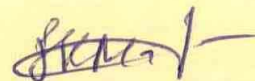


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
ім. Б.І. Веркіна

КЛОЧКО Марія Сергіївна



УДК 534.1, 534.01, 539.21

ОСОБЛИВОСТІ ЛОКАЛІЗАЦІЇ КОЛИВАНЬ ТА УМОВИ СТІЙКОСТІ  
ФАЗОВИХ СТАНІВ У ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ КРИСТАЛАХ  
КУБІЧНОЇ СИМЕТРІЇ

01.04.02 – теоретична фізика

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

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

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

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Сиркін Євген Соломонович,**  
Фізико-технічний інститут низьких температур  
ім. Б.І. Веркіна НАН України,  
провідний науковий співробітник  
лабораторії чисельних методів теоретичної фізики.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Конторович Віктор Мусійович,**  
Радіоастрономічний інститут НАН України,  
старший науковий співробітник  
відділу декаметрової астрономії;

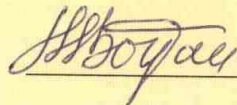
кандидат фізико-математичних наук, доцент  
**Рашба Георгій Ілліч,**  
Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна, виконуючий обов'язки  
завідувача кафедри теоретичної фізики  
імені академіка І. М. Ліфшиця фізичного факультету.

Захист відбудеться «13» грудня 2016 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки, 47.

Автореферат розісланий «11» листопада 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02,  
доктор фізико-математичних наук



Богдан М.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Дослідження характеристик кристалів, які інтеркальовані різноманітними домішками або мають адсорбовані на поверхні шари, викликає значний інтерес як з фундаментальної, так і практичної точки зору. Цей інтерес зумовлений низкою унікальних динамічних, термодинамічних і кінетичних властивостей таких матеріалів. Завдяки ним ці структури в найближчій перспективі зможуть знайти широке застосування у новітніх технологіях. Так одним з нових напрямків інженерії є контрольоване створення наномасштабної архітектури поверхні твердих тіл для розробки високочутливих гравіметричних сенсорів. Такі сенсори входять до складу приладів, що засновані на особливих властивостях поверхневих акустичних хвиль. У зв'язку з цим дослідження характеристик чисто зсувних поверхневих хвиль з горизонтальною поляризацією, особливо чутливих до стану поверхні, представляє собою важливою задачею теорії кристалів.

Наявність дефектів у матриці кристалу істотно впливає на його властивості. Інтеркаляція шаруватих кристалів, зокрема напівпровідників, атомарними та молекулярними домішками відкриває нові перспективи для створення широкого класу низьковимірних структур з незвичайними не тільки електричними, а й коливальними характеристиками. Одним з представників сильно анізотропних напівпровідників є  $\text{InSe}$ , в якому завдяки слабкій міжшаровій взаємодії інтеркаляція домішок виявляється ефективною. У цьому кристалі, допованому нікелем, експериментально встановлено особливості на низькотемпературній залежності теплоємності, що досі не мали теоретичної інтерпретації. Для їх опису виникає необхідність у аналітичного і чисельного розрахунку низькочастотних особливостей фононних спектрів таких кристалів.

Окремою важливою проблемою є аналіз властивостей інтеркальованих структур на основі вуглецю, зокрема кристалів фулериту. Існує значна кількість експериментальних досліджень термодинамічних властивостей таких структур, що вимагають теоретичної інтерпретації. Так у області низьких температур було виявлено від'ємність коефіцієнту лінійного розширення фулерита, допованого ксеноном. Пояснення цих ефектів та визначення ролі домішок також становить нагальну теоретичною задачею.

За умов зовнішнього тиску в кристалах можуть виникати нові структурні фази. Серед усіх кристалів особливе місце займає гелій, який, як відомо, завдяки високим значенням амплітуд нульових коливань при атмосферному тиску не переходить у кристалічний стан навіть при наднизьких температурах. Але при високому тиску гелій стає твердим, і на його  $P$ - $T$ -діаграмі виникає вузька область об'ємноцентрованої кубічної фази. У зв'язку з цим представляється важливим загальний аналіз умов стійкості та коливальних характеристик ОЦК-кристалів із ван-дер-вальсовою взаємодією між атомами.

Таким чином, важливість низки вищезгаданих невирішених питань в області теоретичної фізики, що стосуються дослідження коливальних та термодинамічних особливостей фазових станів у інтеркальованих кристалах кубічної симетрії, зумовлює **актуальність** обраної теми дисертаційної роботи як з позиції фундаментальної науки, так і з позиції практичного матеріалознавства.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАНУ за відомчими тематиками: «Теоретичні дослідження нелінійних та квантових явищ в наноструктурах і нових матеріалах» (номер державної реєстрації 0112U002642, шифр 1.4.10.26.3, термін виконання 2012 – 2016 рр.), «Теоретичний опис рівноважних та транспортних властивостей гібридних наноструктур» (номер державної реєстрації 0110U006085, термін виконання 2015 – 2019 рр.).

**Мета і завдання досліджень.** *Мета* дисертаційної роботи полягає у виявленні особливостей локалізації коливань та встановленні термодинамічних характеристик фазових станів у кубічних кристалах, які інтеркальовані атомарними домішками та вкриті адсорбованими шарами.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- проаналізувати умови формування та характеристики квазілокальних коливань у кристалі InSe, що інтеркальовано різними концентраціями нікеля. Теоретично пояснити експериментальні результати з низькотемпературної теплоємності системи InSeNi<sub>x</sub>;

- розрахувати енергетичний спектр та термодинамічні характеристики атома ксенону в октаедричній порожнечі фулерита C<sub>60</sub>;

- обчислити характеристики чисто зсувних поверхневих хвиль з горизонтальною поляризацією у простій, гранецентрованої та об'ємноцентрованої кубічній решітках: поверхнево-проектвані спектральні густини та характер загасання амплітуди поверхневої хвилі в міру віддалення від поверхні в глиб кристалу;

- вивчити умови пружної стійкості і динаміки кристалічної решітки ОЦК з вандер-ваальсовими силами між атомами.

**Об'єктом дослідження** дисертаційної роботи є стійкість фазових станів та низькотемпературна термодинаміка коливальних процесів у випадку кубічних кристалів з домішками.

**Предметом дослідження** є динамічні та термодинамічні характеристики кристалів кубічної симетрії, що обумовлені як інтеркаляцією атомарних домішок у матрицю кристалу, так і адсорбцією моношару домішкових атомів на його поверхню.

**Методи дослідження.** Результати дисертаційної роботи отримані з використанням комплексу аналітичних та чисельних методів теоретичної фізики, що дозволяють досліджувати фазові стани динаміку як ідеальних кристалів, так і систем з дефектами. Метод якобієвих матриць використано для пошуку локалізованих станів. Метод поверхнево-проектваних спектральних густин та метод кінцево-різницевого рівняння використано для опису характеристик поверхневих хвиль при наявності протяжного дефекту. Для розрахунку енергетичних і термодинамічних характеристик фулериту C<sub>60</sub>, інтеркальованого ксеноном, використовувалися стандартні методи квантової механіки.

**Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Вперше знайдено фононний внесок в теплоємність кристалу селеніду індію, інтеркальованого нікелем для широкого інтервалу його концентрацій, та

показано, що температурна залежність теплоємності має два піки, які зумовлені збудженням квазілокальних коливань.

2. Вперше встановлено близькість механізмів появи сингулярностей ван Хова у впорядкованих системах та фононних кросоверів Іоффе-Регеля і бозонних піків у невпорядкованих системах. Показано, що такі механізми у кристалах з домішками пов'язані з додатковою дисперсією квазічастинок, яка виникає завдяки розсіянню на довгохвильових акустичних фонах.

3. Вперше виявлено умови пружної стійкості ґратки об'ємно-центрованого кубічного кристалу з ван-дер-ваальсовою міжатомною взаємодією. Встановлено, що у системі зі стандартним потенціалом Ленард-Джонса ОЦК-структура може існувати тільки як метастабільний стан у вузькому інтервалі значень сталої решітки. Показано, що пружна стійкість кристалу може бути досягнута лише у випадку, коли ступінь доданку у потенціалі Ленард-Джонса, відповідального за відштовхування, є на чотири порядки меншою.

4. Вперше аналітично знайдено внесок домішкових атомів ксенону у низькотемпературну термодинаміку фулериту  $C_{60}$ , інтеркальованого ксеноном. За допомогою розрахованого в рамках моделі тривимірного гармонічного осцилятора енергетичного спектру ксенону, встановлено, що його внески у теплове лінійне розширення та теплоємність  $C_{60}$  є суттєвими в області низьких температур.

5. Вперше отримано аналітичні вирази для поверхнево-проекттованих спектральних густин та знайдено параметри загасання амплітуди чисто зсувних поверхневих хвиль з горизонтальною поляризацією у кристалах кубічної симетрії. Показано, що додавання адсорбованого моношару в залежності від маси його атомів може змінювати характер загасання амплітуд поверхневих хвиль від монотонного до осциляційного.

