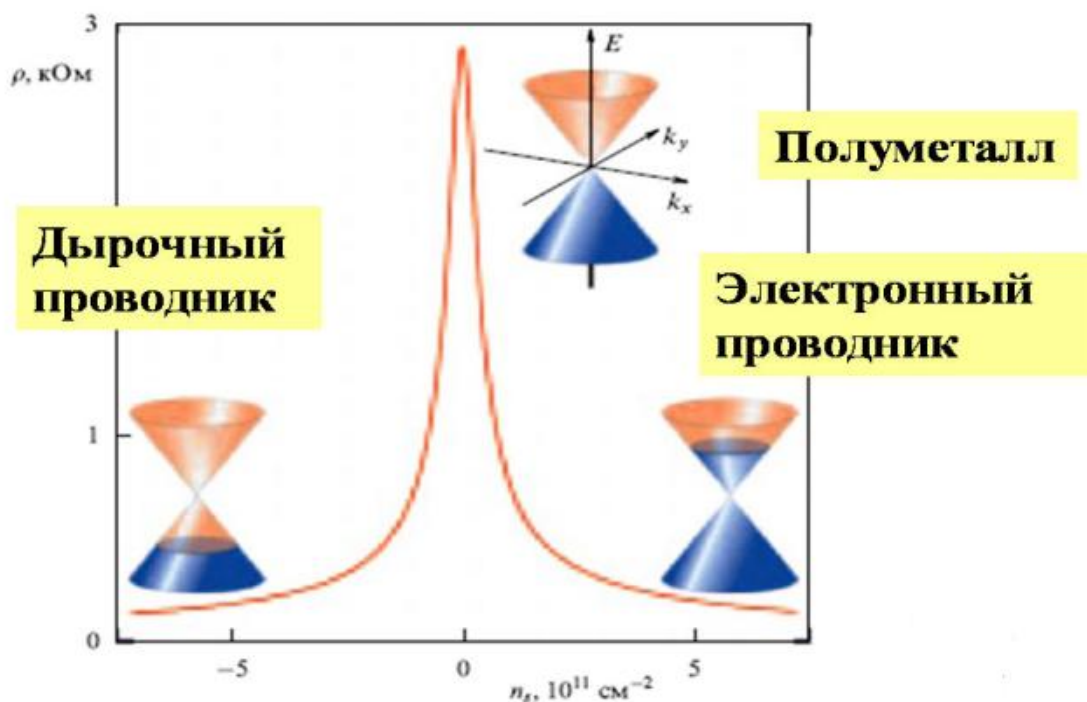


Рис. 1.6. Зміна зонної структури графену при впливі на нього електричного поля [запозичено з 101].

Підтвердження того, що електрони в графені поведуться як безмасові діраківські ферміони, знайшлося в експериментальних роботах по визначенню залежності циклотронної маси електронів і дірок від електронної густини [19], а також при виявленні напівцілого квантового ефекту Холла [20].

Через специфіку енергетичного спектру носіїв заряду в графені, провідність не зникає при будь-яких положеннях рівня Фермі. При відсутності легування, рівень Фермі знаходиться в точці дотику зони провідності і валентної зони, що свідчить про нульові концентрації носіїв

заряду. Однак розрахунки показують, що навіть у відсутності носіїв заряду, провідність ідеального графену залишається кінцевою через наявність контактів. Носії струму в графені мають гарну рухливість, що слабо залежить від температури, це означає, що транзистори, що працюють на основі графену, матимуть високу частоту відсічення.

Таким чином, основною перешкодою в застосуванні графену в електроніці є його напівметалева провідність, відсутність забороненої зони, яка є необхідним параметром для застосування в напівпровідниковій електроніці [20]. У зв'язку з цим великий інтерес наукової спільноти викликають дослідження можливостей «відкриття» забороненої зони в графені.

Крім моношару графену, особливу увагу дослідників привертає також двошаровий графен. Хоча для його отримання потрібно додати всього лише ще один шар графену поверх існуючого, властивості отриманої системи не просто повторюють подвоєні властивості одношарового кристала; це один з тих випадків, коли «один плюс один – більше, ніж два» [20]. Двошаровий графен істотно відрізняється від моношару, а іноді показує багатші властивості ніж одношаровий кристал, і повністю заслуговує на те, щоб називатися самостійним матеріалом.

Два шари графену, складені разом, не прагнуть розміщуватися точно один над одним так, щоб кожен атом мав партнера в сусідньому шарі (Рис. 1.7a). Замість цього другий вуглецевий шар повернуто щодо першого на кут  $60^\circ$  (подібно графіту). У графіті, така конфігурація повторюється, що називається А–В або берналівським укладанням. При такому розміщенні тільки половина атомів вуглецю має сусідів в іншому шарі, а інша половина проектується прямо в центри шестикутників (Рис. 1.7b.).

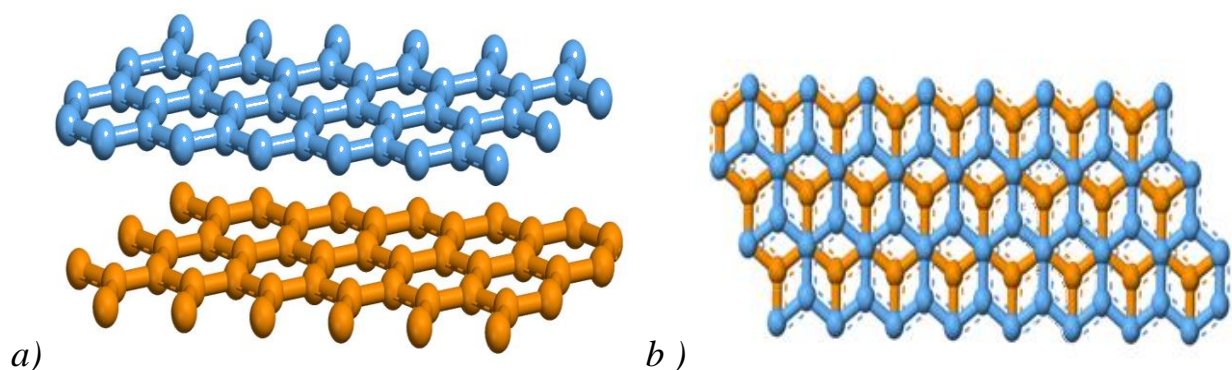


Рис. 1.7. a) кристалічна структура двошарового графену, b) проекція верхньої площини кристала двошарового графену на нижню площину.

У той час як елементарна комірка графену містить два атоми, які фізично еквівалентні – локальні функції Гріна і локальні густини станів (LDOS) атомів різних підґраток тотожно рівні, елементарна комірка біграфену складається з чотирьох атомів, причому атоми різних підґраток з одного графенового шару по різному взаємодіють з атомами іншого шару і їх фізична еквівалентність порушується (Рис. 1.7.а.). При цьому, зрозуміло, атоми різних шарів фізично еквівалентні.

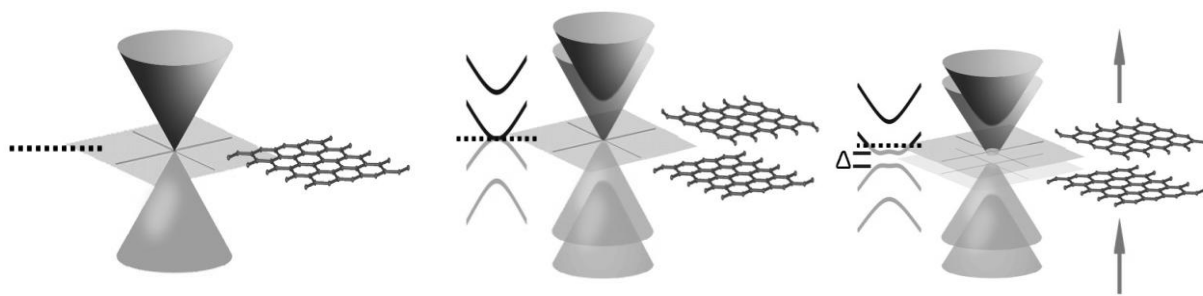


Рис 1.8. Зміна зонної структури біграфену під дією електричного поля в порівнянні з зонною структурою одношарового графену [101].

Як говорилося раніше, в одношаровому графені закон дисперсії має форму двох конусів дотичних в точках  $K$  та  $K'$ . А в двошаровому графені з А–В упакуванням є дві пари параболічних зон і якщо порушити симетрію між шарами і отже, між підґратками (тобто порушити симетрію по



відношенню до просторової інверсії), то це призведе до відкриття щілини в спектрі (Рис.1.8.). Це можна реалізувати декількома способами: впливом електричного поля або внесенням різного роду дефектів.

Таким чином, на сьогоднішній день графен і структури на його основі стали першими і поки найяскравішими представниками нового класу матеріалів – двовимірних кристалів. Графен відкриває нову «релятивістську» фізику твердого тіла в якій релятивістські квантові явища можуть бути досліджені в звичайних лабораторних умовах.

## **1.2. Кристалічна структура та електронні властивості діселеніду ніобію $2H-NbSe_2$ .**

Інтерес до 2D-дихалькогенідів пов'язаний з широким розмаїттям властивостей, які характерні для їх «батьківських» 3D-фаз: наприклад, металоподібні  $NbSe_2$ ,  $NbS_2$  або  $TaS_2$  – кристали з хвилями зарядової густини, що переходять при низьких температурах в надпровідний стан, а  $MoS_2$  – напівпровідник з широкою забороненою зоною.

Діселенід ніобію належить до сімейства дихалькогенідів перехідних металів, що описуються загальною формулою  $MX_2$ , де М – перехідний метал групи IV–VII, а X – атом халькогена ( $X = Se, S, Te$ ). Дихалькогеніди перехідних металів мають шарувату структуру з укладанням моношарів (X-M-X) уздовж осі с. Елементарна комірка цього з'єднання (показана на рисунку 1.9.) включає два сендвіча, кожен з яких складається з гексагонально упакованого шару ніобію, розташованого між двома гексагонально упакованими шарами селену [21].

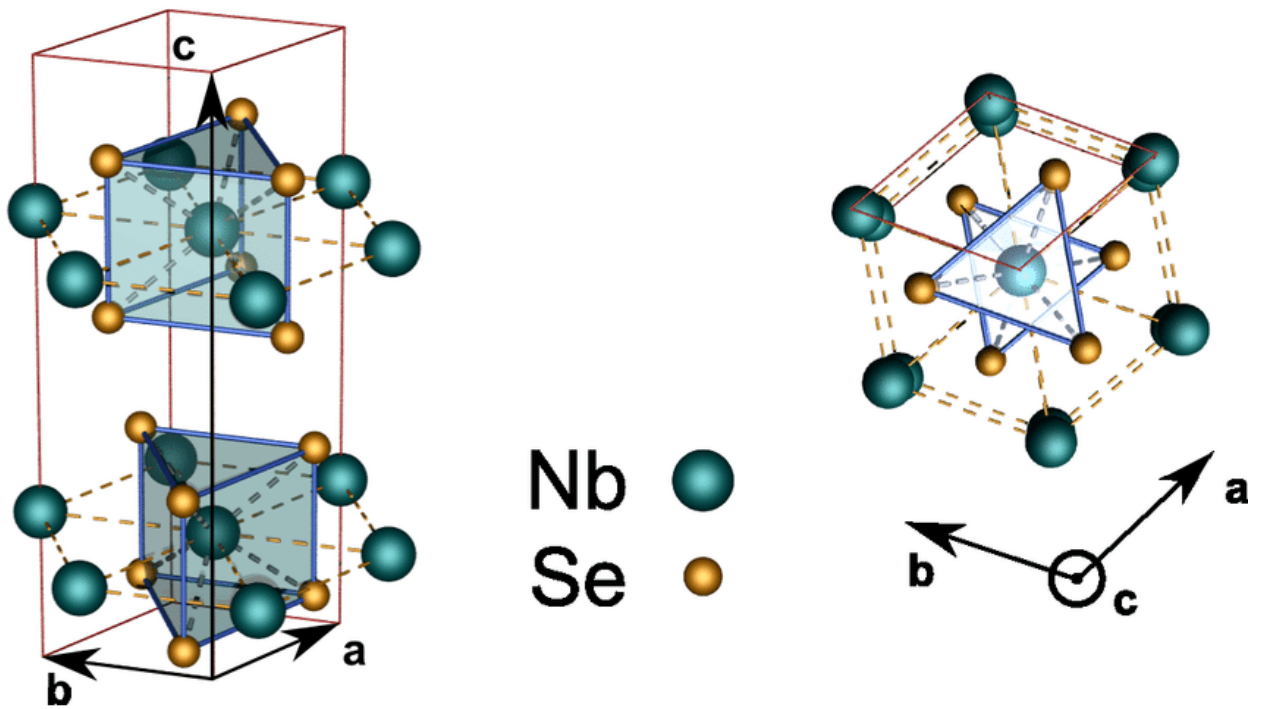


Рис. 1.9. Елементарна комірка діселеніду ніобія  $2H-NbSe_2$  [103].

Кристалічна структура  $2H-NbSe_2$  складається з сендвічів Se-Nb-Se гексагонально упакованих моношарів ніобію і селену. У кристалічній структурі  $2H-NbSe_2$  кожен атом ніобію оточений шістьма атомами селену, розташованими в вершинах тригональних призм. Призми, що містять в центрі атоми ніобію, що відносяться до сусідніх шарів, орієнтовані протилежно один одному, так що над атомами ніобію і під ними розташовані еквівалентні атоми селену. За надпровідність цих з'єднань відповідають моношари ніобію.

Шари зміщені один щодо одного, і ніобій виявляється в тригональному оточенні селену. Ніобієві шари відповідають за надпровідність цього з'єднання. Параметри решітки  $a \approx 3,45 \text{ \AA}$ ;  $c \approx 12,54 \text{ \AA}$  (період решітки вздовж осі  $c$  містить два моношари); відстань між найближчими один до одного атомами ніобію і селену  $l \approx 2,61 \text{ \AA}$ , а між найближчими ніобієвими шарами  $d=c/2=6,27 \text{ \AA}$  [22]. Рух електронів в площині шарів близький до вільного, а перпендикулярно шарам він сильно ускладнений через досить велику відстань між ними. Зв'язок металевого шару з шарами халькогенів в сендвічі

є сильним і ковалентним, а зв'язок між найближчими сусідами в кристалі – ван-дер-ваальсовим (Рис. 1.9.). Тому для отримання ізольованих сіток дихалькогенідів  $\text{MX}_2$  успішно використовується метод мікромеханічного розшарування, раніше застосований для отримання графену [20].

Таким чином, можна відзначити, що структурні властивості і стабільність графеноподібних дихалькогенідів контролюються типом халькогена, а їх електронні властивості – типом перехідного металу.

Кристалічна та електронна анізотропія діселеніду ніобію відображається в його електронних властивостях. Рух електронів в площині шарів близький до вільного, в той час як між шарами перекриття електронних хвильових функцій мале (ван-дер-ваальсовий характер взаємодії). Це призводить до високого значення ефективної електронної маси в перпендикулярному шарам напрямку ( $m_c/m_{ab} \sim 10$  [22]). З найпростішого критерію, що визначається теорією надпровідності як відношення надпровідної довжини когерентності до відстані між ніобієвими моношарами, відповідальними за надпровідність, випливає, що діселенід ніобію не є двовимірним надпровідником, так як для нього надпровідна довжина когерентності вздовж гексагональної осі  $\xi_c(0) = 23 \text{ \AA}$  перевищує відстань між шарами  $d = 6,27 \text{ \AA}$ .

У деяких шаруватих сполуках, наприклад в  $3\text{R-MoS}_2$ , анізотропія є екстремально сильною і по суті призводить до майже двовимірного руху електронів в кристалі [22]. У шаруватому  $2\text{H-NbSe}_2$  анізотропія руху не є дуже сильною (провідність поперек шарів залишається металевою), але при інтеркаляції вона може бути збільшена у величезній мірі. У таблиці 1.1. зібрані експериментальні дані для  $T_c$  та провідності вздовж і поперек шарів.

При утворенні кристала відбувається  $s_{\text{Se}}d_{\text{Nb}}s_{\text{Nb}}p_{\text{Se}}$ -гібридизація, в результаті якої виникає валентна зона зв'язку  $\sigma$ -електронів, що містить 16 електронів. Схематична модель зонної структури шаруватого з'єднання (на основі оптичних даних) представлена на рисунку 1.10. [21].

Таблиця 1.1.

Експериментальні дані  $T_c$  та провідності  $\sigma$  вздовж і поперек шарів  
зібрані з 23, 24, 25.

	$T_c, K$	$\sigma, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$		$\sigma$	
		$T < 10K$	$T = 300K$	$T < 10K$	$T = 300K$
2H-NbSe <sub>2</sub>	7-7,4	$(0,6-2) \times 10^5$	$7 \times 10^3$	20-50	30

Відповідно до цієї моделі нижня валентна зона  $\sigma$  і верхня зона  $\sigma^*$  відповідають зв'язуючим і антизв'язуючим s-p-орбіталям Nb і Se. Зона провідності відповідає  $dz^2$ -орбіталям металу, і заповнена наполовину. Вище зони провідності розташовані зони  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  та зони  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  в порядку зростання енергії. Ступенем заповнення d-смуг визначаються енергетичні властивості і вид спектру поглинання.

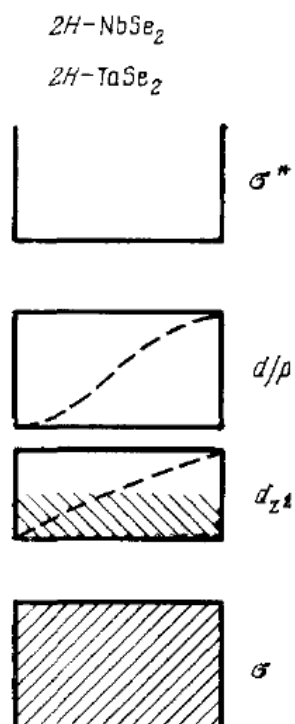


Рисунок 1.10. Розташування енергетичних зон в шаруватих сполуках Ta і Nb  
(запозичений з [21]).

Типовий спектр поглинання  $2H-NbSe_2$  представлено на рисунку 1.11. [26]

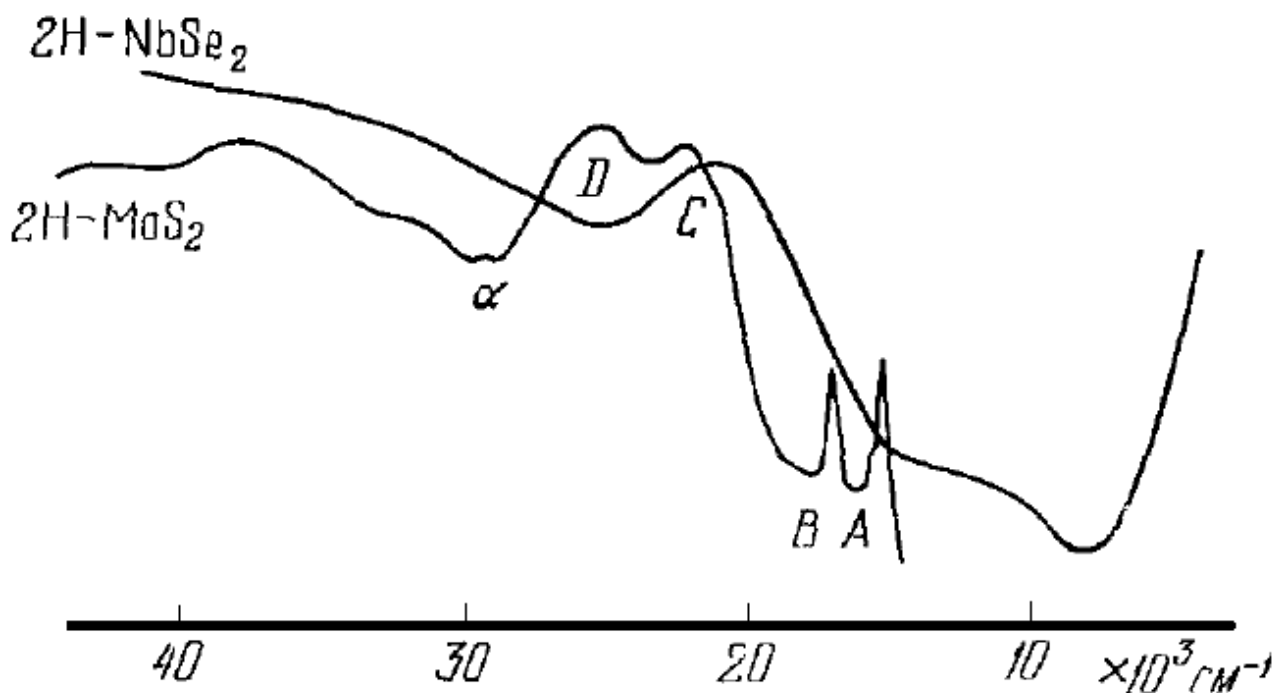


Рисунок 1.11. Спектри поглинання  $2H-NbSe_2$  та  $2H-MoSe_2$  (рисунок запозичено з [26]).

Порівняння теоретичних розрахунків [27] з результатами фотоелектронної спектроскопії свідчить про те, що за формування ділянки Фермі з центром в  $\Gamma$  - точці, відповідає атомна орбіталь  $d_{z^2}$ . Зона, вперше ідентифікована з результатів вимірювань ефекту де-Гааза Ван Альфена є «майже цілий млинець» з великим розміром  $0.344 \text{ \AA}^{-1}$  базисної площини і товщиною  $0.054 \text{ \AA}^{-1}$  [28], які, однак, не виявили внесок селенових орбіталей в будову поверхні Фермі. Згідно [22], це дірковий шар поверхні Фермі, утворений р-станами селену. Разом з тим спостереження аномалії Кона (Рис. 1.12.) в експериментах по непружному розсіювання нейтронів [29], передбачає існування циліндричних ділянок Фермі-поверхні і відносно велику фононну взаємодію в виділеному напрямку хвильового вектора  $2H-NbSe_2$ .

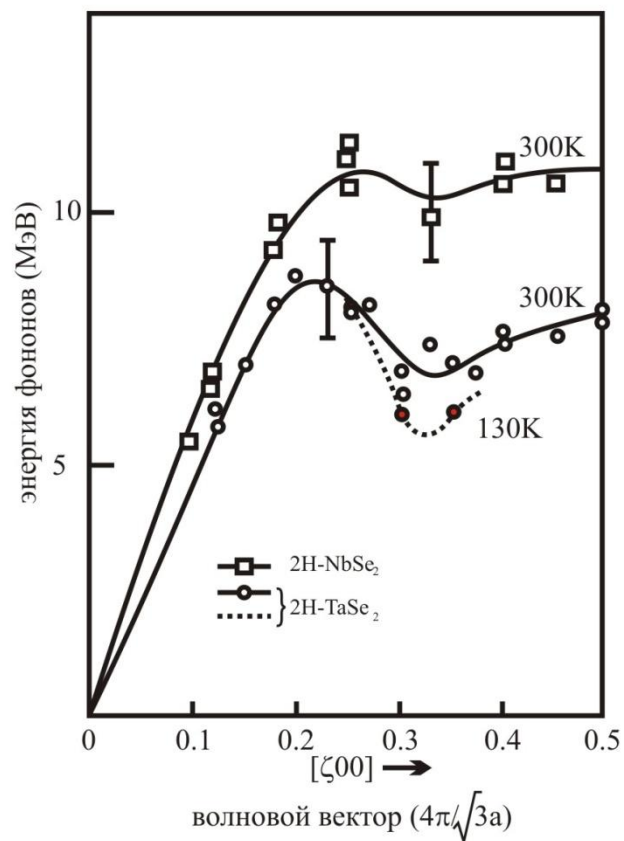


Рис. 1.12. Коновська аномалія дисперсії поздовжньої акустичної моди  $2H-NbSe_2$  в порівнянні з  $2H-TaSe_2$ . «Вуса» показують ширину відповідної нейтронної групи (запозичений з [21]).

Дві циліндричні ділянки поверхні Фермі, що центровані навколо  $\Gamma$ -точки, дійсно спостерігалися для цього з'єднання методом фотоелектронної спектроскопії високого дозволу [30-34] і були ідентифіковані як пов'язані з ніобієвими площинами в сусідніх сендвічах. Така складна поверхня Фермі (Рис. 1.13.) природним чином відповідає шаруватій структурі  $2H-NbSe_2$ . Разом з тим, існують невідповідності результатів вимірювань Фермі-поверхні різними методами, що може обумовлюватися як чисто технічними причинами, так і різними температурами вимірювань.

Незважаючи на великий потік інформації про електронний спектр і топології поверхні Фермі  $2H-NbSe_2$ , залишається відкритим питання про її

модифікації при переході в стан з хвилею зарядової густини і при подальшому зниженні температури в область надпровідності.

Критерій розмірності може визначатися тим, в яких випадках сильна анізотропія руху електронів призводить до якісно нової (квазідвувимірної) поведінки електронів в даному шаруватому з'єднанні. Розглянемо який-небудь ефект, що характеризується енергією  $\varepsilon_0$  на один електрон.

Тоді по відношенню до цього ефекту систему можна вважати двовимірною, якщо енергія електрона  $\varepsilon_{\perp}$ , що пов'язана з рухом його перпендикулярно шарам, набагато менша ніж  $\varepsilon_0$ . У протилежному граничному випадку ( $\varepsilon_0 \ll \varepsilon_{\perp}$ ) маємо справу з анізотропією. Для надпровідності та ХЗГ характерними енергіями  $\varepsilon_0$  є ширина щілин  $\Delta(T)$  при даній температурі  $T$ . При скачковому механізмі провідності  $2H\text{-NbSe}_2$  поперек шарів  $\varepsilon_{\perp} = \frac{\eta}{\tau_{\perp}} \sim 10^2 - 10^3$  К [25], де  $\tau_{\perp}$  — час перескоку між двома

сусідніми шарами, та умова квазідвувимірності має вигляд  $\frac{h}{\tau_{\perp}} \ll \frac{\Delta^2(T)}{T_c}$ . Якщо

ця умова виконана, то при розгляді тих властивостей, що зв'язані безпосередньо з рухом електронів перпендикулярно шарам, електронну систему можна вважати двовимірною, але вона не виконується. Відношення питомих електроопорів вздовж гексагональної осі та в базисній площині  $\rho_c/\rho_{ab} \sim 30$  [35] також свідчить лише про ярко виражену анізотропію електронних властивостей.

Хвиля зарядової густини (ХЗГ) поряд з хвилею спінової густини (ХСГ) (Рис 1.14) є прикладом нестабільності поверхні Фермі щодо електронних взаємодій, що виникає в періодичному потенціалі решітки і має свою власну симетрію.

Відмінність хвилі спінової густини від зарядової полягає в тому, що складові електронної густини з різними напрямками спінів модулюються незалежно.

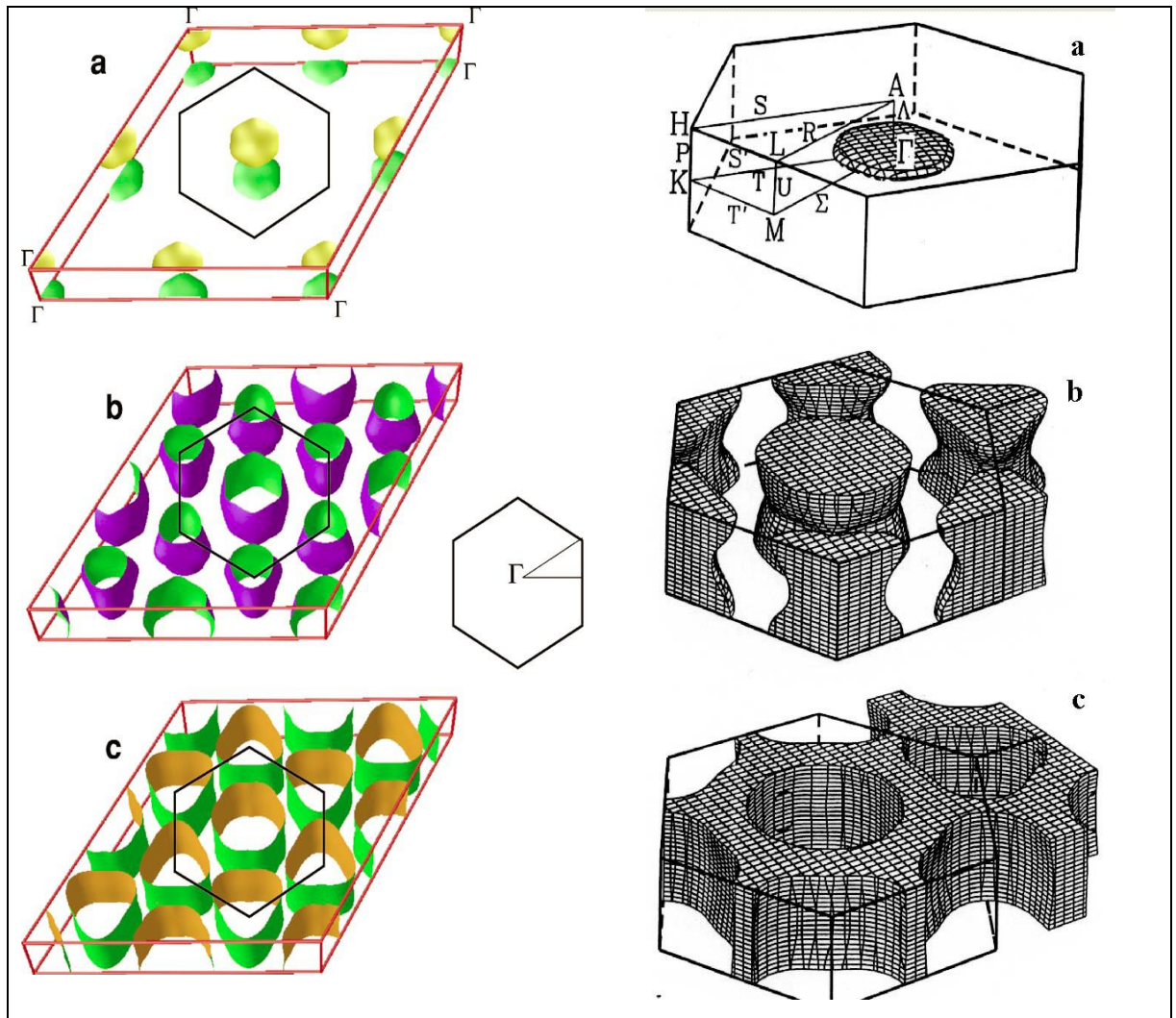


Рис. 1.13. Поверхні Фермі  $2H-NbSe_2$  в представленні розширених [36] (з ліва) та приведеної [37] (з права) зон Бріллюена. (a) Тонка поверхня 1 («млинець» з центром в  $\Gamma$ -точці, сформована  $p$ -станами Se; (b) Поверхня 2 зі зв'язуючих орбіталей, сформированих  $d$ -станами Nb (c) близька до двумірності поверхонь 3 з розпушуючих орбіталей Nb за даними фотоемісії високого кутового розширення, вимірний ефект де Газа-ван Альфена та розрахунків у наближенні функціонала густини.

Гексагональна модифікація діселеніду ніобію  $2H-NbSe_2$  при переході в стан хвиль зарядової густини ( $T_{ХЗГ} \approx 33K$ ) досліджувалася методом XRD – дифракції рентгенівських променів [39], методом розсіювання нейтронів – ND [38] та методом електронної дифракції [42].



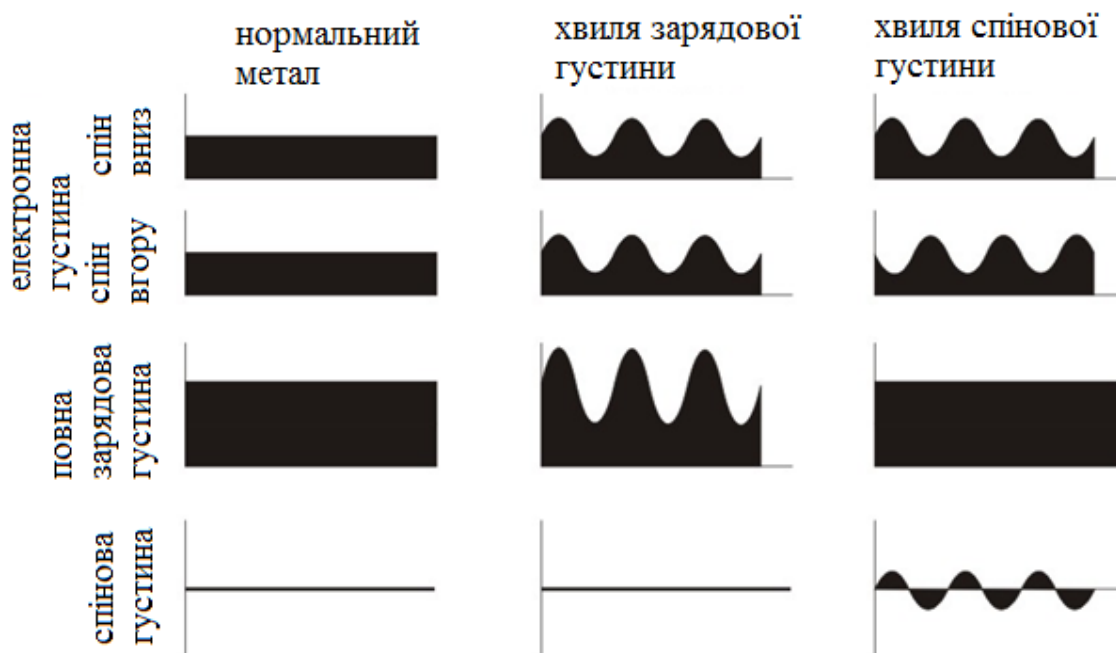


Рис. 1.14. Модуляція електронної, зарядової і спінової густини в хвилях зарядової і спінової густини.

Спостерігалася надрешітка з періодом рівним майже  $3a_0$  ( $a_0$ -період кристалічної решітки  $2H\text{-NbSe}_2$  при кімнатній температурі в площині, що перпендикулярна гексагональній осі  $c$ ). При цьому, як стверджується в роботі [38], на всьому температурному інтервалі існування ХЗГ ( $T < T_{\text{ХЗГ}}$ ) надструктура залишається невідповідною основній решітці і невідповідність характеризується хвильовим числом  $q_\delta = 1/3(1-\delta)a_0$  з  $\delta = 0.02$ . На відміну від  $2H\text{-NbSe}_2$  в ізоструктурному йому  $2H\text{-TaSe}_2$  при деякій температурі  $T_{\text{lockin}} < T_{\text{ХЗГ}}$  відбувається фазовий перехід з невідповідної надструктури в відповідну з періодом  $3a_0$  [38]. В свою чергу електронна дифракція виявляє (Рис. 1.15.) у випадку  $2H\text{-NbSe}_2$  при низькій температурі не лише відповідну надструктуру з періодом  $3a_0$ , але й відповідну структуру з періодом  $2a_0$ , існування якої автори [40] пов'язують з виникненням ХЗГ на сідловин точках [41] поверхні Фермі. Структура з  $2a_0$  спостерігалася також методом XRD. В роботі [39] повідомляється, що шарувата гексагональна структура  $2H\text{-NbSe}_2$  при кімнатній температурі з атомами ніобію в центрі тригональної призми із

атомів селена при охолодженні до 15 К відчуває подвоєння елементарної комірки в гексагональній площині  $ab$ .

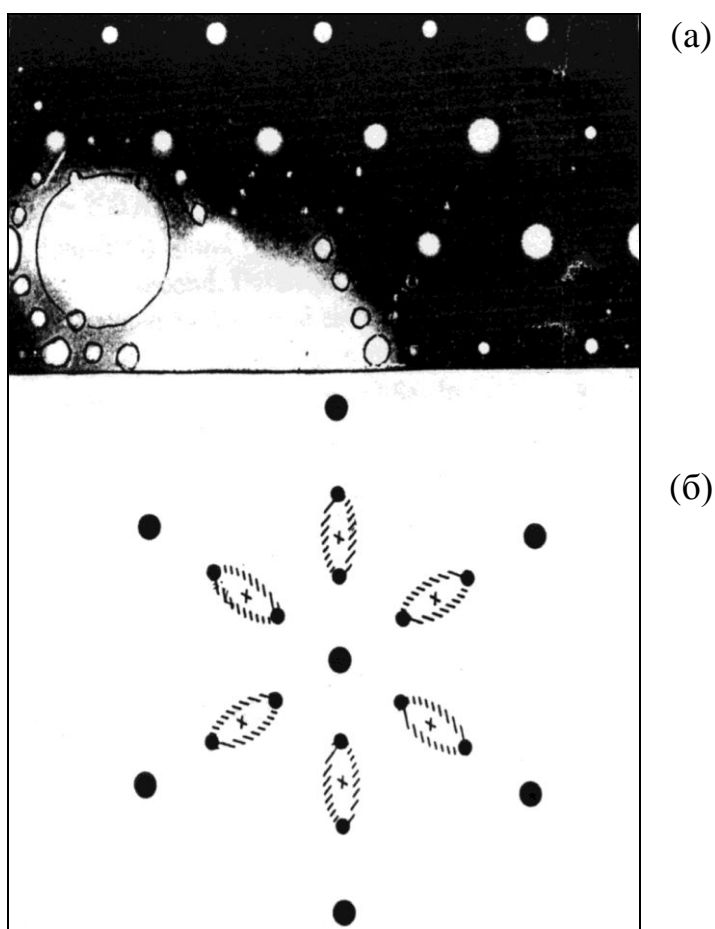


Рис. 1.15. Електронна дифракція  $2H-NbSe_2$  при  $T=20$  К (а) фрагмент дифракційної картини; (б) розшифровка основних рефлексів(а): (●) –  $a_0$ , (•) –  $3a_0$ , (x) –  $2a_0$ . (рисунок запозичено з 42)

### 1.3. Вплив одновісного тиску і дефектів з обірваними зв'язками на електронні та коливальні характеристики діселеніду ніобію в області низькотемпературних фазових переходів.

