

Низкоразмерные особенности колебательных характеристик и стабильность графеновых наноструктур

(Обзор)

И.А. Господарев, В.А. Сиренко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, Харьков, 61103, Украина
E-mail: feodosiev@ilt.kharkov.ua*

К.А. Минакова

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» МОН Украины
ул. Багалия, 21, Харьков, 61002, Украина*

Статья поступила в редакцию 14 ноября 2019 г., опубликована онлайн 27 января 2020 г.

Для графита и графеновых нанобразований, таких как нанопленки и нанотрубки, на микроскопическом уровне рассчитаны и проанализированы плотности фононных состояний и связанные с ними колебательные термодинамические характеристики: теплоемкость, среднеквадратичные смещения атомов и тепловое расширение. Расчетная модель построена на основе экспериментальных данных без использования априорных предположений о характере и потенциалах межатомных взаимодействий и только потом сопоставляется с ними, демонстрируя хорошее согласие. Исследованы присущие графеновым структурам квазиизгибная мода и крутильная мода, характерная для графеновых нанотрубок, проанализированы их вклады в низкотемпературные колебательные характеристики. Проанализировано влияние на фононный спектр и колебательные характеристики некоторых протяженных дефектов: интеркаляции графита переходными металлами, ступенек на поверхности графеновых нанопленок и границ графенового монослоя на подложке. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: графит, графеновые нанопленки и нанотрубки, дефект, плотность фононных состояний, фононная теплоемкость, среднеквадратичные атомные смещения, тепловое расширение.

Содержание

1. Введение	287
2. Кристаллическая структура графита и силовые связи между его атомами	288
3. Фононный спектр и колебательные характеристики углеродных нанопленок биграфена и триграфена.....	292
3.1. Реконструкция и релаксация при образовании углеродных нанопленок. Силовые постоянные биграфена и триграфена.....	292
3.2. Спектральные плотности и среднеквадратичные амплитуды атомных смещений графита, биграфена и триграфена.....	292
3.3. Фононная теплоемкость графита и карбоновых нанопленок, ее «недебаевское» поведение	296
4. Фононные спектры и колебательная теплоемкость графеновых нанотрубок.....	299
5. Отрицательное тепловое расширение в графеновых наноструктурах.....	302
6. Влияние дефектов на колебательные характеристики графеновых нано- и гетероструктур	305
6.1. Фононный спектр графита, интеркалированного металлами.....	306
6.2. Фононный спектр и среднеквадратичные амплитуды колебаний атомов ступеньки на поверхности карбоновых нанопленок.....	309
6.3. Деформация фононного спектра графена при образовании zig-zag границы	310
7. Заключение	312
Литература.....	313

1. Введение

Теоретическое и экспериментальное исследование графеновых нанопленок и графеновых нанотрубок занимает в последние годы особое место среди огромного числа как фундаментальных, так и прикладных работ по изучению разнообразных физических свойств наноматериалов. Хотя, на первый взгляд, фоновые спектры и колебательные характеристики этих структур с прикладной точки зрения представляются не столь актуальными, как спектры некоторых других квазичастичных возбуждений и обусловленные этими спектрами свойства (например, электронные [1–6] или магнитные [7]), в действительности это не так. Прежде всего фоновый спектр определяет устойчивость структуры, что особенно важно для синтеза нанобразований. Кроме того, многие свойства нанообъектов, как реально наблюдаемые и применяемые на практике в настоящее время, так и те, обнаружить или получить которые в настоящее время только стремятся (например, сверхпроводимость графеновых структур) происходят при существенном и даже определяющем участии фононов.

Сильная ковалентная связь между атомами графенового монослоя приводит к огромным (~ 2500 К) значениям его дебаевской температуры. Это не только обуславливает «низкотемпературное» поведение колебательных термодинамических характеристик графена, графита и других углеродных структур на основе графена (например, нанотрубок) до температур, превышающих комнатные, но и может способствовать высоким температурам сверхпроводящего перехода в таких соединениях. К настоящему времени имеется множество убедительных доказательств того, что именно электрон-фононное взаимодействие (механизм БКШ) является основным механизмом, отвечающим за переход в сверхпроводящее состояние, в том числе, и для сверхпроводников с высокой температурой сверхпроводящего перехода (см., например, [8]), а в рамках БКШ теории температура сверхпроводящего перехода пропорциональна средней фоновой частоте [9].