**Практичне значення результатів дисертації.** Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, мають фундаментальне значення, оскільки поглиблюють знання щодо фононних спектрів кристалічних структур, як ідеальних, так і реальних кристалів з різного роду дефектами. Розраховані у дисертації характеристики чисто зсувних поверхневих хвиль з горизонтальною поляризацією, такі як закони дисперсії, глибини затухання амплітуд таких поверхневих хвиль, величини їх відщеплення від об'ємного спектру, можуть бути використані для аналізу даних вимірювань у хімічних сенсорах та біосенсорах. Розрахунки, що приведені у дисертації, можуть бути корисними для з'ясування ролі невпорядкованих домішок на теплоємність реальних кристалів. Показано, що інтеркаляція важкої атомарної домішки інертного газу до октаедричної порожнини фулериту  $C_{60}$  суттєвим чином впливає на термодинамічні властивості кристалу  $C_{60}$ -Xe, що може пояснити дані низки експериментальних досліджень.

**Особистий внесок здобувача.** У всіх роботах, що були виконані у співавторстві і увійшли до дисертації, автор брала активну участь на всіх етапах наукового дослідження, а саме: у постановці завдань, у виконанні розрахунків, у трактуванні і обговоренні отриманих результатів, формулюванні висновків і написанні статей. Автором самостійно виконано аналітичні розрахунки внеску домішки ксенону до низькотемпературних термодинамічних характеристик фулериту  $C_{60}$ , допованого ксеноном. Здобувачем особисто встановлено, що при описі ОЦК-кристалу із ван-дер-ваальсовою міжатомною взаємодією стандартним

потенціалом Ленард-Джонса така структура є метастабільною у вузькому інтервалі значень сталої решітки. Дисертантом самостійно розраховано фононний внесок різних концентрацій нікелю в теплоємність кристалу  $\text{InSeNi}_x$ . Автором особисто розраховані фононні густини станів неупорядкованого твердого розчину у реалістичній моделі кристалічної ґратки із збільшенням концентрації важкої ізотопічної домішки. Здобувач особисто виконала і опублікувала роботу, у якій зроблено розрахунок та аналіз характеристик однокомпонентних однопарціальних чисто зсувних поверхневих хвиль із горизонтальною поляризацією у кубічних кристалах із наявністю дисторсії поверхні. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали, що містять основні результати дисертації, доповідались, в тому числі, на наступних вітчизняних та міжнародних наукових конференціях:

- II International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (Kharkiv, Ukraine, 6 – 10 June, 2011)
- 10-та Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, Україна, 6 – 9 грудня, 2011);
- 3rd International Conference for Young Scientists “Low Temperatures Physics” (Kharkiv, Ukraine, 14 – 18 May, 2012);
- 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (Odessa, Ukraine, 2 – 8 September, 2012)
- 4th International Conference for Young Scientists “Low Temperatures Physics” (Kharkiv, Ukraine, 3 – 7 June, 2013);
- VI Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (Chernivtsi, Ukraine, 23 – 27 September 2013)
- V Young Scientists Conference «Problems of Theoretical Physics» (Kyiv, Ukraine, 24 – 27 December 2013)
- 5th International Conference for Young Scientists “Low Temperatures Physics” (Kharkiv, Ukraine, 2 – 6 June, 2014);
- 10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (Almaty, Kazakhstan, August, 31 – September, 7, 2014)
- VI Young Scientists Conference «Problems of Theoretical Physics» (Kyiv, Ukraine, 25 – 27 November 2014)
- 6th International Conference for Young Scientists “Low Temperatures Physics” (Kharkiv, Ukraine, 2 – 6 June, 2015);
- International School of Crystallography. 48th Course: Engineering Crystallography: from Molecule to Crystal to Functional Form (Erice, Italy, 5 – 14 June, 2015)

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 7 статтях у провідних наукових виданнях [1 – 7] і в 15 тезах доповідей конференцій [8 – 22].

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів з рисунками і таблицями, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 147 сторінок, містить 46 рисунків, 3 таблиці та список використаних джерел з 144 найменувань на 14 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** надається обґрунтована актуальність проблеми, сформульовані мета і завдання досліджень, наведені основні отримані автором наукові результати, визначена їх новизна і практичне значення, наведено дані про апробацію та публікації результатів досліджень.

У **першому розділі** «Коливальні характеристики фазових станів ідеальних кристалів та кристалів з домішкою (огляд)» приведено огляд наукової літератури з тематики дисертації та зроблено опис актуальних обчислювальних методів.

Дослідження найрізноманітніших властивостей твердого тіла, що обумовлені інтеркаляцією у матрицю кристалу, а також адсорбцією на його поверхню часток іншої маси, має велике наукове та прикладне значення. Тому, важливою задачею є вивчення динамічних та термодинамічних характеристик фазових станів інтеркальованих кристалів. Інтерес до інтеркальованих матеріалів викликаний, в першу чергу, відкриттям у ХХ – ХХІ ст. таких вуглецевих структур як фулерит, нанотрубка, графен, біграфен та ін., а також надпровідних шаруватих структур. У зв'язку із наявністю на даний момент великої кількості експериментальних даних, що потребують теоретичного аналізу, вказуємо на важливість вивчення, зокрема, термодинамічних та динамічних властивостей таких інтеркальованих структур.

Аномальне зростання фононної густини станів у низькочастотній області над дебаївською густиною станів, отримав у літературі назву бозоного піку. Відомо, що впровадження дефектів у матрицю кристалу може істотно збагатити область фононного спектру і привести до якісних і кількісних змін у поведінці низькотемпературних коливальних характеристик. Найбільш вивченою низькочастотною особливістю фононного спектру кристалу, у якому є точковий дефект, є квазілокальні коливання. Саме послідовний аналіз на мікроскопічному рівні умов їх появи і характеристик, особливо при кінцевій концентрації домішки, дозволив би виявити природу бозоного піку.

Дослідження дефектів, зосереджених у тонкому шарі кристалу (плоских дефектів), приміром, на поверхні (чистий чи такий, яка складається з іншого роду атомів чи молекул) є вельми актуальним у світі досягнень сучасної інженерії. Так, на даний момент є можливим контролювано побудувати атомну архітектуру поверхні твердих тіл, що широко застосовується у приладах, заснованих на акустичних поверхневих хвилях. У зв'язку з цим, дослідження характеристик особливо чутливих до властивостей поверхні чисто зсувних поверхневих хвиль із горизонтальною поляризацією представляє окремий інтерес.

Оскільки впливи, подібні дії зовнішніх сил на кристал, також призводять до появи цілковито нових властивостей, вельми актуальним є вивчення динамічних та термодинамічних характеристик таких твердих тіл. Гелій ми розглядаємо як приклад системи, на  $P$ - $T$ -діаграмі якого присутня така незвичайна кристалічна структура, як об'ємно-центрований кристал із ван-дер-вальсовою взаємодією між атомами. Оскільки вважається, що ОЦК-кристал є стабільним за урахування дальності, в той час як при наявності слабких ван-дер-ваальсових сил взаємодія саме між найближчими сусідами є визначальною, цікавим є дослідити умови стійкості, фононні стани і коливальні характеристики такого кристалу.

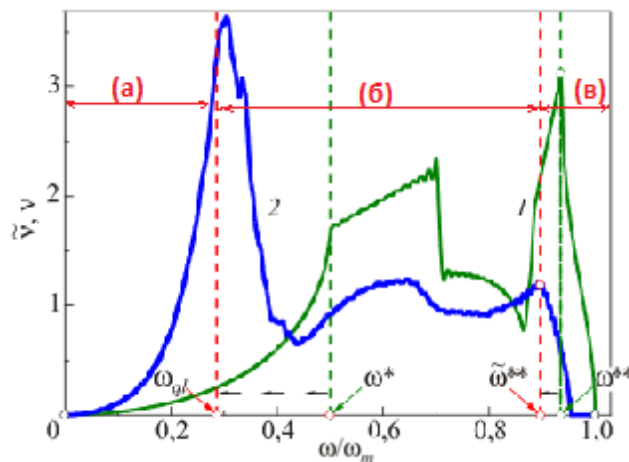
У кінці розділу обґрунтовано необхідність дослідження ряду невіршених до початку виконання цієї дисертації завдань із застосуванням сучасних методів



теоретичної фізики конденсованого стану.

**Другий розділ** «Вплив інтеркальованої атомарної домішки на низькотемпературні термодинамічні властивості кристалічних структур» присвячено розгляду впливу локальних дефектів на властивості кристалів з домішками.

У розділі показано, що збагачення низькочастотної області фононного спектра обумовлено не тільки формуванням квазілокалізованих коливань (КЛК), але і зменшенням швидкості поширення довгохвильових акустичних фононів за рахунок їх розсіювання на цих станах. Результати такого уповільнення чітко проявляються у вигляді максимумів на відносній фононній густині станів до квадрату частоти або у вигляді додаткових сингулярностей типу кросоверів Іоффе-Регеля в пропагонній зоні за виконанням деяких умов. По-перше, частота розсіюючих квазілокальних станів повинна бути досить низькою, тому «потужність дефекту» має бути досить великою. По-друге, розмір дефектного кластера повинен бути досить помітним (не менше двох міжатомних відстаней), для чого потрібна значна  $p \sim 15-20\%$  концентрація дефектів. Друга умова означає появу в системі ще одного параметра розмірності довжини  $l$  – пробігу фонона за період коливань, значення якого повинно перевищувати міжатомну відстань. У нашому випадку  $l$  відіграє роль параметра розупорядкування. При виконанні даних умов континуальне наближення стає непридатним навіть для опису довгохвильових фононів.