Особливий інтерес в даний час представляє можливість зміни основного стану речовини за допомогою різного роду модифікацій структури або тиску [43] за участю квантових фазових переходів [44]. Важливою

проблемою у фізиці низьковимірних структур є роль розмірності і її вплив на електронні властивості. Перспективним інструментом в області експерименту може служити одновісний тиск, що змінює міжшарову взаємодію, що дозволяє здійснювати плавний перехід від квазідвумірності до тривимірної ситуації.

Разом з тим при такого роду взаємодіях можуть змінюватися такі фактори, як пружні модулі, густина станів на рівні Фермі, температури фазових переходів типу хвилі зарядової густини або хвилі спінової густини, що, безсумнівно, буде впливати на температуру переходу в надпровідний стан  $T_{НП}$  [45]. По суті, перелічені вище чинники в основному і обговорювалися при інтерпретації результатів впливу зовнішніх гідростатичних тисків на  $T_{НП}$ , а її зміну в основному пов'язували зі зміною внутрішньошарових параметрів. Так, наприклад, виявлено, що під впливом високих гідростатичних тисків спостерігається підвищення  $T_{НП}$  в  $2H-NbSe_2$ , що пов'язано з придушенням хвилі зарядової густини [46, 47]. Дійсно, є однозначний зв'язок між залежностями  $T_{НП}(P)$  і  $T_{ХЗГ}(P)$ . Гідростатичний тиск пригнічує перехід ХЗГ, що призводить до підвищення  $T_{НП}$  аж до тисків, відповідних  $T_{НП} = T_{ХЗГ}$ . Надалі  $T_{НП}$  не залежить від тиску. В [48] вивчався вплив великих одновісних тисків на  $T_{НП}$  в діселеніді ніобію. Виявлено, що  $T_{НП}$  при цьому знижується, досягаючи насичення приблизно при тих же тисках, що і в гідростатичних умовах (Рис. 1.16.).

Всі ці фактори послужили основою для висновку про досить малий вплив міжшарової взаємодії на  $T_{НП}$ . Звертає на себе увагу той факт, що в основному досліджена область високого тиску (початкові тиски 5 кбар), в той час як область малих тисків виявилася поза увагою експериментаторів.

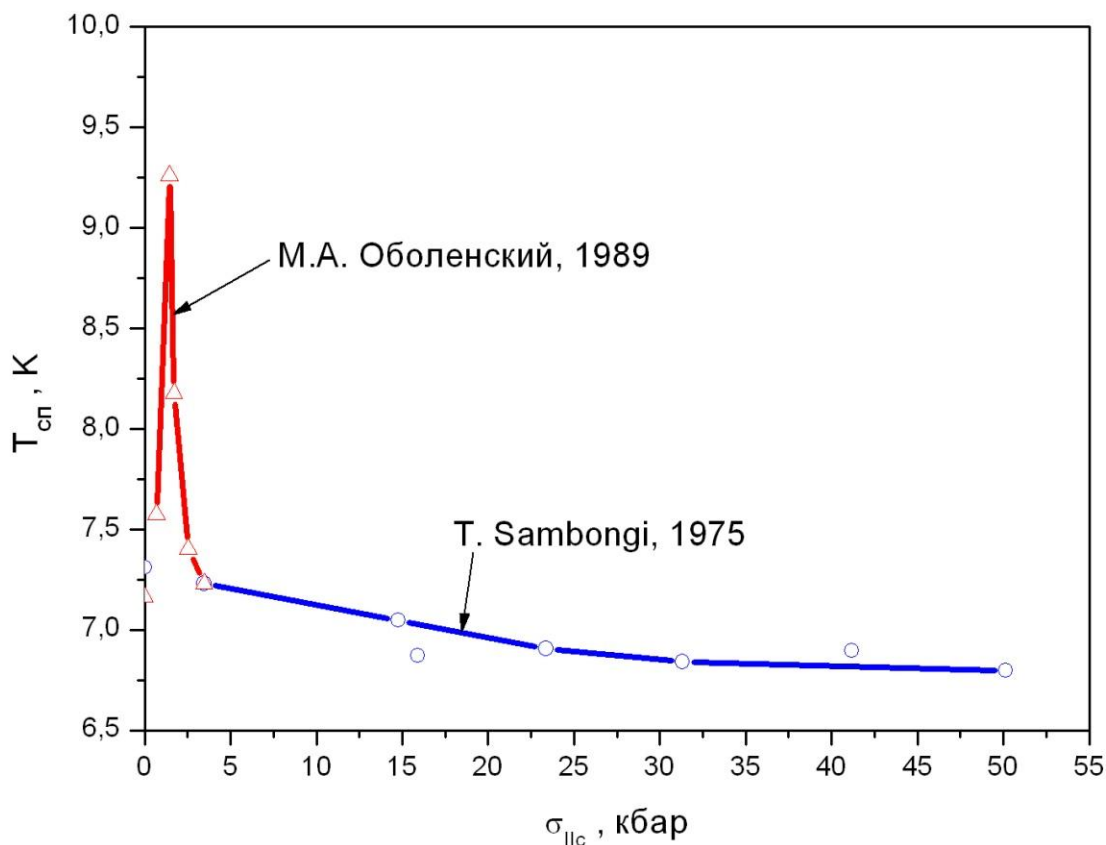


Рис.1.16. Залежність  $T_{НП}$  для  $2H-NbSe_2$  від тиску [49,50]

Висока стисливість уздовж осі  $c$ , перпендикулярної до площини шарів, що є наслідком шаруватої будови ряду дихалькогенідів перехідних металів і, зокрема,  $2H-NbSe_2$  дозволяє змінювати розміри зони Бріллюена в цьому напрямку, що не виключає появу фазових переходів  $2\frac{1}{2}$  роду. Ступінь міжшарової взаємодії можна змінювати в умовах одновісного стиснення і, таким чином, простежити вплив зазначених ефектів на температуру надпровідного переходу.

Звертає на себе увагу і немонотонний хід залежності  $T_{НП}(P)$ , в той час як значення  $T_{ХЗГ}$  монотонно падає з ростом тиску. Така поведінка залежності  $T_{НП}(P)$  не узгоджується з результатами єдиної відомої роботи [48], де було виявлено монотонне зменшення  $T_{НП}$  при збільшенні тиску. Однак величини

застосовуваних тисків не дають докладної інформації про поведінку  $T_{HP}$  в області значень  $P < 1 \times 10^9$  Па. Крім того, в роботі вказується на можливість існування фазового переходу, що дає особливість в поведінці  $T_{HP}(P)$ .

Представлені результати дають підставу стверджувати, що пік на залежності  $T_{HP}(P)$  не пов'язаний з деградацією хвилі зарядової густини під тиском. Більш ймовірно, що таку поведінку обумовлено зміною міжшарової взаємодії. Оскільки абсолютні значення тиску невеликі і не змінюють структуру в площині шарів, основні зміни відбуваються уздовж осі  $c$  кристалу. З огляду на слабку ван-дер-ваальсову взаємодію між шарами і високу стисливість  $\chi_c$  уздовж осі  $c$  ( $\chi_c = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{11}$  Па<sup>-1</sup>), природно допустити, що немонотонна поведінка залежності  $T_{HP}(P)$  пов'язана саме зі зміною міжшарових відстаней.

В якості можливого механізму, що пояснює немонотонну залежність  $T_{HP}(P)$  при зменшенні міжшарової відстані, можна припустити наступні міркування.

Подібна залежність  $T_{HP}$  від гідростатичного тиску спостерігалася в [51] на монокристалах  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ , що відносяться до сімейства шаруватих матеріалів. Враховуючи більш легке стискання вздовж осі (перпендикулярної до площини шарів) можна зробити висновок, що гідростатичний тиск до 10 ГПа в діапазоні значень якого похідна  $dT_{HP}/dP$  змінює знак, в основному підсилює міжшарову взаємодію. Тому не виключено, що причина ефекту, що спостережується, така ж як і в описаному вище шаруватому кристалі  $2H-NbSe_2$ .

Анізотропія міжатомної взаємодії більш яскраво проявляється в поведінці температурних залежностей середньоквадратичних зміщень атомів ніобію. Для відокремленого тришарового «сендвічу» середньоквадратичні зміщення атомів всіх підґраток вздовж площини шарів змінюються мало, а в нормальному до шарів напрямку – суттєво. Це ілюструє рисунок 1.17., з якого видно як підсилюється анізотропія середньоквадратичних зміщень в такому структурному елементі, в порівнянні з масивним зразком.

Утворення в тришаровому структурному елементі дефектів типу обриву зв'язків, або вакансій призводить до суттєвого збільшення середньоквадратичних зміщень в напрямку  $c$ , а також виникненням помітної, хоч і не дуже значної анізотропії в площині шарів.

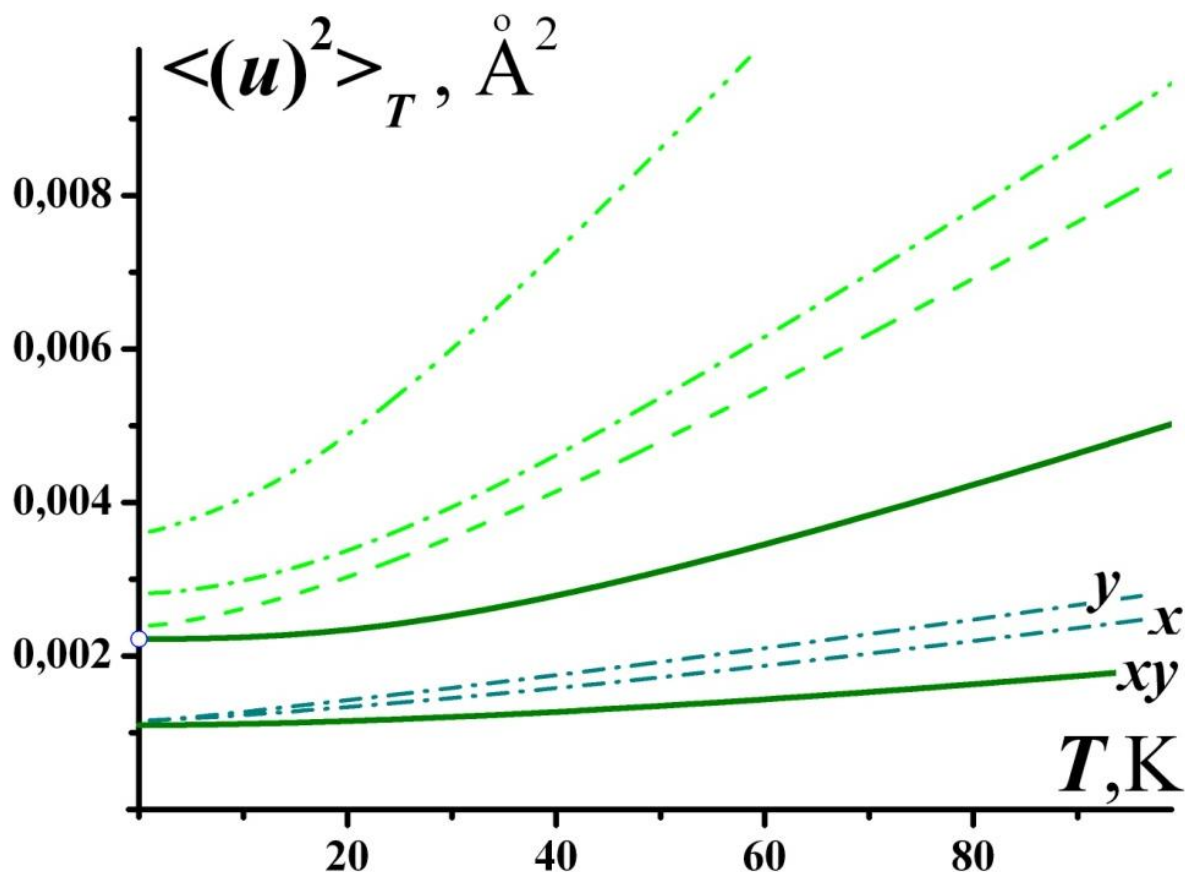


Рис. 1.17. Температурні залежності  $\langle (u_c^{(\text{Nb})})^2 \rangle_T$  та  $\langle (u_c^{(\text{Se})})^2 \rangle_T$  для масивного зразку  $\text{NbSe}_2$  (суцільні лінії) та тришарового «сендвічу» (штрихові лінії). Опис приводиться в тексті.

На цьому рисунку (Рис. 1.17.) приведені температурні залежності середньоквадратичних зміщень атомів ніобію вздовж кристалографічного напрямку  $c$ . Суцільні лінії відповідають масивному ідеальному зразку, штрихові – тришаровому «сендвічу» при відсутності вакансій, штрихпунктирні – випадку, коли в найближчому оточенні атому ніобію міститься

дві вакансії селену (в різних шарах), штрихи з двома крапками – в оточенні ніобію міститься чотири вакансії (по дві в кожному з шарів).

З наведених на рисунках даних витікає, що наявність таких дефектів призведе до втрати кристалічною решіткою стабільності при температурах приблизно втричі менших, ніж у випадку масивного зразку (де така температура становить близько 900 К), тобто вже при кімнатних температурах.

#### **1.4. Висновки до розділу 1.**

З наведеного огляду літератури випливає, що незважаючи на велику кількість публікацій з графеновими та графеноподібними матеріалами, залишаються нез'ясованими 1) ефективність опромінення швидкими електронами в формуванні наноструктур, нанотрубок зокрема, 2) умови стабільності низькорозмірних структур при наявності дефектів з обірваними зв'язками, 3) вплив електрон-фононої взаємодії на надпровідні властивості даних сполук. Тому детальний аналіз особливостей фононних і електронних спектрів в графенових і графеноподібних матеріалах і вплив на них різного типу дефектів є актуальною проблемою.

Аналіз літератури показав, що стабільність окремого тришарового структурного елементу діселеніду ніобію є суттєво послабленою в порівнянні з масивним зразком. Утворення в такому тришаровому «сендвічі» дефектів типу обриву зв'язків або вакансій призводить до ще більшого зростання амплітуд атомних коливань, що, в свою чергу здатне забезпечити згортання такого тришарового «сендвічу» діселеніду ніобію в нанотрубку. Для того, щоб дестабілізація структури не призвела до розпаду речовини на окремі складові атоми необхідно, щоб зберігалася висока анізотропія середньоквадратичних зміщень, тобто, щоб середньоквадратичні зміщення в площині шарів зростали досить повільно.

У зв'язку з цим, **метою** цієї роботи було комплексне дослідження  $2H-NbSe_2$  в області низькотемпературних фазових переходів та аналіз фононних та електронних спектрів графенових матеріалів при наявності дефектів з обірваними зв'язками.



## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РОЗРАХУНКОВА МОДЕЛЬ

Цей розділ присвячено опису використаних методів експериментального дослідження  $2H-NbSe_2$  та розрахунковій моделі побудованій на нейтронографічних та рентгенівських даних.

### 2.1. Методика експериментального дослідження.

#### 2.1.1. Зразки

Досліджувалися порошкові зразки гексагональної модифікації діселеніду ніобію.

Порошки мікронних розмірів діселеніду ніобію отримані взаємодією вихідних елементів в стехіометричному співвідношенні (порошок ніобію, ДСТУ 26252-84, 99,90 %; гранули селена, ДСТУ 6738, ОСЧ 17-3, 99,997 %) в вакуумованих ( $\sim 0,01$  Па) кварцових ампулах, які пройшли попереднє травлення ( $HNO_3:HF=3:1$ ), промивання (дистильована вода, ацетон) і дегазацію ( $\sim 1$  Па, 1100 – 1200 К). Синтез з елементів виконаний двухтемпературним методом (1000 - 1050 К) за механізмом пар-рідина-тверда фаза, з метою подальшої гомогенізації продукти взаємодії піддали додатковому відпалу (1000-1050 К, 30 годин) з подальшою конденсацією можливих парів селену в «холодній» зоні (470 К) при охолодженні. Середні розміри частинок мікронних порошоків  $2H-Nb_{1.015(2)}Se_2$  – 10-20 мкм. За результатами рентгенівських досліджень отримані порошки – гомогенні і характеризуються шаруватою структурою  $2H$  (структурний тип  $2H-TaS_2$ ), параметри елементарної комірки:  $a=0,34398(5)$  нм,  $c=1,2514(5)$  нм, що відповідає відомим літературним даним по кристалічним структурам  $2H-NbSe_2$  та його автоінтеркалятів  $2H-Nb_{1+y}Se_2$  ( $0 \leq y \leq 0,29$ ) [51].

Зразки для низькотемпературних досліджень запресовувалися в Ап'езон-С щоб уникнути впливу кріоосаду на результати вимірювань.

За даними кількісного хімічного аналізу склад порошків відповідає  $2H\text{-Nb}_{1.015(2)}\text{Se}_2$ , тобто шарувата структура лише в незначній мірі є автоінтеркальованою: атоми «надлишкового» ніобію ( $y=0,015(2)$ ) знаходяться в октаедричних порожнечках міжшарового простору, де діють ван-дер-ваальсові сили [51]. Отримані порошки  $2H\text{-NbSe}_2$  були атестовані при кімнатній температурі за допомогою рентгенівської, електронної та нейтронної дифракції, які підтвердили їх  $2H$ -політип (Рис. 2.1., Рис. 2.2.): структура  $C27$  - просторова група симетрії  $R\bar{6}3/mmc$  ( $D_{6h}^4$ )  $a=3.4 \text{ \AA}$ ;  $c=12.4 \text{ \AA}$ ;  $c/a=3.6$ .

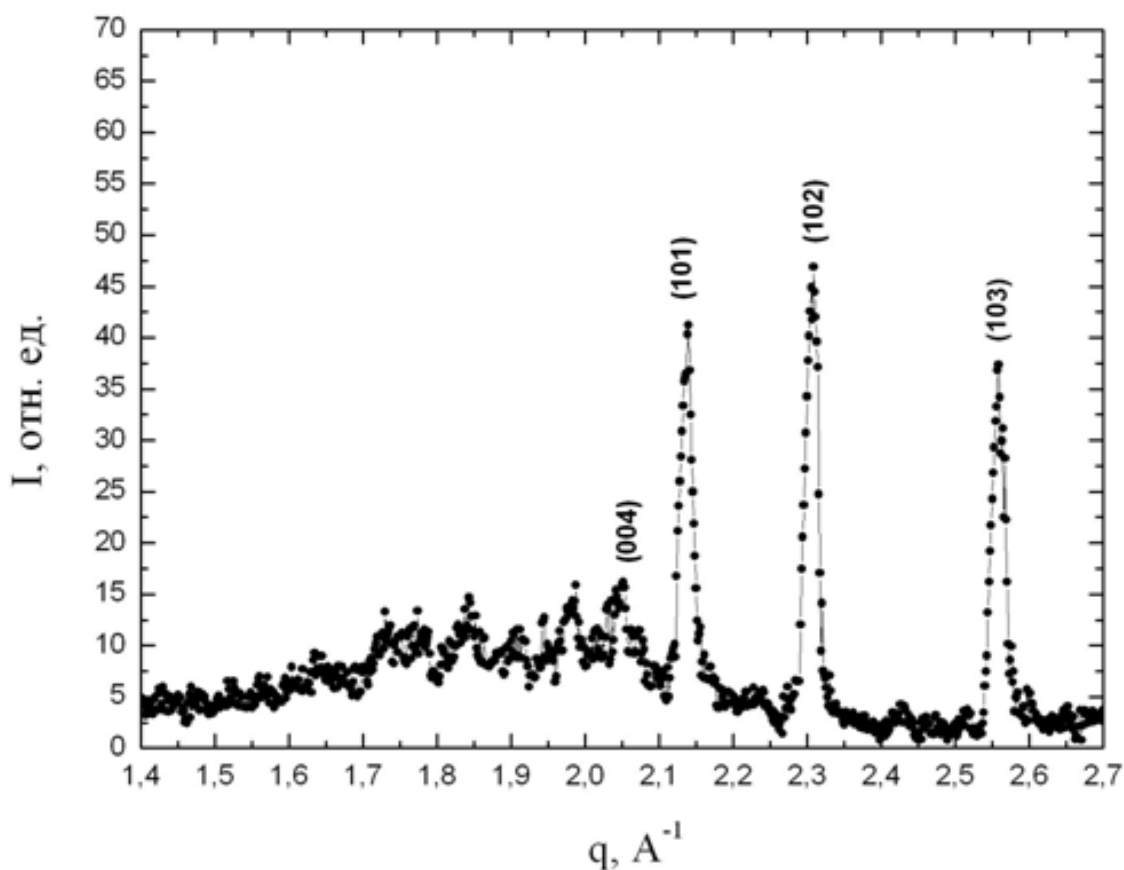


Рис. 2.1. Дифракційна картина  $2H\text{-NbSe}_2$  при температурі 115K

Це відповідає гексагональній упаковці шарів Se-Nb-Se, пов'язаних слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією.

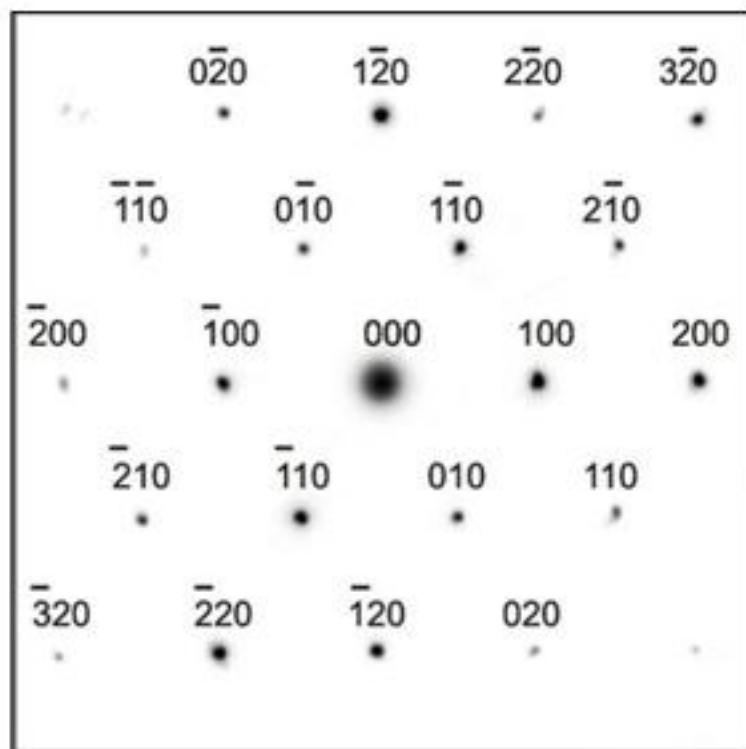


Рис. 2.2. Электронограмма отриманих порошків  $2H-NbSe_2$

### 2.1.2. Рентгенівська дифрактометрія.

В даному підрозділі хотілося б відзначити наступне: всі попередні дослідження вищеописаних і подібних з'єднань за допомогою рентгенівської дифракції проводилися при температурах  $T=300$  К і вище, особливість наших вимірів полягає в дослідженнях при низьких, значно нижчих за температуру Дебая  $2H-NbSe_2$  ( $T_D=204$  К), температурах. Тому далі буде приділено увагу не стільки техніці дифракційного експерименту, скільки використаним нами рентгенівським криостатам оригінальних конструкцій; схемам отримання, контролю і стабілізації температури; обробці отриманих результатів.

Широкозонні ( $\Delta E \approx 1$  теВ) і низькоенергетичні ( $E \approx 10$  кеВ) рентгенівські дослідження проводились за схемої Брега-Брентано (Рис. 2.3.).

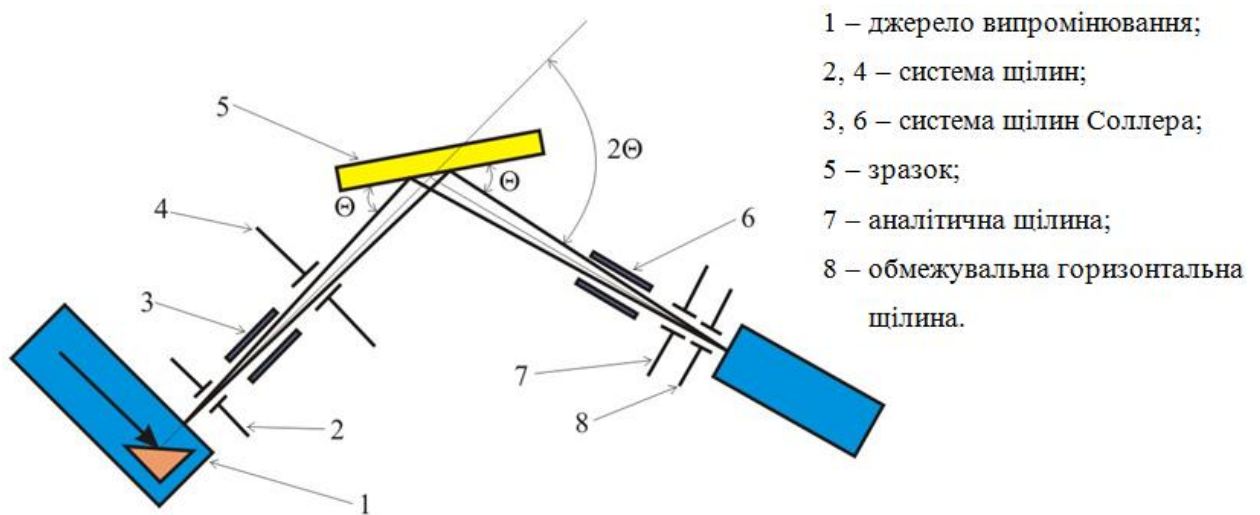


Рис. 2.3. Схема зйомки з фокусуванням по Брегу-Брентано:

Пучок рентгенівських променів проходить через обмежувальні щілини 2 і 4, відбивається від плоского зразка і фокусується на прийомних щілинах 7 і 8 лічильника квантів. Центр фокальної плями рентгенівської трубки, площина зразка і приймальна щілина лічильника знаходяться на одному колі, розташованій в горизонтальній площині; поверхня зразка є дотичною до цієї фокусуєної окружності. Щілинні діафрагми, тримач зразка і лічильник встановлені в гоніометричному пристрої. Кутова швидкість переміщення лічильника вдвічі більша швидкості повороту зразка, завдяки чому схема зйомки по Брегу-Брентано зберігається незмінною. Таку зйомку часто називають зйомкою за схемою  $\theta-2\theta$ .

Обертання зразка і лічильника навколо осі гоніометра можна здійснювати вручну і від синхронного електродвигуна через редуктор, що забезпечує широкий набір швидкостей руху. Обертання вручну роблять за допомогою спеціальних рукояток як окремо, так і одночасно при співвідношенні швидкостей  $\omega_{обр}:\omega_{сч}=1:2$ .

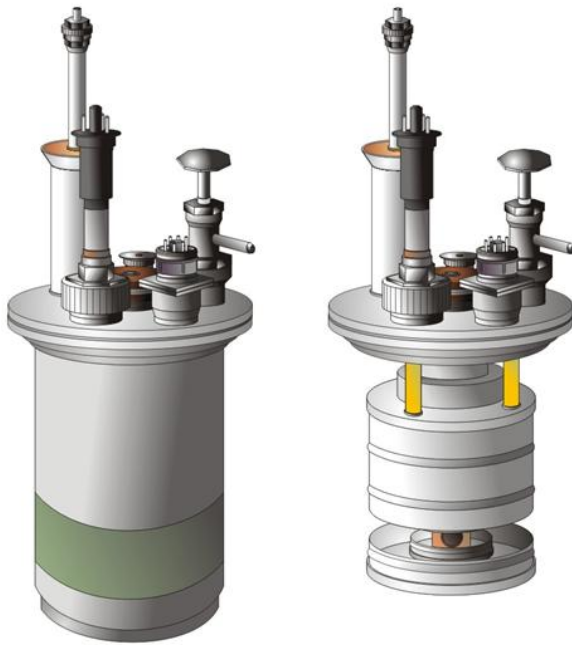
Виміряти інтенсивність можна приєднавши до лічильника інтегруючий пристрій, вимірювальний прилад якого безпосередньо показує одержувану

інтенсивність. Крива відбитої інтенсивності в функції  $2\theta$  записується на діаграмній стрічці самописного потенціометра при безперервному обертанні зразка і лічильника. При цьому паперова стрічка простягається з постійною швидкістю, лічильник обертається рівномірно і тому абсциси пропорційні кутам  $2\theta$ . Статичні флуктуації відбитої інтенсивності проявляються у вигляді щербин на профілі ліній. Згладити криву можна, збільшивши постійну часу інтегруючого приладу.

Найбільш повний опис експериментальних методик низькотемпературного рентгенівського експерименту наведено в [52]. Для проведення низькотемпературного експерименту використовувався дифрактометр загального призначення ДРОН-2.0. У ФТІНТ НАНУ був розроблений і зібраний малогабаритний кріостат проточного типу оригінальної конструкції, призначений для дослідження рентгенівських спектрів переважно порошкових матеріалів в інтервалі температур від 4.2 К до 300 К (Рис 2.4.).

Тепловий контакт з джерелом холоду реалізовувався за допомогою спеціального тримача, виконаного з високоякісної міді. З метою зниження теплопритоків по випромінюванню посудину забезпечено радіаційним екраном з того ж матеріалу. Корпус кріостату забезпечений берилієвим вікном для пропускання рентгенівського випромінювання.

Для забезпечення юстування приладу останній забезпечений спеціальною юстувальною платформою, конструктивні особливості якої дозволяють переміщувати кріостат при юстуванні, виключаючи зміну положення площини зразка щодо осі гоніометра при його обертанні в умовах дифрактометричних вимірювань. Дистанційний контроль температури здійснювався за допомогою платиногового термометра опору, встановленого на мідному тримачі зразка.



- Параметри кріостата:
1. час виходу на будь-яку температуру в робочому діапазоні не більше 25 хвилин;
  2. стабільність підтримки температури не гірше  $\pm 0,2$  К;
  3. витрата кріоагента при температурі 70 К не більше 1л/год.;
  4. ширина берилієвого вікна - 15 мм;
  5. максимальні розміри зразка: діаметр - 20 мм., товщина - 3 мм.;
  6. висота кріостата - 320 мм.;
  7. довжина уздовж осі рентгенівського пучка -175 мм.;
  8. маса – 2,5 кг.

Рис. 2.4. Низькотемпературний рентгенівський проточний кріостат.

Отримання і стабілізація температури здійснювалися за схемою з контрольованою швидкістю прокачування кріоагента (Рис. 2.5).

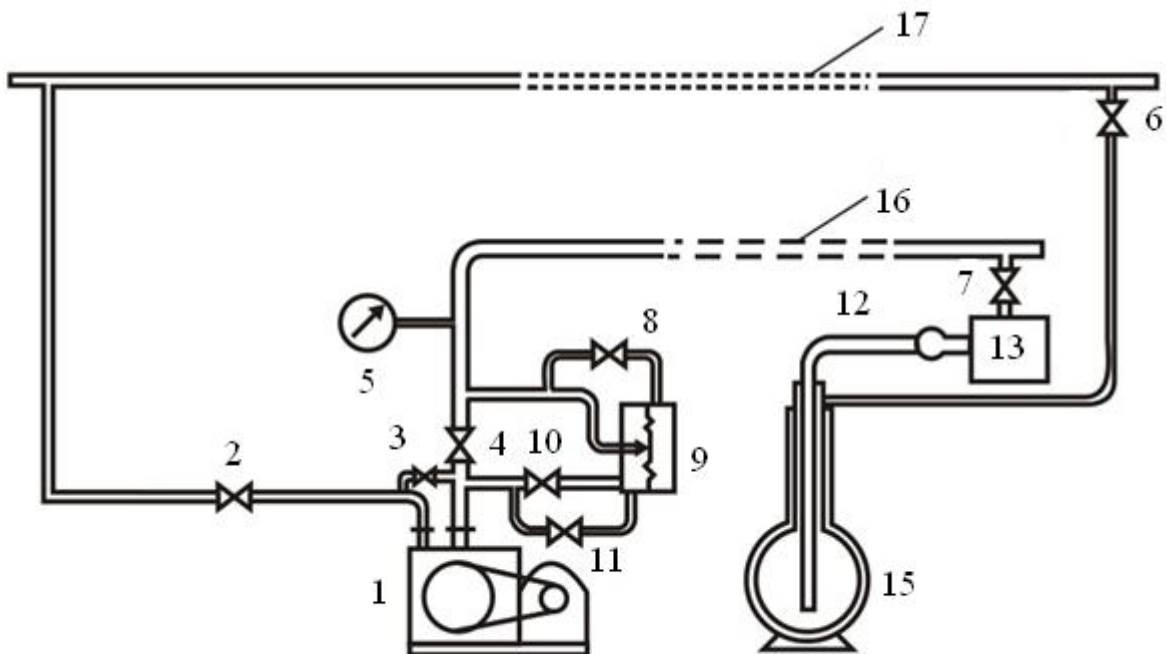


Рис. 2.5. Проточна схема кріостатування з використанням вакуумного насосу (пояснення приводяться в тексті).

На рисунку 2.5. наведена схема неавтономної кріогенної установки з механічним вакуумним насосом для створення необхідної різниці тиску між транспортною посудиною і випускним трубопроводом проточного кріостата 13. Величина потоку кріоагента через експериментальний пристрій кріостату залежить від зазначеної різниці тисків. Тиск в транспортній посудині 15, що з'єднана з атмосферою або з лінією збору газоподібного кріоагента (газгольдером 17), можна вважати постійним і рівним атмосферному. Тоді величина створюваної насосом 1 різниці тисків і її стабільність визначаються величиною і стабільністю тиску в трубопроводі 16. Для регулювання тиску, створюваного насосом, використовувався маностат.

Розглянемо більш докладно схему поста відкачування. На верхньому фланці вхідного патрубка насосу 1 типу 2НВР-5Д змонтована компактна група вентилів і натікателів. Форвакуумний насос через вентиль 4 з'єднаний з трубопроводом великого діаметра 16, до якого через вентилі 7 приєднаний проточний кріостат. Продуктивність насоса 1, діаметри вентеля 4 і трубопроводу достатні для зниження температури нижче  $\lambda$ -точки відкачування парів гелію для іноді використовуваного рідинного кріостату з надпровідним соленоїдом. Маностат 9 мембранного типу підключається до системи через вентиль 10. Величина підтримуваного маностатом тиску може плавно змінюватися в бік підвищення або зниження натікателем 8 і 11 відповідно.