В тоже время сверхпроводящий переход как в графите, так и в углеродных нанотрубках и нанопленках не был достоверно обнаружен. Причиной этого является как малое число носителей заряда с энергиями, близкими к фермиевской (ϵ_F), так и малое число фононов, которые должны давать основной вклад в константу электрон-фононного взаимодействия. Поэтому для эффективной связи электронов с фононами желательно как увеличить количество носителей зарядов, так и существенно обогатить ту часть фононного спектра, вклад которой в куперовское спаривание является определяющим из-за высоких значений константы электрон-фононного взаимодействия [8,9]. Действительно, в графите, содержащем интеркалированные слои металла, сверхпроводящий переход наблюдается,

причем его температура растет не только с увеличением числа носителей, но и с ростом числа квазиизгибных фононов с частотами вблизи значений частоты, соответствующей К-точке первой зоны Бриллюэна [10–14]. Так, в [13] было показано, что аналогичное увеличение числа носителей и числа соответствующих фононов наблюдается и в тонких графеновых нанопленках (биграфене и триграфене) с дефектом типа «ступенька на поверхности».

Несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, природа электрон-фононного взаимодействия как в графене [11,15–17], так и в углеродных нанопленках и нанотрубках [18] остается непонятой. При этом фоновые спектры и колебательные характеристики графена и углеродных нанопленок, состоящих из нескольких графеновых монослоев, интересны и важны для практических приложений не менее чем их гораздо более активно изучаемые электронные спектры.

Во-первых, фоновые спектры графита и графеновых нанопленок обладают рядом интересных отличительных особенностей: их полоса квазинепрерывного спектра очень широка ($\Theta_D \sim 2500$ К), анизотропия межатомного взаимодействия исключительно сильна (в графите отношение упругих модулей $C_{11}/C_{44} \sim 300$), из-за этого в очень широком частотном диапазоне фоновые моды, поляризованные вдоль слоев и в нормальном к слоям направлении (квазиизгибные моды) практически независимы, закон дисперсии квазиизгибных мод в длинноволновой области не является звуковым, что обуславливает «недебаевское» поведение низкотемпературных термодинамических характеристик данных соединений.

Во-вторых, что не менее важно, анализ фоновых спектров и расчет среднеквадратичных амплитуд атомных смещений данных структур позволяет определить их динамическую устойчивость, что необходимо как при их синтезе, так и при определении условий работы создаваемых на их основе устройств.

Кроме того, анализ среднеквадратичных амплитуд атомных смещений позволяет выяснить границы применимости гармонического приближения при рассмотрении колебаний графита и карбоновых нанопленок, т.е. правомерность использования для описания колебательных характеристик самих понятий «фонон» и «фононная мода», что *a priori* не очевидно. Действительно, малость упругих модулей C_{33} и C_{44} (см. табл. 1) дает, на первый взгляд, основание предположить, что вклад ангармонизмов в колебательные характеристики данных соединений является существенным.

Двумерные графеновые листы являются «строительным материалом» для трехмерных кристаллов графита различных модификаций, квазидвумерных нанопленок (биграфен, триграфен и т.д.), квазиодномерных нанотрубок и «квазинульмерных» молекул фуллерена. Ква-

Таблица 1.

Источ- ник	C_{11}	C_{66}	C_{33}	C_{44}	C_{13}
	ГПа				
[20]	106 ± 2	44 ± 2	$3,65 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,04$	–
[21]	106	44	3,7	$0,37 \pm 0,02$	1,5

знизкоразмерность этих структур определяет многие особенности поведения их фоновых спектров и колебательных характеристик. Отметим, что из-за практически непреодолимых трудностей, с которыми связано прямое экспериментальное измерение фоновых спектров наносистем нейтронографическими, акустическими и рентгеновскими методами, повышается актуальность изучения проявлений особенностей фоновых спектров наноструктур в тех колебательных характеристиках, которые успешно измеряются, в частности, в низкотемпературной теплоемкости.

Анализ межатомных взаимодействий в графеновых структурах разумно начать с графита, поскольку для этого макроскопического соединения имеется большое число разнообразных экспериментальных данных и, в то же время, слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие, связывающее между собой графеновые слои, практически не влияет на межатомные взаимодействия внутри каждого слоя.