*Рис. 1. Класифікація акустичних фононів в упорядкованих і розупорядкованих структурах: (а) – пропагонна, (б) – дифузонна, (в) – локонна зона;  $\omega^*$  - частота першої сингулярності ван Хова.*

Визначено частотні інтервали пропагонної, дифузонної і локонної зон в кристалах і невпорядкованих твердих розчинах (рис. 1). Встановлено, що в упорядкованих кристалічних структурах роль пропагон-дифузонної границі грає перша (найнижкочастотніша) сингулярність ван Хова.



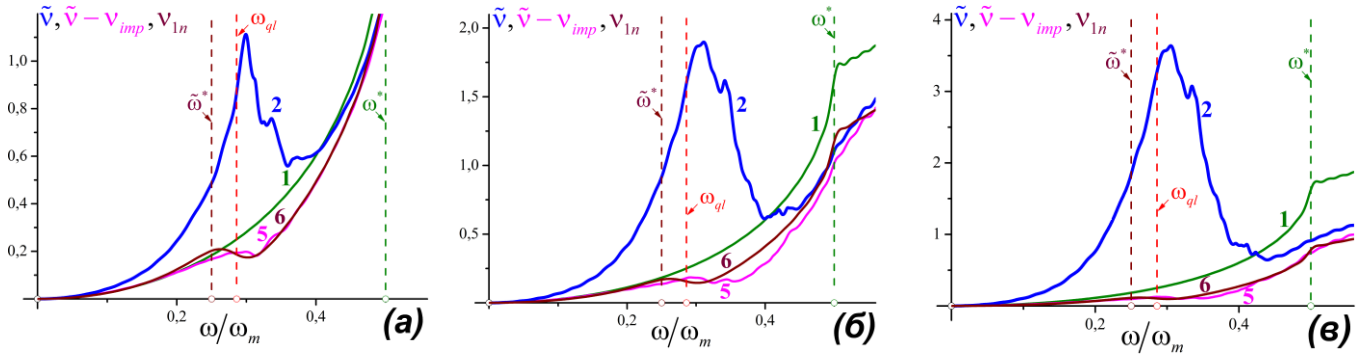


Рис. 2. Еволюція зі зростанням концентрації домішки  $p$  внесків в фононну густину станів твердого розчину від коливань атомів основної решітки: а)  $p = 10\%$ , б)  $p = 25\%$ , в)  $p = 50\%$ .

З рис. 2 видно, що у пропагонній зоні коливального спектра ( $\omega \approx \omega_{ql}$ ) невпорядкованих твердих розчинів на фононній густині станів формуються додаткові сингулярності типу зламу (криві 5), аналогічні виду першої сингулярності ван Хофа в ідеальних (криві 6) кристалах. На кривих 2 і 5 злами відповідають переходу від швидко поширюючих фононів (пропагонів) до більш повільних (дифузонів) через розсіювання на КЛК. Тому можна стверджувати, що і згладжені злами при  $\omega \approx \omega_{ql}$  на кривих 2 і 5 в невпорядкованих розчинах, і перша особливість ван Хофа в упорядкованих структурах мають загальну природу: вони обумовлені стрибкоподібним зміною середньої групової швидкості фононів і є проявами кросоверів Іоффе-Регеля.

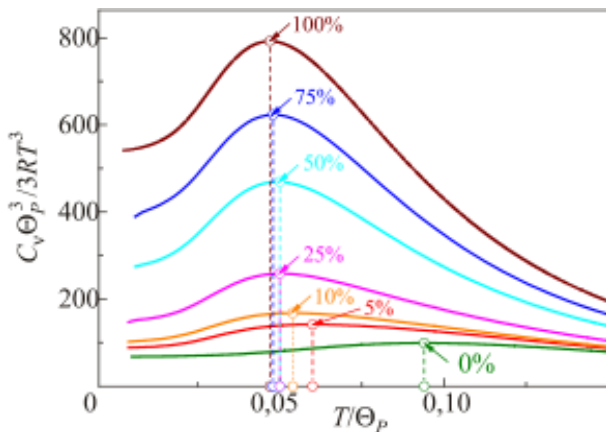


Рис. 3. Змінення відношення теплоємності до кубу температури зі зростанням концентрації важкої домішки.

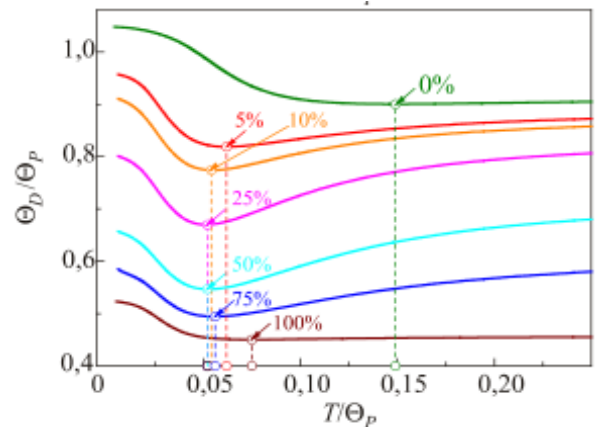


Рис. 4. Температурної залежності дебаєвської температури при різних концентраціях важкої домішки.

Проаналізовано вплив формування КЛК станів і розсіювання на них швидких акустичних фононів на низькотемпературну теплоємність. Продемонстровано зв'язок з положенням пропагон-дифузонної границі температури із величиною максимумів на температурних залежностях відносної зміни теплоємності і відношення теплоємності до кубу температури; встановлено, що такий максимум формується через відхилення температурної залежності теплоємності від її низькотемпературного ліміту (рис. 3). Показано посилення температурної залежності дебаєвської температури (рис. 4), що має місце через розсіяння

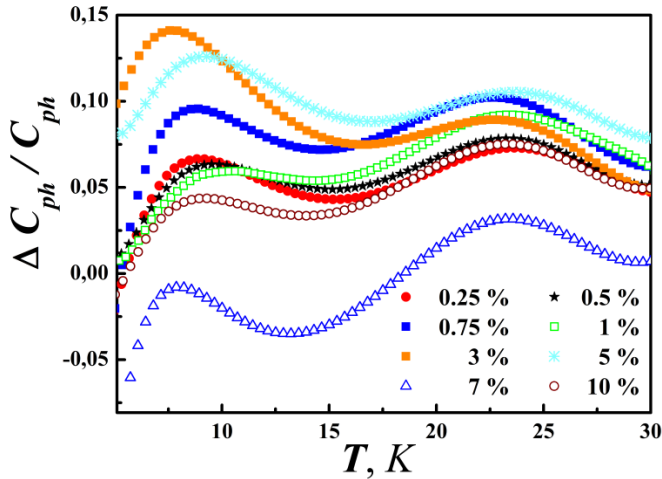


Рис. 5. Температурна залежність відносної зміни фононної теплоємності  $InSeNi_x$  ( $x = 0.25 - 10$  ат. %).

фононної теплоємності системи  $InSeNi_x$ : в ході теоретичного обґрунтування зміни фононної теплоємності, викликаній інтеркаляцією, було висунуто наступне припущення, що допування  $InSe$  атомами нікелю призводить до реконфігурації атомів і зміни як силових постійних, що характеризують взаємодію між атомами в межах ван-дер-ваальсовій щілини, так і міжшарової взаємодії між атомами в «сандвічах» і внутрішарової взаємодії у їх середині. Наявність двох піків на температурній залежності відносної зміни теплоємності інтеркальованого нікелем  $InSe$  (рис. 5) ми пояснюємо появою КЛК інтеркалянта і їх розсіюванням на довгохвильових акустичних фонах, пов'язаних в основному з рухом атомів в кристалічній матриці.

**Третій розділ** «Умови існування, фононний спектр та коливальні характеристики ван-дер-ваальсових кристалів з ОЦК-структурою» присвячений дослідженню умов пружної стійкості та динаміки решітки об'ємноцентрованого кубічного кристалу із взаємодією Ван-дер-Ваальса між атомами. ОЦК-структура може існувати тільки як метастабільний стан у вузькому інтервалі значень сталої решітки. Проаналізовано характер втрати стійкості ОЦК кристалічного стану на границях дозволеного інтервалу міжатомних відстаней: плавлення на верхній границі та перехід до іншої кристалічної структури на нижній. Показано, що в останньому випадку фононний спектр проявляє двовимірні особливості, а низькотемпературні коливальні характеристики добре описуються двовимірною дебаївською моделлю.

Умовою пружної стійкості кристалу є позитивна визначеність матриці

$$C_{ik} = \frac{2}{a} \begin{pmatrix} A & C & C & 0 & 0 & 0 \\ C & A & C & 0 & 0 & 0 \\ C & C & A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B \end{pmatrix}, \quad (1)$$

акустичних фононів на квазілокалізованих станах.