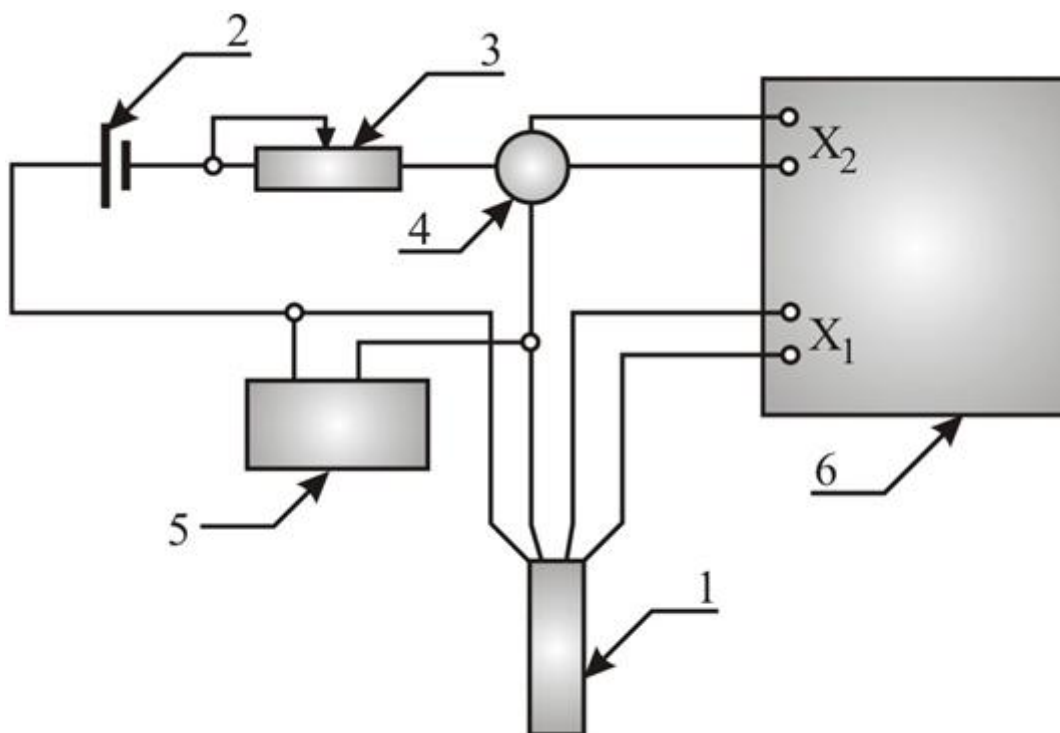
Кріоагент з транспортної посудини 15 по переливному сифону 12 надходить в неавтономний проточний кріостат 13, охолоджує досліджуваний об'єкт і через один з вентилів 7 відкачується насосом.

Транспортна посудина через один з вентилів 6 приєднана до трубопроводу збору газоподібного гелію 17. Натікатель 14 служить для подачі теплового газу при роботі за методом примусового обдування охолоджуваного об'єкта струменем газу із заданою температурою в області високих температур.

У звичайному робочому режимі газ який виходить з насоса подається в трубопровід збору газоподібного кріоагента через клапан 22.

Мановакууметр 5 дозволяє контролювати тиск в відкачуваному трубопроводі. Вентиль 3 служить для напуску газу в насос після його відключення.

Схема вимірювання температури представлена на рисунку 2.6.



- 1 – платиновий термометр опору;
- 2 – джерело живлення;
- 3 – магазин опорів;
- 4 – еталонний опір (100 Ом);
- 5 – цифровий комбінований прилад Щ-300;
- 6 – потенціометр.

Рис. 2.6. Схема вимірювання температури.

Основні технічні характеристики платинового термометра опору наступні [53]: термометр проградуєвано в діапазоні температур від 13,81 К



до 273,15 К; похибка вимірювання температури на всьому температурному інтервалі складає не більше ніж  $\pm 0,01$  К.

Обробка отриманих дифрактограм проводилася «методом проб», методом діаграмної техніки Берстрема, а також з використанням стандартного пакета програм *FullProf* для Ритвельдівського аналізу. Вихідною формулою для визначення  $(hkl)$  у всіх випадках є формула Вульфа-Брегга:

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda . \quad (2.1)$$

З цієї формули отримуємо вираз для гексагональної сингонії:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3}(H^2 + HK + K^2) + L^2 \frac{a^2}{c^2} \right] . \quad (2.2)$$

Аппроксімація піків проводилась по Гаусу.

### 2.1.3. Пружне розсіяння нейтронів.

Дослідження пружного розсіювання нейтронів проводилися в інтервалі температур 1,5-300 К з метою виявлення можливих трансформацій кристалічної решітки при фазових переходах в  $2H\text{-NbSe}_2$ .

Нейтронографічні дослідження проводилися на дифрактометрі Cold Neutron Two-Axis Diffractometer PYRRHIAS (Рис. 2.7.), призначеному для вивчення і розшифровки кристалічних і магнітних структур з об'ємом елементарної комірки до  $1000 \text{ \AA}^3$ . Даний дифрактометр спроектований на основі класичного кутового дисперсійного дифрактометра. Крім стандартного значення з кутом відбиття на монохроматорі більше  $90^\circ$ , дифрактометр дозволяє змінювати кут відображення у великому кутовому діапазоні. У комбінації з додатковим використанням різних відображаючих площин *Ge*-монохроматора, дифрактометр має також можливість вибору довжини хвилі.

Оскільки головна мета дифрактометра – вивчення і розшифровка структур з характерними розмірами порядку параметра кристалічної решітки,

в монохроматорі використовувався великий кут дифракції  $2\theta=105^\circ$ . Це стандартне значення призводить до плоскої функції роздільної здатності з мінімальною шириною відображень в  $2\theta$ -областях з найвищою щільністю відображень.

G 4-1 являє собою двовісний порошковий дифрактометр, оснащений вертикальним піролітичним графітовим монохроматором і 800-комірчастою матрицею, що охоплює  $80^\circ - 2\theta$  діапазон (крок  $0.1^\circ$  між 2 комірками). Найбільш часто використовуваними є довжини хвиль  $2.43\text{ \AA}$ , але також можуть бути змінені між  $2.43$  та  $5.5\text{ \AA}$ . Доступні  $2\theta$  кути охоплюють діапазон  $3^\circ-105^\circ$  з максимальним кроком сканування  $0,02^\circ (2\theta)$ . G 4-1 особливо добре пристосований для магнітних досліджень структури.

Також G 4-1 дозволяє проводити дифракційні дослідження (структурні або магнітні) при варіюванні зовнішніх параметрів (температура, тиск і т.д.).

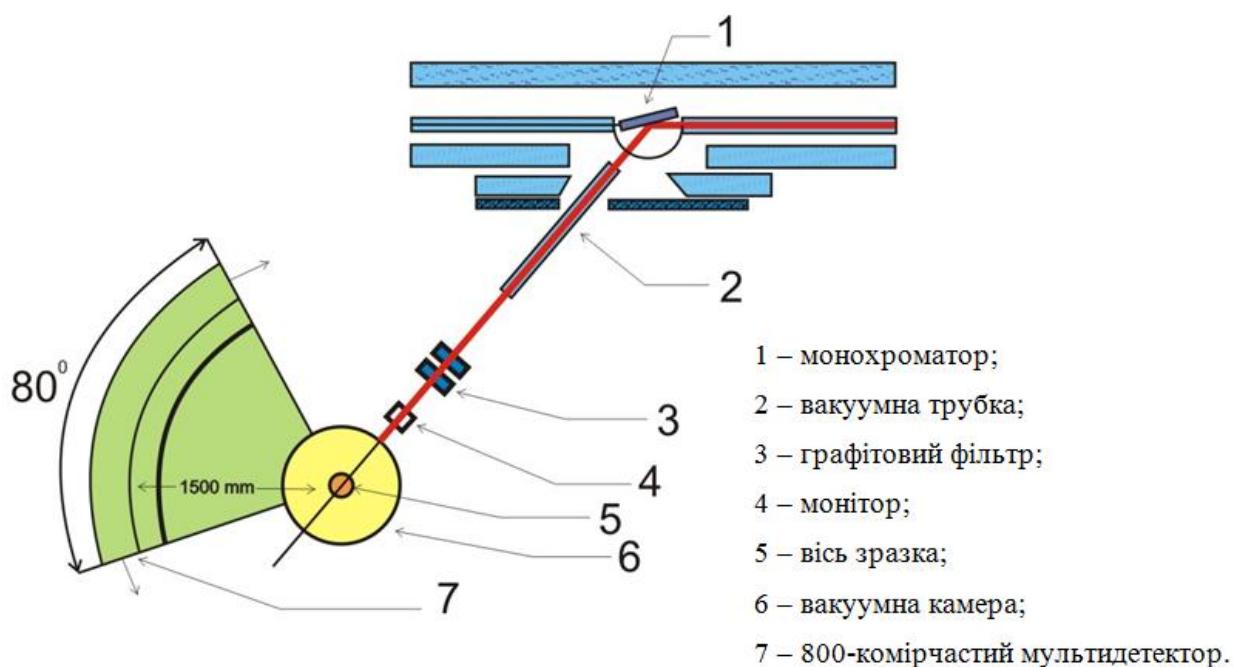


Рис. 2.7. Схема дифрактометра.

Короткі характеристики дифрактометра наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

*Короткі характеристики дифрактометра Cold Neutron Two-Axis  
Diffractometer PYRRHIAS*

Тип дифрактометра	Двовісний
Джерело	Холодні нейтрони G4
Монохроматор	Піролітичний графіт (002), вертикального фокусування
Робочі кути	$3 < 2\theta_{\text{м}}(^{\circ}) < 110$
Хвильвий діапазон	$2.43 < \lambda(\text{\AA}) < 5.5$
Максимальний потік, що падає на зразок	$4 \times 10^6$ н/см <sup>2</sup> сек ( $\lambda=2.43 \text{\AA}$ )
Максимальний розмір пучка, що падає на зразок	$10 \times 50$ мм <sup>2</sup>
Детектор	Лінійний 800-комірчатий мультидетектор (BF <sub>3</sub> )
Мінімальний крок сканування	$0.02^{\circ}$ ( $2\theta$ )
Кутовий спектр	$3 < 2\theta(^{\circ}) < 105$
Кутове розширення	$80^{\circ}$

#### 2.1.4. Програмне забезпечення.

Хоча проблема розшифровки структури кристалічних з'єднань в принципі є вирішеною, застосування відомих методів вирішення цього завдання, що не використовують комп'ютерну техніку, для ідентифікації структури складних з'єднань часто виявляється неефективною. У зв'язку з цим становить інтерес модифікація класичних методів обробки рентгенограм, розрахована на використання сучасних програмованих електронно-обчислювальних машин (ПЕОМ). У даній роботі була

використана спеціальна програма, яка використовує різницевий метод Ліпсона [54].

При використанні класичного методу оцінюється тільки порядок періодів кристалічної решітки. Схема різницевого методу Ліпсона була покладена нами в основу алгоритму для ПЕОМ з метою точної оцінки значень  $a_i$ . Відповідно до запропонованого алгоритму з безлічі кутів, відповідним максимумів інтенсивності випромінювання, вибираються такі кути  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta_3$ , для яких виконується умова:

$$\Psi = \frac{\sin^2 \theta_3 - \sin^2 \theta_2}{\sin^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1} - \frac{k_3^2 - k_2^2}{k_2^2 - k_1^2} < \varepsilon, \quad (2.3)$$

де  $k_i = 1, 2, \dots, k_{max}$  ( $k_{max}$  - максимальне значення індексів),  $\varepsilon$  - задане допустиме розходження відношень.

Для обраних кутів проводять дві оцінки параметрів елементарної комірки:

$$(a_i)_1 = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{k_3^2 - k_2^2}{\sin^2 \theta_3 - \sin^2 \theta_2}}, \quad (2.4)$$

$$(a_i)_2 = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{k_2^2 - k_1^2}{\sin^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1}}, \quad (2.5)$$

де  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Враховуються тільки оцінки, що задовольняють умову:

$$|(a_i)_1 - (a_i)_2| < \varepsilon. \quad (2.6)$$

Далі розраховується розподіл ймовірності різних оцінок параметрів елементарної комірки. Як значення вибираються такі величини, які відповідають локальним максимумам функції розподілу ймовірності оцінок.

Слід зазначити, що функція розподілу ймовірності оцінок  $a_i$  може мати і помилкові максимуми, що не відповідають істинним значенням параметрів елементарної комірки. Тому в алгоритмі були передбачені додаткові процедури, що дозволяють виявляти помилкові максимуми.

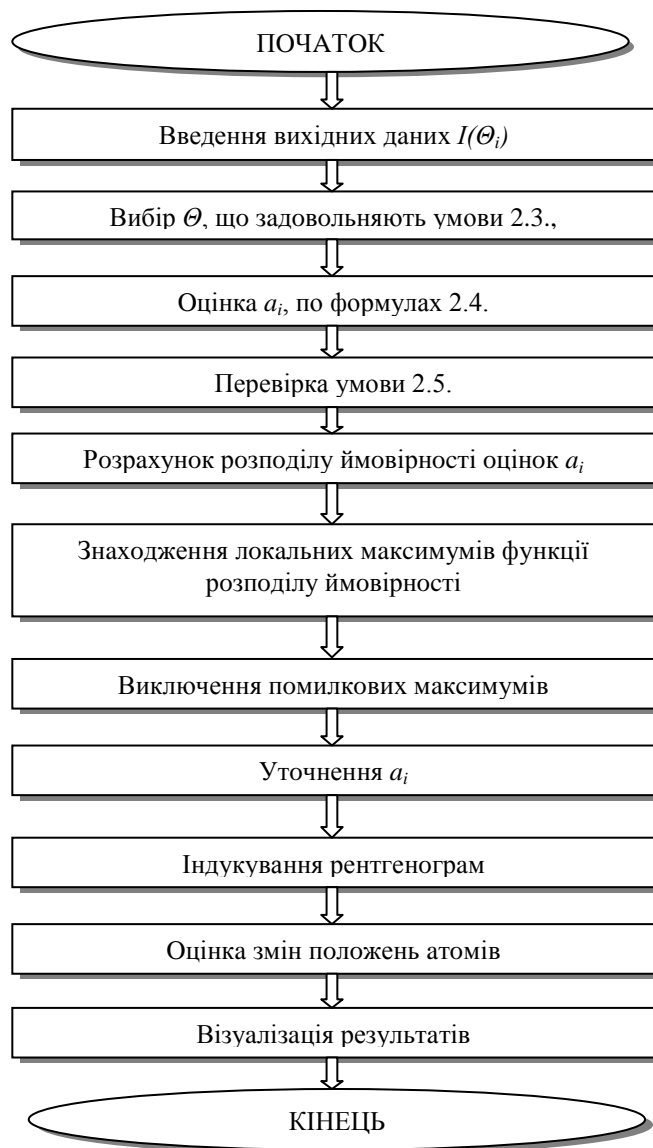


Рис. 2.8. Блок-схема алгоритма програми по обробці рентгенівських даних [56].

Після оцінки параметрів елементарної комірки стає можливим виконання процедури індукування рентгенограм. Пропонована процедура заснована на простому переборі можливих значень індексів для кожного з кутів, що відповідають максимумам рентгенограми. Кожному куту  $\theta$  ставляться у відповідність індекси  $hkl$ , що задовольняють умові:

$$\sin \theta - \frac{\lambda}{2} \sqrt{Q} < \delta, \quad (2.7)$$

де  $Q = \frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2}$ , а  $\delta$  - допустима розбіжність між виміряним і

розрахованим значенням  $\sin \theta$ . Можливі ситуації, коли певному максимуму відповідають декілька наборів індексів (накладання максимумів).

В використаній програмі реалізовувався описаний алгоритм де передбачена можливість візуалізації результатів індукування рентгенограм (штрих-діаграма)

Блок-схема даного алгоритма приведена на рисунку 2.8. програма написана на мові Паскаль-7.0 [55] по модульній схемі.

### 2.1.5. Електронографія

Електронографія належить до дифракційних методів структурних досліджень (поряд з рентгенівським структурним аналізом) і нейтронографією та має ряд особливостей. Завдяки незрівнянно більш сильній взаємодії електронів з речовиною, а також можливості створення світлосильного пучка в електронографі, експозиція для отримання електронограми зазвичай становить близько секунди, що дозволяє досліджувати структурні перетворення, кристалізацію і таке інше. З іншого боку, сильна взаємодія електронів з речовиною обмежує допустиму товщину просвічення зразків десятими частками мікрона.

Електрографічні дослідження в даній роботі проводилися на електронному просвічуючому мікроскопі JEM 100C XII з напругою прискорення 100 кВ і електронному мікроскопі JEOL 2000 FXII - з напругою прискорення в 200 кВ.

## 2.2. Методика чисельного експерименту.

Опис квазічастинних спектрів систем з дефектами в рамках традиційного уявлення коливань у вигляді суперпозиції плоских хвиль,

обумовленого трансляційною симетрією кристала, пов'язаний з великими, причому, необґрунтованими труднощами, пов'язаними з руйнуванням дефектом цієї симетрії. Обійти ці труднощі можна, застосовуючи інші методи, які в явному вигляді трансляційну симетрію не використовують. Одним з таких методів є *метод якобієвих матриць* (*J-матриць*). Цей метод називають також *рекурсивним*.

Розрахунок електронних і коливальних характеристик 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 спектру 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 спектру в наближенні сильного зв'язку оцінити значення інтегралів перескоку.

В основі методу якобієвих матриць лежить розбиття всього простору зсувів атомів кристала, векторами якого є зміщення атомів уздовж різних кристалографічних напрямків на суму підпросторів, інваріантних щодо оператора  $\hat{L}$ , який описує коливання решітки. Матрицю цього оператора

зручно вибрати у вигляді:  $L_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\sqrt{m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}')}}$ , де  $m(\mathbf{r})$  - маса атома з

радіус-вектором  $\mathbf{r}$ , а матриця  $\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  - матриця силових сталих, яка описує взаємодію атомів з радіус-векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ .

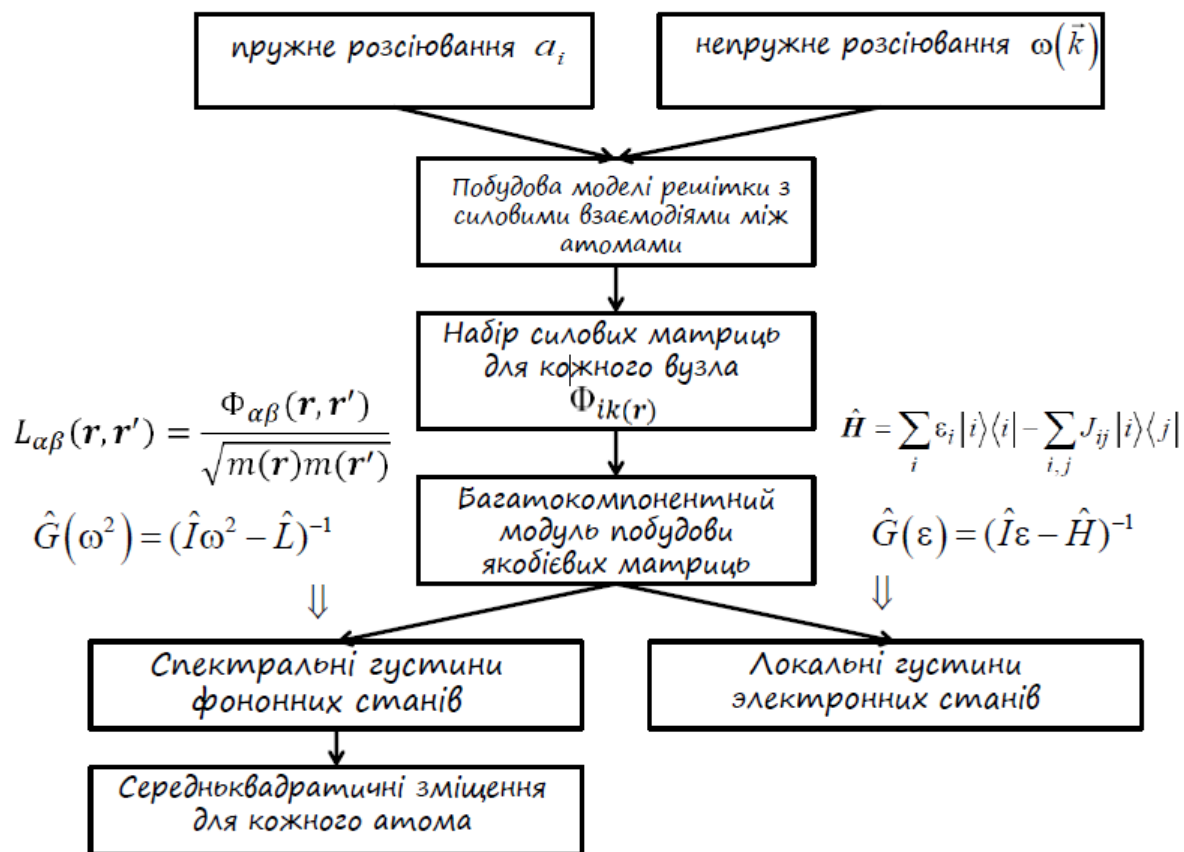


Рис 2.9. Блок-схема чисельного методу розрахунків квазічастинних спектрів систем.

### 2.2.1. Модуль побудови якобієвих матриць.

Обравши в просторі атомних зсувів  $H$  деякий породжуючий вектор  $\overset{1}{h}_0$  (вектори простору  $H$ , розмірність якого дорівнює добутку числа атомів системи  $N \rightarrow \infty$  системи на число ступенів свободи кожного атома  $d$  ми будемо позначати стрілкою над відповідним символом, на відміну від звичайних векторів, які будемо позначати жирними символами), побудуємо за допомогою оператора  $\hat{L}$  послідовність  $\{\hat{L}^n \overset{\mathbf{r}}{h}_0\}_{n=0}^{\infty}$ . Лінійна оболонка, натягнута на ці вектори, утворює підпростір простору  $H$ , інваріантне відносно оператора  $\hat{L}$ . В базисі  $\{\overset{\mathbf{r}}{h}_0^n\}_{n=0}^{\infty}$ , що отримується ортнормалізацією



послідовності  $\{\hat{L}^n h_0\}_{n=0}^{\infty}$ , оператор  $\hat{L}_{h_0}^r$ , індукований оператором  $\hat{L}$  в даному інваріантному підпросторі, представляється у вигляді трьохдіагональної (якобієвої) матриці

$$L_{ik} = a_i \delta_{ik} + b_i (\delta_{i,k+1} + \delta_{i+1,k}) \quad (2.8.)$$

(індекс, що нумерує інваріантні підпростори опущено.)

Для розрахунків електронного спектру в наближенні сильного зв'язку роль оператора  $\hat{L}$  виконує гамільтоніан  $\hat{H}$ .

### 2.2.2. Спектральні густини фононних станів.

Якобієва матриця (2.8.) має простий (невироджений) спектр. Її матричні елементи  $a_i$  та  $b_i$  мають важливу властивість: якщо смуга квазінеперервного спектра однозв'язна з ростом номера  $i$  вони прагнуть до наступних асимптотичних значень

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} a_n &= a; \\ \lim_{n \rightarrow \infty} b_n &= b, \end{aligned} \quad (2.9.)$$

причому величина  $a$  – це значення середини смуги суцільного спектра, а  $b$  – а одна четверта частина ширини цієї смуги.

Спектральна густина  $\rho(\varepsilon)$  даної якобієвої матриці виражається через матричний елемент  $G_{00}(\varepsilon) \equiv \left( h_0, \hat{G}(\varepsilon) h_0 \right)$  грінівського оператора  $\hat{G}(\varepsilon) \equiv \left( \varepsilon \hat{I} - \hat{L} \right)^{-1}$ , де  $\varepsilon$  – власне значення оператора  $\hat{L}$  (у випадку фононного спектру – квадрат частоти) наступним чином:

$$\rho(\varepsilon) \equiv \pi^{-1} \text{Im} G_{00}(\varepsilon). \quad (2.10.)$$

Для фононного спектру, якщо вибрати в якості породжуючого вектора зміщення якого-небудь атома уздовж деякого кристаллографічного напрямку, то спектральна густина  $\rho(\varepsilon)$  буде характеризувати розподіл по

частотах коливань системи, в яких бере участь дане зміщення даного атома. Для електронного спектру функція  $\rho(\varepsilon)$  є локальною густиною станів на деякому вузлі, якщо породжуючий вектор - це порушення на цьому вузлі.

Функція може бути представлена в вигляді нескінченного ланцюгового дробу

$$G_{00}(\varepsilon) = \frac{Q_n(\varepsilon) - b_{n-1} \cdot Q_{n-1}(\varepsilon) \cdot K_\infty(\varepsilon)}{P_n(\varepsilon) - b_{n-1} \cdot P_{n-1}(\varepsilon) \cdot K_\infty(\varepsilon)}, \quad (2.11.)$$

де  $P_n(\varepsilon)$  та  $Q_n(\varepsilon)$  - поліноми, що визначаються рекурентними співвідношеннями  $b_m \cdot \{P, Q\}_{m+1}(x) = (x - a_m) \cdot \{P, Q\}_m(x) - b_{m-1} \cdot \{P, Q\}_{m-1}(x)$ ;

при початкових умовах  $P_{-1}(\varepsilon) \equiv 0$ ;  $P_0(\varepsilon) \equiv 1$  та  $Q_0(\varepsilon) \equiv 0$ ;  $Q_1(\varepsilon) \equiv b_0^{-1}$ .

Функція  $K_\infty(\varepsilon)$  - ланцюговий дріб, відповідної якобієвої матриці, всі елементи якої дорівнюють своїм асимптотичним значенням (2.9.)

$$K_\infty(\varepsilon) = \frac{1}{2b} \cdot \left[ \varepsilon - a + Z(\varepsilon) \cdot \sqrt{(\varepsilon - a)^2 - 4b^2} \right], \quad (2.12.)$$

де

$$Z(\varepsilon) \equiv \Theta(-\varepsilon + a - 2|b|) + i\Theta(\varepsilon - a + 2|b|)\Theta(-\varepsilon + a + 2|b|) - \Theta(\varepsilon - a - 2|b|). \quad (2.13.)$$

### 2.3. Гелієвий комбі-криостат.

Для дослідження зразків за допомогою рентгенівської дифракції з використанням серійного дифрактометра ДРОН-2.0 був розроблений і сконструйований неавтономний гелієвий комбі-криостат (Рис. 2.10.) (bath + continuous flow).

Криостат призначений для дослідження рентгенівських спектрів переважно порошкових матеріалів в інтервалі температур від 10 до 300 К. Даний криостат дозволяє використовувати стандартні гоніометричні головки. Система охолодження працює наступним чином: криоагент заливається в криостат через штуцер, потім подається з внутрішнього резервуара на теплообмінник через капіляр. Зразок знаходиться в тепловому

контакті з поверхнею теплообмінника. Тепловий контакт забезпечується механічним притисненням.

Для варіювання температури зразка в широкому діапазоні змінюється температура охолоджуючої поверхні. На охолоджуючій поверхні розміщений резистивний нагрівач, який використовується в системі стабілізації температури. Платиновий термометр опору прикріплений до більш холодному тілу приладу. Завдяки цьому кріостат характеризується низьким споживанням кріоагента і тривалим часом роботи при одній заливці.

Теплообмінник підвішений на трубці з нержавіючої сталі і поміщений в розбірний вакуумний кожух. Внутрішня і зовнішня частина кріостату з'єднуються фланцями з гумовими ущільнювачами. У нижній частині стінки кожуха прорізано вікно, закрите берилієм (кутова ширина -  $180^\circ$ ). Вугільний сорбційний насос розміщений під гелієвим резервуаром. На сполучному фланці розміщені: вентиль попередньої відкачки і електричний вивід нагрівача, термометра, рівнеміра. Жорстка конструкція кріостату виключає при проведенні дифрактометричних вимірювань зміну площини зразка по відношенню до осі гоніометра при його обертанні.

Зворотний потік газоподібного гелію по нержавіючій трубці йде в газгольдер. В кріостаті передбачений тепловий мідний екран, що охолоджується потоком гелію.

Параметри кріостата:

- 1) час виходу на будь-яку температуру в робочому діапазоні не більше 20 хвилин;
- 2) стабільність підтримки температури не гірше  $\pm 0,2$  К;
- 3) витрата кріоагента при температурі 70 К не більше 0,1 л/год.;
- 4) ширина берилієвого вікна - 15 мм;
- 5) максимальні розміри зразка: діаметр - 20 мм., товщина - 3 мм.

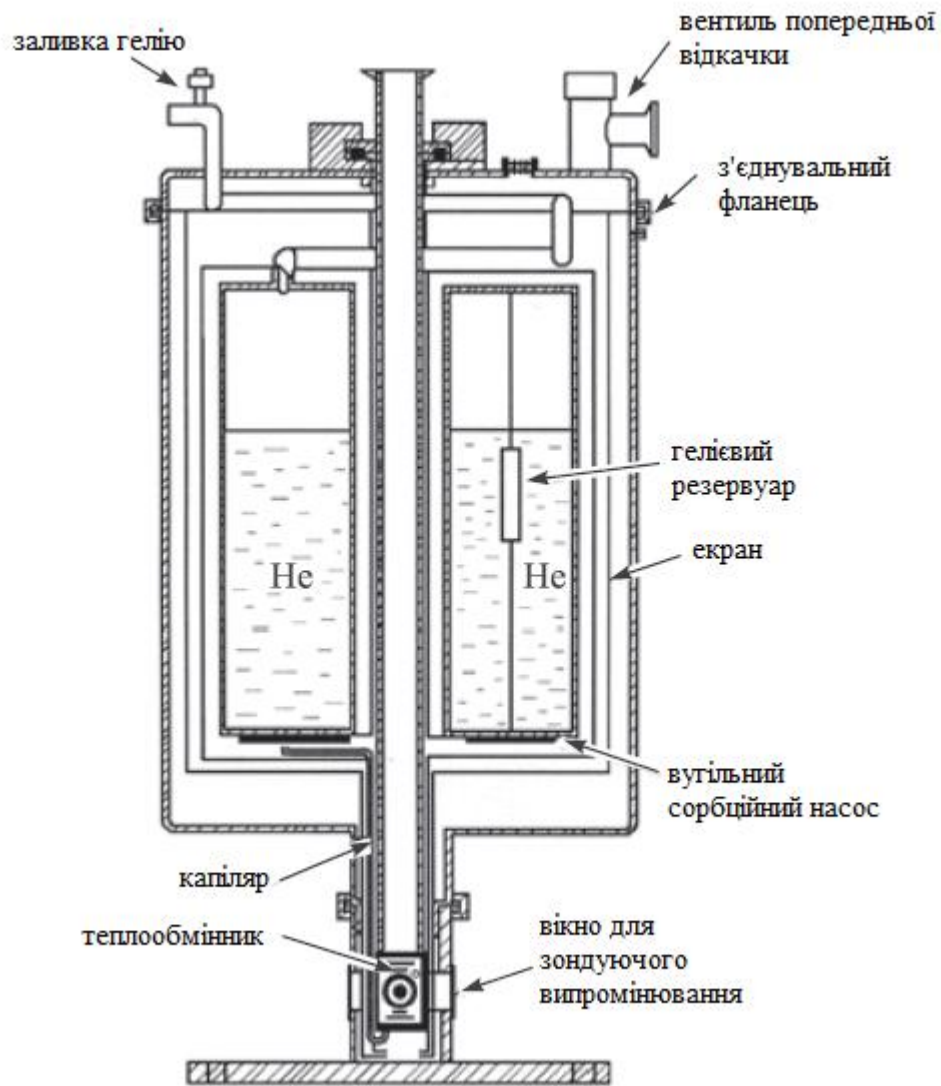


Рис. 2.10. Низькотемпературний рентгенівський неавтономний гелієвий комбі-кріостат [7,15].

#### 2.4. Висновки до розділу 2.

1. Рентгенівські дослідження зразків  $2H-NbSe_2$  проводилися за допомогою низькотемпературної рентгенівської дифрактометрії, в інтервалі температур 15 – 300 К. При цьому використовувалися спеціально розроблені рентгенівські криостати оригінальної конструкції.

2. Структурні дослідження зразків  $2H-NbSe_2$  проводилися за допомогою низькотемпературної нейтронографії, в інтервалі температур 1,5-60 К.

3. Для ідентифікації отриманих рентгенограм застосовувалася спеціальна програма, в якій використана модифікація класичних методів обробки рентгенограм, розрахована на використання сучасних програмованих електронно-обчислювальних машин. У даній роботі можливість такої модифікації показується на прикладі різницевого методу Ліпсона.

### РОЗДІЛ 3. ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ КОЛИВАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДІСЕЛЕНІДУ ДІОБІУ І ГРАФЕНОВИХ МАТЕРІАЛІВ.

Визначення міжатомної взаємодії є ключовою проблемою динаміки кристалічної решітки і багатьох інших розділів фізики твердого тіла [57]. За останні роки в цій галузі було досягнуто значного прогресу, завдяки розвитку і широкому застосуванню методів розрахунку з перших принципів (див., наприклад, [57-60]), а також квантово-хімічним розрахункам. Разом з тим теоретичні і експериментальні дослідження фононних спектрів і коливальних характеристик як і раніше залишаються актуальними для вирішення даного завдання. Інформація, що отримується на основі цих досліджень, особливо важлива для структур, в яких поєднуються різні типи міжатомних взаємодій. Такі сполуки, як правило, мають складні решітки з багатоатомними елементарними осередками і відрізняються помітною анізотропією взаємодій між атомами. Одним з найбільш інформативних методів вивчення фононного спектру з'єднань з обома вищезгаданими типами анізотропії є визначення та аналіз температурних залежностей їх коливальних термодинамічних характеристик, особливо тензорних, таких як коефіцієнти лінійного теплового розширення (КЛТР) уздовж різних кристалографічних напрямків.

Розрахунок проведений рекурсивним методом (метод якобієвих матриць) [61] в рамках моделі, запропонованої в [62]. В [62] було показано, що міжатомна взаємодія в діселеніді ніобію може бути описана за допомогою шести силових констант, що описують ван-дер-ваальсовий, ковалентний і металевий зв'язки, що співіснують в даному з'єднанні. Ці силові сталі були знайдені за чотирма (з п'яти) надійно обчисленим пружним модулям, умовою симетрії пружних модулів щодо перестановки пар індексів (див, наприклад, [63]) і рівняння для згинальної жорсткості шарів [64] з використанням нейтронографічних і рентгенівських даних.

Даний розділ присвячений аналізу експериментальних даних по дослідженню температурних залежностей параметрів решітки з'єднання  $2H-NbSe_2$  і графенових наноплівки в області температур нижче 60 К.

### 3.1 Температурні залежності коливальних характеристик з'єднання $2H-NbSe_2$ .

#### 3.1.1. Результати дослідження температурних залежностей параметрів решітки з'єднання $2H-NbSe_2$ .

Нейтронограма порошкового зразку  $2H-NbSe_2$  при  $T = 60$  К приведена на рисунку 3.1. В розрахунках параметрів решітки в кожній температурній точці використовувався весь масив спостережуваних відображень.

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

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3.1.)$$

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

Міжплощинні відстані знаходили за формулою Вульфа-Брега

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (3.2.)$$

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 дифрактограм проводилася в два етапи. На першому етапі визначався фон (в межах дифракційної лінії зміна фону відбувається лінійно між двома крайніми значеннями інтенсивності) і початкові координати дифракційних максимумів. На другому етапі характеристики піків уточнювалися методом підбору профілю. Профілі піків, що відповідають віддзеркаленням (002),

(004), (006), (101), (102), (103), (104) та (105) апроксимувались *asymmetric double sigmoidal* функцією нелінійним методом найменших квадратів, а профілі піків, відповідних  $(\bar{2}10)$  та (106) - функцією Gaussian (2nd Derivative (Search Hidden Peaks)). При цьому визначався кут  $\theta$ , що відповідає центру тяжіння дифракційних ліній. Розрахунок параметра решітки  $c$  в кожній температурній точці вели по піках (002), (004) та (006).

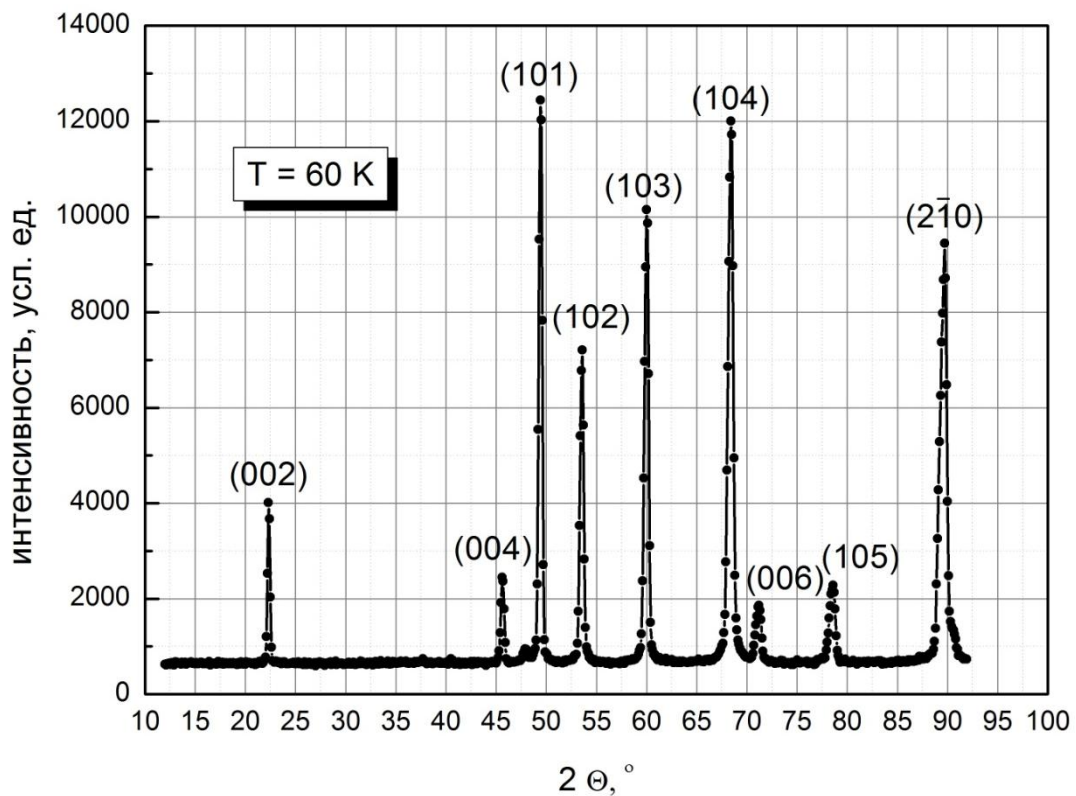


Рис. 3.1. Експериментальна нейтронограмма, отримана на  $2\text{H-NbSe}_2$  при  $T=60 \text{ K}$ .