2. Кристаллическая структура графита и силовые связи между его атомами

Сильно анизотропный слоистый кристалл графита (см. рис. 1) состоит из графеновых монослоев, атомы которых образуют правильные шестиугольники. Такая двумерная решетка является сложной, сформированной двумя плотно упакованными 2D треугольными подрешетками (○) и (●), причем атомы одной из них расположены в центрах тяжести треугольников другой подрешетки. Векторы Браве, лежащие в базисной плоскости, определяются следующим образом: $\mathbf{a}_1 = (a_0\sqrt{3}/2; a_0/2; 0)$ и $\mathbf{a}_2 = (a_0\sqrt{3}/2; a_0/2; 0)$, параметр $a_0 \approx 2,45 \text{ \AA}$. Период решетки вдоль оси c равен удвоенному межслоевому расстоянию $\mathbf{c} = (0; 0; c_0)$, где параметр $c_0 \approx 6,70 \text{ \AA}$. Таким образом элементарная ячейка графита содержит четыре атома.

В 2D решетке графена, содержащей два атома в элементарной ячейке, атомы разных подрешеток физически эквивалентны, и локальные функции Грина, характеризующие вклады каждого из атомов в фоновую плотность состояний и колебательные характеристики, одинаковы для атомов различных подрешеток ($G^\circ(\omega) = G^\bullet(\omega)$). В решетке графита данная эквивалентность нарушается из-за различия межслоевых взаимодействий. Как хорошо видно на рис. 2, атомы разных подрешеток из базисной плоскости по-разному расположены по отношению к атомам соседних плоскостей

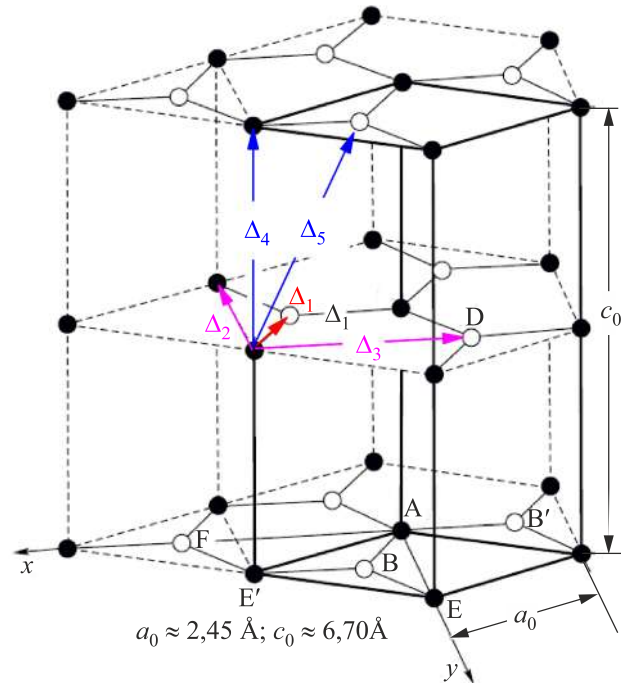


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Кристаллическая решетка графита (структура ABAB).

и, следовательно, по-разному с ними взаимодействуют. Каждый атом подрешетки (●) имеет в ближайших слоях два соседних атома из той же подрешетки, находящихся на расстоянии $\Delta_4 = c_0/2 \approx 3,35 \text{ \AA}$, и шесть атомов из подрешетки (○), которые находятся на расстоянии $\Delta_5 = \sqrt{\Delta_4^2 + \Delta_1^2} \approx 3,64 \text{ \AA}$ от него. Каждый из атомов подрешетки (○) имеет в ближайших слоях двенадцать соседних атомов, которые находятся на расстоянии Δ_5 (шесть из подрешетки (○) и шесть из подрешетки (●)). То есть атомы разных подрешеток одного графенового монослоя, формирующего решетку графита, физически неэквивалентны, и соответствующие этим атомам локальные функции Грина будут, строго говоря, несколько отличаться друг от друга, как и определяемые ими колебательные характеристики, например, среднеквадратичные смещения этих атомов вдоль различных кристаллографических направлений.