У розділі також досліджено термодинамічні характеристики системи  $InSe$  з домішками  $Ni$  при наявності магнітного поля з огляду на необхідність теоретичної інтерпретації експериментальних даних. Концентрація  $Ni$  варіювалася від 0 до 10 ат. %; магнітне поле змінювалося в межах від 0 до 9 Тл. Продемонстровано відсутність фазових переходів і магнітного внеску в загальну теплоємність та проаналізовано низькотемпературну поведінку

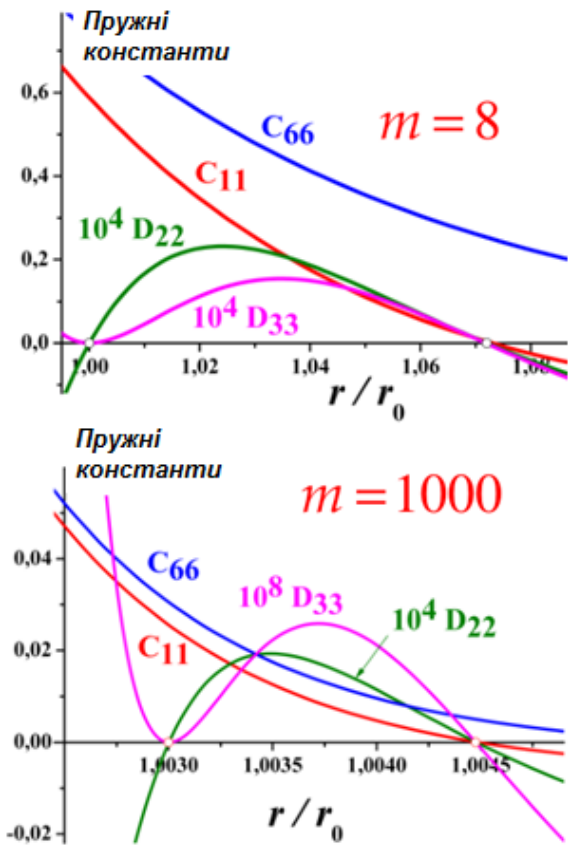


Рис. 6. Залежності пружних констант від  $r/r_0$ , де  $r_0$  – рівноважна міжатомна відстань.

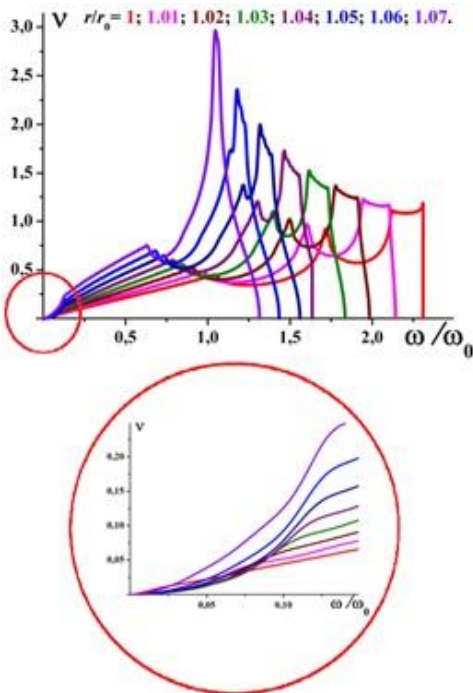


Рис. 7. Залежність фононних густин станів від міжатомної відстані у разі L-J (6, 8).

де  $A = \alpha_1 + \alpha_2$ ,  $B = \alpha_1 + \beta_2$ ,  $C = 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2)$ ,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma$  – силові константи, що описують взаємодію між першими та другими сусідами в ОЦК-кристалі,  $a$  – стала решітки. Іншими словами, умовою стійкості є виконання нерівностей (2).

$$C_{11} = \alpha_1 + \alpha_2 > 0; \quad D_{22} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} \end{vmatrix} > 0;$$

$$D_{33} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{vmatrix} > 0; \quad (2)$$

$$C_{44} = C_{55} = C_{66} = \alpha_1 + \beta_2 > 0;$$

За розглядом потенціалу Ленард-Джонса (6,12), який позначимо через LJ (6,12), та потенціала Азіза, виявилось, що позитивна визначеність матриці (1) не виконується, тобто рішення нерівності  $C_{ik} > 0$  є несумісними. Однак, оскільки ці рішення мають дуже малі відхилення (порядку  $\approx 0.039 \cdot r_0$ , де  $r_0$  – рівноважна міжатомна відстань), існування метастабільної ОЦК-фази все одно є можливим. Зокрема, виникло припущення, що малі зміни у самому вигляді потенціалу L-J (6,12) можуть призвести до появи такої фази.

Доданок, який відповідає за відштовхування у потенціалі, що описують взаємодію у ван-дер-ваальсових кристалах, може суттєво залежати як від типу взаємодіючих атомів, так і від кристалічної структури, тож саме зі зміною «відштовхувальної» частини потенціалу були пов'язані міркування щодо існування ОЦК кристалічної фази у ван-дер-ваальсовому кристалі. Вид потенціалу Ленард-Джонса (6,m) (далі – L-J (6,m)), відповідно, буде наступним:

$$\varphi(r) = \frac{\alpha_0 r_0^2}{6m(m-6)} \left[ 6 \left( \frac{r_0}{r} \right)^m - m \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

Специфіка поведінки фононних спектрів структур, що розглядаються, визначається малістю в області їх пружної стійкості величини  $D_{22}$  (див. рис. 6). Розрахунок фононної густини коливань  $\nu(\omega)$  і середньоквадратичної амплітуди атомних зміщень  $|u(T)|$  проводився методом якобієвих

матриць з використанням розрахованих силових констант. Для L-J (6,8) виявлено, що величина  $|u(T)|$  за всіх значеннях температури монотонно збільшується із ростом міжатомної відстані і на найнижчій границі інтервалу пружної стійкості має найменше значення. Таким чином, на нижній границі дозволеного інтервалу міжатомних значень неможлива втрата кристалом пружної стійкості через плавлення, на відміну від верхньої границі, наближення до якої супроводжується зростанням амплітуд атомних коливань. Функція  $v(\omega)$  поблизу нижньої границі набирає двовимірності (коренева залежність стає ступінчастою, див. рис. 7).

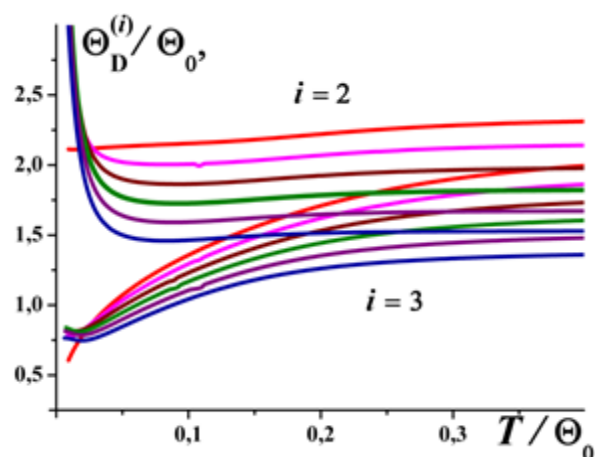


Рис. 8. Залежності  $\Theta_D^{(i)}(T)$  за  $i = 3$  (знизу) та  $i = 2$  (зверху).

розраховується з загальних міркувань,  $C_D(T)$  – дебаївська теплоємність, що відповідає апроксимації фононного спектру акустичними хвилями з лінійним законом дисперсії. У разі довільної розмірності  $i$  дебаївська густина станів дорівнює

$$v_D^{(i)}(\omega) = \frac{q\omega^{i-1}}{\omega_D^i}, \quad (5)$$

Температурна залежність дебаївської температури  $\Theta_D^{(i)}(T)$  була розрахована за допомогою (4) і (5) і представлена на рис. 8. Оскільки, як бачимо, в широкому інтервалі температур величина  $\Theta_D^{(2)}$  залежить від температури слабше, ніж  $\Theta_D^{(3)}$ , характер поведінки фононного спектра ОЦК ван-дер-ваальсових кристалів є ближчим до двовимірної поведінки, ніж до тривимірної.

У **четвертому розділі** «Низькотемпературні термодинамічні характеристики фулерену  $C_{60}$ , допованого ксеноном» в рамках моделі тривимірного гармонічного осцилятора зроблено оцінку найнижчих енергетичних рівнів і визначено внесок домішкових атомів ксенону в теплоємність системи  $C_{60}\text{-Xe}$

Для аналізу наявних експериментальних даних, що стосуються термодинамічних властивостей (теплоємності і теплового розширення) фулерита  $C_{60}$ , допованого ксеноном, на першому кроці у розділі розраховано потенційну енергію  $U(\mathbf{R})$  атома ксенону в октаедричній порожнечі фулерита  $C_{60}$  при використанні потенціалу Ленард-Джонса. Оскільки розглянута система має кубічну (октаедричну) симетрію, енергію можемо представити у вигляді

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\text{even } N} U_N(r) I_N(\mathbf{n}) \quad (6)$$

де  $\mathbf{r} = r\mathbf{n}$ ;  $I_N(\mathbf{n})$  – кубічні інваріанти ранга  $N$ ,  $N = 2, 4, \dots$  ( $I_2(\mathbf{n}) = 0$ ). Домішку

Оскільки двовимірна решітка у тривимірному просторі є нестійкою, втрата стійкості на цій границі означає перехід ОЦК ван-дер-ваальсового кристалу до іншої кристалічної фази.