Відносна похибка визначення періоду решітки оцінювалася за формулою:

$$\frac{\Delta c}{c} = \Delta\theta \cdot \text{ctg}\theta, \quad (3.3)$$

де  $\Delta\theta = 0,002^\circ$  - абсолютна похибка вимірювання кута.



Для виключення систематичних помилок при визначенні кутів відображення по центрам тяжіння дифракційних ліній використовувався метод графічної екстраполяції. Величина параметра  $c$ , вільна від систематичних помилок, для кожної температурної точки була отримана в результаті побудови залежності значень  $c$ , обчислених для відображень (002), (004) и (006) в функції Нельсона-Райлі  $f(\theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ , і подальшої лінійної екстраполяції до  $f(\theta) = 0$ . Отримані значення  $c$  були використані в рівнянні (1) для розрахунку параметрів  $a$ . Розраховані параметри  $a$  для відображень (101), (102), (103), (104), (105) и  $(\bar{2}10)$  також були екстрапольовані методом Нельсона-Райлі.

Температурна залежність параметра  $a$  гексагональної структури діселеніду ніобію представлена на рисунку 3.2.

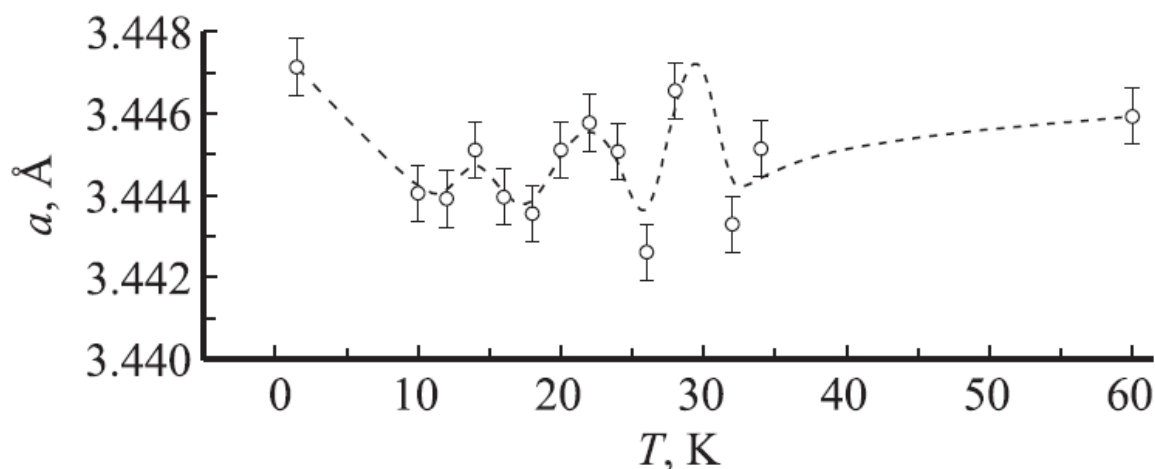


Рис. 3.2. Температурна залежність параметра решітки  $a$  шаруватого кристала  $2H-NbSe_2$ .

### 3.1.2. Міжатомні взаємодії і силові сталі кристалічної решітки діселеніду ніобію.

Сильна анізотропія міжатомної взаємодії сполуки  $2H-NbSe_2$  обумовлена властивою йому різноманітністю типів кристалічного зв'язку.

Добре відомо (див., наприклад, [62]), що взаємодія між різними тришаровими структурними елементами NbSe<sub>2</sub> (тобто між найближчими один до одного атомами селену, розташованими в різних «сендвічах», SeI и SeII) є слабкою ван-дер-ваальсовою. При описі такої взаємодії між атомами халькогену з різних структурних елементів неможливо обмежитися взаємодією найближчих сусідів. При цьому можна припустити, що внутрішня напруга в кристалічній решітці діселеніду ніобію зосереджена тільки всередині тришарових структурних елементів, а напруженнями, пов'язаними з взаємодією між цими елементами, можна знехтувати. Тобто вважати відстань  $r_0$  рівноважною для парного ізотропного потенціалу  $\varphi(r)$ , що описує дану взаємодію ( $\varphi(r_0)=0$ ), а цю взаємодію — чисто центральною, яка характеризується однією силовою сталою  $\alpha_0 \equiv \varphi''(r_0)$ :

$$\Phi_{ik}^{(SeI-SeII)}(r_0) = -\alpha_0 \frac{x_i^{(0)} x_k^{(0)}}{r_0^2} \quad (3.4.)$$

$(\Phi_{ik}(r_0))$  — матриця силових сталих, що описує взаємодію атомів,  $r_0$  — вектор, що з'єднує атоми SeI та SeII;  $x_i^{(0)}$  — декартові координати цього вектора). Оскільки відстань  $a$  між атомами селену, що лежать в одній базисній площині, і відстань між атомами SeI та SeII відрізняються на величину порядку амплітуди нульових коливань атомів (приблизно на 2%), характер взаємодії між усіма атомами селену в діселеніді ніобію повинен бути однаковим. Тоді взаємодію між атомами селену як з одного шару, так і з різних структурних «сендвічів» можна вважати ван-дер-ваальсовою і описувати її тим же парним ізотропним потенціалом  $\varphi(r)$ . Для матриці силових сталих  $\Phi_{ik}(a)$ , що описує взаємодію між атомами селену, що лежать в одній базисній площині, одержимо:

$$\Phi_{ik}^{(SeI-SeII)}(a) = -\alpha(a) \frac{a_i a_k}{a^2} - \beta(a) \delta_{ik}, \quad (3.5.)$$

де  $\mathbf{a}$  — радіус-вектори найближчих сусідів в базисній площині;  $a_i$  — їх декартові координати; силова стала  $\beta(a) \equiv \varphi'(a)/a$  описує нецентральну, а

силова стала  $\alpha(a) \equiv \varphi''(a) - \beta(a)$  — центральну міжатомну взаємодію. Мала різниця відстані  $a$  від рівноважної відстані  $r_0$  дозволяє використовувати для опису ван-дер-ваальсової взаємодії цих атомів потенціал Ленарда-Джонса. Тоді силові сталі  $\alpha(a)$  та  $\beta(a)$  можуть бути виражені через параметр  $\alpha_0$ , а також відомі відстані  $r_0$  та  $a$ :

$$\begin{aligned}\alpha(a) &= \frac{\alpha_0}{3} \left[ 7 \left( \frac{r_0}{a} \right)^6 - 4 \right], \\ \beta(a) &= \frac{\alpha_0}{12} \left[ 1 - \left( \frac{r_0}{a} \right)^6 \right].\end{aligned}\tag{3.6.}$$

Ковалентну взаємодію метал-халькоген, як і ван-дер-ваальсову взаємодію халькоген-халькоген, прийнято описувати парним ізотропним потенціалом. Матриці силових сталих  $\Phi_{ik}^{Nb-Se}(\mathbf{l})$  мають вигляд (3.5.) з заміною  $a$  на  $l$ . При цьому також можна обмежитися взаємодією найближчих сусідів. Відзначимо, що відстань  $l$  між атомами металу і халькогену помітно більше відстані, характерної для ковалентного зв'язку між атомами [62]. Тому взаємодія між цими атомами виявляється на кілька порядків слабшою, ніж, наприклад, між сусідами в решітках графіту або графену (див., наприклад, [65]), і не перевищує за величиною взаємодію між атомами в шарі перехідного металу (металевий зв'язок). Внаслідок досить високої електропровідності діселеніду ніобію уздовж базисної площини (див., наприклад, [62]), а отже, сильного екранування електронами взаємодії між металевими іонами, при описі міжатомної взаємодії метал-метал можна обмежитися взаємодією найближчих сусідів, яка в даному випадку характеризується трьома силовими сталими:

$$\Phi_{ik}^{Nb-Nb}(\mathbf{a}) = - \begin{pmatrix} \alpha^{(m)} + \beta_x^{(m)} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_x^{(m)} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_z^{(m)} \end{pmatrix}.\tag{3.7.}$$

Тоді пружні модулі кристала пов'язані з його структурою і матрицею силових сталих наступними співвідношеннями:

$$\begin{cases} c_{ikml} = b_{imkl} + b_{kmil} + b_{lmki} \\ b_{iklm} = -\frac{1}{2V_0} \sum_{\Delta} \Phi_{ik}(\Delta) \Delta_l \Delta_m \end{cases} \quad (3.8.)$$

( $V_0$  — питомий об'єм, який припадає на один атом). Діселенід ніобію має гексагональну симетрію і має п'ять незалежних пружних модулів:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{13}$  та  $C_{44}$ . Шість силових сталих (дві — описують ковалентну взаємодію Nb–Se, три — описують металеву взаємодію Nb–Nb та сталу  $\alpha_0$ , через яку виражаються всі ван-дер-ваальсові взаємодії), використовуючи (3.8.), можна знайти по відомим пружним модулям і рівняння  $C_{13} = C_{31}$ . Останнє рівняння - наслідок умови симетрії тензора пружних модулів  $c_{iklm}$  щодо перестановки пар індексів, яке є умовою переходу рівнянь динаміки решітки в рівняння теорії пружності (див., наприклад, [66]). Якщо  $C_{13} = C_{31}$ , то інші умови  $c_{iklm} = c_{lmik}$  виконуються тотожно.

Однак з п'яти пружних модулів діселеніду ніобію тільки чотири надійно визначені з експериментів по вимірюванню швидкостей звуку вздовж високосиметричних напрямків [67]:  $C_{11} \approx 1,94 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>;  $C_{12} \approx 9,1 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>;  $C_{33} \approx 4,2 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>;  $C_{44} \approx 1,8 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>. Пружний модуль  $C_{13}$  в вираженні для швидкостей звуку в високосиметричних напрямках не входить. Відсутність напруженості на поверхні кожного тришарового «сендвіча» та аналіз згинальної жорсткості шарів діселеніду ніобію [68] дозволяє припустити, що взаємодію Nb–Se, так само як і взаємодію SeI–SeII, можна вважати чисто центральною ( $\beta(\text{Nb–Se}) = 0$ ). В результаті такого припущення для силових сталих NbSe<sub>2</sub> отримуємо значення, наведені в табл. 3.1.

Наведені в [61] результати розрахунку в рамках даної моделі фононної густини станів і спектральних густин, що відповідають зсувам атомів ніобію і селену уздовж різних кристалографічних напрямків, показали дуже гарну згоду з даними нейтронографічного експерименту [63]. Зокрема, було

досягнуто практично повний збіг частот перетинів акустичних мод з малодисперсними оптичними гілками і зламів або піків на розрахованих спектральних густинах. Це свідчить про справедливість зроблених вище припущень, адекватності запропонованої моделі та її придатності для кількісних розрахунків коливальних характеристик діселеніду ніобію.

Таблиця 3.1.  
Силові сталі для  $NbSe_2$ .

Взаємодія	Силові сталі, $10^4$ дин/см		
	$\alpha$	$\beta_x$	$\beta_z$
Nb – Nb	6,6989	– 0,664168	0,0507793
Nb – Se	1,5984	0	0
SeI – SeI	1,44888	– 0,253886	– 0,0253886
SeII – SeII	1,44888	– 0,0253886	– 0,0253886
SeI – SeII	0,918881	0	0

Наведемо результати розрахунків фононної густини станів та спектральних густин, що відповідають зміщенням атомів ніобію та селену вздовж різних кристалографічних напрямків. Розрахунки були проведені рекурсивним методом [61] як для масивного кристалу, що складається з багатьох тришарових «сендвічів», так і для одного окремо взятого тришарового «сендвічу».

Обрив слабкого ван-дер-ваальсового зв'язку, який (це було обґрунтовано в розділі 1) можна вважати суто центральним, тобто таким, що не призводить до напруження кристалічної решітки, описується в рамках моделі Ліфшиця-Розенцвейга [64], тобто силову константу  $\alpha_0$  слід прирівняти нулю, а решту силових констант залишити без зміни.

На Рис. 3.3а приведені фононні густини станів масивного кристалу  $NbSe_2$  (суцільна лінія) та одного з утворюючих його тришарових «сендвічів»

(штрихова лінія). Видно, що основні зміни в поведінці цих функцій відбуваються в низькочастотній області. Якщо для масивного зразку фононна DOS до частоти близько  $57 \text{ cm}^{-1}$  має типовий тривимірний вигляд (на цій частоті ізочастотна поверхня вперше торкається межі зони Бріллюена і відбувається перехід від замкнених ізочастотних поверхонь до відкритих), то фононна густина станів тришарового «сендвічу», як і слід було очікувати, майже зовсім не демонструє тривимірної поведінки. В області високих частот (вищих за  $134 \text{ cm}^{-1}$ ) обидві густини станів практично зливаються й мають вигляд, характерний для квазідвовимірних сполук. Краще порозумітись у поведінці фононних густин та їхній зміні при виділенні окремого «сендвічу» можна проаналізувавши спектральні густини  $\rho_i(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \left( \hat{h}_0^{(i)}, [\omega^2 \hat{I} - \hat{L}]^{-1} \hat{h}_0^{(i)} \right)$ , що відповідають зміщенням різних атомів вздовж різних кристалографічних напрямків, або парціальних внесків  $g_i^{(s)}(\omega)$  у повну густина станів від зміщення атому підгратки  $S$  в кристалографічному напрямку  $i$ .

Так на рисунку 3.3б. приведені парціальні внески в фононну густина станів від зміщень атомів ніобію вздовж площини шару (вони дорівнюють  $\frac{2}{9}$  відповідних спектральних густин). Суцільна лінія відповідає суцільному зразку, а штрихова – окремому тришаровому «сендвічу». Видно, що саме ці зміщення обумовлюють високочастотні властивості сполуки, зокрема раманівські резонансні частоти [34]. Визначною особливістю відповідних спектральних густин є квазідвовимірний вигляд. Вплив на ці густини при виділенні тришарового «сендвічу» дуже слабкий.

Квазідвовимірна поведінка фононних спектрів може призводити (особливо у випадку окремих тришарових структурних елементів до специфічних особливостей в поведінці електронних спектрів, на зразок розглянутих в [65] для електронного спектру графену.

Для парціальних внесків  $g_c^{(\text{Nb})}(\omega)$  ( $\frac{1}{9}$  відповідних спектральних густин), що приведені на рисунку 3.3в, характерна більша зміна поведінки при виділенні окремого тришарового «сендвічу». Зокрема відповідна спектральна густина помітно зростає в низькочастотній частині спектру.

На відміну від внеску зміщень атомів ніобію вздовж площини  $ab$  дані спектральні густини локалізовані в низькочастотній половині смуги квазінеперервного спектру кристалу (при частотах, вищих за  $134 \text{ cm}^{-1}$  відповідні коливання майже не спостерігаються). Спектри коливань атомів вздовж осі  $c$  несуть на собі характерні риси, що характерні для коливань атомів триатомної молекули, що розповсюджуються в площині шарів. При відокремленні тришарового «сендвічу» такі властивості будуть підсилюватись. Зокрема притаманна зазначеним коливанням щілина (близько  $80 \text{ cm}^{-1}$ ) поширюється та стає яскравіше вираженою.

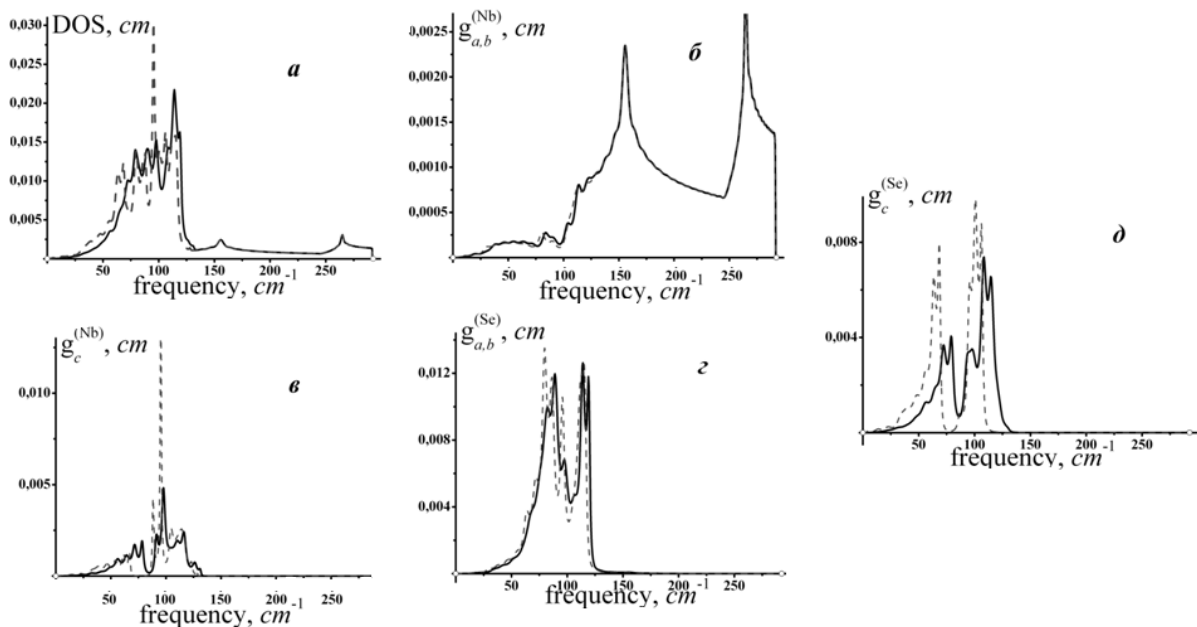


Рис. 3.3. Фононна густина та спектральні густини діселеніду ніобію. Суцільні лінії відповідають масивному зразку, штрихові – відокремленому тришаровому «сендвічу»

Міжатомна взаємодія атомів селену набагато слабша ніж атомів ніобію. Відповідні спектральні густини, що приведені на рисунках 3.3г та 3.3д (для зміщень вздовж та перпендикулярно до площини шарів, відповідно) практично локалізовані на частотах, менших за  $134 \text{ cm}^{-1}$ . Утворення окремого тришарового «сендвічу» для атомів селену означає розрив найслабшого ван-дер-ваальсового зв'язку, який не призводить до релаксації будь яких напруг та зміни решти силових констант. Зміни спектральних густин атомів селену аналогічні до звичайних змін спектральних густин при утворенні вільної поверхні.

### *3.1.3. Середньоквадратичні зміщення атомів та аномалії теплового розширення шаруватого $2H-NbSe_2$ .*

Температурна залежність параметра решітки  $a(T)$  та, відповідно, лінійного коефіцієнта теплового розширення  $\alpha_{ab}(T)$  приводяться вперше. Видно, що залежність  $a(T)$  відрізняється яскраво вираженими (на тлі малих, на межі експериментальної похибки значень) особливостями, одна з яких спостерігається в найближчій околиці  $T_{ХЗГ}$ .

Спостережувані особливості  $a(T)$  та  $\alpha_{ab}(T)$ , згідно виміряним при різних температурах дифрактограмам, не пов'язані зі структурним переходом. Відсутність розширень дифракційних піків вказує на те, що природа цих особливостей пов'язана з пружними напруженнями в решітці. Мінімуми на температурній залежності коефіцієнта лінійного теплового розширення  $\alpha_{ab}(T)$  можуть бути в цьому випадку пояснені специфікою атомної динаміки кристалічних структур з сильно анізотропною міжатомною взаємодією [69-71]. Характер анізотропії міжатомної взаємодії в з'єднанні  $2H-NbSe_2$  визначається слабким зв'язком між шарами, що приводить до збільшення вкладу поперечних зсувів атомів в коливальні спектри. В результаті в низькочастотній області як акустичних, так і оптичних гілок



фононного спектру виникають короткохвильові фонони з довжиною хвилі порядку міжшарової відстані. Їх внесок в термодинамічні властивості зростає при зниженні температури в міру вимерзання теплових коливань атомів. Тому аналіз експериментальних результатів проведено нами в квазігармонічному наближенні динаміки решітки, що дозволило в рамках моделі [23] врахувати дискретність решітки і виділити внесок низькочастотних короткохвильових фононів в виміряні залежності.

Раніше в роботах [72, 73] для температурної залежності  $\alpha_{ab}(T)$  шаруватого з'єднання було отримано такий вираз

$$\alpha_{ab}(T) = A \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{ab}^2 \rangle_T [\delta - \Delta(T)], \quad (3.9.)$$

де  $A$  та  $\delta$  - параметри, пов'язані з ангармонічними силовими константами,  $\langle u_{ab}^2 \rangle_T$  - середньоквадратичні зміщення атомів в площині шарів,  $\Delta(T) \equiv \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{\perp}^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{ab}^2 \rangle_T$  и  $\langle u_{\perp}^2 \rangle_T$  - середньоквадратичне зміщення атомів в нормальному до шарів напрямку. Дана формула відображає той факт, що в шаруватих кристалічних структурах амплітуди коливань атомів уздовж напрямків слабого зв'язку значно вище, ніж в напрямках сильного зв'язку. Зміщення атома вздовж напрямку слабого зв'язку призводить до збільшення відстані між атомами всередині шару на величину  $\Delta l$ , пропорційну квадрату цього зміщення  $u_{\perp}^2$ , внаслідок чого в шарі виникає стискаюча сила  $\sim \Delta l$ , яка обумовлює так званий «мембранний ефект» [69]. Вперше на це вказав І.М. Ліфшиць [69], який пов'язав мембранний ефект з вигинистими коливаннями шарів, що мають квадратичний закон дисперсії в довгохвильовій області. Однак в подальшому аналогічні особливості на температурних залежностях КЛТР в напрямку вздовж шарів були виявлені і для ряді шаруватих кристалів, фононні спектри яких такі гілки не містили (див., наприклад, [70]). Оскільки середньоквадратичні зміщення вздовж напрямку слабого зв'язку ростуть швидше і виходять на класичну межу

істотно раніше, ніж уздовж напрямків сильного зв'язку, функція  $\Delta(T)$  має максимум. З (3.9) випливає, що температура максимумів на температурній залежності повинна збігатися з температурою мінімуму на температурній залежності коефіцієнта лінійного теплового розширення  $\alpha_{ab}(T)$ .

Шарувате з'єднання гексагональної модифікації діселеніду ніобію складається з шарів, в кожному з яких взаємодія між утворюючими його площинами Nb та Se не є слабкою, тому що це ковалентна взаємодія Nb-Se. Яка веде, в тому числі і до аномалій в поведінці теплового розширення, сильна анізотропія міжатомних взаємодій зумовлена слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією між шарами. Тому високі значення коливальних амплітуд, які здатні стиснути кристал вздовж напрямку базисної площини, можуть бути характерні для декількох коливальних мод, поляризованих вздовж кристалографічного напрямку  $c$ . Відмінності в поведінці температурних залежностей величин середньоквадратичних зміщень і, отже, формування максимумів на величинах  $\Delta(T)$ , що відрізняються один від одного по температурі, можна очікувати від трьох взаємно ортогональних комбінацій зміщень атомів, що складають одну трьохатомну квазімолекулу, яка формує шари  $2H-NbSe_2$ , а саме:

1) синфазного зміщення вздовж осі  $c$ ,  $Se^{\uparrow}Nb^{\uparrow}Se^{\uparrow}$ , яке є комбінацією мод акустичної  $B_{2g}^2$

2) протифазного зміщення вздовж осі  $c$  атомів селену при атомі ніобію, що покоїться  $Se^{\uparrow}Nb^{\circ}Se^{\downarrow} - A_{1u} \oplus B_{1u}$  та

3) зміщення, при якому атоми селену рухаються синфазно один одному, але в протифазі до атому ніобію  $Se^{\uparrow}Nb^{\downarrow}Se^{\uparrow} - A_{2u} \oplus B_{2g}^1$ .

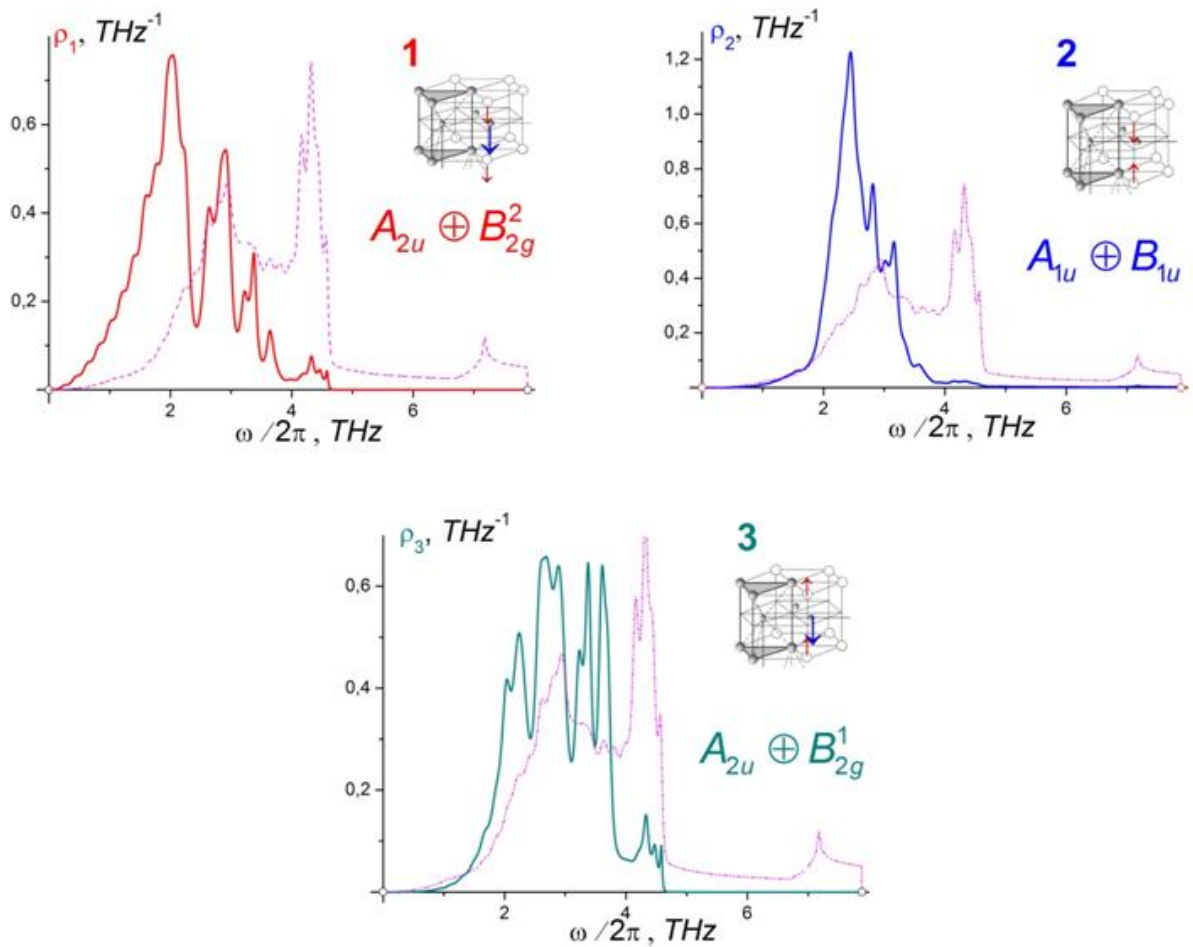


Рис. 3.4. Спектральні густини, породжені колективними зміщеннями, які обумовлюють стиснення шарів діселеніду ніобію (штрихова лінія – фононна густина станів  $2H-NbSe_2$ ).

Спектральні густини, породжені цими зміщеннями, приведені на Рис 3.4. (фрагменти 1 - 3, відповідно). На кожному з фрагментів штриховою лінією зображена спектральна густина, породжена синфазним зміщенням атомів тієї ж трьохатомної квазімолекули в напрямку вздовж площини шару  $Se \rightarrow Nb \rightarrow Se$ , яке є комбінацією акустичної моди і моди  $E_{2g}^2$ . Похідні відповідних зсувів виражаються через дані спектральні густини як

$$\frac{\partial}{\partial T} \langle u_h^2 \rangle_T = \frac{\hbar^2}{4mkT^2} \int_D \rho(\omega) \text{sh}^{-2} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) d\omega, \quad (3.10.)$$

де  $m$  ефективна маса. Для випадків синфазних зміщень атомів (як уздовж шарів, так і вздовж осі  $c$ ) ця маса рівна  $m_{\text{Nb}} + 2m_{\text{Se}}$ , а для протифазного зміщення атомів селену  $m_{\text{Se}}$ . Спектральні густини, породжені зміщеннями 1) та 3), на відміну від спектральної густини, породженої зміщенням  $\text{Se} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Se}$  повністю розташовані в нижній частині смуги квазінеперервного спектру, хоча основний внесок в дані величини вносять оптичні фонони (фонони низьколежачих оптичних гілок [74]). Тому на температурні залежності середньоквадратичних зміщень швидше виходять на класичну межу в випадках 1) – 3), ніж для синфазних зміщень в площині шару і на залежностях, розрахованих для кожного з зміщень 1) – 3) повинен бути присутнім низькотемпературний максимум.

Розрахунок величини  $\Delta_i(T) = \frac{\partial \langle u_i^2 \rangle}{\partial T} / \frac{\partial \langle u_{ab}^2 \rangle}{\partial T}$  ( $i=1,2,3$ ) був проведений методом якобієвих матриць в рамках моделі, запропонованої в [74, 75], де були визначені силові сталі, що описують ван-дер-ваальсовий, ковалентний і металевий зв'язки, що співіснують в діселеніді ніобію.

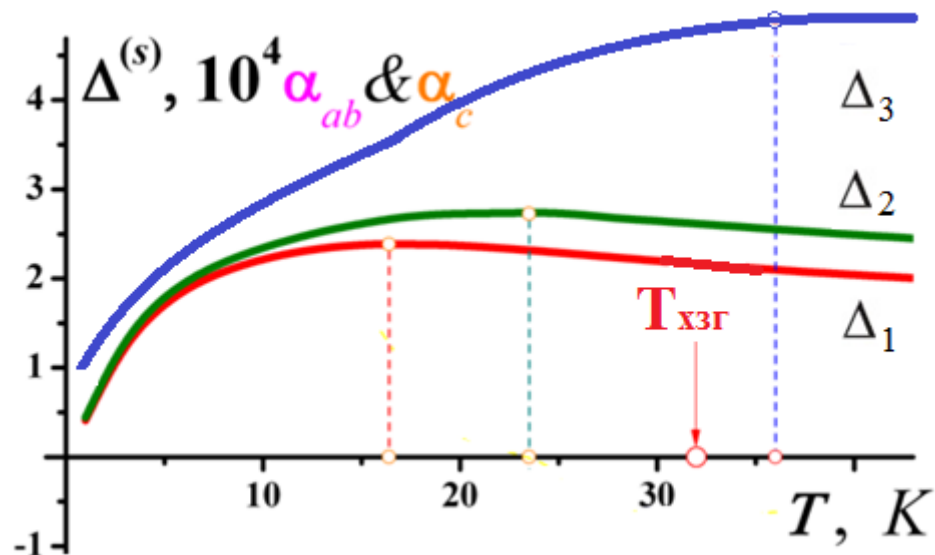


Рис. 3.5. Залежності  $\Delta_i(T)$  вздовж різних кристалографічних напрямків діселеніду ніобію.

На Рис. 3.5. представлені величини  $\Delta_i(T)$  для кожного з цих зміщень. На кожній кривій  $\Delta_i(T)$  є чітко виражений максимум, причому ці максимуми помітно різняться і за величиною і за температурою. Досить високе значення згинальної жорсткості діселеніду ніобію (див., наприклад, [69]) обумовлюють пологий хід кривих  $\Delta_i(T)$  поблизу цих максимумів. Відзначимо, що згинальна жорсткість тришарових сендвічів, що формують кристал діселеніду ніобію, формується не стільки нецентральною взаємодією атомів з одного шару, як в разі графенових шарів [76], а є наслідком їх кінцевої товщини і властивому такому сендвічу відмінності від нуля всіх шести пружних модулів. Дана згинальна жорсткість добре описується виразом, отриманим в рамках теорії пружності [70].

На рисунку 3.6. представлений результат рентгенівського визначення КЛТР  $\alpha_{ab}(T)$  в температурному інтервалі  $T \in [12K, 32K]$  та температурна залежність  $\alpha_c(T)$ . Температурна залежність  $\alpha_c(T)$  монотонна, залежність  $\alpha_{ab}(T)$  демонструє істотну немонотонність поведінки і приймає в температурному діапазоні вимірювань негативні значення на трьох температурних інтервалах. Температура одного ( $T_{\text{хзг}}$  – відмічена на рисунку). Температури двох інших мінімумів добре узгоджуються з температурами максимумів на залежностях  $\Delta_1(T)$  та  $\Delta_2(T)$  Температура максимуму на кривій  $\Delta_3(T)$ , яка відповідає більш високочастотним коливанням, породженим зміщенням 3), лежить за межами проведеного експерименту.

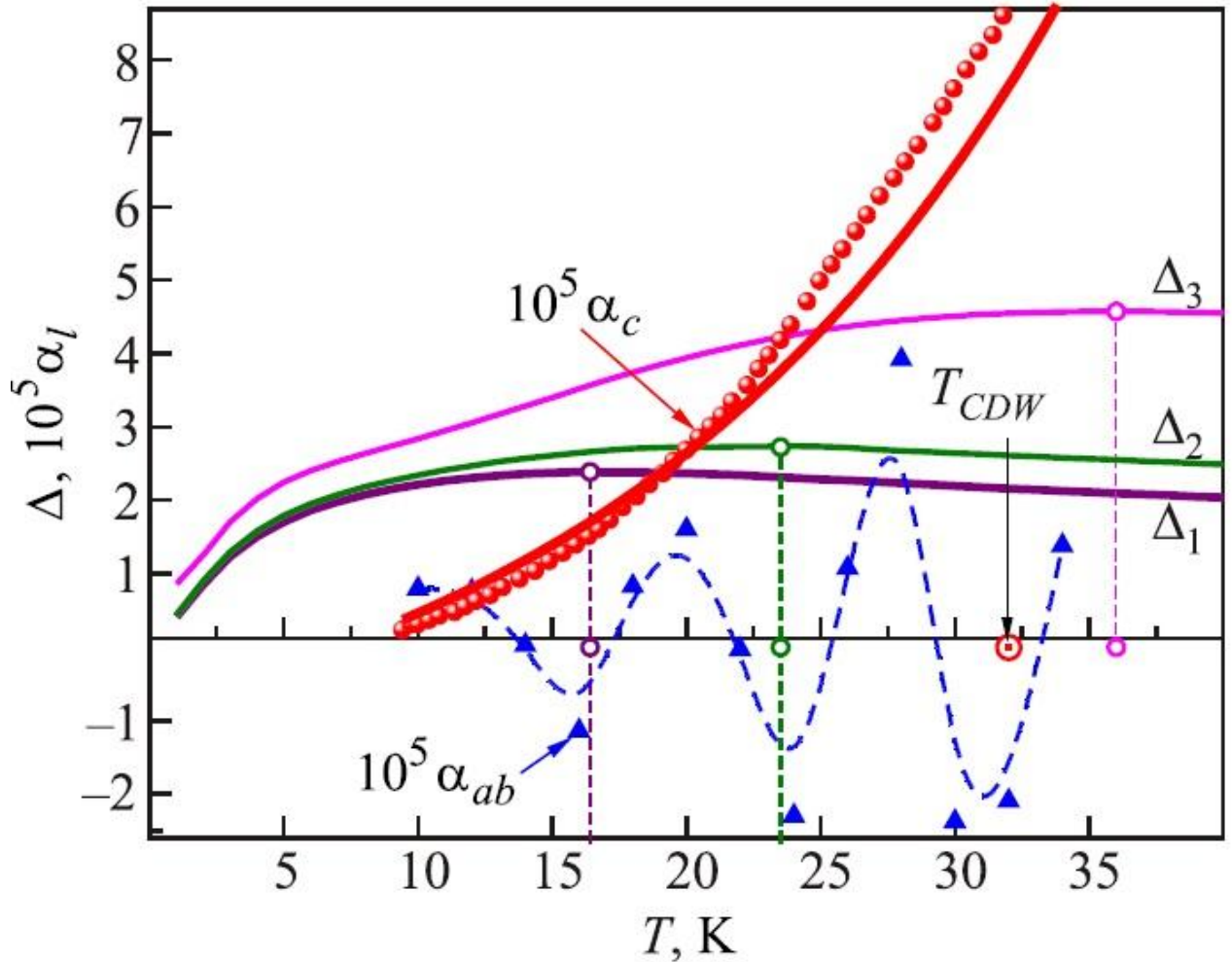


Рис. 3.6. Залежності  $\alpha_{ab}(T)$ ,  $\alpha_c(T)$  та  $\Delta_i(T)$  вздовж різних кристалографічних напрямків діселеніду ніобію (символи  $\blacktriangle$  и згладжена крива - штрихова лінія), а також представлений КЛТР  $\alpha_c(T)$  (символи  $\bullet$  – рентгенівський, а суцільна лінія - нейтронографічний методи).