Присущая графиту сильная анизотропия межатомного взаимодействия и упругих свойств обусловлена как существенным различием расстояний между ближайшими соседями в плоскости слоя и в соседних слоях, так и разным типом силовых связей вдоль различных кристаллографических направлений. Так, между ближайшими соседями в базисной плоскости, которые находятся друг от друга на расстоянии $\Delta_1 = a_0/\sqrt{3} \approx 1,415 \text{ \AA}$, взаимодействие является ковалентным, а между атомами, находящимися на расстояниях $\Delta_2 = a_0$ и $\Delta_3 = 2a_0/\sqrt{3} \approx 2,83 \text{ \AA}$ (вторые и третьи соседи в базисной плоскости), как и между атомами, лежащими в соседних слоях на расстояниях Δ_4 и Δ_5 друг от друга, — ван-дер-ваальсовым.

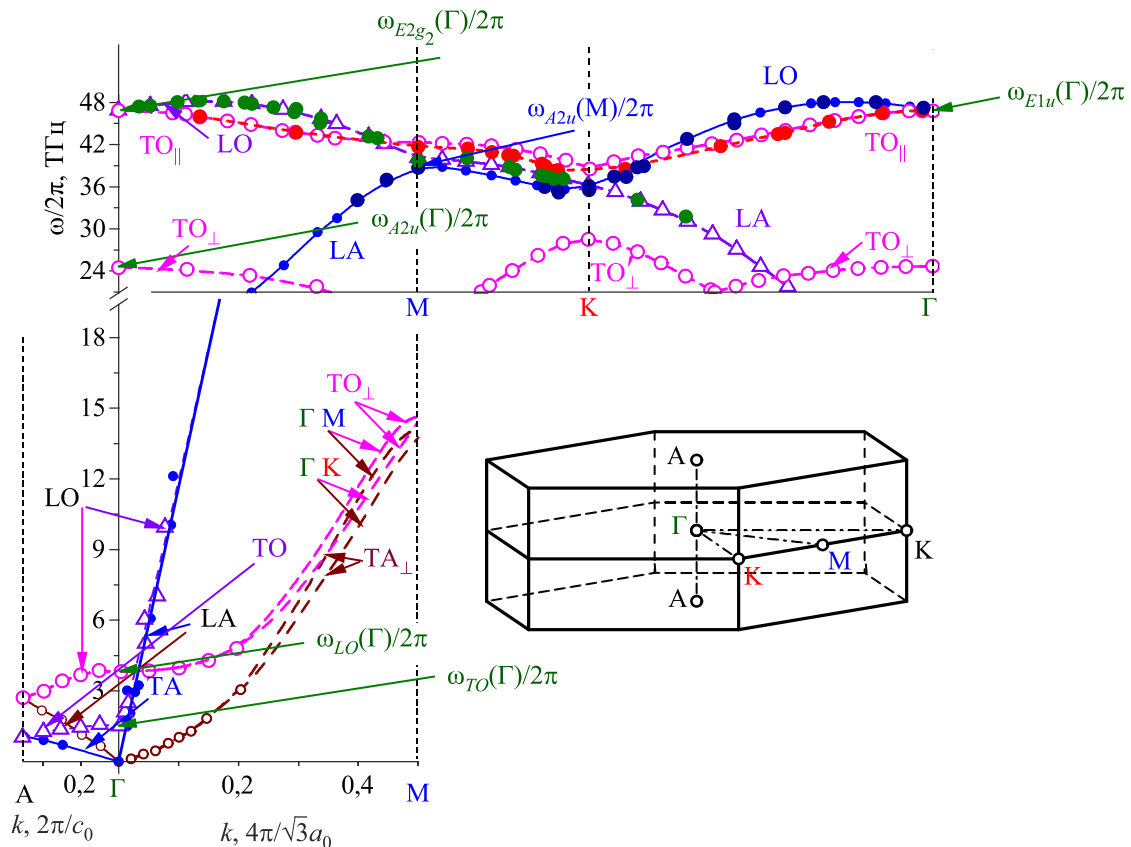


Рис. 2. . (Онлайн в цвете) Дисперсионные кривые графита, полученные экспериментально: методом неупругого рассеяния нейтронов [21] и методом неупругого рассеяния мягкого рентгеновского излучения [23].