Квазидвовимірна поведінка фононних густин стану таких кристалів яскраво проявляється у поведінці температурної залежності температури Дебая  $\Theta_D$ , що є рішенням трансцендентного виразу

$$C_v(T) = C_D \left( \frac{T}{\Theta_D} \right), \quad (4)$$

де  $C_v(T)$  знаходиться експериментально або



розглядаємо як тривимірний гармонічний осцилятор; для обчислення його енергетичного спектру, будемо шукати рішення відповідного рівняння Шредінгера. Енергетичні функції будуть дорівнювати

$$U_N(r) = \int \Phi(\mathbf{rn}) I_N(\mathbf{n}) d\mathbf{n} \quad (7)$$

Ізотропна частина потенціалу взаємодії тоді дорівнює (див. рис. 9)

$$U_0(r) = \int \frac{\Phi(\mathbf{rn})}{\sqrt{4\pi}} d\mathbf{n} \quad (8)$$

Відповідні параметри потенціалу Ленард-Джонса, які використовувалися в наших розрахунках, були визначені у експериментальних роботах з розсіювання атомів на поверхні графіту. Другий крок дослідження системи  $C_{60}$ -Xe полягав у варіюванні параметру  $\sigma$  для знаходження відповідності фактичного параметру решітки фулерита  $C_{60}$  з домішкою 37% концентрацією ксенону.

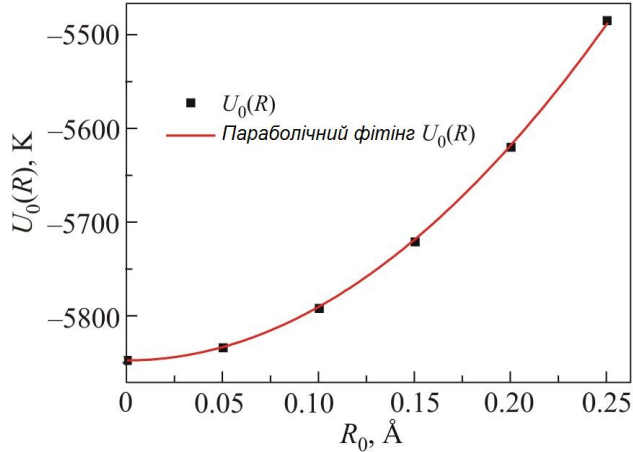


Рис. 9. Залежність потенційної енергії атома Xe в O-порожнечі від величини зсуву з центру порожнечі.

На третьому кроці було розраховано низькотемпературну теплоємність кристалу  $C_{60}$ -Xe із 37% домішки. Для розрахунків було використано стандартне відношення для вільної енергії, що припадає на один атом домішки

$$F = -kT \ln \sum_n g_n \exp(-E_n/kT) \quad (9)$$

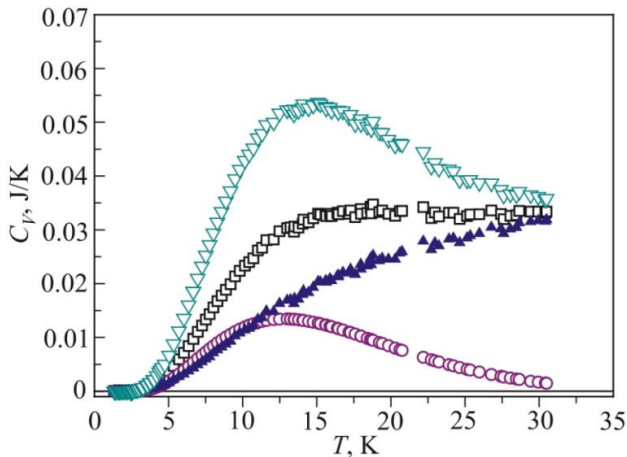


Рис. 10. Теплоємності чистого і інтеркальованого ксеноном фулериту. Експеримент: ▲ – чистий фулерит. Теоретичні розрахунки: ○ – внесок 37% заповнення ксеноном O-пустот; сума внесків в теплоємність: □ – чистий  $C_{60}$  і фулерит з 37% заповненням ксеноном; сума вкладів в теплоємність: ▽ – чистий  $C_{60}$  і фулерит зі 100% заповненням ксеноном

Згідно розрахунків, домішковий внесок виявився досить значним (див. рис. 10). Для порівняння наводимо модельний випадок 100%-го заповнення ксеноном O-пустот: видно, що домішка дуже істотно впливає на вигляд теплоємності інтеркальованого фулериту у порівнянні з чистим.

На четвертому кроці проводили оцінку низькотемпературного коефіцієнта лінійного теплового розширення  $\alpha(T)$  як функції температури за допомогою відомого співвідношення

$$\alpha(T) = (\chi_T / 3V kT^2) \{ \langle E_i^2 \Gamma_i \rangle - \langle E_i \rangle \langle E_i \Gamma_i \rangle \} \quad (10)$$

де  $\chi_T$  – ізотермічна стисливість, а  $\Gamma_i$  – параметр Грюнайзена:

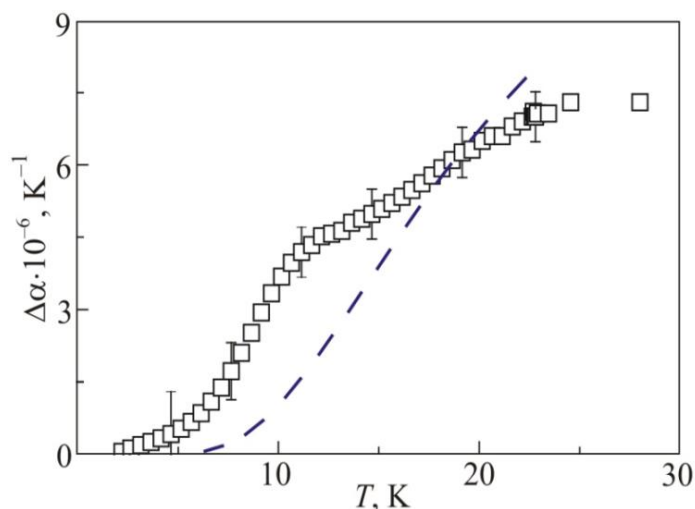


Рис. 11. Температурна залежність коефіцієнта лінійного розширення системі  $C_{60}$ -Xe: експеримент ( $\square$ ) і теорія (пунктирна лінія).

хвильові функції навіть більш вищих збуджених станів поширюються на  $0,3 - 0,4 \text{ \AA}$ , де внеском анізотропної частини потенціалу  $U_N(\mathbf{R})$  можна знехтувати в порівнянні з його ізотропною частиною. Наведено оцінку параметра Грюнайзена: показано, що негативною частиною  $\Gamma$  можна знехтувати через дуже малу ширину п'яти найнижчих коливальних хвильових функцій.

**П'ятий розділ** «Вплив протяжних дефектів на динамічні характеристики кубічних кристалів» присвячено результатам дослідження характеристик чисто зсувних поверхневих хвиль в кубічних кристалах як із вільною поверхнею, так і з адсорбованим монослоєм у разі простої кубічної, ГЦК та ОЦК решіток.

Досліджено характеристики чисто зсувних поверхневих хвиль (ПХ) з горизонтальною поляризацією (SH хвиль) у кубічних кристалах в наближенні перших і других сусідів. Отримано вирази для поверхнево-проекттованих спектральних густин, параметрів відщеплення поверхневої хвилі від зони об'ємних коливань і значення параметрів затухання амплітуди поверхневої хвилі.

Так, встановлено, що при врахуванні поверхневої дисторсії або других сусідів в простому кубі з вільною поверхнею, орієнтація (001), ПХ відщеплюється від суцільного спектра об'ємних коливань, в той час як у випадку ідеального кристалу у цій геометрії відщеплення не трапляється (рис. 12). Це означає, що інтенсивність дефекту в цьому випадку недостатня для утворення локалізованих станів. Однак, у випадку ГЦК кристалу ПХ відщеплюються за урахування лише перших сусідів (див. рис. 13, а). Відмітимо також, з урахуванням других сусідів ПХ у ГЦК кристалі стають двопарціальними (залишаючись однокомпонентними).