Таким чином, можна стверджувати, що особливості поведінки фононного спектру NbSe<sub>2</sub> проявляються в поведінці КЛТР  $\alpha_{ab}(T)$  даного з'єднання у вигляді низькотемпературних мінімумів, причому в цих точках значення  $\alpha_{ab}(T) < 0$ . Температури цих мінімумів добре збігаються з температурами максимумів на відношеннях похідних від середньоквадратичних флуктуацій, що породжені трьома взаємно ортогональними зміщеннями атомів, що лежать в різних моношарах одного тришарового структурного елементу, що утворює даний кристал.

Слід зазначити, що абсолютні значення КЛТР в напрямку слабого зв'язку  $\alpha_c(T)$  не перевищують значень КЛТР в площині шарів  $\alpha_{ab}(T)$ , а на деяких температурних інтервалах навіть помітно нижче КЛТР  $\alpha_{ab}(T)$ . Це свідчить про малість ангармонічних силових сталих уздовж осі  $c$ , оскільки і середньоквадратичні зміщення атомів і похідні від середньоквадратичних зміщень по температурі, природно, беруть найбільші значення саме для напрямків вздовж слабого зв'язку.

Відзначимо згоду мінімумів на температурній залежності КЛТР  $\alpha_{ab}(T)$  при температурах 16 і 22 К, при яких діселенід ніобію знаходиться в стані з хвилею зарядової густини, і максимумів на функціях  $\Delta_i(T)$ , розрахованих в рамках моделі, запропонованої в [75]. У цих роботах силові сталі  $2H\text{-NbSe}_2$  визначені на основі експериментальних даних, отриманих при більш високих температурах. Тому така згода результатів свідчить про те, що при переході в стан з хвилею зарядової густини зміна силових сталих міжатомної взаємодії в  $2H\text{-NbSe}_2$  незначна.

Досить високе значення згинальної жорсткості  $2H\text{-NbSe}_2$  [23] обумовлює пологий хід кривих  $\Delta(T)$  поблизу максимумів, тому положення максимумів визначалися за допомогою статистичного аналізу та побудови похідних (відповідно криві  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ ). Таким чином, особливості на залежності  $\alpha_{ab}(T)$  можуть бути пояснені «мембранним ефектом», які обумовлені коливаннями решітки в перпендикулярному до шарів напрямку. Раніше мікроскопічна теорія мембранного ефекту дозволила пояснити поведінку температурних залежностей теплового розширення високотемпературних надпровідників серії  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , що складаються з моноатомних шарів. Анізотропія пружних модулів в таких з'єднаннях порівняно невелика, і особливості температурних залежностей коефіцієнта лінійного теплового розширення в цьому випадку визначаються локальною анізотропією [77].

Відзначимо, що при досить низьких температурах, коли вклад в термодинамічні характеристики низькочастотних короткохвильових фононів (іншими словами - дискретності решітки) зростає, стає істотною така обставина. Ангармонічні сталі, пов'язані з поперечним зміщеннями атомів, в  $2H-NbSe_2$  визначаються 1) слабкими ван-дер-ваальсовими силами, що відповідають взаємодії між шарами, 2) слабкими нецентральною взаємодіями атомів у шарі і 3) малими [12] проекціями на ось  $c$  ковалентних сил, діючих між атомами ніобію і селену. Тому вони виявляються значно менше, ніж ангармонічні силові сталі, що пов'язані зі зміщеннями атомів уздовж шарів. При цьому абсолютні значення КЛТР  $\alpha_c(T)$  не перевищують  $\alpha_{ab}(T)$  (згідно з результатами даної роботи і низькотемпературної ділянки залежностей КЛТР [17]), хоча середньоквадратичні зміщення атомів уздовж осі  $c$  і їх похідні по температурі істотно вище, ніж в площині шарів. Це характерно для мембранного ефекту на відміну від так званого Пуассонівського стиснення (див., наприклад, [32]). Відзначимо також, що подібні прояви анізотропії міжатомних взаємодій, можуть не спостерігатися в вимірах на монокристалах методом ємнісної дилатометрії високого дозволу. Це обумовлено статистичними «відхиленнями» осей кристала в діапазоні кутів  $\pm 1^\circ$  через зміщення атомів, пов'язаних з їх коливальним рухом. При низьких температурах основний вклад належить нульовим коливанням, а відповідний зсув атомів становить 2% параметра решітки [78].

### **3.2. Фононний спектр і коливальні характеристики графенових наноплівки.**

Розглянемо атомну динаміку надтонких плівок графіту. Очевидно, що плоска форма вільного графенового моношару не є стійкою тому, що навіть при  $T=0$  середньоквадратичні зміщення атомів в напрямку, перпендикулярному шару, розходяться. Тому проаналізуємо фононний



спектр і середньоквадратичні амплітуди коливань в плівках, що складаються з двох і трьох графенових моношарів (результати експериментальних досліджень плівок графена викладені в [70]).

Шаруватий кристал графіту складається з пов'язаних слабкими ван-дер-ваальсовими силами графенових моношарів. Міжатомна взаємодія в графенових шарах дуже сильна. Цим обумовлено колосальне значення температури Дебая графіту ( $\Theta_D \approx 2500 \text{ K}$ ). Для графіту характерна надзвичайно сильна анізотропія пружних властивостей ( $C_{11}/C_{44} \geq 300$  – див., наприклад, [79]). Стійкість кристала (його температура плавлення  $\sim 4000 \text{ K}$ ) забезпечується високою згинальною жорсткістю шарів (див., наприклад, [76]), що надає поперечній акустичній гілці фононного спектру, що поляризована вздовж осі шостого порядку, характерний квазізгинний вигляд. Дана дисперсійна крива була виявлена методом розсіювання непружних нейтронів [79] (див. ліву врізку на Рис. 3.7а).

В роботі [71] показано, що в графіті, на відміну від діселеніду ніобію, міжшарова взаємодія містить як центральні, так і нецентральні сили. Тому виникнення поверхні в цьому випадку не може бути описано в рамках моделі Ліфшиця-Розенцвейга, а буде характеризуватися поверхневою реконструкцією і релаксацією. У той же час цілком природно припустити, що обрив міжшарових зв'язків, тобто слабких ван-дер-ваальсових міжшарових взаємодій, не повинен змінити ні відстані між атомами в графенових шарах, ні силові сталі, що характеризують внутрішньшарову взаємодію. Поверхневі реконструкція і релаксація зведуться лише до зміни міжшарових відстаней і силових сталих  $\alpha_4$  і  $\beta_4$ , а також  $\alpha_5$  і  $\beta_5$ , що характеризують міжшарову взаємодію.

Умова  $\sigma_{iznz} = 0$ , виконання якої, зокрема, забезпечує плоску форму шарів, призводить до такого ж співвідношення між силовими сталими і параметрами решітки, що і умова  $C_{13} = C_{31}$ . Для випадку тонких плівок, що складаються з  $N$  моношарів, дана умова запишеться так:

$$\beta_{1z} + 6\beta_2 + \beta_2 = \frac{N}{N-1} \frac{2}{3a^2} [r_4^2 \beta_4 - 9(r_1^2 - 2r_4^2) \beta_5]. \quad (3.11.)$$

В [24] також показано, що ван-дер-ваальсова міжшарова взаємодія в графіті з досить високою точністю може бути описана потенціалом Ленарда-Джонса, і визначені параметри цього потенціалу. Звідси для розглянутих тонких плівок графіту можна легко знайти як міжшарову відстань, так і силові сталі, що описують міжшарову взаємодію в таких об'єктах.

Для двошарової плівки (біграфен):

$$r_4 \approx 3,636 \text{ \AA}; \alpha_4 \approx 372,82 \frac{\text{дин}}{\text{см}}; \beta_4 \approx 35,10 \frac{\text{дин}}{\text{см}};$$

$$r_5 \approx 3,902 \text{ \AA}; \alpha_5 \approx -87,44 \frac{\text{дин}}{\text{см}}; \beta_5 \approx 41,43 \frac{\text{дин}}{\text{см}}.$$

Для тришарової плівки (триграфен):

$$r_4 \approx 3,453 \text{ \AA}; \alpha_4 \approx 1585,10 \frac{\text{дин}}{\text{см}}; \beta_4 \approx -15,34 \frac{\text{дин}}{\text{см}};$$

$$r_5 \approx 3,713 \text{ \AA}; \alpha_5 \approx 162,60 \frac{\text{дин}}{\text{см}}; \beta_5 \approx 40,66 \frac{\text{дин}}{\text{см}}.$$

Середньоквадратичні зміщення атомів підґратки  $s$  вздовж кристалографічного напрямку  $i$  пов'язані з фононним спектром кристала таким виразом (див., наприклад, [10])

$$\left\langle [u_i^{(s)}]^2 \right\rangle_T = \frac{\hbar}{2m_s} \int_D \frac{\rho_i^{(s)}(\omega)}{\omega} \text{cth} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) d\omega, \quad (3.12.)$$

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

$$\rho_i^{(s)}(\omega) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha=1}^{3q} \int_{\omega_\alpha(\mathbf{k})=\omega} \frac{|e_{i\alpha}^{(s)}(\mathbf{k})|^2}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_\alpha(\mathbf{k})|} \cdot dS_\alpha \quad (3.13.)$$

На Рис. 3.7. наведені вклади в фононну густину атомних зміщень уздовж різних кристалографічних напрямків  $\rho_i(\omega) = q^{-1} \sum_{s=1}^q \rho_i^{(s)}(\omega)$  для графіту (криві 1) та графенових наноплівочок: біграфена (криві 2) і триграфена (криві 3)

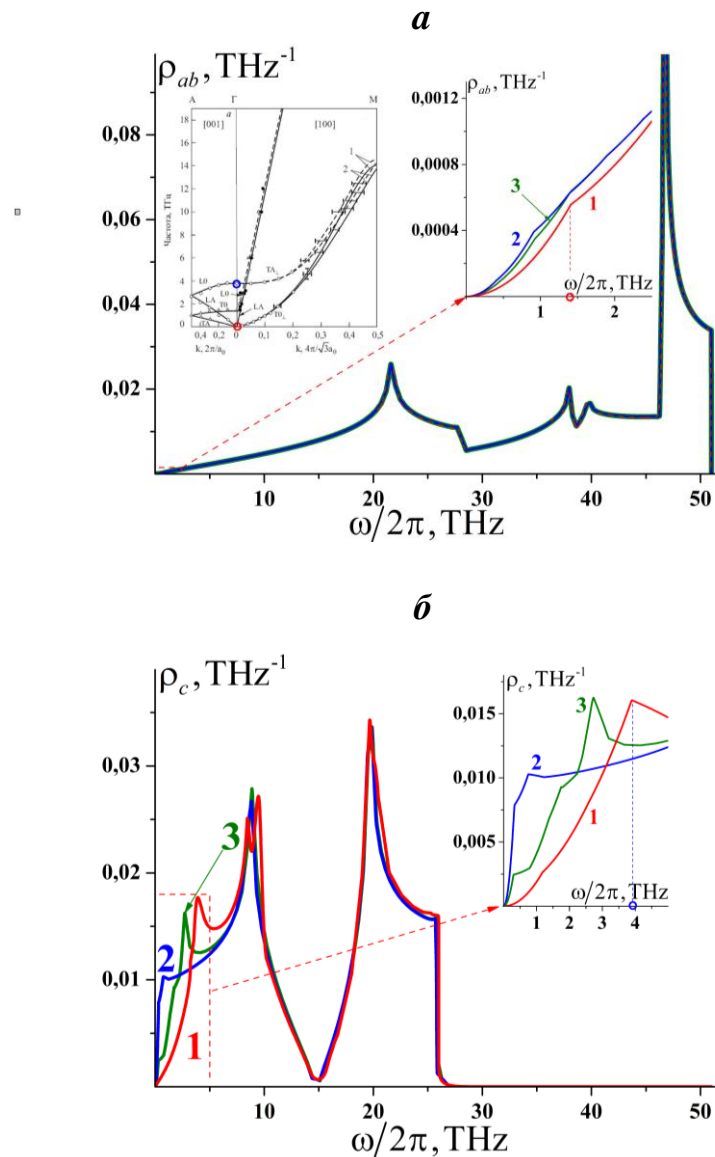


Рис. 3.17. Вклади в фононні густини графіту (криві 1), бі- і триграфена (криві 2 і 3, відповідно) від атомних зсувів уздовж шарів (фрагмент а) і в нормальному до шарів напрямку (фрагмент б)

Поведінку величин  $\rho_i(\omega)$  в області низьких частот, яка визначає низькотемпературні термодинамічні характеристики, представлено на врізках до обох фрагментів. Видно, що при частотах, відповідних відкриттю уздовж осі шостого порядку ізочастотних поверхонь поперечних акустичних фононних гілок, відбувається перехід поведінки функції графіту від тривимірного ( $\sim \omega^2$ ) до двувимірного ( $\sim \omega$ ). Аналогічна зміна поведінки

функцій  $\rho_c(\omega)$  відбувається при частоті, що відповідає відкриттю уздовж осі шостого порядку ізочастотних поверхонь поздовжніх акустичних мод. Для бі- і триграфена, коли квазіхвильовий вектор двувимірний, аналогічні переходи відбуваються при найбільшій з дискретних частот, відповідних коливань шарів один відносно одного. Відзначимо, що в двовимірній решітці через квадратичну дисперсію згинальних коливань при  $\omega \rightarrow 0$  спектральна густина  $\rho_c(\omega) \rightarrow \text{const}$ .

Розрахунок спектральних густин (3.13.) був проведений рекурсивним методом [80, 81] з використанням силових сталих, визначених у [74, 75].

На рисунку 8. для різних кристалографічних напрямків представлені температурні залежності усереднених по всіх підгратках величин СКЗ

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

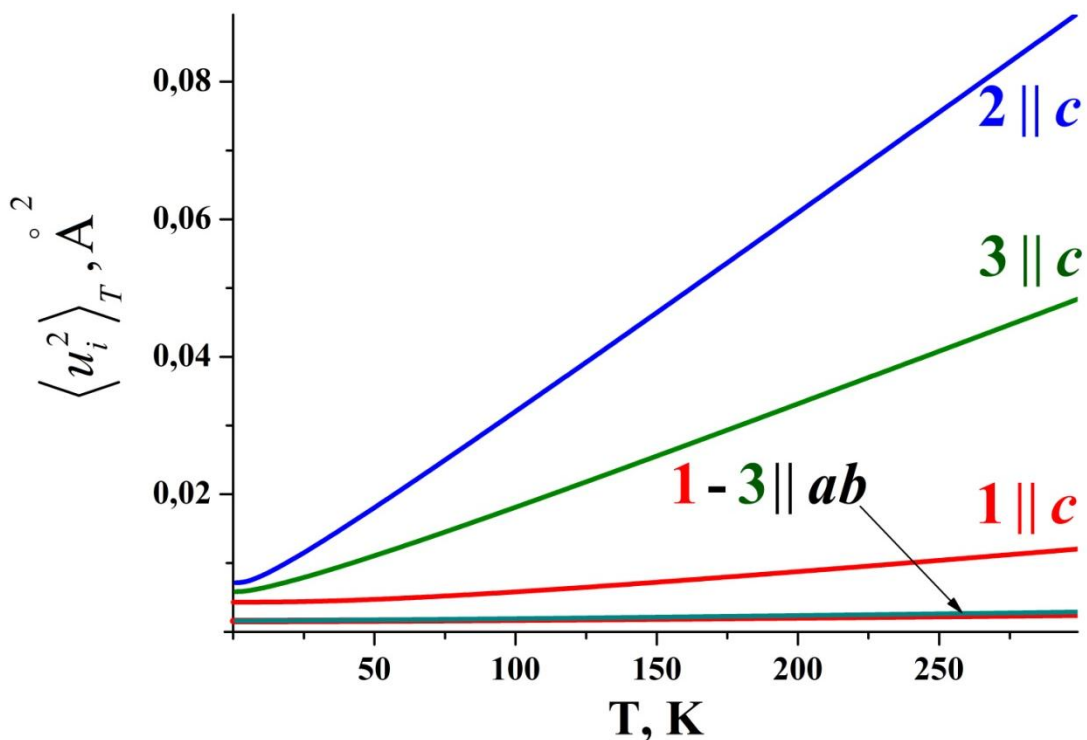


Рис. 3.8. Температурні залежності середньоквадратичних амплітуд атомних зміщень  $\langle u_i^2 \rangle_T = q^{-1} \sum_{s=1}^q \langle [u_i^{(s)}]^2 \rangle_T$ . Розрахункові криві 1 відповідають графіту, криві 2 – біграфену, криві 3 – триграфену.

На рисунку 3.9. показано похідні від даних СКЗ по температурі, а відношення цих похідних  $\Delta(T) = \frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T}{\partial T} / \frac{\partial \langle u_{ab}^2 \rangle_T}{\partial T}$  представлено на Рис. 3.10. Дані залежності розраховані за допомогою спектральних густин (3.13), наведених на Рис. 3.7. Як і на Рис. 3.7., на всіх рисунках (Рис. 3.8. – 3.10.) криві 1 відповідають графіту, а криві 2 та 3 – бі - та триграфену, відповідно. Для бі - і триграфена СКЗ атомних коливань в площині шарів мало відрізняються від відповідної залежності масивного графіту. СКЗ в напрямку вздовж осі шостого порядку, тобто вздовж напрямку слабого зв'язку значно вище і істотно зростає зі зменшенням товщини плівки. Аналогічно швидко ростуть і похідні по температурі  $\frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T}{\partial T}$ , завдяки чому поблизу температур виходу на класичну межу величин  $\langle u_c^2 \rangle_T$  на функціях  $\Delta(T)$  формуються максимуми. Через велику згинальну жорсткість шарів ці максимуми досить пологі - вид кривих  $\Delta(T)$  на Рис. 3.10 аналогічний кривим на Рис. 3.7 б. На Рис 3.10. приведені також експериментальні данні по виміру температурної залежності КЛТР  $\alpha_{ab}$  графіта [65].

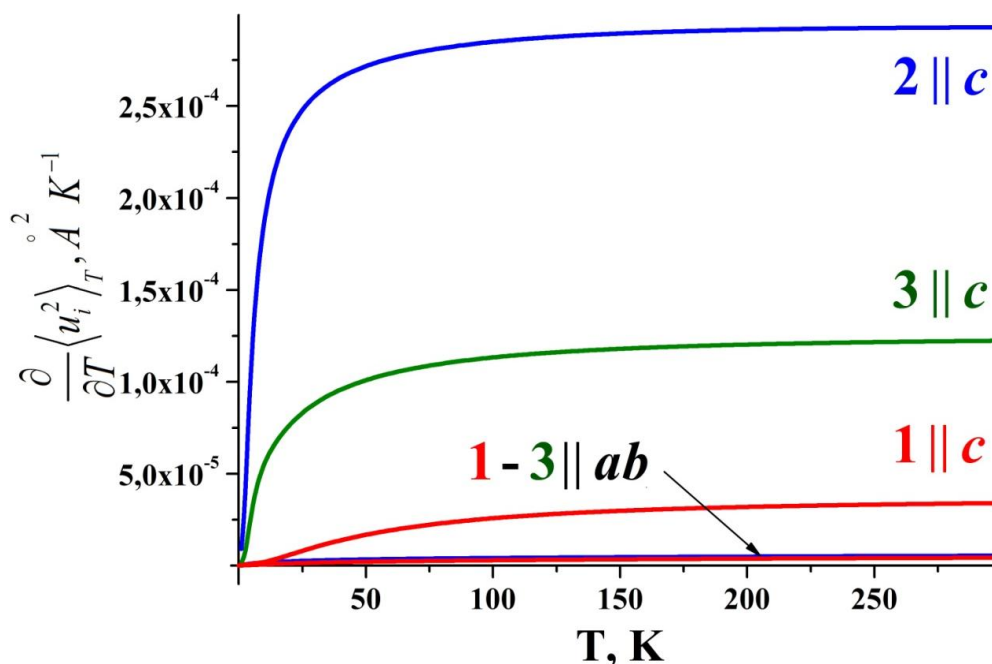


Рис. 3.9. Температурні залежності похідних СКЗ по температурі. Розрахункові криві 1 відповідають графіту, 2 – біграфену, 3 – триграфену.

Висока згинальна жорсткість графенових шарів обумовлює велику ширину температурного інтервалу, на якому КЛТР в площині шарів від'ємний, і пологий хід кривої  $\alpha_{ab}(T)$  на цьому інтервалі. З огляду на вкрай пологий хід цих кривих поблизу точок екстремумів, збіг температур максимуму на кривій 1 фрагмента  $\mathbf{v}$  і мінімуму на кривій  $\alpha_{ab}(T)$  є цілком задовільним, і теплове розширення графіту добре пояснюється в рамках запропонованої в попередньому підрозділі мікроскопічної моделі.

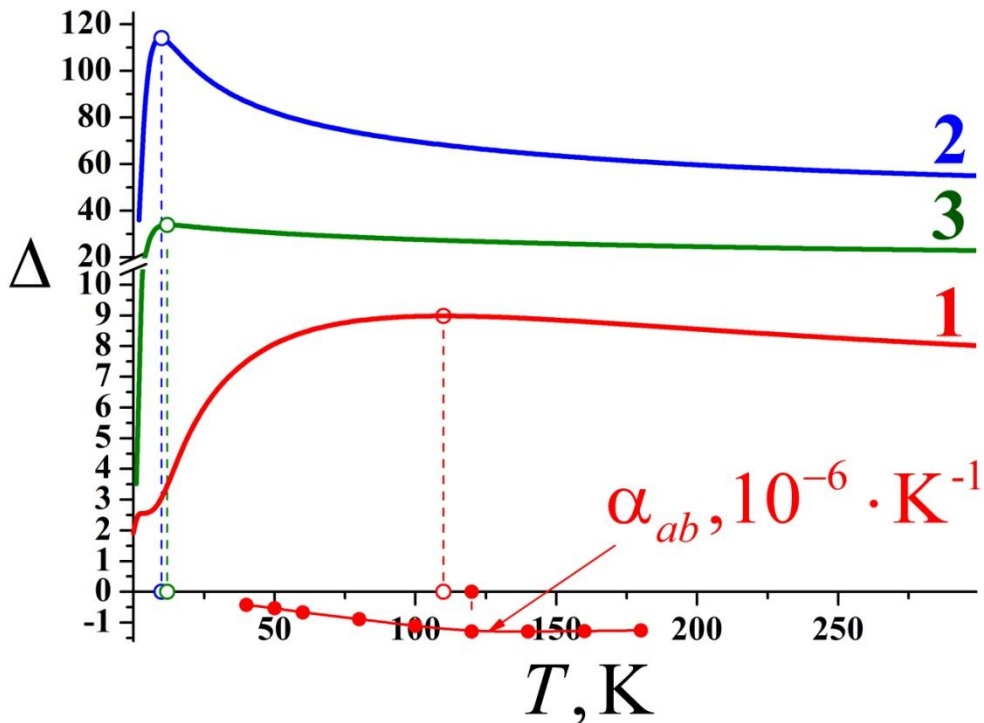


Рис. 3.10. Температурні залежності відношень похідних СКЗ  $\Delta(T) = \frac{\partial}{\partial T} \langle u_c^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{ab}^2 \rangle_T$  та експериментальних значень КЛТР  $\alpha_{ab}$  графіту. Розрахункові криві 1 відповідають графіту, 2 – біграфену, 3 – триграфену.

Анізотропія СКЗ в бі- та триграфені ще вища, ніж в графіті. З вигляду кривих 2 та 3 на фрагменті  $\mathbf{v}$  можна зробити висновок, що КЛТР  $\alpha_{ab}(T)$  даних структур буде негативним в усій області їх існування (тобто до

температур  $\sim 400 \div 500$  К [23]), але температура мінімуму на даній залежності буде істотно нижче, ніж у графіту.

На Рис. 3.11. представлені температурні залежності середньоквадратичних амплітуд атомних зміщень біграфена, триграфена і масивного зразка графіту уздовж графенових шарів і в перпендикулярному до них напрямку. Видно, що амплітуди атомних зміщень уздовж графенових шарів практично не залежать від товщини зразка. Середньоквадратичні амплітуди атомних зсувів уздовж осі  $c$  сильно зростають при зменшенні товщини плівки. Так, при кімнатній температурі амплітуда поперечних коливань атома центрального шару в триграфене (крива  $3c'$ ) вдвічі перевершує відповідну характеристику масивного зразка (крива  $\infty c$ ). Ще вище проходять криві  $3c$  (атом поверхневого шару в триграфені) і  $2c$  (атом біграфена).

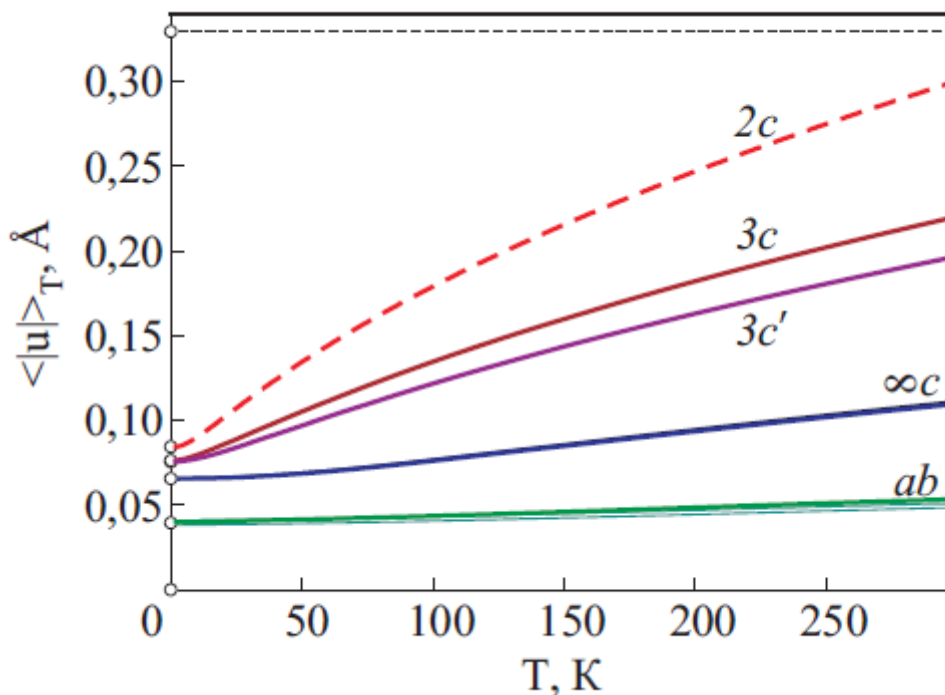


Рис. 3.11. Температурні залежності середньоквадратичних амплітуд атомних зміщень уздовж різних кристалографічних напрямків в наноплівках, що складаються з двох і трьох графенових моношарів.

На рис. 3.11. горизонтальною штриховою лінією відзначено значення середньоквадратичної амплітуди коливань атомів уздовж осі  $c$  в масивному зразку графіту при  $T = 3000$  К. Дана температура приблизно на 1000 К нижче температури плавлення графіту  $T_{me} \approx (3800 \pm 50)$  °С, отже, при  $T = 3000$  К кристалічна решітка графіту має достатній запас стійкості. Оскільки при кімнатних температурах значення середньоквадратичних амплітуд атомних коливань біграфена і триграфена лежать помітно нижче штрихової лінії, біграфен і триграфен мають при кімнатних температурах достатній запас стійкості.

### **3.3. Висновки до розділу 3.**

Таким чином, на основі експериментальних даних по дослідженню температурних залежностей параметрів решітки анізотропних шаруватих сполук проаналізовано особливості на фононних густинах станів надтонких плівок діселеніду ніобію і графену:

- 1) Встановлено, що зв'язок мінімумів на температурних залежностях КЛТР, які активно вивчаються в експерименті, і максимумами на розрахункових залежностях відношень похідних від середньоквадратичних зміщень дозволяє витягувати (або перевіряти) інформацію про міжатомні взаємодії в складних, сильноанізотропних кристалічних структурах.
- 2) На підставі аналізу температурних залежностей середньоквадратичних амплітуд коливань різних атомів в напрямку, нормальному до площини плівки, визначені температурні інтервали стабільності плоскої форми розглянутих наноутворень. Зокрема, показано, що плоска форма біграфена залишається стійкою аж до кімнатних температур.



## РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПРОТЯЖНИХ ДЕФЕКТІВ НА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФЕНОВИХ НАНОПЛІВОК

В даному розділі аналітично і чисельно аналізується зміна електронного спектра графенових матеріалів при наявності протяжних дефектів з обірваними зв'язками.

### 4.1. Електронний спектр графенового моношару розірваного вздовж лінії «zig-zag».

Вище відзначалося (наприклад у розділі 1), що у бездефектній решітці графену атоми різних підґраток фізично еквівалентні (Рис 1.2.), тому їх локальні функції Гріна а, таким чином, і локальні густини станів (LDOS) співпадають.

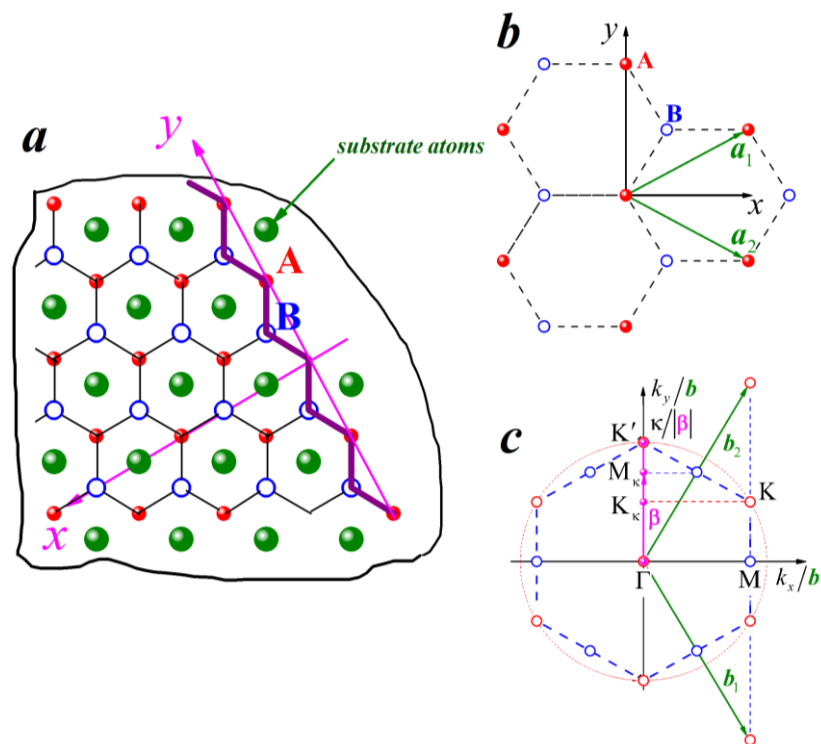


Рис. 4.1. Геометрія задачі (фрагмент **a**), вибір елементарної комірки (фрагмент **b**) та побудова першої зони Бріллюена графену і 1D зони Бріллюена графену з zig-zag границею (фрагмент **c**).

Через специфіку структури 2D кристалічної решітки графену тільки в одній з точок в зворотному просторі (точці 2D першої зони Бріллюена) спектральні гілки стикаються. Уздовж всіх інших напрямків, що йдуть з точки між гілками спектра існує щілина кінцевої ширини. Це обумовлює лінійну (релятивістську) залежність дисперсії електронів поблизу цієї точки (нагадаємо, що в графені  $\varepsilon(\mathbf{K}) = \varepsilon_F$ ). DOS поблизу енергії Фермі має характерну V-подібну (діраківську) сингулярність (крива 1 на Рис. 1.5b).

Поведінка поблизу рівня Фермі дійсної частини функції Гріна  $\text{Re}G(\varepsilon)$  (крива 2 на Рис. 1.5b) свідчить про те, що під впливом різного роду дефектів елементарні збудження з високою ймовірністю будуть локалізовані поблизу цього рівня [87].

Введення в одну з підграток графену дефектів різного типу, природно, порушує цю еквівалентність та призводить до суттєвих відмінностей їх електронних спектрів. Таким видом дефекту, що містить тільки атоми однієї з підграток графенового моношару, є «zig-zag» – границя. У цьому випадку, як добре видно на Рис. 4.1a, як і в разі вакансії, зв'язки обірвані тільки у атомів однієї з підграток (нехай це буде підгратка **A**, як на Рис. 4.1a), в той час як атоми підгратки **B** обірваних зв'язків не матимуть. На відміну від вакансії (точкового дефекту, що руйнує трансляційну інваріантність решітки вздовж усіх напрямків [87-89]), вздовж напрямку даного протяжного дефекту трансляційна унваріантність зберігається.

Введемо в цьому напрямку одновимірні вектор оберненої решітки  $\beta = (0, \beta)$ , квазіхвильовий вектор  $\kappa = (0, \kappa)$  (Рис. 4.1c) і запишемо гамільтоніан (1.5.) у вигляді якобієвої матриці такого вигляду [82,83]:

$$\mathcal{H}_{ik} = a_i(\kappa)\delta_{ik} + b_i(\kappa)(\delta_{i,k+1} + \delta_{i+1,k}), \quad i, k = 0, 1, 2, \dots, \infty, \quad (4.1)$$

де всі діагональні матричні елементи  $a_i(\kappa)$  крім, можливо, першого рівні нулю, а недіагональні  $b_i(\kappa) = \alpha(\kappa) = 2J \cos \frac{\kappa a}{2}$  для непарних значень  $i$  та

$b_i(\kappa) = \beta = J$  - для парних. Побудова 2D першої зони Бріллюена для бездефектного графену та 1D першої зони Бріллюена для задачі, що ми розглядаємо, приведені на Рис. 4.1с.

Відмінність першого діагонального матричного елемента (4.1)  $a_0(\kappa)$  від нуля може бути обумовлена релаксаційними процесами на границі. Будемо вважати, що ці процеси захоплюють тільки ті атоми, у яких відбувається обрив зв'язку і запишемо його як

$$\Lambda(\kappa) = 2\tilde{J} \cos \kappa a. \quad (4.2)$$

Локальну функцію Гріна  $G^{(0)}(\varepsilon, \kappa, \Lambda)$ , яка відповідає лінії, атомів підгратки **A**, що знаходяться на «zig-zag» – границі (вважатимемо цю лінію за початок відліку  $-n=0$ ), можна записати у вигляді нескінченного неперервного дроби [84,85]:

$$G^{(0)}(\varepsilon, \kappa, \Lambda) = \frac{1}{2} \cdot \frac{\varepsilon^2 + 2\Lambda(\kappa) + \beta^2 - \alpha^2(\kappa) + Z(\varepsilon) \cdot \sqrt{(\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2)(\varepsilon^2 - \varepsilon'^2)}}{\Lambda(\kappa)\varepsilon^2 + [\Lambda(\kappa) - \beta^2]\varepsilon + \Lambda(\kappa)[\beta^2 - \alpha(\kappa)]}, \quad (4.3)$$

де введені позначення  $\varepsilon_0^2 \equiv [\alpha(\kappa) + \beta]^2$  та  $\varepsilon'^2 \equiv [\alpha(\kappa) - \beta]^2$ . Функція

$$Z(\varepsilon) \equiv \Theta(-\varepsilon_0 - \varepsilon) + i \cdot \Theta(\varepsilon + \varepsilon_0) \Theta(-|\varepsilon'| - \varepsilon) + \Theta(\varepsilon + |\varepsilon'|) \Theta(|\varepsilon'| - \varepsilon) + i \cdot \Theta(\varepsilon - |\varepsilon'|) \Theta(\varepsilon_0 - \varepsilon) - \Theta(\varepsilon - \varepsilon_0) \quad (4.4)$$

Визначається видом функції Гріна як в двозв'язній полосі квазінеперервного спектру  $\mathcal{D} = [-\varepsilon_0(\kappa), -|\varepsilon'(\kappa)|] \cup [|\varepsilon'(\kappa)|, \varepsilon_0(\kappa)]$ , так і за його межами. При  $\varepsilon \in \mathcal{D}$  функція  $G^{(0)}(\varepsilon, \kappa, \Lambda)$  має уявну частину, яка визначає розподіл за енергіями всередині смуги квазінеперервного спектру для атомів лінії  $n=0$ .