Кроме того, графит обладает металлической проводимостью, что приводит к некоторой модификации межатомного взаимодействия главным образом между ближайшими соседями. Поскольку в кристаллической решетке графита координата z и координаты базисной плоскости x, y преобразуются по разным неприводимым представлениям точечной группы симметрии кристалла (D_{6h}), матрицу силовых постоянных в наиболее общем виде можно записать как

$$\begin{aligned} \Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \Phi_{ik}(\Delta) = \\ &= -(1 - \delta_{iz}\delta_{kz}) \left[\alpha(\Delta) \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2} - \beta_x(\Delta) \delta_{ik} \right] - \\ &\quad - \beta_z(\Delta) \delta_{iz} \delta_{kz}. \end{aligned} \quad (1)$$

При описании слабого межслоевого взаимодействия естественно ограничиться взаимодействием атомов из ближайших друг к другу слоев. Для ближайших соседей в базисной плоскости ($\Delta = \Delta_1$), взаимодействие между которыми определяется суперпозицией ковалентной и металлической связей, матрица (1) будет характеризоваться всеми тремя параметрами. Взаимодействие между более удаленными соседями ($\Delta = \Delta_2$; $\Delta = \Delta_3$; $\Delta = \Delta_4$ и $\Delta = \Delta_5$) можно считать ван-дер-ваальсовым и описывать парным изотропным потенциалом $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r)$. Соответ-

ствующие матрицы силовых постоянных можно представить в виде (1) при $\beta_x(\Delta) = \beta_z(\Delta) = \beta(\Delta) \equiv \varphi'(\Delta)/\Delta$, при этом $\alpha(\Delta) \equiv \varphi''(\Delta) - \beta(\Delta)$.

Для описания слабых межслоевых связей нельзя ограничиться взаимодействием только между атомами, находящимися на расстоянии Δ_4 , так как в этом случае противодействие сдвигу слоя как целого будет обеспечиваться исключительно нецентральными силами, природа возникновения которых останется неясной. Учет взаимодействия между атомами, находящимися на расстоянии Δ_5 (превышающем Δ_4 примерно на 8%), позволит не только объяснить природу возникновения нецентральных сил, но и описать релаксацию межслоевых расстояний и межслоевых взаимодействий при образовании графеновых нанопленок, а также включить в описание межслоевых связей центральные силы. При описании силовых связей между атомами одного слоя учитывать взаимодействие первых–третьих соседей, т.е. взаимодействие между всеми атомами, расположенными друг к другу ближе, чем Δ_4 .

Таким образом, в предложенной модели динамика решетки графита описывается с помощью одиннадцати силовых постоянных, пять из которых описывают центральные, а шесть нецентральные взаимодействия между атомами. Пять уравнений для определения силовых постоянных можно получить, используя известные

экспериментальные данные о модулях упругости графита, которые связаны со структурой кристалла и его матрицей силовых постоянных соотношениями (см., например, [19])

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

Условие симметрии тензора упругих модулей относительно перестановки пар индексов (симметрии фойгтовской матрицы $C_{ik} = C_{ki}$) является условием перехода в длинноволновом пределе уравнений динамики решетки в уравнения теории упругости. Поскольку координаты базисной плоскости вдоль оси c преобразуются по разным неприводимым представлениям точечной группы симметрии графита, соотношение $C_{13} = C_{31}$ не выполняется тождественно и дает дополнительное уравнение для определения силовых постоянных:

$$\beta_{1z} + 6\beta_2 + 4\beta_3 = \frac{2}{3\Delta_1^2} \left[\Delta_4^2 \beta_4 - 9(\Delta_1^2 - \Delta_4^2) \beta_5 \right]. \quad (3)$$

Четыре из пяти модулей упругости (C_{11} , C_{66} , C_{33} и C_{44}) надежно определены из экспериментов по измерению скоростей звука вдоль высокосимметричных кристаллографических направлений как в акустических (см., например, [20]), так и в нейтронографических [21] экспериментах. Определенные экспериментально значения упругих модулей графита приведены в табл. 1.

Модуль упругости C_{13} через скорости звука в высокосимметричных направлениях не выражается и определяется более сложными и менее точными способами (такими как измерение модуля Юнга и коэффициента Пуассона). Это, учитывая малость самого модуля, приводит к расхождениям в определении его значений порядка его собственной величины, что делает практически невозможным его использование для определения силовых постоянных.