Урахування дальності змінює вид об'ємної зони у всіх розглянутих геометріях: вона стає залежною не лише від двовимірного хвильового вектору, але від коефіцієнту взаємодії між другими сусідами, що призводить до появи цікавих особливостей: об'ємна зона може бути вироджена у точку (як у випадку простого кубу, див. рис. 12, в) чи, навпаки, з виродженої лінії розширитися у повноцінну об'ємну зону. (рис. 13, б).

$$\Gamma_i = -d \ln E_i / d \ln V \quad (11)$$

Теоретичний розрахунок домішкового  $\alpha(T)$  був порівняний із відповідним внеском, вимірним в ході експерименту на тому ж зразку (рис. 11)

На п'ятому кроці проведено оцінку розщеплення найнижчого з п'яти збуджених коливальних рівнів домішкового атому ксенону внаслідок наявності анізотропної частини потенційної енергії ксенону в О-порожнечі. Було показано, що розщеплення малі (близько  $0,14 \text{ K}$  для збудженого рівня з номером  $n = 4$  атому Xe). Ми пояснюємо це тим, що

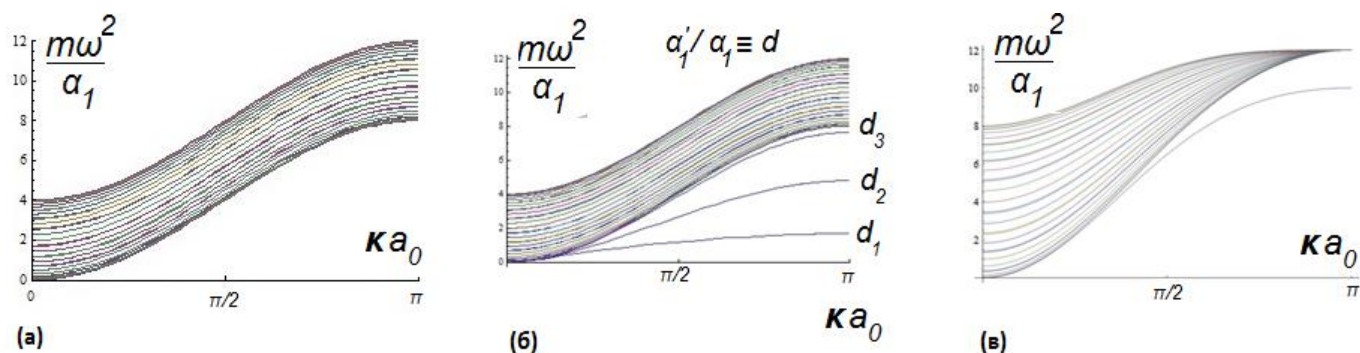


Рис. 12. Об'ємні коливання (штрихована область) і поверхнева хвиля в ПК решітці з орієнтацією (001) площини поверхні: (а) – з урахуванням лише перших сусідів; (б) – з урахуванням поверхневої дисторсії  $d$ :  $d_1 = 0,1$ ,  $d_2 = 0,5$ ,  $d_3 = 0,9$  ( $\alpha'$  – коефіцієнт взаємодії між поверхневими атомами,  $\alpha$  – між атомами об'єму одне з одним та з поверхнею); (в) – з урахуванням перших  $\alpha_1$  і других  $\alpha_2$  сусідів в кристалі ( $\alpha_2/\alpha_1 = 0,25$ ).

Проведено аналіз отриманих законів дисперсії в довгохвильовому наближенні ( $ka \ll 1$ ). Показано, що в разі SH хвиль у всіх розглянутих випадках величина відщеплення ( $\Delta = \frac{m(\omega_V^2)_{\min}}{\alpha_1} - \frac{m\omega_S^2}{\alpha_1}$ ) ПХ від об'ємного спектру є порядку  $(ka)^4$ , на відміну від хвиль Релея, для яких відщеплення пропорційне  $(ka)^2$ . Це означає, що SH хвиля у довгохвильовому наближенні є квазіоб'ємною, в той час як при менших значеннях двовимірного хвильового вектору вона може бути локалізованою лише в одному шарі (див. рис. 13, а).

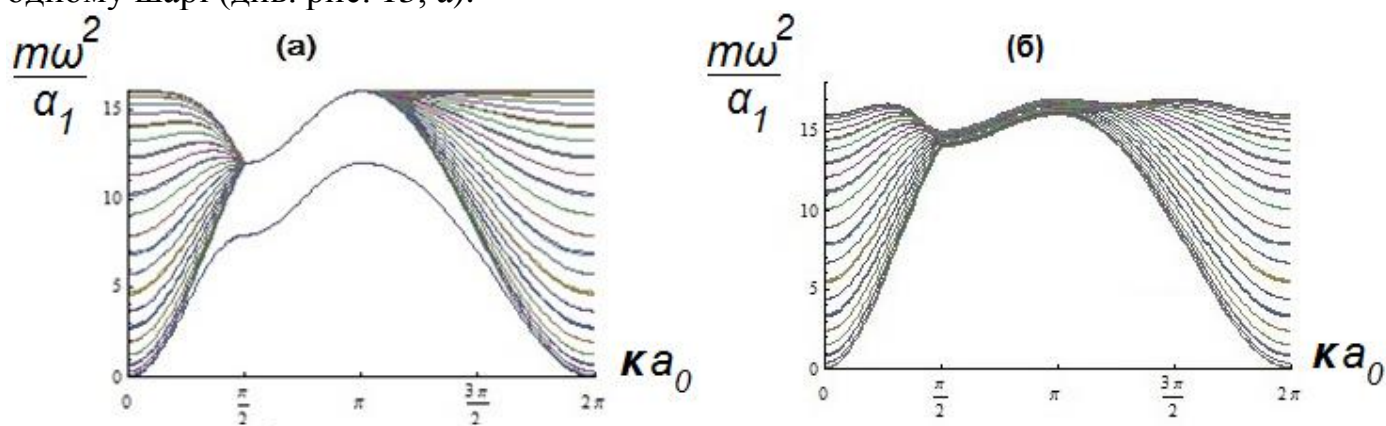


Рис. 13. Закони дисперсії ГЦК решітки з орієнтацією (001) площини поверхні: (а) об'ємні коливання (штрихована область) і поверхнева хвиля з урахуванням лише перших сусідів; (б) – об'ємні коливання з урахуванням перших і других сусідів в кристалі.

У розділі досліджено кристал із адсорбованим на поверхні моношаром, у випадку домішкових атомів як легших, так і важчих за атоми решітки. У разі атомів домішкового моношару легших за атоми матриці частота ПХ відщеплюється від верхньої границі суцільного спектра, і амплітуда такої хвилі зменшується і осцилює в міру віддалення ПХ від поверхні в глиб кристалу (рис. 14). У разі важчих атомів (маса домішки більша за масу атомів кристалу) частота ПХ відщеплюється від нижньої границі суцільного спектра, як і за відсутності адсорбованого моношару, і амплітуда коливань монотонно зменшується в міру віддалення хвилі від поверхні.



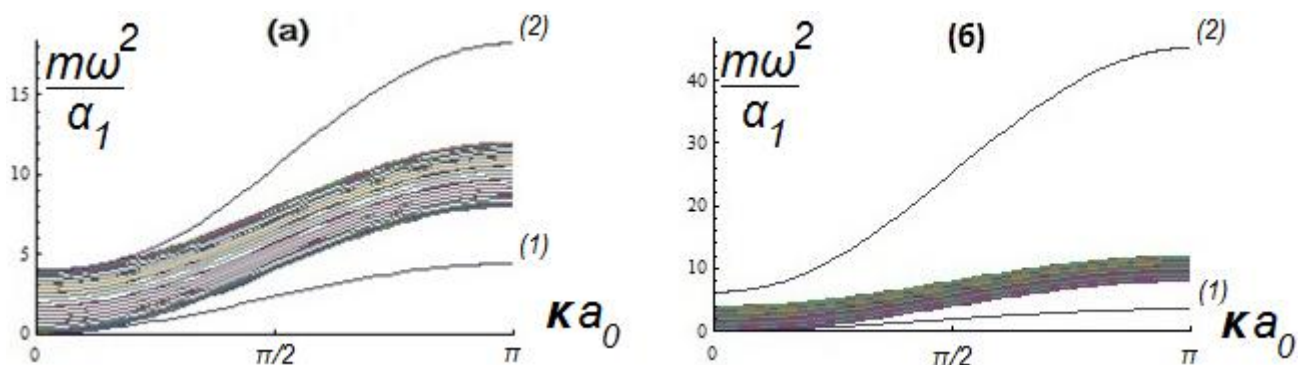


Рис. 14. Зона об'ємних коливань і поверхневі хвилі в простому кубі (001) за наявності адсорбованого моношару: (а)  $\mu = 2$  (лінія (1)) і  $\mu = 1/2$  (лінія (2)), (б)  $\mu = 5$  (лінія (1)) і  $\mu = 1/5$ ;  $\mu = m/m_0$  (лінія (2)), де  $m_0$  – маса атому решітки,  $m$  – маса адсорбованого атому.

Для ГЦК і ОЦК-решіток обчислено поверхнево-проектвані спектральні густини станів  $\rho(\lambda, \mathbf{k})$  і залежність параметри  $\mu_{d,n}$ , що характеризують загасання амплітуди поверхневих хвиль при їх віддаленні від поверхні в глиб кристала, від ваги коливань  $\mu_{0,n}$ . З обчислень видно (рис. 15) видно, що з ростом двовимірного хвильового вектору  $\mathbf{k}$  спектральна густина убуває. При  $\mathbf{k} = 0$  маємо особливість  $\rho \rightarrow \infty$  на нижній границі об'ємної зони; це означає, що локалізований стан (тобто, ПХ) відщеплюється від об'ємної зони без порога. Зі зменшенням величини хвильового вектору, зменшується і площа під кривою  $\rho(\lambda, \mathbf{k})$ .