За відсутності релаксації на границі (тобто при  $\Lambda(\kappa) = 0$  знаменник (4.3) буде рівний  $2\alpha^2(\kappa)\varepsilon$ , а функція (4.2) має полюс при  $\varepsilon=0$ , тобто на фермівському рівні, що лежить в щілині  $[-|\varepsilon'(\kappa)|, |\varepsilon'(\kappa)|]$ . Тому з двох коренів знаменника (4.3) при  $\Lambda(\kappa) \neq 0$  виберемо той, що прагне до нуля при  $\Lambda \rightarrow 0$

$$\varepsilon_g(\kappa, \Lambda) = \frac{\sqrt{[\beta^2 - \Lambda^2(\kappa)]^2 + 4\alpha^2(\kappa)\Lambda^2(\kappa)} - \beta^2 - \Lambda^2(\kappa)}{2\Lambda(\kappa)} \quad (4.5)$$

визначає закон дисперсії «приграничної» хвилі, що відщепилася від смуги квазінеперервного спектру.

Відрахування функції (4.3) в даному полюсі, визначає інтенсивність даного дискретного рівня, тобто відносне число квазічастинок, що потрапили в хвилю, що відщепилася. Він дорівнює

$$\mu_g^{(0)}(\kappa, \Lambda) = -\frac{\beta^2 - \Lambda^2(\kappa)}{\Lambda(\kappa)} \cdot \frac{\varepsilon_g(\kappa, \Lambda)}{\sqrt{[\beta^2 - \Lambda^2(\kappa)]^2 + 4\alpha^2(\kappa)\Lambda^2(\kappa)}} \cdot \Theta\left(-\frac{\beta^2 - \Lambda^2(\kappa)}{\Lambda(\kappa)} \cdot \varepsilon_g(\kappa, \Lambda)\right). \quad (4.6)$$

Умова існування даної хвилі, тобто умова позитивності аргументу тета-

функції Хевісайда  $\frac{\beta^2 - \Lambda^2(\kappa)}{\Lambda(\kappa)} \cdot \varepsilon_g(\kappa, \Lambda) < 0$  співпадає з умовою існування

бездисперсивного щільного рівня для випадку  $\Lambda = 0$ , тобто коли  $\kappa \in [-M_\kappa, -K_\kappa] \cup [K_\kappa, M_\kappa]$  (див. Рис. 4.1a). Закон дисперсії поблизу ферміївського рівня є лінійним (релятивістським)  $\varepsilon_g(K_\kappa + x, \Lambda) \approx \mathbf{h}v_F \cdot x$ , де ферміївська швидкість  $v_F$  рівна груповій швидкості в точці  $K_\kappa$ . Групова швидкість, що відповідає дисперсії (4.5), як функція квазіхвильового вектора  $\kappa$  може бути записана в вигляді:

$$v_{gr}(\kappa) = \frac{\partial \varepsilon(\kappa)}{\partial \kappa} \frac{1}{\mathbf{h}} = -\frac{\Lambda'(\kappa)}{\mathbf{h}} \cdot \mu_g^{(0)}(\kappa, \Lambda) - \frac{aJ^2 \sin a\kappa}{\mathbf{h}} \cdot \frac{\Lambda(\kappa)}{\sqrt{[\Lambda^2(\kappa) - J^2]^2 + 16J^2\Lambda^2(\kappa)\cos^2 \frac{\kappa a}{2}}} \quad (4.7)$$

З урахуванням (4.2),  $v_F^{(g)} = \frac{a\sqrt{3}}{\eta} \frac{J^2 \tilde{J}}{J^2 + \tilde{J}^2} = \frac{v_F^{(0)}}{\sqrt{3}} \frac{J \cdot \tilde{J}}{J^2 + \tilde{J}^2}$ , де  $v_F^{(0)} = 3aJ/2\eta$  –

ферміївська швидкість бездефектного графену з дисперсією (1.6). При виконанні умови (4.2) дисперсійному співвідношенню (4.5) відповідає

густина станів  $g_g(\varepsilon) = \frac{a}{\pi\eta} \cdot v_{gr}^{-1}(\varepsilon)$ , де  $v_{gr}(\varepsilon)$  – групова швидкість виражена як

функція енергії. Внески щільної хвилі в LDOS атомів різних ліній  $n \geq 0$  рівні

$\rho_g^{(n)}(\varepsilon) = g_g(\varepsilon) \cdot \mu_g^{(n)}(\varepsilon)$ , де

$$\mu_g^{(2m+1)} = \mu_g^{(0)} \cdot \left(-\frac{\beta}{\Lambda}\right)^{2m} \left[ \frac{\sqrt{(\beta^2 - \Lambda^2)^2 + 4\alpha^2 \Lambda^2} - (\beta^2 - \Lambda^2)}{2\Lambda\alpha} \right]^{2(m+1)} \xrightarrow{\Lambda \rightarrow 0} 0; \quad (4.8)$$

$$\mu_g^{(2m)} = \mu_g^{(0)} \cdot \left[ -\frac{\beta}{\Lambda} \cdot \frac{\sqrt{(\beta^2 - \Lambda^2)^2 + 4\alpha^2 \Lambda^2} - (\beta^2 - \Lambda^2)}{2\Lambda\alpha} \right]^{2m} \xrightarrow{\Lambda \rightarrow 0} \left(-\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2m}.$$

На рисунку 4.2 представлена еволюція з ростом  $n$  LDOS при  $\tilde{J} = 0,1J$ .

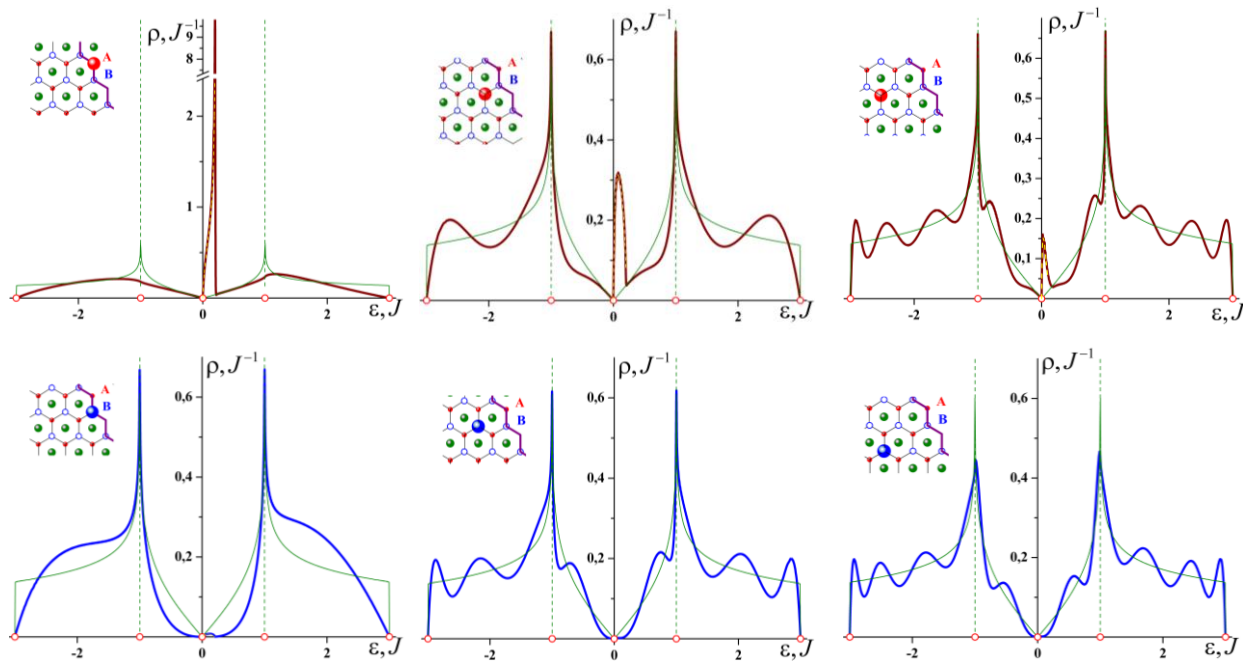


Рис. 4.2. Еволюція з ростом  $n$  електронних LDOS (для атомів позначених на візках кожного фрагменту) при виникненні щільної хвилі з дисперсією (4.5).

На LDOS атомів підгратки **A** поблизу рівня Фермі ( $\varepsilon=0$ ) в зоні провідності виникають піки шириною  $2\tilde{J}$ , які співпадають зі спектральними густинами  $\rho_g^{(n)}(\varepsilon)$  розрахованими за допомогою формул (4.8), для парних  $n$ . Ці функції представлені на фрагментах Рис. 4.2. штриховими лініями, які повністю накладаються на криві LDOS. Відмітимо, що при цьому LDOS зберігає релятивістську поведінку, яка відповідає при  $\varepsilon \rightarrow -0$  фермівській

швидкості бездефектного графену  $v_F^{(0)}$ , а при  $\varepsilon \rightarrow +0$  фермівській швидкості  $v_F^{(g)}$  в одновірній системі, тобто її кутовий коефіцієнт прямолінійної залежності  $\rho_g^{(2m)}(\varepsilon \rightarrow +0)$  співвідноситься з аналогічним кутовим коефіцієнтом  $\rho_g^{(2m)}(\varepsilon \rightarrow -0)$  як  $\sim [v_F^{(0)}/v_F^{(g)}]^2$ .

Для атомів підґратки **B** тільки на LDOS атома, що лежить безпосереднь на границі ( $n=1$ ) видно невеликий сплеск шириною  $2\tilde{J}$ . Він повністю співпадає зі спектральною густиною  $\rho_g^{(1)}(\varepsilon)$ . З віддаленням від границі такі сплески стають практично непомітними. Поблизу рівня Фермі поведінка LDOS атомів підґратки **B**, не носить релятивістського характеру, а відповідає кінцевій масі квазічастинок.

Таким чином, в електронних спектрах графену при наявності «zig-zag»-границі формуються хвилі, що відщепилися від зон квазінеперервного спектру і поширюються уздовж границі, затухаючи при віддаленні від неї. Причому вони поширюються тільки по атомах під ґратки, що включає атоми, у яких при утворенні границі відбувається обрив одного зі зв'язків. Дисперсія цих хвиль визначається характером релаксаційних процесів при утворенні границі. В електронному спектрі дисперсія є релятивістською, але відповідає значно меншим значенням групової швидкості, ніж в безмежному графеновому моношарі. Щілинні хвилі, що відщепилися, формують на локальних густинах станів гострі піки, які істотно збагачують електронний спектр поблизу рівня Фермі.

Всі вище перераховані обставини можуть сприяти формуванню в таких графенових зразках куперовських пар і переходу графена з «zig-zag»-границею в надпровідний стан.

#### **4.2. Електронний спектр біграфена з дефектом типу «сходи́нка на поверхні».**

#### 4.2.1. Електронний спектр бездефектного біграфена.

Для початку розглянемо електронний спектр ідеального біграфену. Електронний спектр біграфену, як і графенового моношару може бути описаний в наближенні сильного зв'язку. Відповідний гамільтоніан матиме вигляд як в (1.5).

При цьому, як і в випадку графену вважатимемо, що електронні перескоки всередині шару можливі тільки між найближчими сусідами  $\forall J_{ij} = J \approx 2.8 \text{ eV}$  (див., наприклад [20]). Електронні перескоки між шарами також вважатимемо можливими тільки між найближчими сусідами з різних шарів, тобто такими, що лежать на відстані  $h$  один відносно одного [20]. Відповідний інтеграл перескоку позначимо  $J'$ . Як зазначалося в розділі 1, лише половина атомів біграфена матиме найближчих сусідів в іншому шарі (підгратки AI та AII див. Рис. 4.3.), а атоми підгратки BI та BII таких сусідів не матимуть, то ми можемо знехтувати взаємодією з атомами підгратки BI та BII (оскільки, ця взаємодія не призводить до якісних змін).

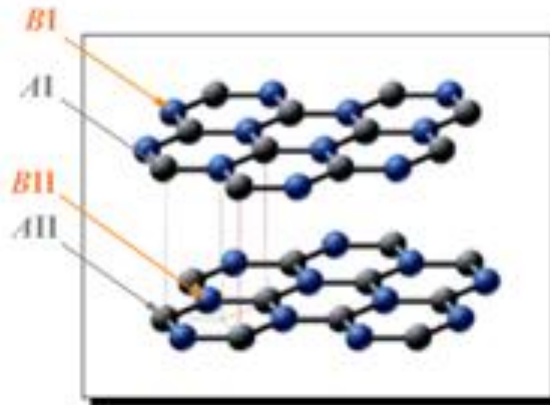


Рис. 4.3. Кристалічна структура біграфена (атоми різних підграток позначені відповідно I та II).

На відміну від моношару решітка біграфена містить чотири атома в елементарній комірці і розраховані в наближенні сильного зв'язку дисперсійні співвідношення матимуть наступний вигляд:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}) &= \pm \sqrt{\varepsilon_0^2(\mathbf{k}) + \frac{J'^2}{2} - J' \sqrt{\varepsilon_0^2(\mathbf{k}) + \frac{J'^2}{4}}}; \\ \varepsilon_{3,4}(\mathbf{k}) &= \pm \sqrt{\varepsilon_0^2(\mathbf{k}) + \frac{J'^2}{2} + J' \sqrt{\varepsilon_0^2(\mathbf{k}) + \frac{J'^2}{4}}},\end{aligned}\tag{4.10}$$

де функція  $\varepsilon_0(\mathbf{k})$  визначена співвідношенням (4.10). В К-точках першої зони Брілюена функції  $\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k})$  обертаються в нуль, а функції  $\varepsilon_{3,4}(\mathbf{k})$  - ні, тобто в даних модах фермієвський рівень потрапляє в енергетичну щілину.

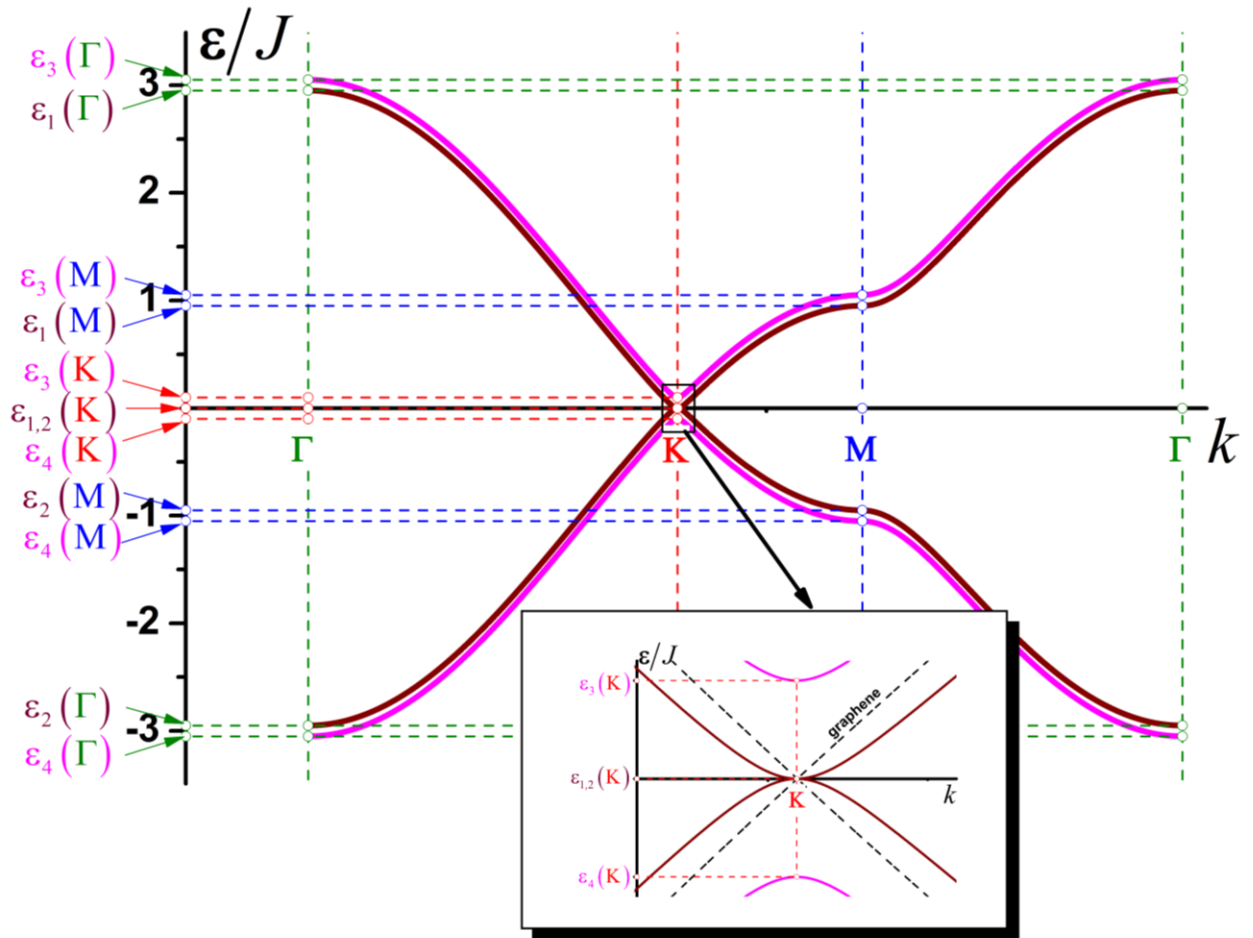


Рис. 4.4. Дисперсійні криві біграфена уздовж високосиметричних напрямків

Графіки дисперсійних кривих біграфена уздовж високосиметричних напрямків ГК-ГМ та КМ для випадку  $J' = 0.1J$  приведені на Рис. 4.4. На рисунку також відзначені значення енергії в високосиметричних точках першої зони Брілюена Г, М і К (місцезоташування цих точок див. на рисунку 1.2b):



$$\begin{aligned}
\varepsilon_{1,2}(K) &= 0; \quad \varepsilon_{3,4}(K) = \pm J'; \\
\varepsilon_{1,2}(M) &= \pm \sqrt{J^2 + J'^2/2 - J' \sqrt{J^2 + J'^2/4}}; \quad \varepsilon_{3,4}(M) = \pm \sqrt{J^2 + J'^2/2 + J' \sqrt{J^2 + J'^2/4}}; \\
\varepsilon_{1,2}(\Gamma) &= \pm \sqrt{9J^2 + J'^2/2 - J' \sqrt{9J^2 + J'^2/4}}; \quad \varepsilon_{3,4}(\Gamma) = \pm \sqrt{9J^2 + J'^2/2 + J' \sqrt{9J^2 + J'^2/4}};
\end{aligned} \tag{4.11}$$

На вірзці знизу представлена область поблизу  $K$ -точки першої зони Бріллюена. На цій же вірзці для порівняння представлені також дисперсійні залежності графенового моношару (4.11). З рисунку чітко видно, як квазірелятивістський характер електронного спектру графенового моношару, так і «звичайний» квадратичний характер дисперсійних кривих  $\varepsilon_{1,2}(k)$  поблизу  $K$ -точки. Спектральні гілки  $\varepsilon_{3,4}(k) \notin (-J', J')$ .

Якщо покласти, що  $k \in \Gamma K$ , то  $\varepsilon_0(k) = \pm \left(1 + 2 \cos \frac{ak\sqrt{3}}{2}\right)$  і, якщо  $k = K + \kappa$  ( $\kappa \ll 1$ ), то отримаємо  $\varepsilon_0(K + \kappa) \approx m \frac{3ak}{2}$ , тобто звичайний релятивістський закон дисперсії. В цьому випадку для електронних мод біграфена  $\varepsilon_{1,2}(k)$  поблизу  $K$ -точки запишемо  $\varepsilon_0(k) \ll J'$  наступним чином:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{1,2}^2(K + \kappa) &\approx \frac{J_1^2}{2} + \varepsilon_0^2(K + \kappa) - \sqrt{\left(\frac{J_1^2}{2} + \varepsilon_0^2(K + \kappa)\right)^2 - \varepsilon_0^4(K + \kappa)} \approx \frac{J_1^2}{2} + \varepsilon_0^2(K + \kappa) - \\
&\quad - \left[\frac{J_1^2}{2} + \varepsilon_0^2(K + \kappa)\right] \cdot \left\{1 - \frac{\varepsilon_0^4(K + \kappa)}{2\left[\frac{J_1^2}{2} + \varepsilon_0^2(K + \kappa)\right]^2}\right\} = \frac{\varepsilon_0^4(K + \kappa)}{J_1^2 + 2\varepsilon_0^2(K + \kappa)} \approx \frac{81J^4 a^4 \kappa^4}{16J_1^2},
\end{aligned} \tag{4.12}$$

тобто, отримаємо звичайний класичний квадратичний закон дисперсії

$$\varepsilon_{1,2}(K + \kappa) \approx \pm \left[\frac{9J^2 a^2 \kappa^2}{4J_1} - O(\kappa^2)\right]. \tag{4.13}$$

Ефективна маса електрона, в розглянутому випадку буде рівна

$$m^* = \frac{2\hbar^2 J'}{9J^2 a^2}. \tag{4.14}$$

Оскільки формули (4.13) и (4.14) отримані в припущенні  $\varepsilon_0(k) \ll J'$ , то вони не можуть коректно описувати перехід від біграфену до двох не взаємодіючих графенових моношарів. Електронна густина станів (DOS) для значень енергії поблизу рівня Фермі визначається тільки гілками  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$  (у

електронних мод  $\varepsilon_3$  та  $\varepsilon_4$ , на даному інтервалі є щільна), причому з (4.11) випливає, що  $g_1(\varepsilon) = g_2(-\varepsilon)$ . Тоді

$$g(\varepsilon) = \frac{\Sigma_0}{(2\pi)^2} \oint_{\varepsilon(\mathbf{k})=\varepsilon} \frac{dl_{1,2}}{|\partial\varepsilon_{1,2}/\partial\mathbf{k}|}, \quad (4.15)$$

де  $\Sigma_0 = 3a^2\sqrt{3}/2$  площа двумірної комірки Браве. Інтегрування проводиться вздовж замкнутої ізоенергетичної лінії  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon$  і з урахуванням (4.15), можна записати наступне:

$$g_{1,2}(\varepsilon_F) = \lim_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon_F} \frac{\Sigma_0}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \frac{\kappa d\varphi}{|\partial\varepsilon_{1,2}/\partial\mathbf{k}|} = \frac{J'}{2\pi J^2\sqrt{3}} = \text{const} \quad (4.16)$$

Тобто, при  $\varepsilon=0$  DOS буде постійна і відмінна від нуля. Причому, як випливає з (4.16), поблизу фермієвської енергії DOS є аналітичною функцією і має при  $\varepsilon=0$  мінімум і поблизу  $\varepsilon_F$  функція  $g(\varepsilon) \sim \varepsilon^2$

Повна електронна DOS може бути записана як середнє арифметичне двох LDOS  $\rho_s(\varepsilon)$ , що відповідають атомам підґраток  $A$  і  $B$  (як зазначалося в розділі 1, атоми різних шарів біграфена фізично еквівалентні)  $\rho_{AI}(\varepsilon) = \rho_{AII}(\varepsilon) \equiv \rho_A(\varepsilon)$ ;  $\rho_{BI}(\varepsilon) = \rho_{BII}(\varepsilon) \equiv \rho_B(\varepsilon)$ ;  $g(\varepsilon) = [\rho_A(\varepsilon) + \rho_B(\varepsilon)]/2$ . Для кожної з підґраток деякої ідеальної структури LDOS може бути записана наступним чином

$$\rho_s(\varepsilon_F) \approx \frac{\Sigma_0}{(2\pi)^2} \sum_{\alpha=1}^q \oint_{\varepsilon(\mathbf{k})=\varepsilon} \frac{|\psi_s(\alpha, \mathbf{k})|^2}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{k})|} dl_{\alpha}. \quad (4.17)$$

В (4.17) індекс  $s$  нумерує підґратку, індекс  $\alpha$  - гілки, а  $\psi_s(\alpha, \mathbf{k})$  власні хвильові функції, що відповідають атомам кожної з підґраток. LDOS, що розраховані за допомогою методу якобієвих матриць [81-82] для кожної з підґраток бездефектного біграфену, представлені на Рис. 4.5.

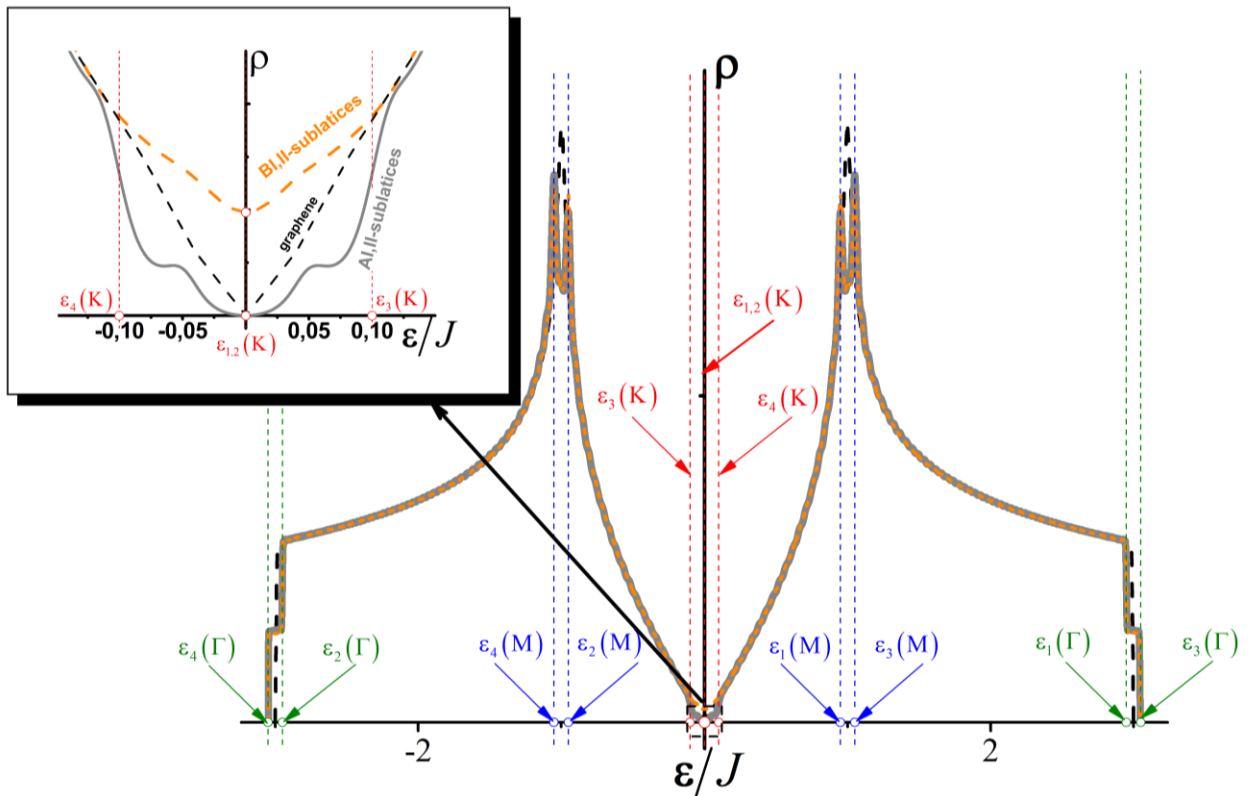


Рис. 4.5. LDOS для атомів різних підтроток біграфена, штриховою лінією зображена електронна DOS графена, приведена тут для порівняння.

На Рис. 4.5. при значеннях енергії, що відповідають  $\Gamma$  і  $M$  - точкам першої зони Бріллюена (див. Рис. 1.2b) чітко видно двовимірні особливості ван Хова. На врізці зліва ці залежності приведені у збільшеному масштабі для енергетичного інтервалу поблизу рівня Фермі. Видно, що поблизу  $\epsilon_F$ , як LDOS, так і повна DOS, аналітичні та їх залежність від енергії істотно нелінійна (для порівняння на тій же врізці представлено DOS графенового моношару). Причому LDOS  $\rho_A(\epsilon)$ , на відміну від  $\rho_B(\epsilon)$  і повної густини станів прагне до нуля при  $\epsilon \rightarrow 0$ . Зауважимо, що на відміну від кривої  $\rho_B(\epsilon)$  хід кривої  $\rho_A(\epsilon)$  поблизу  $\epsilon = 0$  дуже пологий і поведінка енергетичного спектра атомів підтротки В нагадує щілинну.

Дійсно, підставивши нульове власне значення в рівняння для власних функцій гамільтоніана (1.5), отримаємо, що величини  $\psi_{AI} \sim \psi_{AII} = O(\kappa^2)$ , а  $\psi_{BI} \sim \psi_{BII} \sim 1$ . Звідки, поблизу фермієвського рівня  $\rho_A(\epsilon) \sim \epsilon^2 \rho_B(\epsilon)$ . Особливості

на обох LDOS при  $\varepsilon \approx \pm 0.1J = \pm J'$  пов'язані із внеском мод  $\varepsilon_{3,4}$ . Для цих мод інтервал  $\varepsilon \in [-J', J']$  є щільною, а особливо при  $\varepsilon \approx \pm 0.05J$  обумовлені тим, що, починаючи з цих значень енергії, істотною стає анізотропія ізочастотних ліній.

Таким чином, LDOS атомів підґратки *A* поблизу  $\varepsilon_F$  обертається в нуль, LDOS підґратки *B* при тих же значеннях енергії відмінна від нуля і зростає набагато швидше. Відзначимо, що результати представлені на Рис. 4.5 добре узгоджуються з аналітичними результатами отриманими з аналізу поведінки законів дисперсії. Нагадаємо, що ці результати (Рис. 4.5.) отримані методом якобієвих матриць [83-85], тобто, без знаходження законів дисперсії і власних функцій в зворотному просторі.

#### *4.2.2 Дефект типу «сходінка на поверхні» біграфена. Його вплив на електронний і фононний спектри.*

Як відзначалося в розділі 1 порушити симетрію між шарами біграфену можливо різницею потенціалів або вносимими в решітку дефектами різної геометрії. Вносимі такими дефектами збурення в електронний спектр біграфену мають бути багато в чому аналогічними випадку графенового моношару з «zig-zag»-границею. Однак, перед тим як розглядати вплив такого типу неоднорідностей на електронний спектр необхідно з'ясувати можливості її існування і визначити температурні інтервали стабільності цієї системи.

При розрахунку фононного спектра ми знехтуємо кінцевими розмірами всього зразка і будемо розглядати систему, в якій половина площини зайнята біграфеном, а друга половина графеном. На відміну від біграфена, така система не може існувати за відсутності підкладки. В [86,87] і розділі 3 було показано, що і біграфен і триграфен зберігають стабільність плоскої форми до кімнатних температур і вище. Тому в розглянутому нами випадку роль

підкладки виконуватиме ще один графеновий моношар. Тобто ми розглядатимемо структуру типу «сходинка на поверхні триграфена».

Оскільки, фононний спектр й коливальні характеристики атомів границі розділу істотно залежать від орієнтації цієї границі, тому нами будуть розглянуті наступні типи такої конфігурації: “*arm-chair*” та “*zig-zag*”. Причому для орієнтації “*zig-zag*” ми розглянемо дві конфігурації – один зв’язок обірвано у атома підгратки  $A(\bullet)$  або у атома підгратки  $B(\circ)$  (Рис. 4.6.).

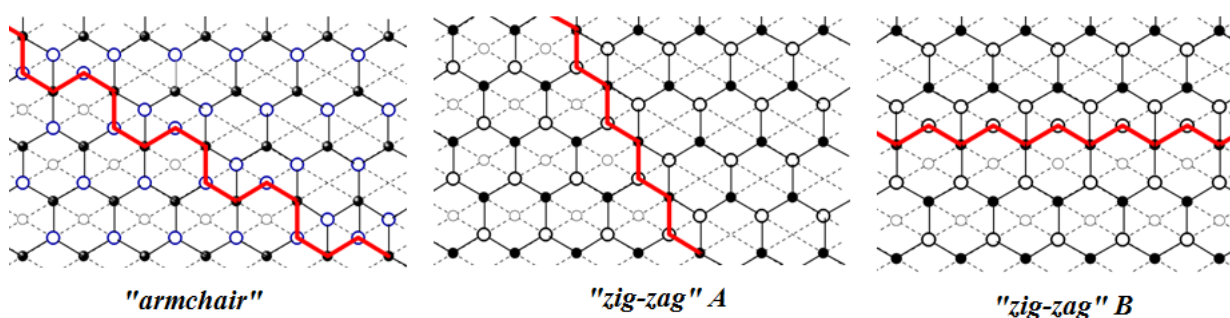


Рис. 4.6. Конфігурації дефекту типу «сходинка на поверхні».

Для фононних спектральних густин, породжених зміщеннями вздовж кристалографічної осі  $c$  атомів обох підграток, як масивного графіту, так, у ще більшому ступені, атомів карбонових наноплівочок характерна наявність глибокого мінімуму при  $\omega = \omega(K)$  (див. Рис. 4.7. – криві 1 та 2, відповідно). Саме цей мінімум визначає формування обумовлених різними неоднорідностями квазілокалізованих станів з частотами, близькими до  $\omega(K)$  [87, 89]. Зауважимо, що саме поляризовані нормально до графенових шарів (квазізгинні) коливання, згідно [90] відіграють визначальну роль у куперовському спарюванні при переході у надпровідний стан.

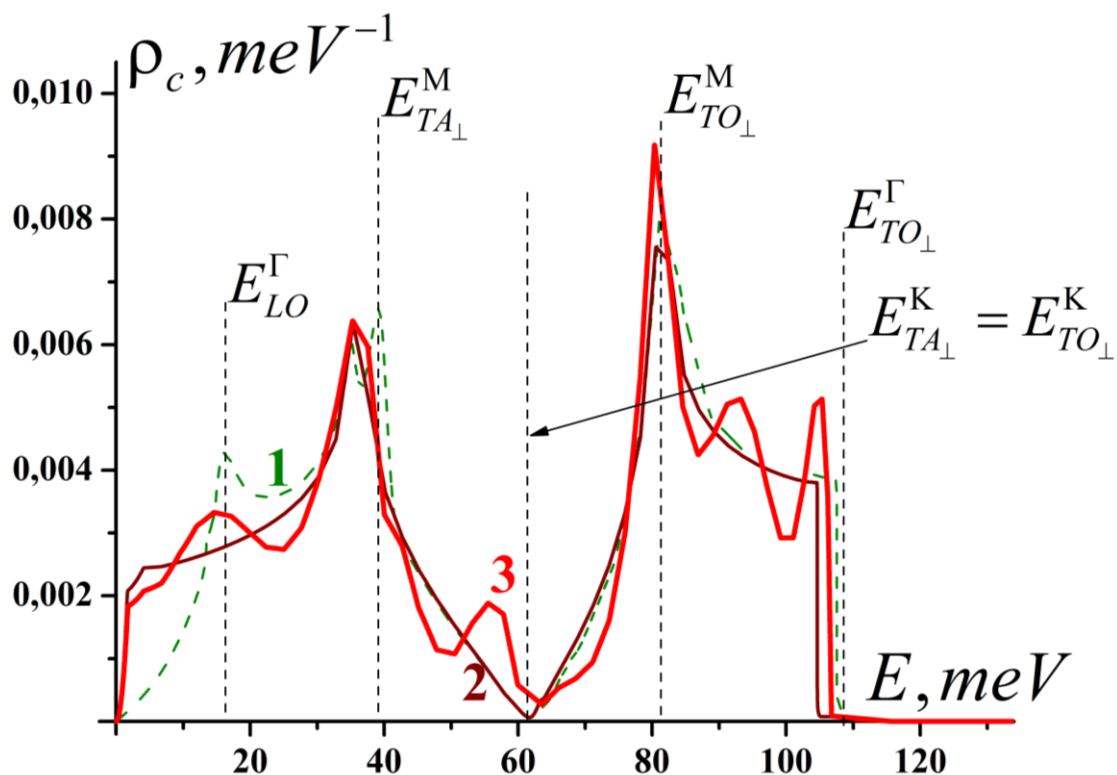


Рис. 4.7. Спектральні густини, породжені зміщенням вздовж кристалографічної осі  $c$  атомів графіта - крива 1 (зелена штрихова лінія), біграфена крива 2 (тонка суцільна коричнева лінія) та атома границі "zig-zag" А крива 3 (товста суцільна червона лінія).

На Рис. 4.7. (червона крива) приведена спектральна густина, породжена зміщенням вздовж осі  $c$  граничного атома сходинки "zig-zag" А. Чітко видно квазілокалізовані максимуми у частотній області трохи нижче

$E(\mathbf{K}) \equiv \frac{\hbar\omega(\mathbf{K})}{e}$  ( $e$  – заряд електрона), а також помітне зростання числа фононних станів при  $E = E(\mathbf{K})$ .