Для остальных упругих модулей из (2) с использованием (3) получаем:

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{12\Delta_4} \left[3(\alpha_1 + 6\alpha_2 + 4\alpha_3) + 4(\beta_{1x} + 6\beta_2 + 4\beta_3) + 9\frac{\Delta_1^2}{\Delta_5^2} \alpha_5 + 12\beta_5 \right], \quad (4)$$

$$C_{66} = \frac{\sqrt{3}}{12\Delta_4} \left[\alpha_1 + 6\alpha_2 + 4\alpha_3 + 4(\beta_{1x} + 6\beta_2 + 4\beta_3) + 3\frac{\Delta_1^2}{\Delta_5^2} \alpha_5 + 12\beta_5 \right], \quad (5)$$

$$C_{33} = \frac{2r_4\sqrt{3}}{9\Delta_1^2} \left(\alpha_4 + 9\frac{\Delta_4^2}{\Delta_5^2} \alpha_5 + \beta_4 + 9\beta_5 \right), \quad (6)$$

$$C_{44} = \Delta_4\sqrt{3} \left[\frac{\alpha_5}{\Delta_5^2} + \frac{2(\beta_4 + 9\beta_5)}{9\Delta_1^2} \right]. \quad (7)$$

Недостающие уравнения для нахождения силовых постоянных могут быть получены по нейтронографическим данным [21], по данным рамановского и инфракрасного рассеяния света [22], а также данным по неупругому рассеянию мягкого рентгеновского излучения [23].

В [21] (см. нижний фрагмент рис. 2) получены значения для частот в центре первой зоны Бриллюэна: $\omega_{TO}(\Gamma)/2\pi \approx 1,44$ ТГц и $\omega_{LO}(\Gamma)/2\pi \approx 3,76$ ТГц, которые согласуются с данными оптических измерений [24]. В рамках предложенной модели для этих частот справедливы следующие выражения:

$$m\omega_{TO}^2(\Gamma) = Q + 2\beta_4 + 2T - \sqrt{(Q - 2\beta_4)^2 + (T - 2\beta_4)^2}, \quad (8)$$

$$m\omega_{LO}^2(\Gamma) = G + 2F + R - \sqrt{(G - F)^2 + (F - R)^2}, \quad (9)$$

где m — масса атома углерода. Здесь введены следующие обозначения:

$$F \equiv 3 \left(\frac{\Delta_4^2}{\Delta_5} \alpha_5 + 2\beta_5 \right), \quad G \equiv 2(\alpha_4 + \beta_4), \quad (10)$$

$$Q \equiv 3 \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_3}{2} + \beta_{1x} + \beta_3 \right), \quad (11)$$

$$T \equiv 3 \left(\frac{\Delta_1^2}{\Delta_5} \alpha_5 + 2\beta_5 \right), \quad (12)$$

$$R \equiv -6\beta_2 - 12\beta_3 + \frac{2\Delta_4^2}{\Delta_1^2} \beta_4 + 9\frac{2\Delta_4^2 - \Delta_1^2}{\Delta_1^2} \beta_5. \quad (13)$$

Для рамановских частот $\omega_{E2g2}/2\pi \approx 47,64$ ТГц и $\omega_{E1u}/2\pi \approx 45,2$ ТГц, а также проявляющейся в инфракрасном рассеянии света частоты $\omega_{A2u}/2\pi \approx 26,04$ ТГц [22,24] соотношения, полученные в рамках предложенной модели, имеют вид

$$m\omega_{E2g2}^2(\Gamma) = Q + 2\beta_4 + 2T + \sqrt{(Q - 2\beta_4)^2 + (T - 2\beta_4)^2}, \quad (14)$$

$$m\omega_{E1u}^2(\Gamma) = Q + T, \quad (15)$$

$$m\omega_{A2u}^2(\Gamma) = 2(R + G5). \quad (16)$$

Силовые постоянные α_1 , α_2 и α_3 входят в соотношения (4) и (5) в виде линейной комбинации $\alpha_1 + 6\alpha_2 + 4\alpha_3$, а в соотношения (8)–(13) в виде суммы

$\alpha_1 + \alpha_3$. Для определения этих силовых постоянных можно дополнить систему (4)–(16), используя, например, данные [24] и интерполяционные данные [21] для частот акустических колебаний, которые поляризованы в плоскости слоя, в точке M первой зоны Бриллюэна графита: $\omega_{TA_1}(M)/2\pi \approx (22,35 \pm 5\%)$ ТГц, $\omega_{LA_1}(M)/2\pi \approx (39,7 \pm 5\%)$ ТГц. В рамках предложенной модели для них можно записать

$$m\omega_{A_{2u}}^M = 4(\beta_{1z} + 2\beta_2) + o(\alpha_4, \beta_4), \quad (17)$$

$$m\omega_{LA}^M = 2\alpha_1 + 6\alpha_2 + 3\alpha_3 + 2\beta_{1x} + 8\beta_2 + 6\beta_3 + o(\alpha_4, \beta_4). \quad (18)$$