Показано, що в разі SH-хвиль поляризація від шару до шару не змінюється, і амплітуди коливань загасають по експоненті. Поверхневі хвилі такого типу можуть бути розглянуті в скалярній моделі. Уздовж розглянутого симетричного напрямку двовимірної зони Бріллюена  $k = k_1 = k_2$ ;  $k \in (0, \pi/2)$ , швидкість поширення такої хвилі з ростом  $k$  зменшується і обертається в нуль при  $k = \pi/2$ ; в разі ГЦК і ОЦК кристала коливання локалізовано в одному поверхневому шарі.

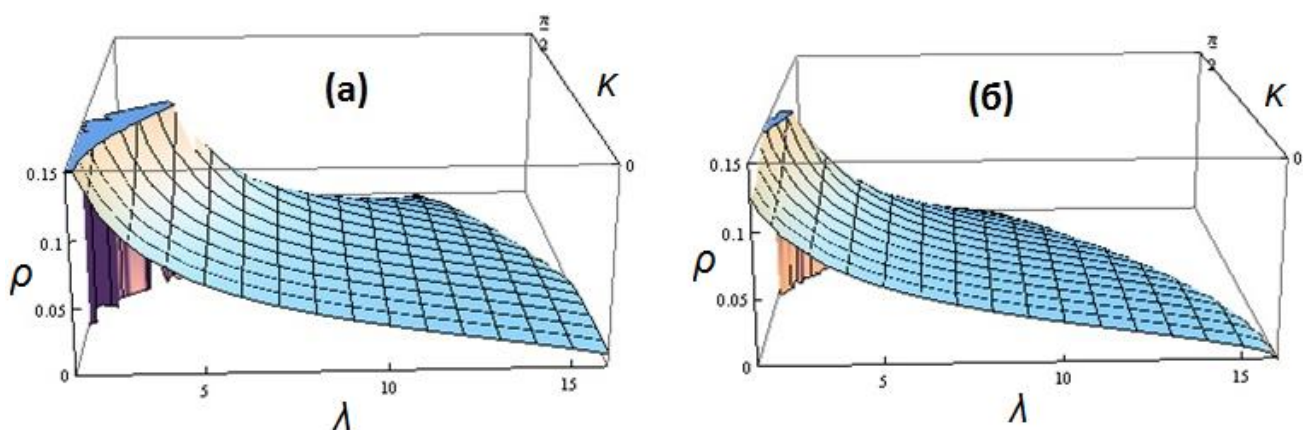


Рис. 15. Залежність поверхнево-проектваної спектральної густини  $\rho(\lambda, \mathbf{k})$  від квадрата частоти  $\lambda$  і двовимірного хвильового вектору  $\mathbf{k}(k_1, k_2)$  вздовж симетричних напрямків зони Бріллюена  $k = k_1 = k_2$ ;  $k \in (0, \pi/2)$  для: (а) – ГЦК решітки; (б) – ОЦК-решітки.

Точні вирази для  $\rho(\lambda, \mathbf{k})$ , отримані у розділі, можуть бути використані для обчислення величини перетину бріллюєнівського розсіювання на плоскому дефекті та обчислення внеску дефекту в термодинамічні властивості кристала.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу задачу в області теоретичної фізики, а саме: виявлено особливості локалізації коливань та встановлено термодинамічні характеристики фазових станів у кубічних кристалах, які інтеркальовані атомарними домішками та вкриті адсорбованими шарами.

Основними результатами дисертаційної роботи є такі:

1. Знайдено фононний внесок в теплоємність кристалу селеніду індію, інтеркальованого нікелем для широкого інтервалу його концентрацій, та показано, що температурна залежність теплоємності має два піки, які зумовлені збудженням квазілокальних коливань.

2. Вперше встановлено близькість механізмів появи сингулярностей ван Хофа у впорядкованих системах та фононних кросоверів Іоффе-Регеля і бозонних піків у невпорядкованих системах. Показано, що такі механізми у кристалах з домішками пов'язані з додатковою дисперсією квазічастинок, яка виникає завдяки розсіянню на довгохвильових акустичних фононах.

3. Виявлено умови пружної стійкості ґратки об'ємно-центрованого кубічного кристалу з ван-дер-ваальсовою міжатомною взаємодією. Встановлено, що у системі зі стандартним потенціалом Ленард-Джонса ОЦК-структура може існувати тільки як метастабільний стан у вузькому інтервалі значень сталої решітки. Показано, що пружна стійкість кристалу може бути досягнута лише у випадку, коли ступінь доданку у потенціалі Ленард-Джонса, відповідального за відштовхування, є на чотири порядки меншою.

4. Вперше аналітично знайдено внесок домішкових атомів ксенону у низькотемпературну термодинаміку фулериту  $C_{60}$ , інтеркальованого ксеноном. За допомогою розрахованого в рамках моделі тривимірного гармонічного осцилятора енергетичного спектру ксенону, встановлено, що його внески у теплове лінійне розширення та теплоємність  $C_{60}$  є суттєвими в області низьких температур.

5. Отримано аналітичні вирази для поверхнево-проектованих спектральних густин та знайдено параметри загасання амплітуди чисто зсувних поверхневих хвиль з горизонтальною поляризацією у кристалах кубічної симетрії. Показано, що додавання адсорбованого моношару в залежності від маси його атомів може змінювати характер загасання амплітуд поверхневих хвиль від монотонного до осциляційного.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Klochko M. S. Low-temperature thermodynamics of Xe-doped fullerite  $C_{60}$  / **M. S. Klochko**, M. A. Strzhemechny // ФНТ. – 2015. – Т. 41, № 6. – С. 620 – 624.

2. Klochko M. S. Application of surface waves for studying the characteristics of gas-trapping sensors located on a solid surface / **M. S. Klochko**, E. S. Syrkin, M. V. Voinova // УФЖ. – 2014. – Т. 59, № 12. – Р. 1164 – 1167.

3. Клочко М.С. Однокомпонентные однопарциальные поверхностные акустические волны в кубических кристаллах с учетом поверхностной дисторсии / **М. С. Клочко** // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 6. – С. 716 – 726.

4. Klochko M. S. Surface vibrations in semi-infinite chains with consideration of long-range interaction. Surface vibrations in cubic crystals / **M. S. Klochko**, A.O. Mamalui, K.A. Minakova, A.A. Rozhkov, E.S. Syrkin // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Серія «Фізика». – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 29 – 48.

5. Господарьов І.О. Умови існування, фононний спектр та коливальні характеристики ван-дер-ваальсівських кристалів з ОЦК структурою / І.О. Господарьов, **М. С. Клочко**, В. М. Ризак, Є. С. Сиркін, С. Б. Феодосьєв // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Фізика». – 2011. – Т. 30. – С. 9 – 22.

6. Господарев И.А. Низкочастотные особенности фононных спектров и низкотемпературная термодинамика неупорядоченных твердых растворов / И. А. Господарев, В. И. Гришаев, А. В. Еременко, **М. С. Клочко**, А. В. Котляр, Е. В. Манжелий, Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьєв // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 11. – С. 1296 – 1311.

7. Baran A. Low-temperature vibration characteristics in InSe single crystals intercalated by Ni / A. Baran, M. Botko, M. Kajnakova, A. Feher, S. Feodosyev, E. Syrkin, **M. Klochko**, N. Tovstyuk, I. Grygorchak, V. Fomenko // ФНТ. – 2015. – Т. 41, № 11. – С. 1191 – 1197.

8. Klochko M. S. Existence requirements and vibrational characteristics of bcc phase in Van der Waals crystals / **M. S. Klochko**, O. V. Kotlyar // “Low Temperatures physics”: II International conference for young scientists, 6 – 10 June, 2011: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P. 67.

9. Клочко М. С. Зоны объемных колебаний и поверхностные волны в кубических кристаллах с адсорбированным монослоем / **М. С. Клочко**, И. В. Галушак, К. А. Трушина, А. А. Рожков // «Фізичні явища в твердих тілах»: міжнародна конференція, 6 – 9 грудня, 2011: збірка тез – Україна, Харків, 2011. – С. 23.

10. Клочко М. С. Дисперсионные соотношения колебательных возбуждений в двумерных моделях одноатомных и двухатомных одномерных цепочек / **М. С. Клочко**, Галушак И.В., Трушина К.А., Рожков А.А. // «Фізичні явища в твердих тілах»: міжнародна конференція, 6-9 грудня, 2011: збірка тез – Україна, Харків, 2011. – С. 24.

11. Klochko M. S. BCC structure in Van der Waals crystals. Existence requirements and vibrational characteristic / **M. S. Klochko**, O. V. Kotlyar, K. V. Kravchenko // “Low Temperatures physics”: III International conference for young scientists, 14 – 18 May, 2012: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 45.

12. Klochko M. S. Surface waves in cubic crystals having an adsorbed layer / **M. S. Klochko**, A. A. Rozhkov, K. V. Trushina // “Low Temperatures physics”: III International conference for young scientists, 14 – 18 May, 2012: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 46.

13. Feodosyev S. B. BCC structure in Van der Waals crystals. Existence requirements and vibrational characteristics / S.B.Feodosyev, I.A.Gospodarev,

**M. S. Klochko**, V.M.Rizak, E.S.Syrkin // 9<sup>th</sup> International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, 2 – 8 September, 2012: Abstract book – Ukraine, Odessa, 2012. – P. 58.