Підтвердженням даного припущення може служити той факт, що перехід в надпровідний стан спостерігається в ряді сполук, отриманих інтеркаляцією графіту різними металами, що призводить до аналогічних змін фононного спектру[91]. Так в [92] на фононній густині графітового інтеркалянта  $\text{CaC}_6$  нейтронографічно виявлено суттєве зростання (у порівнянні з чистим графітом) числа фононів з енергіями поблизу  $E(\mathbf{K})$ . В [92] цей

результат зіставлений з теоретичними розрахунками з перших принципів [93,94] і показано добре узгодження теорії з експериментом. Відзначимо, що в [87,89] аналогічні результати отримані в рамках класичної динаміки решітки. На Рис. 4.8. проведено зіставлення результатів роботи [92] та робіт [87,89]. Узгодження представлених результатів слід визнати цілком задовільним, особливо якщо врахувати, що в [87,89] інтеркалянт розглядається як ідеальна кристалічна структура, що неминує робить піки на спектральній густині більш різкими. На користь важливої ролі в формуванні надпровідного стану свідчить той факт, що як показано в [87,89] (і узгоджується з експериментом [95]) інтеркаляція графіту ітербієм помітно менше збагачує область фононного спектру саме поблизу  $E(K)$ . Температура надпровідного переходу у  $\text{CaC}_6$  приблизно рівна 11.5 К, а у  $\text{YbC}_6$  – 6.5 К.

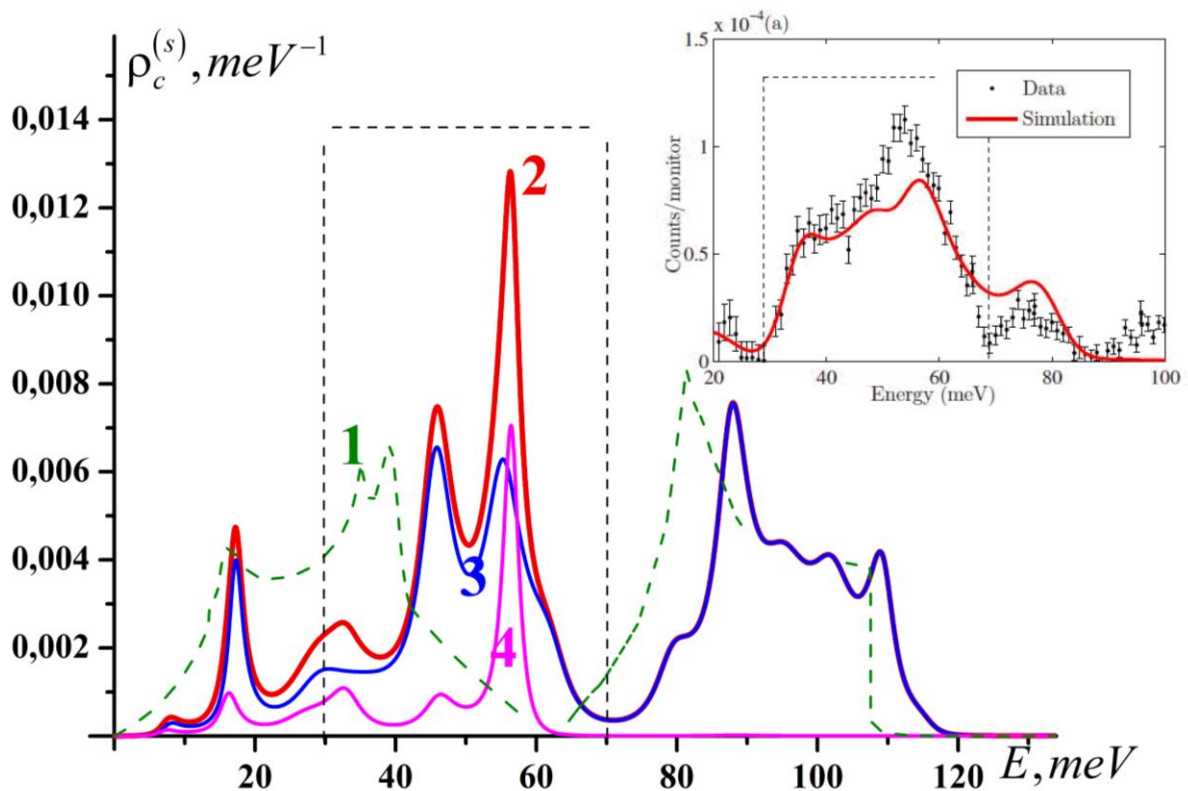


Рис.4.8. Парціальні внески коливань уздовж осі  $c$  в фононну густину ідеального (крива 1) і інтеркальованого кальцієм графіту (крива 2). Криві 3 и 4 – внески в залежність (2) від коливань атомів вуглецю і інтеркалянта. На врізці наведені результати нейтронографічних вимірювань фононної густини  $\text{CaC}_6$  [21]

Результати розрахунку методом якобієвих матриць [80, 81] середньоквадратичних амплітуд атомних зсувів (тобто величин  $\sqrt{\langle [u_i^{(s)}]^2 \rangle_T}$  (3.12.)) для атомів трьох наведених на Рис. 4.6. конфігурацій сходинки представлені на Рис. 4.9.

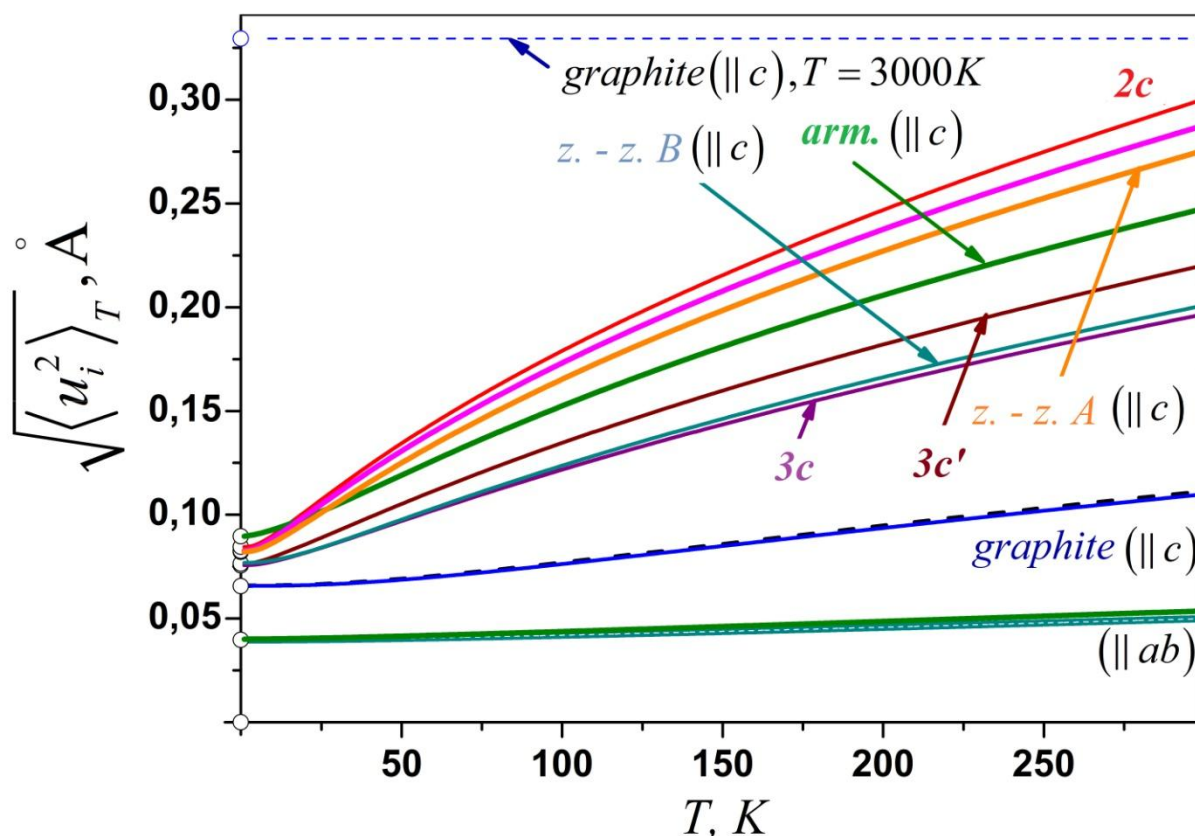


Рис. 4.9. Середньоквадратичні амплітуди атомних зміщень уздовж різних кристалографічних напрямків для атомів біграфена, триграфена і різних конфігурацій границі розділу «триграфен – біграфен». Позначення аналогічні рисунку 3.14.

З рисунку 4.9. СКЗ атомів сходинки (z.-z.A, z.-z.B, arm.), як видно з малюнка, лежать між кривими 3c та 2c і навіть при кімнатних температурах не досягають значення  $\infty_c(T=3000K)$  величини СКЗ масивного графіту при температурі 3000 К (температура плавлення графіту ~ 4000 К). Тому дефект типу «сходинка на поверхні» триграфена (а тим більше на макроскопічній



товщини біграфені, що знаходиться на підкладці) є динамічно стабільним і розгляд особливостей його електронного спектра має сенс.

#### 4.2.3 Локальні електронні густини станів атомів, що розташовані поблизу сходинки.

Як і вакансія [87,89], розглянутий нами дефект формується обривом ряду міжатомних зв'язків, тому слід очікувати, що для певних конфігурацій сходинки поведінка електронного спектру буде в чомусь подібною і призведе до формування різких піків поблизу рівня Фермі як було показано в [97].

Електронні LDOS атомів, що розташовані поблизу сходинки “*arm-chair*” та лежать в одній площині з границею (на верхній площині сходинки - шар I) зазнають найбільших збурень, а LDOS атомів, що лежать на нижній площині (незалежно від їх розташування), досить швидко прагнуть до LDOS графена або біграфена. На жодній з LDOS не виникають гострі резонансні максимуми поблизу рівня Фермі. На LDOS найближчих сусідів “*arm-chair*” (Рис. 4.10.) виникає напівпровідникова щілина шириною  $\sim 240 \text{ meV}$ .

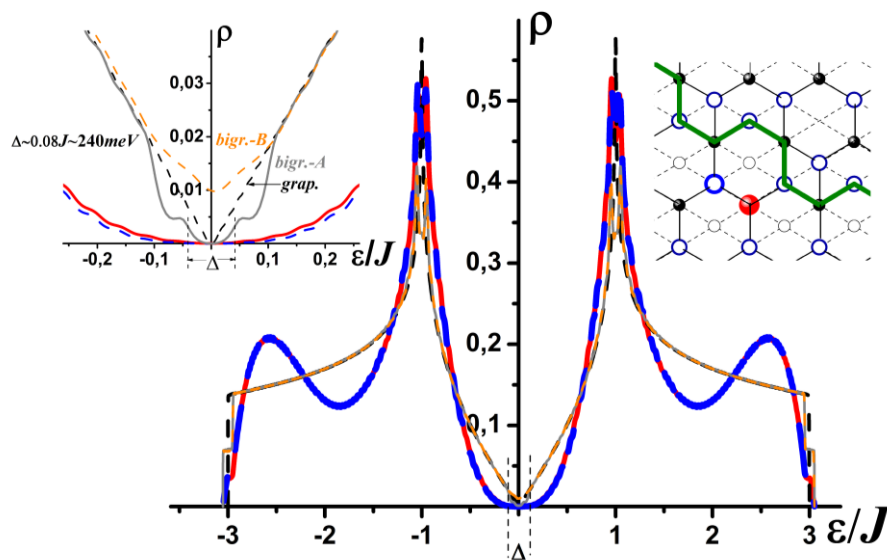


Рис. 4.10. Локальні густини електронних станів атомів біграфена, що знаходяться поблизу сходинки конфігурації типу «*arm-chair*» .

Для сходинок типу «zig-zag»-A (Рис. 4.11.) LDOS, що відповідають граничним атомам підґраток 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 сходинок).

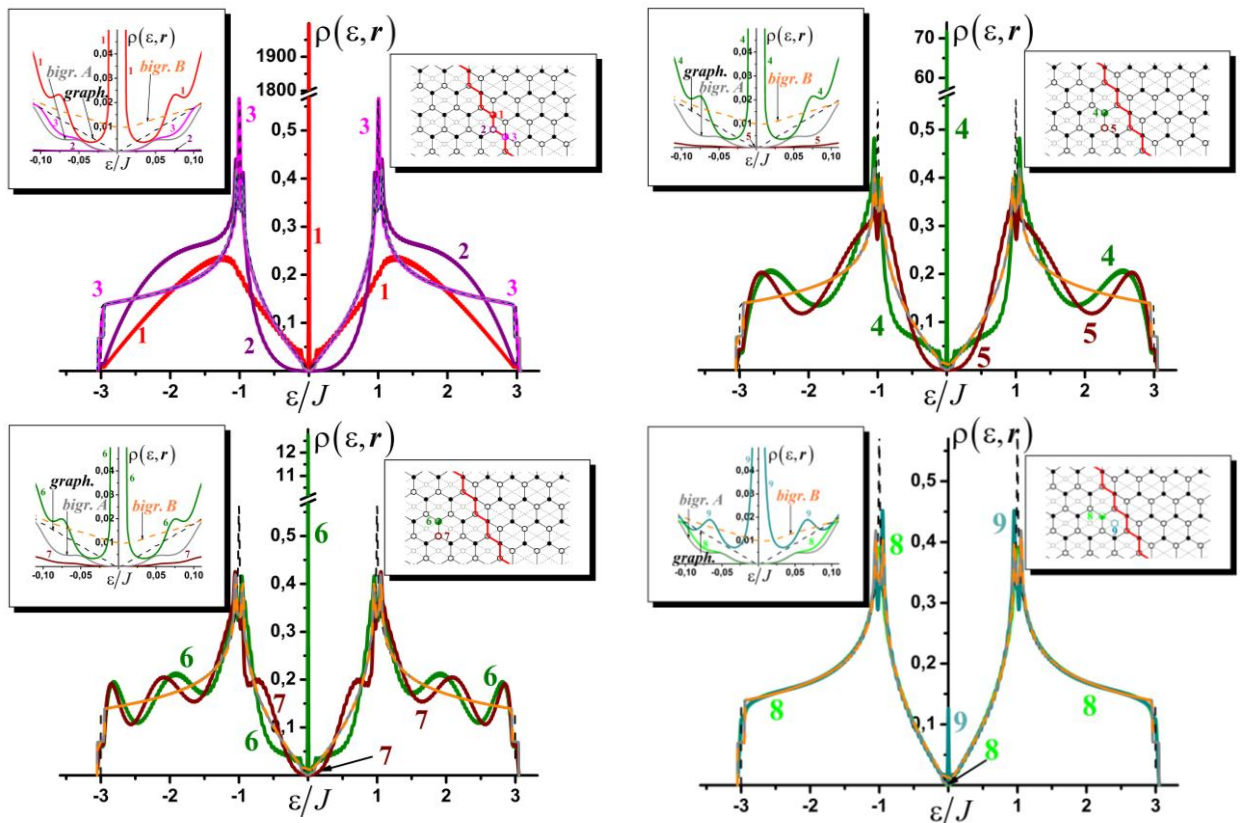


Рис. 4.11. LDOS атомів, розташованих поблизу сходинок “zig-zag” – A на поверхні біграфену (конфігурація рисунку і позначення аналогічні попередньому (Рис. 4.9)).

Поведінка LDOS в разі сходинок “zig-zag”-B повністю аналогічна попередньому випадку. Це може свідчити про те, що на еволюцію LDOS при даній орієнтації границі найбільш сильний вплив має саме вибір моделі.

Таким чином: дефект типу «сходінка на поверхні», що знаходиться на деякій діелектричній підкладці біграфена, є стійким наноутворенням, що володіє рядом цікавих властивостей. Так, для сходинок “zig-zag”A локальні

густини електронних станів, що відповідають атомам підґраток  $A I$  и  $B II$  мають гострі резонансні максимуми при значеннях енергії поблизу фермієвського рівня. Відповідні висоти максимумів досить повільно спадають при віддаленні від кордону в бік біграфена і відразу зникають на графеновому моношарі (після сходинки).

### 4.3. Висновки до розділу 4

1. Формування границі “*zig-zag*” хіральності, що знаходиться на деякій діелектричній підкладці графенового моношару призводить до істотної зміни його електронного спектра поблизу рівня Фермі, а також спектра «квазізгинних» фононів в частотному діапазоні поблизу значення частоти, яке відповідає точці  $K$  – першої зони Бріллюена.

2. Дефект типу «сходинка на поверхні», що розташований на деякій діелектричній підкладці біграфену, є стійким наноутворенням, що володіє рядом цікавих властивостей. Так, для сходинки конфігурації “*zig-zag*” локальні густини електронних станів, що відповідають атомам підґраток  $A I$  та  $B II$  мають гострі резонансні максимуми при значеннях енергії поблизу фермієвського рівня. Відповідні висоти максимумів досить повільно спадають при віддаленні від границі в бік біграфену й відразу зникають на графеновому моношарі (після сходинки). Для сходинки конфігурації “*armchair*” ні на жодній з локальних густин станів гострі резонансні максимуми поблизу рівня Фермі не виникають.

3. Дефект типу «сходинка на поверхні» як і інтеркаляція графіту лужноземельними металами, обумовлюють зростання числа фононів в частотному діапазоні поблизу значення частоти, що відповідає точці  $K$  першої зони Бріллюена.

## РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ НА ЕЛЕКТРОННИЙ СПЕКТР ГРАФЕНОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Досить яскравим прикладом невірродженого збурення, в результаті якого були виявлені цікаві особливості поведінки локальної густини станів (LDOS) електронного спектру графену поблизу точки Дірака, є наявність точкових дефектів в графеновому моношарі [89]. До цих точкових дефектів можна віднести одиночну вакансію. Причому поведінка LDOS у згаданому [89] випадку залежить в більшій мірі від підґратки до якої належить обраний атом.

З практичної точки зору реалізація подібної неоднорідності в реальному експерименті не є очевидною, оскільки для утворення вакансії в графеновому моношарі необхідні енергії порядку 18–20 еВ [102]. При цьому велика ймовірність того, що може утворитися не одна, а декілька ізольованих вакансій або ж декілька вакансійних груп. Тому цікавим є питання, чи збережеться поведінка LDOS атомів сусідніх з такими дефектами поблизу  $\epsilon_F$ ? Крім того, дуже цікавим є питання впливу на LDOS атомів не лише взаємодії найближчих сусідів а й більш віддалених.

### 5.1. Вплив взаємодії з другими сусідами на електронний спектр ідеального графену і графену, що містить ізольовану вакансію.

Як вказувалося раніше електронний спектр графену може бути описаний в наближенні сильного зв'язку. Відповідний гамільтоніан в поданні чисел заповнення в такому випадку матиме наступний вигляд (див., наприклад, [98])

$$\hat{H} = \sum_i \epsilon_i |i\rangle\langle i| - \sum_{i,j} J_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (5.1)$$

При цьому, будемо вважати, що електронні переходи всередині шарів можливі як між найближчими сусідами  $J_{ij}(a) \equiv J \approx 2.8$  еВ (див., наприклад

[20]), так і між другими сусідами  $J_{ij}(a\sqrt{3}) \equiv J' \leq 0.1J$  (тут  $a \approx 1.415 \text{ \AA}$  – відстань між найближчими сусідами в графеновому шарі). Енергія Фермі відповідає значенню енергії в точці першої зони Бріллюена і для закону дисперсії можна записати наступний вираз:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_F = \varepsilon_0(\mathbf{k}) \cdot [1 \mp J' |\varepsilon_0(\mathbf{k})| / J^2], \quad (5.2)$$

де  $\varepsilon_0(\mathbf{k}) = \pm J \left[ 1 + 4 \cos \frac{k_y a \sqrt{3}}{2} \cdot \left( \cos \frac{3k_x a}{2} + \cos \frac{k_y a \sqrt{3}}{2} \right) \right]$  - добре відомий закон

дисперсії електронів в графені при врахуванні взаємодії тільки між найближчими сусідами (знак «-» відповідає валентній зоні, а «+» - зоні провідності. Таким чином, врахування в графені взаємодії з другими сусідами розширить валентну зону ( $\Delta_v \equiv -\varepsilon_v(\Gamma) = 3J \cdot (1 + 3J'/J)$ ) і звужить зону провідності ( $\Delta_c \equiv \varepsilon_c(\Gamma) = 3J \cdot (1 - 3J'/J)$ ).

На Рис. 5.1. приведені електронні густини станів (DOS) ідеального графену, як з урахуванням взаємодії тільки між найближчими сусідами (крива 1), так і при врахуванні взаємодії з другими сусідами (крива 3 - величина прийнята рівною). Ці ж залежності, для порівняння, будуть представлені на всіх малюнках, що йтимуть нижче, як штрихові лінії.

Обидві DOS мають V-подібні діраківські особливості при  $\varepsilon = \varepsilon_F$ , причому кути нахилу обох ліній (а значить і фермієвської швидкості) збігаються. Обидві DOS демонструють поведінку, характерну для двовимірних структур: сходинки на краях спектру (при  $\varepsilon = \varepsilon(\Gamma) = \varepsilon_F \pm 3J \cdot (1 \mp 3J'/J)$ ) та логарифмічні особливості при  $\varepsilon = \varepsilon(M) = \varepsilon_F \pm J \cdot (1 \mp J'/J)$ . Якщо крива 1 дзеркально симетрична щодо лінії, то крива 2 зміщена щодо цієї лінії в область низьких енергій і її «центр ваги» розташовується в валентній зоні.

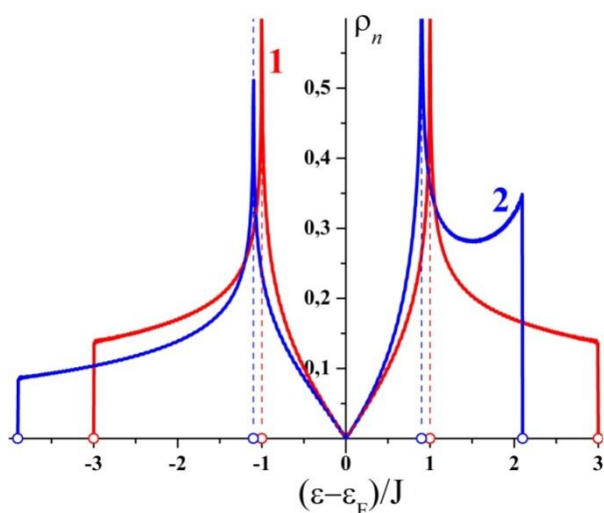


Рис. 5.1. Електронні гутини станів графену, для різних значень взаємодії з другими сусідами: крива 1 відповідає значенню  $J' = 0$ , а крива 2 значенню  $J' = 0.1J$

Для ідеального графена LDOS кожного атома збігається з повною густиною станів, тому виникнення в решітці графену однієї ізольованої вакансії, істотно, призведе до того, що LDOS атомів, що розташовані, поблизу вакансії, будуть відрізнятися один від одного.

Для початку приведемо розраховані нами електронні LDOS сусідів вакансії по мірі віддалення від неї (Рис. 5.2.). При розгляді еволюції LDOS сусідів вакансії ми обмежилися лише взаємодією між найближчими сусідами; при розгляді взаємодії між всіма іншими атомами ми врахували не лише взаємодію найближчих сусідів, а й атомів, що знаходяться на відстані других сусідів один щодо одного. Усі LDOS розраховані рекурсивним методом за допомогою якобієвих матриць.

З наведеного малюнку видно, що на LDOS атомів підґратки, яка не містить вакансію спостерігаються піки поблизу рівня Фермі. На LDOS атомів іншої підґратки також спостерігається невеликий пік, але він швидко згасає по мірі віддалення від вакансії. Ця обставина зумовлена тим, що згасання супроводжується «відновленням» релятивистської поведінки спостережуваних залежностей.

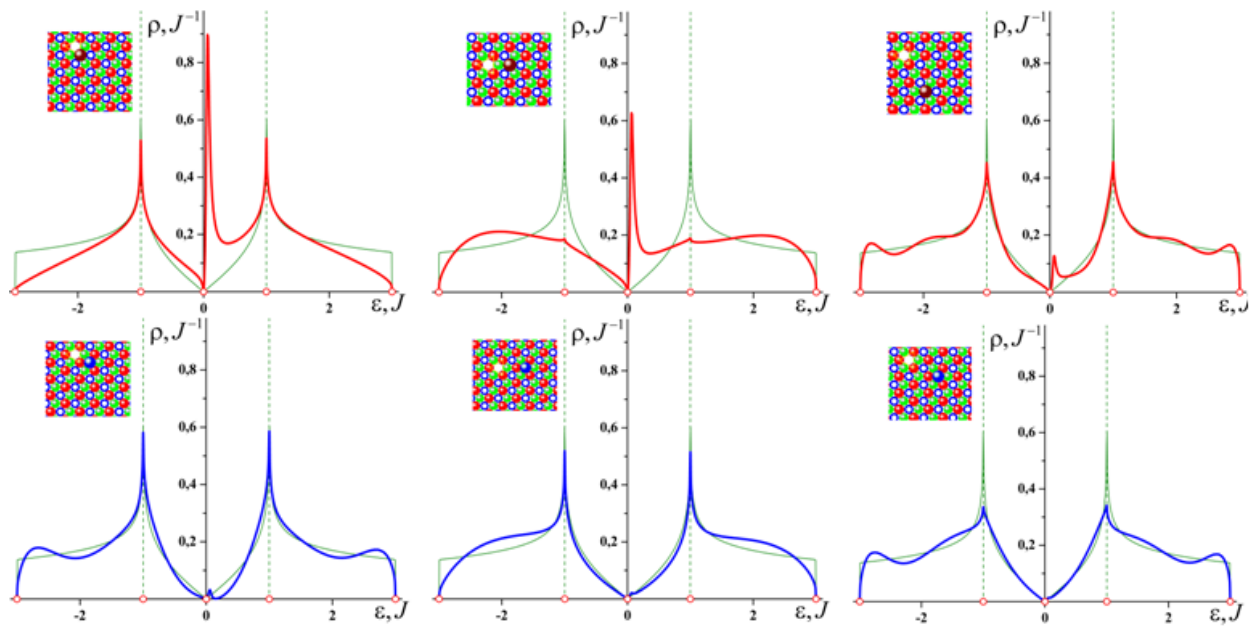


Рис. 5.2. Еволюція електронних LDOS атомів сусідніх з вакансією по мірі віддалення від неї.

На Рис. 5.3. представлені LDOS першого, другого, сьомого і десятого сусідів ізольованої вакансії.

В [99, 100] для випадку взаємодії тільки найближчих сусідів було показано, що при  $\varepsilon = \varepsilon_F$  під впливом вакансії на сумарній електронній DOS графену утворюється гострий пік. Як видно з Рис. 5.3. (криві 1), LDOS мають гострі піки при даному значенні енергії тільки для атомів, які належать підгратці, що не містить вакансії. Для атомів однієї з вакансією підгратки LDOS при звертаються в нуль. Причому, притаманна ідеальній системі діраківська сингулярність зберігається для других сусідів вакансії, а для трохи більш віддалених атомів поблизу фермієвського рівня відбувається утворення деякої мікрощільнини. При подальшому віддаленні від вакансії LDOS всіх атомів прагнуть до DOS ідеального графена з V-подібною діраківською сингулярністю.

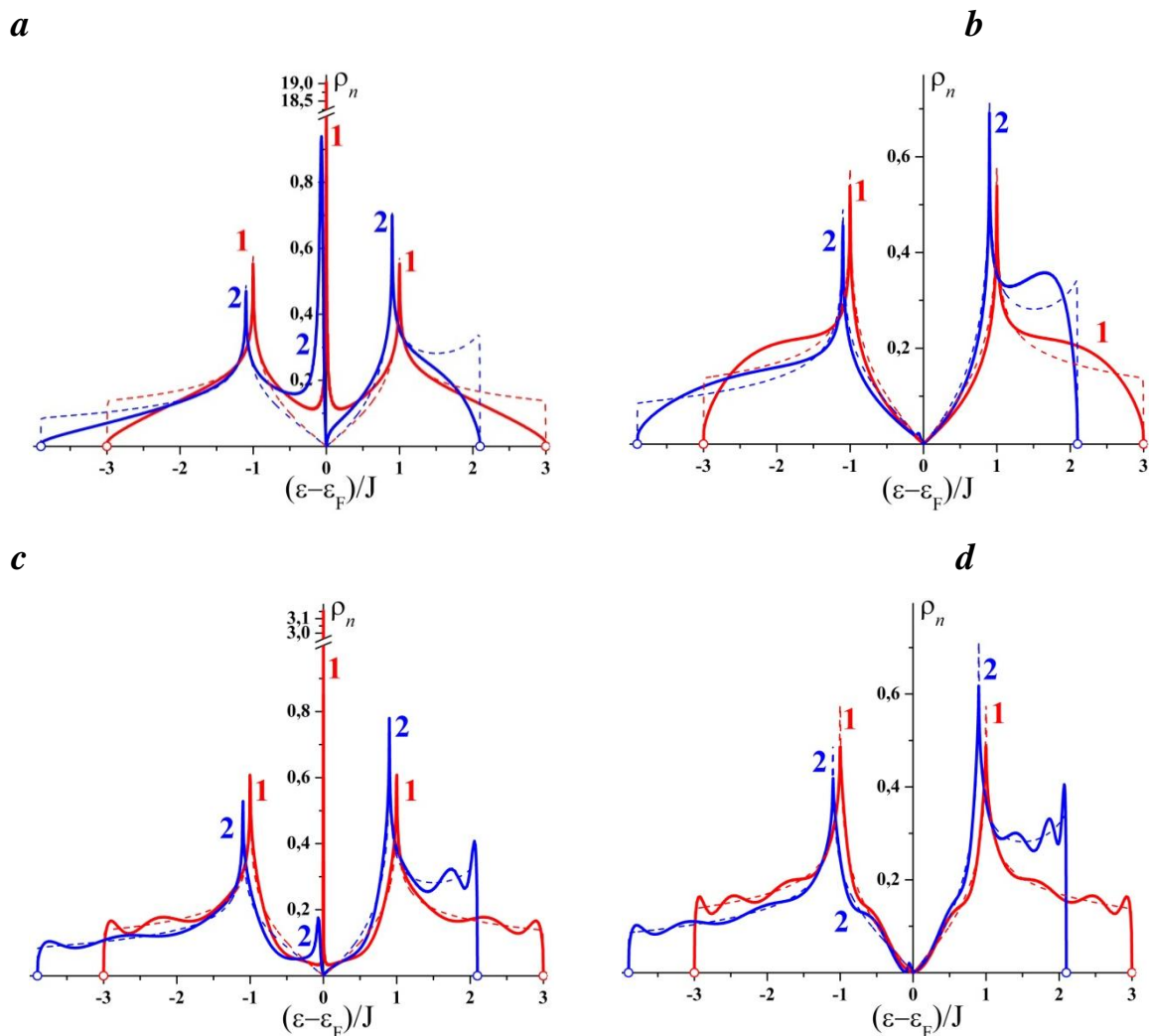


Рис. 5.3 LDOS найближчого (a); другого (b); сьомого (c) та десятого (d) сусідів ізолюваної вакансії в графені. **Криві 1** відповідають значенню  $J' = 0$ , а **криві 2**  $J' = 0.1J$

Це можна довести, використовуючи отримане в [18] співвідношення, яке пов'язує в техніці яacobієвих матриць довільний матричний елемент функції Гріна  $G_{mn}(\varepsilon) = \langle m | \varepsilon I - H | n \rangle$  з її матричним елементом  $G_{00}(\varepsilon) = \langle 0 | \varepsilon I - H | 0 \rangle$ . Тут  $H$  - гамільтоніан системи (5.1);  $|m\rangle$  и  $|n\rangle$  - вектори ортонормованого базису  $|n\rangle_0^\infty$ , який отримується шляхом ортонормалізації послідовності  $\{H^n | 0 \rangle\}_0^\infty$ ;  $|0\rangle$  - деякий породжуючий вектор в просторі електронних збуджень атомів



решітки графену (в даному випадку – найближчого сусіда вакансії). Це співвідношення має вигляд:

$$G_{mm}(\varepsilon) = -P_\alpha(\varepsilon)Q_\beta(\varepsilon) + P_m(\varepsilon)P_n(\varepsilon) \cdot G_{00}(\varepsilon); \quad \alpha = \min\{m, n\}; \quad \beta = \max\{m, n\} \quad (5.3.)$$

В (5.3.) - поліноми, які отримуються з рекурентних співвідношень

$$b_n \{P, Q\}_{n+1}(\varepsilon) = (\varepsilon - a_n) \{P, Q\}_n(\varepsilon) - b_{n-1} \{P, Q\}_{n-1}(\varepsilon) \quad (5.4.)$$

при початкових умовах  $P_{-1}(\varepsilon) = Q_0(\varepsilon) = 0$  и  $P_0(\varepsilon) = 1$ ,  $Q_1(\varepsilon) = b_0^{-1}$ . Величини  $a_n$  та  $b_n$  - відповідно діагональні і недіагональні елементи якобієвої матриці, у вигляді якої представляється гамільтоніана (5.1) в ортонормованому базисі  $|n\rangle_0^\infty$ . З (5.3.) випливає, що LDOS:

$$\rho_n(\varepsilon) = \pi^{-1} \operatorname{Im} \lim_{\gamma \rightarrow 0} G_{mm}(\varepsilon + i\gamma) = P_n^2(\varepsilon) \cdot \rho_n(\varepsilon), \quad (5.5)$$

де  $\rho_0(\varepsilon) = \pi^{-1} \operatorname{Im} \lim_{\gamma \rightarrow 0} G_{00}(\varepsilon + i\gamma)$  – LDOS найближчого сусіда вакансії.

У разі  $J' = 0$  всі діагональні елементи якобієвої матриці дорівнюють нулю (якщо відрахувати енергію від фермієвського рівня). При цьому поліноми дорівнюють нулю при всіх непарних значеннях і відмінні від нуля при всіх парних:

$$P_{2k}(0) = \prod_{l=0}^k \frac{b_{2l}}{b_{2l+1}} \quad (5.6.)$$

З побудови якобієвої матриці, тобто послідовності  $|n\rangle_0^\infty$  випливає, що при  $J' = 0$  збудження атомів підгратки яка не містить вакансії, а непарних - збудження атомів однієї підгратки з вакансією.

Врахування взаємодії з другими сусідами призводить до різниці значень діагональних матричних елементів  $a_n$  (при  $n \rightarrow \infty$   $a_n \rightarrow [\varepsilon_v(\Gamma) + \varepsilon_c(\Gamma)]/2 < 0$ ). Для парних  $n$  (збудження атомів підгратки, яка не містить вакансію) на відміну від елементів  $a_n$  призводить до розмиття піку на LDOS, а їх негативність – до зміщення цього піку в валентну зону. Для непарних  $n$  (підгратка, що має вакансію) величини  $P_n(0)$  стають

відмінними від нуля і на відповідних LDOS формуються маленькі пічки поблизу верхньої границі валентної зони (див. криві 2 на Рис. 5.1.2).

Таким чином, враховуючи взаємодію з другими сусідами ми спостерігаємо модифікацію сильної неоднорідності електронних спектрів атомів різних підґраток, що обумовлена утворенням у графеновому моношарі ізольованої вакансії.

## 5.2. Електронні спектри графену, що містить вакансійні групи.

Утворення в графеновому моношарі декількох близько розташованих одна до одної вакансій істотно позначається на вигляді електронних LDOS сусідніх з ними атомів і на неоднорідності цих характеристик поблизу рівня Фермі. В даному підрозділі проаналізовано LDOS ряду атомів, сусідніх з бівакансіями, що утворені двома поруч розташованими вакансіями (Рис. 5.4.) та двома вакансіями, які є другими сусідами одна одної (Рис. 5.5.).

У першому випадку вакансії знаходяться в обох підґратках графену і будь-який атом належить до підґратки з вакансією. На відміну від розглянутого вище випадку на сумарній DOS і на усіх LDOS поблизу рівня Фермі резонансні піки не виникають (див. Рис. 5.4.) Отриманий результат співпадає з результатами роботи [92].

З рисунку 5.4. видно, що неоднорідність поведінки LDOS не є якісною, хоча на фрагментах *a* та *c* спостерігається чергування атомів, на чиїх LDOS поблизу рівня Фермі є чітко виражена діраківська особливість характерна для бездефектного графену з атомами, на чиїх LDOS є дуже маленька щілина притаманна звичайним напівпровідникам із звичайним нерелятивістським квадратичним законом дисперсії (фрагменти *b* та *d*). Врахування взаємодії других сусідів призводить до незначної асиметрії відповідних кривих і майже не впливає на LDOS поблизу рівня Фермі.