Таким образом, значения всех силовых постоянных, которые характеризуют взаимодействие между атомами графита из (7)–(18), могут быть однозначно получены и проверены. Эти значения [25] приведены в табл. 2. Далее мы будем использовать обозначения $\alpha_i \equiv \alpha(\Delta_i)$ и $\beta_i \equiv \beta(\Delta_i)$ ($i = 1-5$).

Отметим, что нецентральное взаимодействие ближайших соседей в плоскости слоя на два порядка превышает центральное межслоевое взаимодействие. Это означает, что роль нецентральных внутрислоевых взаимодействий в формировании возвращающей силы, действующей на атом, который смещается из положения равновесия в направлении вдоль оси c , является доминирующей. При этом β_{1x} и β_{1z} положительны, что соответствует притяжению ближайших соседей, в то время как β_2 и β_3 отрицательны, что соответствует отталкиванию друг от друга более удаленных атомов

Этот, на первый взгляд, парадоксальный факт объясняется различным типом взаимодействий между ближайшими соседями (очень высокие, но очень близкие ковалентные силы) и более удаленными атомами, взаимодействие с которыми является ван-дер-ваальсовым. При этом равновесное значение потенциала $\varphi(r)$, описывающего это ван-дер-ваальсово взаимодействие, достигается при $r = r_0 \in [\Delta_4, \Delta_5]$, т.е. существенно превышает Δ_2 и Δ_3 . Поэтому в графеновых слоях взаимодействие ближайших соседей это ковалентное притяжение, а взаимодействие со вторым и третьим соседями — ван-дер-ваальсово отталкивание. Это обстоятельство играет ключевую роль в формиро-

вании изгибной жесткости графеновых монослоев, которая, в свою очередь, обуславливает устойчивость кристаллических структур графита и карбоновых нанопленок и, благодаря квадратичному закону дисперсии $\omega(k)$ изгибных колебаний (см, например, рис. 3(в)), обуславливает недебаевское поведение низкотемпературных колебательных термодинамических характеристик рассматриваемых соединений.

Упругие модули C_{33} и C_{44} , связанные со смещениями вдоль оси c и определяющие скорости звука, который распространяется или поляризован вдоль данного направления, в 30–300 раз меньше упругих модулей C_{11} и C_{66} , которые определяют скорость звука, распространяющегося и поляризованного в базисных плоскостях [20,21]. Поэтому, если бы колебания, поляризованные вдоль c , имели при малых частотах звуковой, а не квазиизгибный характер, среднеквадратичные смещения атомов в данном направлении уже при низких температурах приобрели значения, соответствующие плавлению кристалла. Таким образом, уже сам факт существования твердого графита при комнатных температурах свидетельствует о том, что данные колебания существенным образом определяются нецентральным межатомным взаимодействием, а также о наличии упругих напряжений в графеновых слоях, формирующих кристаллическую решетку графита.

Если в рамках изложенной выше модели кристаллической решетки графита сделать предельный переход от уравнений динамики решетки к уравнениям теории упругости, то для акустической моды, поляризованной вдоль оси c и распространяющейся в плоскости слоев (т.е. квазиизгибной моды), получается следующий закон дисперсии:

$$\omega_3^2(k_x, k_y, 0) \approx \frac{C_{44}}{\rho} k^2 + \kappa^2 k^4, \quad (19)$$

где упругий модуль C_{44} определяется выражением (7), ρ — плотность графита, $k^2 = k_x^2 + k_y^2$. Подставив в (19) значения параметров β_i из табл. 2, для изгибной жесткости графеновых слоев κ получаем

$$\kappa = \frac{a^2}{4} \sqrt{\frac{\beta_{1z} - 2\beta_3}{6m}} \approx 4,06 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (20)$$

Таблица 2. Силовые постоянные графита

Силовые постоянные	Δ				
	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5
α , Н/м	337,882	50,4759	19,647	2,5811	0,37061
β , Н/м	$\beta_x = 170,864$ $\beta_z = 96,3753$	-10,1490	-8,661	-0,06537	0,035259

При этом формула (19) хорошо описывает квазиизгибную фононную моду графита в длинноволновой области (мода TA_{\perp} на нижнем фрагменте рис. 2 [21]).