14. Klochko M. S. Influence of long-range interaction on volume vibration bands and surface waves in cubic crystals / **M. S. Klochko** // “Low Temperatures physics”: IV International conference for young scientists, 3 – 7 June, 2013: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 51.

15. Feodosyev S. B. Single-component acoustic surface waves (SAW) in cubic crystals / S. B. Feodosyev, **M. S. Klochko**, E. S. Syrkin // VI Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors, 23 – 27 September, 2013: Abstract book – Ukraine, Chernivtsi, 2013. – P. 29.

16. Feodosyev S. B. The Appearance Conditions and Characteristics of The Single-Component Acoustic Surface Waves in Cubic Crystals / S. B. Feodosyev, **M. S. Klochko**, E. V. Manzhlii, E. S. Syrkin // “Problems of theoretical physics”: V International conference for young scientists, 24 – 27 December, 2013: Abstract book – Ukraine, Kyiv, 2013. – P. 33.

17. Klochko M. S. Dynamic properties of the organic films interacting with The vibrating solid surface / **M. S. Klochko** // “Low Temperatures physics”: V International conference for young scientists, 2 – 6 June, 2014: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 60.

18. Klochko M. S. Effect of solidified rare gas adsorbed on the surface of a solid on the characteristics of the surface waves / **M. S. Klochko**, E. S. Syrkin, M. V. Voinova // 10<sup>th</sup> International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, 31 August – 7 September, 2014: Abstract book – Kazakhstan, Almaty, 2014. – P. 71.

19. Klochko M. S. Low-temperature thermodynamics of xenon doped fullerite C<sub>60</sub> / **M. S. Klochko**, M. A. Strzhemechny // 10<sup>th</sup> International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, 31 August – 7 September, 2014: Abstract book – Kazakhstan, Almaty, 2014. – P. 35.

20. Feodosyev S. B. The surface-projected spectral densities of the vibrational states in cubic crystals / S. B. Feodosyev, **M. S. Klochko**, E. S. Syrkin // “Problems of theoretical physics”: VI International conference for young scientists, 25 – 27 November, 2014: Abstract book – Ukraine, Kyiv, 2014. – P. 23.

21. Klochko M. S. Surface-projected spectral densities and surface waves in cubic crystals / **M. S. Klochko** // “Low Temperatures physics”: VI International conference for young scientists, 2 – 6 June, 2015: Abstract book – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 55.

22. Feodosyev S. B. Characteristics of surface waves and surface-projected spectral densities depending on the two-dimensional wave vector / S. B. Feodosyev, **M. S. Klochko**, E. S. Syrkin // “Engineering Crystallography: from Molecule to Crystal to Functional Form”: International School of Crystallography. 48<sup>th</sup> Course, 5 – 14 June, 2015: Abstract book – Italy, Erice, 2015. – P. 302.

## АНОТАЦІЯ

**Клочко М.С. Особливості локалізації коливань та умови стійкості фазових станів у інтеркальованих кристалах кубічної симетрії. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 – теоретична фізика. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2016.

Дисертація присвячена виявленню особливостей локалізації коливань та встановленню термодинамічних характеристики фазових станів у кубічних кристалах, які інтеркальовані атомарними домішками та вкриті адсорбованими шарами. Встановлено умови пружної стійкості та термодинамічної рівноваги кристалічної решітки ОЦК-кристалу з ван-дер-ваальсовою взаємодією між атомами. Обчислено потенційну енергію і термодинамічні характеристики фулериту  $C_{60}$ , інтеркальованого ксеноном в октаедричну порожнечу. Проаналізовано умови формування та характеристики квазілокальних коливань індій-селену  $InSe$ , інтеркальованого різними концентраціями нікелю, та теоретично пояснено експериментальні результати щодо низькотемпературної теплоємності цього кристалу. Обчислено характеристики поверхневих хвиль, що поширюються у кубічних кристалах, а саме: дисперсійні співвідношення та величини відщеплення поверхневих хвиль від об'ємного спектру у випадках вільної поверхні та за наявності адсорбованого поверхневого моношару. Розраховано поверхнево-проектвані спектральні густини та величини, що характеризують характер убування амплітуди поверхневої хвилі в міру віддалення від поверхні вглиб кристалу.

**Ключові слова:** кубічні кристали, динаміка решітки, домішки, інтеркаляція, фазові стани, поверхневі хвилі, квазілокальні стани.

## АННОТАЦИЯ

**Клочко М.С. Особенности локализации колебаний и условия устойчивости фазовых состояний в интеркалированных кристаллах кубической симметрии. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика. – Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2016.

Диссертационная работа посвящена исследованию динамических и термодинамических характеристик фазовых состояний в кубических кристаллах и особенностей локализации колебаний при наличии интеркалированных атомарных примесей и адсорбированных на поверхности монослоев.

Показана общность природы особенностей ван Хофа, фононных кроссоверов Иоффе-Регея и бозонных пиков как аномалий фононного спектра, обусловленных дополнительным рассеянием быстро распространяющихся фононов (пропагонов) на медленных квазичастицах. Определены частотные интервалы пропагонной, диффузионной и локонной зон в кристаллах и неупорядоченных твердых растворах и установлено, что в упорядоченных кристаллических структурах роль пропагон-диффузионной границы играет первая (самая низкочастотная) особенность ван Хофа.

На микроскопическом уровне проанализировано формирование бозонных пиков при рассеянии акустических фононов на квазилокализованных колебаниях в неупорядоченных твердых растворах и показано, что в пропагонной зоне колебательного спектра неупорядоченных твердых растворов на фононной плотности состояний формируются дополнительные сингулярности типа излома, аналогичные виду первой особенности ван Хова в идеальных кристаллах.

Для системы селенида индия с различными концентрациями примеси никеля продемонстрировано отсутствие фазовых переходов и магнитного вклада в полную теплоемкость. Проанализировано низкотемпературное поведение фононной теплоемкости InSe, интеркалированного Ni. Наличие двух пиков на температурной зависимости относительного изменения теплоемкости  $\text{InSeNi}_x$  может быть объяснено появлением квазилокальных атомных колебаний интеркалянта и их рассеянием на длинноволновых акустических фононах.

Рассчитана температурная зависимость вклада примеси ксенона в низкотемпературную теплоемкость и коэффициент линейного низкотемпературного теплового расширения фуллерита  $\text{C}_{60}$ . Проведена оценка расщепления нижайшего из пяти возбужденных колебательных уровней атома ксенона в октаэдрической полости решетки  $\text{C}_{60}$  вследствие наличия анизотропной части у потенциальной энергии ксенона. В результате выполненной оценки, показано, что расщепления малы.

Изучены зоны объемных колебаний и свойства однокомпонентных поверхностных волн, отщепляющихся от непрерывного спектра, в зависимости от ориентации поверхности, направления двумерного волнового вектора и его значений в двумерной зоне Бриллюэна, а также в зависимости от наличия примесного адсорбированного монослоя. Изучены высокосимметричные случаи, в которых поверхностные волны являются не только однокомпонентными, но и однопарциальными. Кроме того, рассмотрено влияние учета вторых соседей для простой кубической решетки и гранецентрированной кубической решетки с ориентационной плоскостью (001). Вычислены поверхностно-проектируемые плотности состояний, законы дисперсии, веса колебаний и параметры, характеризующие затухание поверхностных волн при их удалении от поверхности в глубь кристалла.

Исследована динамика решетки ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов. Рассчитаны границы упругой устойчивости этой структуры. Выяснено, что приближение к верхней границе допустимого интервала упругой устойчивости сопровождается ростом амплитуд атомных колебаний и носит характер плавления, а сама эта граница является межфазной границей ОЦК кристалл–жидкость.

**Ключевые слова:** кубические кристаллы, динамика решетки, примесь, интеркаляция, фазовые состояния, поверхностные волны, квазилокальные колебания.

**ABSTRACT**

**Klochko M. S. Features of the vibrations localization and the stability conditions of phase states in the intercalated cubic crystals.** – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics on speciality 01.04.02 – theoretical physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2016.

This thesis is focused on carrying out the features of vibrations localization and evaluating the thermodynamic characteristics of phase states in cubic crystals that are intercalated with atomic impurities and covered with adsorbed monolayers. The conditions of elastic stability and dynamics of bcc crystal lattice with van der Waals interaction between its atoms are determined. The potential energy and thermodynamic properties of xenon intercalated fullerite  $C_{60}$  are estimated. Formation conditions and characteristics of quasi local vibrations are analyzed for InSe intercalated with different concentrations of nickel as well as the experimental results of low-temperature heat capacity for such crystal are theoretically explained. The characteristics of surface waves propagating in cubic crystals such as dispersion relation and splitting value of surface waves from the volume spectrum are calculated for both free surface and the case of an adsorbed monolayer. For realistic model of a crystal lattice the microscopic analysis of conditions for formation of quasi local vibrations is done. The surface projected spectral densities and values that characterize decrease of the surface wave amplitude with propagating away from the surface into the crystal deep are obtained.

**Keywords:** cubic crystals, lattice dynamics, impurity, intercalation, phase states, surface waves, quasi local vibrations.



Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. 489-16.  
Підписано до друку 09.11.16. Папір офсетний.

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

---

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