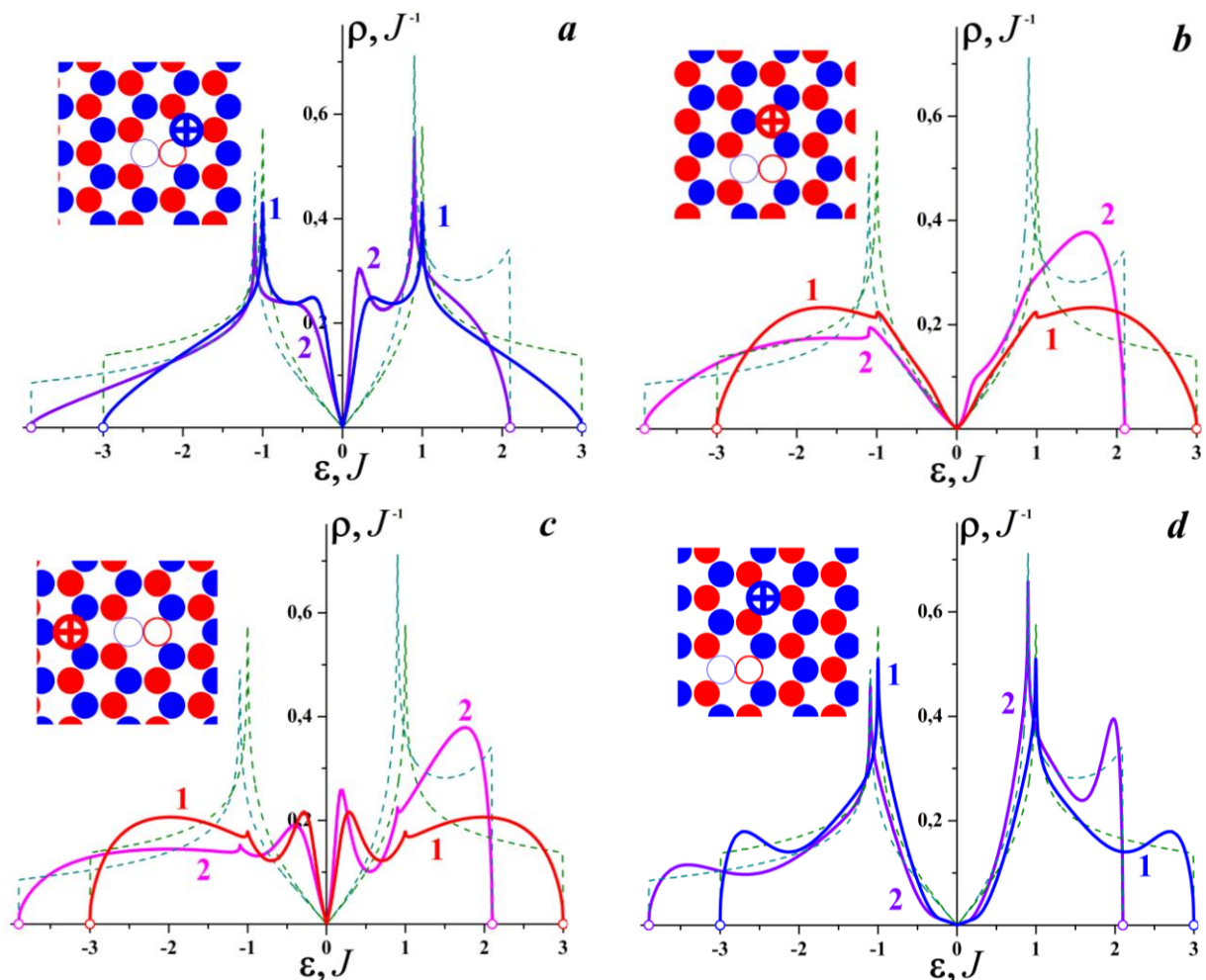


Рис. 5.4. LDOS сусідів бівакансії, утвореної двома поруч розташованими вакансіями. На вставках кожного фрагмента показано розташування відповідного атома. Криві 1 відповідають значенню  $J'=0$ , а криві 2  $J'=0,1J$ .

У випадку бівакансії, що утворена двома вакансіями які знаходяться в одній підгратці (Рис. 5.5), поведінка LDOS майже аналогічна випадку одиночної вакансії, але набагато яскравіше виражена за рахунок підсилення потужності дефекту (фрагменти *a* та *c*). На локальних густинах станів атомів, що не належать підгратці з вакансією, поблизу  $\varepsilon = \varepsilon_F$  виникають гострі резонансні піки. Причому їх висоти значно

перевищують (майже у два рази) висоти піків, що спостерігаються для випадку ізольованої вакансії (Рис. 5.3.).

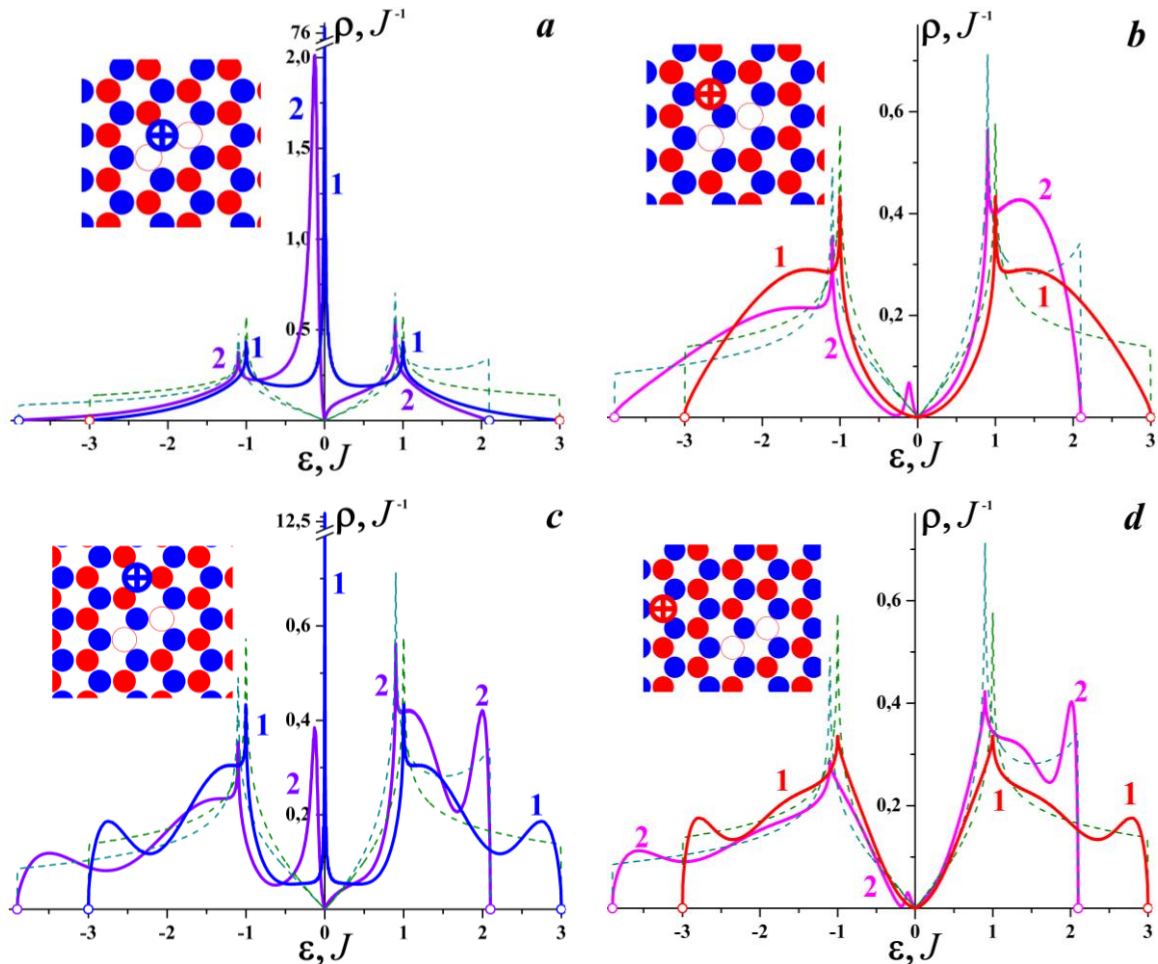


Рис. 5.5. LDOS сусідів бівакансії, утвореної двома вакансіями, які є другими сусідами одна одної. Всі позначення аналогічні позначенням Рис. 5.4.

Аналогічно випадку представленою на рисунку 5.3. при врахуванні взаємодії других сусідів спостерігається розмиття та зміщення цього піку в бік енергетичного діапазону валентної зони, крім того спостерігається зниження заселеності рівня Фермі. Причому у цьому випадку набагато яскравіше видно, що локальні густини електронних станів атомів

демонструють поведінку типову для металів з нерелятивістським квадратичним законом дисперсії.

На LDOS атомів, що належать до однієї підґратки з вакансіями, як і у випадку одиночної вакансії подібний пік поблизу  $\varepsilon = \varepsilon_F$  відсутній (Рис. 5.5 *b* та Рис. 5.5. *d*). У цьому випадку врахування взаємодії других сусідів призводить до утворення на відповідних LDOS сплеску, який у випадку даної бівакансії більш помітний, ніж у випадку ізольованої вакансії, але на два порядки менше, ніж на LDOS атомів іншої підґратки, які знаходяться приблизно на тих же відстанях від дефекту. Варто відзначити, що поведінка LDOS атомів однієї з вакансією підґратки представлених на рисунку 5.5. характерна для напівпровідників з квадратичним нерелятивістським законом дисперсії електронів, як для випадку  $J' = 0$ , так і при врахуванні взаємодії других сусідів.

У підсумку, розглянемо дефект, що утворений групою з чотирьох вакансій. У цьому випадку разом з «центральною» атомом вибито три його найближчі сусіди. Поведінка LDOS різних атомів (Рис. 5.6.) майже повністю аналогічна випадку бівакансії, що утворена двома вакансіями які знаходяться в одній підґратці.

Для атомів, що належать до однієї підґратки з «центральною» атомом, тобто найближчими сусідами цього дефекту при  $J' = 0$  формуються гострі резонансні максимуми поблизу рівня Фермі, які з ростом  $J'$  розмиваються й зміщуються у валентну зону. Поведінка LDOS даних атомів характерна для металів з малою концентрацією носіїв і квадратичним законом дисперсії електронів (Рис. 5.6. *a* та Рис. 5.6. *c*).

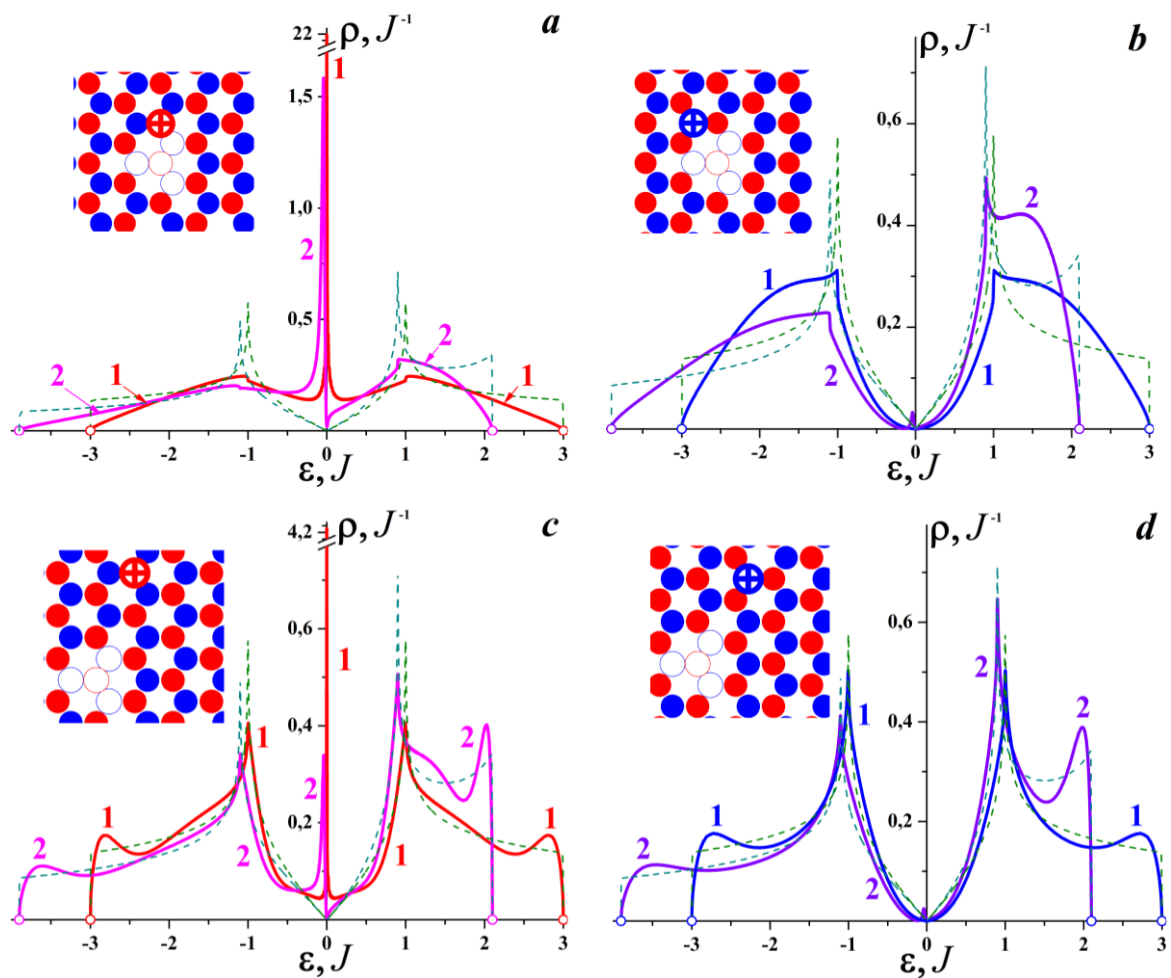


Рис. 5.6. LDOS сусідів вакансійної групи, утвореної чотирма вакансіями – вибиті деякий «центральный» атом та три його найближчих сусіда. Всі позначення аналогічні позначенням Рис. 5.4..

Локальні густини станів атомів підґратки, що містить три крайніх вакансії цієї групи, демонструють поведінку характерну для напівпровідників з дуже вузькою щільною. Причому взаємодія з другими сусідами призводить до утворення у валентній зоні поблизу фермієвського рівня маленького пічка (сплеску), величина якого у кілька десятків разів менше, ніж на LDOS атомів іншого підґратки.

### 5.3. Висновки до розділу 5.

У наближенні сильного зв'язку проаналізовано вплив взаємодії з другими сусідами на електронний спектр графену і на розраховані методом якобієвих матриць LDOS атомів, розташованих поблизу ізольованої вакансії; атомів, сусідніх з різного типу бівакансіями і вакансійної групи з чотирьох поруч розташованих вакансій.

Показано, що взаємодія з другими сусідами не усуває сильну якісну неоднорідність поведінки локальних густин електронних станів і неоднорідність заселеності рівня Фермі, яка виникає в графені, що містить вакансію.

Встановлено, що наявність в системі декількох вакансій може призводити як до істотного зниження цієї неоднорідності, (наприклад, випадок бівакансії, утвореної двома поруч розташованими вакансіями), так і посилювати цю неоднорідність.

## ВИСНОВКИ

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

1. Встановлено, що наявність у шаруватого з'єднання  $2\text{H-NbSe}_2$  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 підложці, призводить до суттєвої зміни його електронного спектра поблизу рівня Фермі.
3. Визначено, що в електронних спектрах атомів підрешітки, що не містить вакансію (тобто тієї підрешітки до якої належать її найближчі сусіди), виникають локалізовані рівні з енергією поблизу фермієвської, в той час як LDOS атомів підрешітки, що містить вакансію, рівна нулю (як і у бездефектного графену).
4. Показано, що формування сходинки на поверхні графенових наноплівки 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.



## ПОДЯКИ

На завершення хочу висловити свою вдячність і щирі подяки науковому керівнику – доктору фізико-математичних наук, професору В.А. Сіренко – за вибір актуальної теми, керівництво роботою, неоціненну допомогу, наставництво та підтримку.

Також висловлюю подяку усім співавторам за плідну працю та надання матеріалів для досліджень. Окремо хочу подякувати доктору фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику С. Б. Феодосієву, доктору фізико-математичних наук, професору Є. С. Сиркіну та кандидату фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику І. О. Господарьову – за цінні поради при підготовці дисертаційної роботи, всебічне обговорення результатів і незмінно добре ставлення на всіх етапах виконання дисертаційної роботи.

Крім того, хочу подякувати усім співробітникам відділу «Магнітних та пружних властивостей твердих тіл» ФТІНТ імені Б. І. Веркіна НАН України за творчу атмосферу, доброзичливе ставлення, допомогу та підтримку.

## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Effect of step–edge on spectral properties and planar stability of metallic bigraphene / V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev [et al.] // Low Temperature Physics. – 2016. – V.42, №.2. – P.99-105.
2. Anisotropic behavior and inhomogeneity of atomic local densities of states in graphene with vacancy groups / V. Eremenko, V. Sirenko, I. Gospodarev [et al.] // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2016. – V.1, №1. – P.1-7.
3. 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 [et al.] // Low Temperature Physics.– 2016. – V.42, №.5. – P.401-410.
4. The phonon mediated anomalies of thermal expansion in transition-metal compounds and emergent nanostructures / V. Eremenko, V. Sirenko, A. Dolbin [et al.] //Solid State Phenomena. – 2017. –V.257, №1. – P. 81-85.
5. Электронные и фононные состояния, локализованные вблизи границы графена / В.В. Еременко, В.А. Сиренко, И.А. Господарев [и др.] // ФНТ. – 2017. – Т.43, №11. – С.1657-1668.
6. Electron spectra of graphene with local and extended defects / V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2018. – V.969, №1. – P.012021.
7. Комби-криостат для рентгеновского дифрактометра / И.С. Бондарь, В.И. Пинегин, В.В. Рябовол [и др.] // ФНТ. – 2017. – Т.43, №12. – С. 1796.
8. Электронный и фононный спектры биграфена с дефектом типа «ступенька на поверхности». / В.В. Еременко, S.S. Saxena,

- В.А. Сиренко, А. Фежер, 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 graphene 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 твердых телах. Материалы XIII Международной конференции. – Х.: ХНУ, 2017. – С.28.
15. The influence of broken chains defects on the properties in graphene-based and 2H-NbSe<sub>2</sub> 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.
  16. The electronic properties of graphene / A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres [et al.] // Rev. Mod. Phys. – 2009. – №81. – P.109.
  17. Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2005. – №102. – P.10451-10453.
  18. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // Science. – 2004. – Vol.306, №102. – P.666-669.
  19. Wallace P.R. The band theory of graphite [Text] / P.R. Wallace // Physical Review. – 1947. – Vol.71, № 9. – P.622-634.
  20. Новосёлов К. С. Графен: Материалы Флатландии / К. С. Новосёлов. // УФН. – 2011. – №181. – P.1299-1311.
  21. Булаевский Л. Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений / Л. Н. Булаевский // УФН. – 1975. – Т.116. – P.249-483.
  22. Quantum oscillations in the mixed state of the type II superconductor 2H-NbSe<sub>2</sub> / R. C. Corcoran, P. J. Meeson, Y. Onuki [et al.] // Journal of Physics Condensed Matter. – 1994. – №6. – P.4479-4492.
  23. Vibrational characteristics of the niobium dichalcogenide. Bulk samples and nanofilms / I. K. Galetich, I. A. Gospodarev, V. I. Grishaev [et al.] // Supelattices and Microstructures. – 2009. – №45. – P.564-575.
  24. Symmetry analysis of the Fermi surface of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> by display analyzer / M. Kotsugi, H. Daimon, K. Nakatsuji [et al.] // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1988. – Vol.88. – P.489-493.

25. Graebner J.E. Fermi-surface measurements in normal and superconducting  $2H-NbSe_2$  / J.E. Graebner, M. Robbins // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol.36. – P.422-425.
26. Калихман В.Л. Халькогениды переходных металлов со слоистой структурой и особенности заполнения их бриллюэновой зоны / В.Л. Калихман, Я.С. Уманский // УФН. – Т.108, №3. – С.503-508.
27. Johannes M.D. Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in  $NbSe_2$  / M.D Johannes., I.I. Mazin, C.A. Howells // Physical Review B. – 2006. – Vol.73. – P.205102-205108.
28. Ландау Л. Д. Статистическая физика. Часть 1. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2003. – 616 с. – («Теоретическая физика», том V).
29. Overhauser A.W. Charge density waves and isotropic metals / A.W. Overhauser // Adv. in Phys. – 1978. – Vol.27. – P.343-363.
30. Charge-Density-Wave Mechanism in  $NbSe_2$ : Photoemission Results / T. Straub, T. Finteis, R. Claessen [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol.82. – P.4504-4507.
31. Fermi surface of  $2H-NbSe_2$  and its implications on the charge-density-wave mechanism / K. Rossnagel, O. Seifarth, L. Kipp [et al.] // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol.64. – P.235119.
32. Fermi Surface Sheet-Dependent Superconductivity in  $2H-NbSe_2$  / T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani [et al.] // Science. – 2001. – Vol.294. – P.2518-2520.
33. Fermi surface and superconducting gap of  $2H-NbSe_2$  using low-temperature ultrahigh-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy / T. Kiss, T. Yokoya, A. Chainani [et al.] // Physica B. – 2002. – Vol.312. – P.666-667.
34. Quasiparticle Spectra, Charge-Density Waves, Superconductivity, and Electron-Phonon Coupling in  $2H-NbSe_2$  / T. Valla, A.V. Fedorov, P.D. Johnson [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol.92. – P.086401.

35. Антонова Е. А. Сверхпроводимость в слоистых структурах типа  $\text{NbSe}_2$  / Е.А. Антонова, К.В. Киселева, С.А. Медведев // ФММ. – 1969. – Т.27. – P.441-445.
36. Yoffe A.D. Electronic properties of two dimensional solids: The layer type transition metal dichalcogenides / A.D. Yoffe // Meeting of German Physical Society on Advances in Solid State Physics. – 1973. – Vol.394. – P.1-29.
37. Jellinek F. Niobium and tantalum / F. Jellinek // Proc. Intern. Crystallography Conference on Diffraction Studies of Real Atoms and Real Crystals. – 1974.
38. Moncton D. E. Neutron scattering study of the charge-density wave transitions in  $2\text{H-TaSe}_2$  and  $2\text{H-NbSe}_2$  / D. E. Moncton, J. D. Axe, F. J. DiSalvo // Phys. Rev. B. – 1977. – Vol.16. – P.801-819.
39. The crystal structure of  $2\text{H-NbSe}_2$  at 15 K / M. Marezio, P.D. Dernier, A. Menth, G.W. Hull // J. of Solid State Chemistry. – 1972. – Vol.4. – P.425-429.
40. Chen C.H. Electron diffraction study of the charge-density wave superlattice in  $2\text{H-NbSe}_2$  / C.H. Chen // Sol. St. Comm. – 1984. – Vol.49. – P. 645-647.
41. Rice T.M. New mechanism for a charge-density-wave instability / T.M. Rice, G.K. Scott / Phys. Rev. Lett. – 1975. – Vol.35. – P.120-123.
42. Chen C.H. Electron diffraction study of the charge-density wave superlattice in  $2\text{H-NbSe}_2$  / C.H. Chen // Sol. St. Comm. – 1984. – Vol.49. – P.645-647.
43. Franse J. J. M. Quantum critical phenomena and the anomalous low-temperature properties of the U (Pt, Pd) system / J.J.M. Franse // Smart Materials for Ranging Systems. – 2004. – Vol.226. – P.129-151.
44. Lonzarich G. The Magnetic Electron in Electron / G. Lonzarich. – edited by M. Springford: C.U.P. – 1997.

45. Вонсовский С.В. Сверхпроводимость металлов, их сплавов и соединений / С.В Вонсовский, Ю.А. Изюмов, З.З. Курмаев. – М.: Наука, 1977. – 383 с.
46. Molinie P. Pressure enhanced superconductivity and superlattice structures in transition dichalcogenides layer crystals / P. Molinie, D. Jerome, A. Grant // *Phyl. Mag.* – 1974. – Vol.30. – N.5. – P.1091-1103.
47. Electronic properties of transition metal-dichalcogenides: connection between structural instabilities and superconductivity / D. Gerome, C. Berthier, P. Molinie, J. Rouxel // *J. Phys. C.* – 1977. – Vol.4. – N.1. – P.125-135.
48. Sambongi T. Effect of uniaxial stress on the superconducting transition temperature of NbSe<sub>2</sub> / T. Sambongi // *J. Low Temp. Phys.* – 1975. – Vol.18, №115. – P.139-146.
49. Влияние одноосного давления на температуру сверхпроводящего перехода диселенида ниобия / М.А. Оболенский, Х.Б. Чашка, В.И. Белецкий, В.М. Гвоздилов // *ФНТ.* – 1989. – Т.15. – С.984-988.
50. Latter N. T<sub>C</sub> of single crystal YBaCuO under hydrostatic pressure up to 10 GPa / N. Latter, J. Witting // *Physica C.* – 1988. – Vol.153. – P.1355-1356.
51. Lieth R. M. A. Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures / R. M. A. Lieth, J. C. J. M. Terhell. – Dordrecht: D. Reidel Publishing Co., 1977. – 141 p.
52. Финкель В.А. Низкотемпературная рентгенография металлов / В.А. Финкель. – М.: Металлургия, 1971. – 256 с.
53. Техническое описание и формуляр на термометр сопротивления платиновый низкотемпературный образцовый ТСПН-3.
54. Липсон Г. Интерпретация порошковых дифрактограмм / Г. Липсон, Г Стипл – М.: Мир, 1972. – 384 с.

55. Белецкий Я. Турбо Паскаль с графикой для персональных компьютеров / Я. Белецкий. – М.: Машиностроение, 1991. – 320 с.
56. Bruk V. Visualization of x-ray measurements of complicated structures / V. Bruk, A. Sirenko, V. Sirenko // In the materials of conf. teaching the science of condensed matter and new materials. – 1995. – Udine, Italy. – P. 463.
57. Formation of metallic NbSe<sub>2</sub> nanotubes and nanofibers / T. Tsuneta, T. Toshima, K Inagak [et al.] // Current Applied Physics. – 2003. – Vol.3. – P.473-476.
58. Effect of electronic irradiation in the production of NbSe<sub>2</sub> nanotubes / D. H. Galvan, Kim Jun-Ho, M. B. Maple, E. Adem // Fullerenes Sci., Technology. – 2001. – Vol.9. – P.225-232.
59. Heat capacity, thermal expansion and pressure derivative of critical temperature at the superconducting and charge-density-wave (CDW) transitions in NbSe<sub>2</sub> / V. Eremenko, V. Sirenko, V. Ibulaev [et al.] // Physica C. – 2009. – Vol.469. – P.259-264.
60. X-ray scattering on charge-density-wave superconductor 2H-NbSe<sub>2</sub> / V. Eremenko, V. Sirenko, M. Shvedun [et al.] // 25th International Conference on Low Temperature Physics. – 2008. – Amsterdam (Netherlands). – P. 323.
61. Vibrational characteristics of the niobium dichalcogenide. Bulk samples and nano-films / I. K. Galetich, I. A. Gospodarev, A.V. Eremenko [et al.] // Supelattices and Microstructures. – 2009. – №45. – С.564–575.
62. Булаевский Л.Н. Структурные переходы с образованием волны зарядовой плотности в слоистых соединениях / Л.Н. Булаевский // УФН. – 1976. – Том 120, №2. – С.259-271.
63. Wakabayashi N. Two dimensional Kohn anomaly in NbSe<sub>2</sub> / N. Wakabayashi, H. G. Smith, R. Shanks // Physics Letters A. – 1974. – V.50, Issue 5. – P.367-368.



64. Лифшиц И. М. Динамика кристаллической решетки, заполняющей полупространство / И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг // ЖЭТФ – 1948. – Т.18, Вып.11. – С. 1012-1022.
65. Nicklow R. Lattice Dynamic of Pyrolic Graphite / R. Nicklow, N. Wakabayashi, H.G. Smith // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5, Issue 12. – P.4951-4961.
66. Косевич А.М. Теория кристаллической решетки / А.М. Косевич. – Х: Изд-во Харьковского государственного университета, 1988. – 303 с.
67. Беленький Г.Л. Деформационные явления в слоистых кристаллах / Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов // УФН. – 1988. – Вып. 155. – С.89-127.
68. Изгибная жесткость слоев и ее проявление в колебательных характеристиках сильно анизотропных слоистых кристаллов. Собственные частоты и условия устойчивости в квазидвумерных системах / Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, К.В. Кравченко [и др.] // ФНТ. – 2009. – Т.35, № 2. – С.208-217
69. Лифшиц И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур / Лифшиц И.М. // ЖЭТФ. – 1952. – Том 22, вып. 4. – С.475- 486.
70. Тепловое расширение слоистых кристаллов, модель Лифшица / Беленький Г.Л., Сулейманов Р.А., Абдуллаев Н.А., Штейншрайбер В.Я., // ФТТ. – 1984. – Т.26, №12. – С.3560-3572.
71. Косевич А.М., Основы механики кристаллической решетки / А.М. Косевич. – М.: Наука, 1972. – 280 с.
72. Feodosyev S.B Anomalies of Linear Expansion Coefficient in Highly Anisotropic Crystals at Low Temperature / S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin // Physica Status Solidi (b). – 1988. – V.150, № 1. – P.K19-K23.

73. Низкотемпературные особенности теплового расширения слоистых кристаллов / С.Б. Феодосьев, А.А. Гурскас, В.П. Попов [и др.] // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 1. – С.186-195.
74. Колебательные характеристики нанопленок диселенида ниобия и графита / И.А. Господарев, В.В. Еременко, К.В. Кравченко [и др.] // ФНТ. – 2010. – Т. 36, № 4, С.436-444.
75. Электронное допирование NbSe<sub>2</sub> / В.В. Еременко, В.В. Ибулаев, В.А. Сиренко [и др.] // ФНТ. – 2009. – Т.35, №5. – С.545-548.
76. Sambongi T. Effect of uniaxial stress on the superconducting transition temperature of NbSe<sub>2</sub> / T. Sambongi // J. of Low Temp. Phys. – 1975. – V.18. – P.139-146.
77. Анизотропия температурных зависимостей параметров решетки Eu<sub>1+x</sub>(Ba<sub>1-y</sub>Ry)<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> в квазигармоническом пределе / В.В. Еременко, И.А. Господарев, В.В. Ибулаев [и др.] / ФНТ. – 2006. – Т. 32, № 12. – С. 560-1565.
78. Povofo F. Effects of dynamic strain ageing on the strain-rate sensitivity parameter of  $\alpha$ -zirconium / F. Povofo, G.H. Rubiolo // – J. Mater. Sci. Letters. – 1987. – V.6, I.6. – P.666-668.
79. Quasiparticle spectra, charge-density waves, superconductivity, and electron-phonon coupling in 2H-NbSe<sub>2</sub> / T. Valla, A.V. Fedorov, P.D. Johnson [et al] // Phys Rev Lett. – 2004. – 92(8):086401. – P. 8
80. Пересада В.И. Новый вычислительный метод в теории гармонических колебаний кристаллической решетки: дисс. ... доктора физ.-мат. наук: 01.04.02 / В.И. Пересада. – Х. 1972. – 254 с.
81. Пересада В.И. Физика конденсированного состояния / В.И. Пересада. – Х: «ФТИНТ АН УССР», 1968. – с.172.
82. Пересада В.И. Новый метод нахождения локализованных у поверхности кристалла колебательных состояний / В.И. Пересада,

- Е.С. Сыркин // Физика низких температур. – 1977. – Т. 3, № 2. – С. 229-236.
83. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов (перевод с англ. И.П. Ипатовой) / А. Марадудин. – М.: "Мир", 1968. – 432 с.
84. Переседа В. И. О вычислении функции распределения одномагнитных возбуждений в ферромагнетиках / В.И.Переседа, В.Н.Афанасьев, В.С.Боровиков // ФНТ. –1975. –Т. 1, №. 4. – С.461–472.
85. Haydock R. Electronic structure based in the local atomic environment for tight-binding bands / R.Haydock, V.Heine, M.J.Kelly // Journ. of Phys. C. – 1972. – V.5,№ 20. – P.2845-2858.
86. Колебательные характеристики нанопленок диселенида ниобия и графита / И.А. Господарев, В.В. Еременко, К.В. Кравченко [и др.] // ФНТ. – 2010. – Т.36, №.4. – С.436-444.
87. Alexander Feher, Eugen Syrkin, Sergey Feodosyev, Igor Gospodarev and Kirill Kravchenko, Quasi-Particle Spectra on Substrate and Embedded Graphene Monolayers, in “Physics and Application of Graphene – Theory” (ed. S. Mikhailov) “InTex” Open Access Publisher, ISBN 978–953–307–996–7 Croatia, 2010
88. Castro E.V. New type of vacancy-induced localized states in multilayer graphene / E.V. Castro, M.P. López-Sancho, M.H. Vozmediano. // Physical review letters. – 2010. – №104. – P.036802.
89. Effect of defects on quasiparticles spectra of graphite and graphene / A. Feher, I.A. Gospodarev, V. I. Grishaev [et al.] // Low Temp. Phys. – 2009. – №35. – P.679-687.
90. Максимов Е.Г. Комнатная сверхпроводимость – миф или реальность? / Е.Г.Максимов // УФН –2008. – Т.178, Вып.2 – С.175-180.

91. Nonadiabatic phonons within the doped graphene layers of  $XC_6$  compounds / M.M. Dean, C.A. Howard, S.S. Saxena, M. Ellerby. // *Phys. Rev. B.* – 2010. – №81. – P.045405.
92. Non-adiabatic phonons within the doped graphene layers of  $XC_6$  compounds / P.M. Dean, C.A. Howard, S.S. Saxena, M. Ellerby // *Phys. Rev. B* – 2010. – V.81 –P.045405–1-045405–10.
93. Calandra M. Possibility of superconductivity in graphite intercalated with alkaline earths investigated with density functional theory / M. Calandra, F. Mauri // *Phys.Rev.B* – 2006. – №74 – P.094507
94. Effect of pressure on superconducting Ca–intercalated graphite  $CaC_6$  / Kim J.S., Boeri L., Kremer R.K., Razavi F.S. // *Phys.Rev.B* – 2006. – V.74 – P.214513-1-214513-6.
95. Phonons in superconducting  $CaC_6$  studied via inelastic x–ray scattering / M.H. Upton, A.C. Walters, C.A. Howard [et al.] // *Phys.Rev.B.* – 2007. – V.76. — 220501-1–220501-7
96. Superconductivity of graphite intercalation compound with lithium  $C_2Li$  / I.T.Belash, A.D.Bronnikov, O.V.Zharikov, A.V.Pal'nichenko // *Solid State Commun.* – 1989. – V.69. – P.921-923.
97. Electronic and Vibrational Properties of Adsorbed and Embedded Graphene and Bigraphene with Defects, in: *New Progress on Graphene Research* / Alexander Feher, Eugen Syrkin, Sergey Feodosyev, Igor Gospodarev, Elena Manzhelii, Alexander Kotlyar and Kirill Kravchenko // Jian Ru Gong (ed.), : *InTech*, ISBN 978-953-51-1091-0 Croatia (2013).
98. Haydock R. Electronic structure based in the local atomic environment for tight-binding bands / R.Haydock, V.Heine, M.J.Kelly // *Journ. of Phys. C.*– 1972.– V.5, №20.– P. 2845-2858.
99. Disorder Induced Localized States in Graphene / V.M. Pereira, F. Guinea, J.M.B. Lopes dos Santos [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V.96. – P.036801.

100. Shangluan Wu, Lei Jing, Qunxiang Li, Q.W. Shi, Jie Chen, Xiaoping Wang, Jinlong Yang, arXiv: 0711.1018 [cond. Mat.mes-hall], 7 Nov (2007).
101. Графен (применение в технике СВЧ) / Вендик О.Г. // «Электроника и микроэлектроника СВЧ». Материалы III Всероссийской конференции. – Санкт-Петербург.: ИТМО, 2014. – С. 227.
102. Skrypnyk Yu.V. Impurity effects in a two-dimensional system with the Dirac spectrum / Yu.V.Skrypnyk, V.M.Loktev // Phys.Rev.B – 2006. – V.73 – P.241402-1–241402-4.
103. Traces of charge density waves in NbSe<sub>2</sub> / M. Leroux, L. Cario, A. Bosak, P. Rodiere // Phys.Rev.B – 2018. – V.97 – P.195140

## ДОДАТОК А

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати 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.

## ДОДАТОК В

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, що засвідчують апробацію результатів:*

1. Электронный и фононный спектры биграфена с дефектом типа «ступенька на поверхности». / В.В. Еременко, S.S. Saxena, В.А. Сиренко, А. Fexer, 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. Electron spectra of graphene 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.

7. 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.

8. The influence of broken chains defects on the properties in graphene-based and 2H-NbSe<sub>2</sub> 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.