В настоящее время квазиизгибная мода экспериментально обнаружена в находящихся на подложке графеновых монослоях [25], а ее вклад в некоторые колебательные характеристики описан в [26].

Анализ фононного спектра и колебательных характеристик графита будет изложен в следующем разделе вместе с фононным спектром и колебательными характеристиками углеродных нанопленок.

3. Фононный спектр и колебательные характеристики углеродных нанопленок биграфена и триграфена

3.1. Реконструкция и релаксация при образовании углеродных нанопленок. Силовые постоянные биграфена и триграфена

При рассмотрении атомной динамики сверхтонких пленок графита отметим, что плоская форма свободнографенового монослоя (при $C_{44} \equiv 0$) не является устойчивой, так как даже при $T = 0$ среднеквадратичные смещения атомов в направлении, перпендикулярном к слою, логарифмически расходятся из-за квадратичного закона дисперсии, поляризованной перпендикулярно к слою квазиизгибной моды, а при конечных температурах расходимость является более сильной. Поэтому мы будем анализировать фононные спектры и колебательные характеристики в пленках, состоящих из двух и трех графеновых монослоев, биграфен и триграфен.

В предыдущем разделе было показано, что в графите, состоящем из слабосвязанных графеновых монослоев, межслоевое взаимодействие содержит как центральные, так и нецентральные силы. Это отличает графит от слоистых кристаллов, сформированных слабо взаимодействующими между собой фрагментами (так называемыми «сэндвичами»), каждый из которых содержит несколько монослоев (например, дихалькогениды переходных металлов [27]). Поэтому в графите образование поверхности не может быть описано в рамках модели Лифшица–Розенцвейга [28], а будет характеризоваться поверхностной реконструкцией и поверхностной релаксацией. В то же время вполне естественно предположить, что обрыв межслоевых связей, то есть слабых ван-дер-ваальсовых межслоевых взаимодействий, не должен изменить ни расстояния между атомами в графеновых слоях, ни силовые постоянные, характеризующие внутрислоевое взаимодействие. Поверхностная реконструкция и релаксация сведутся лишь к изменению межслоевых расстояний и силовых постоянных α_4 и β_4 , а также α_5 и β_5 , характеризующих межслоевое взаимодействие.

Условие $\sigma_{iz}n_z = 0$, выполнение которого, в частности, обеспечивает плоскую форму слоев, приводит к

такому же соотношению между силовыми постоянными и параметрами решетки, что и условие $C_{13} = C_{31}$. Для случая тонких пленок, состоящих из N монослоев, данное условие запишется как

$$\beta_{1z} + 6\beta_2 + 4\beta_3 = \frac{N}{N-1} \frac{2}{3\Delta_2^2} [\Delta_4^2\beta_4 - 9(\Delta_1^2 - \Delta_4^2)\beta_5]. \quad (21)$$

В кристаллической решетке графита расстояния Δ_4 и Δ_5 отличаются друг от друга на величину около 8%, поэтому естественно предположить, что ни одно из них не может быть равновесным для парного потенциала, описывающего межслоевое ван-дер-ваальсово взаимодействие. Поскольку $\beta_4 < 0$, а $\beta_5 > 0$, равновесное расстояние r_0 для этого потенциала находится между этими значениями: $\Delta_4 < r_0 < \Delta_5$, причем отличие расстояний Δ_4 и Δ_5 от r_0 мало (порядка амплитуд гармонических атомных колебаний вдоль оси c при низких температурах). Это позволяет описать межслоевое ван-дер-ваальсово взаимодействие потенциалом Ленарда-Джонса (см., например, [19])

$$\varphi_{\perp}(r) = \varphi_{L-J}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (22)$$

По найденным в предыдущем разделе значениям силовых постоянных α_4 , β_4 , α_5 и β_5 для массивного графита можно восстановить параметры этого потенциала

$$\sigma \equiv r_0 / \sqrt[6]{2} \approx 3,092 \text{ \AA}, \quad \epsilon \approx 152,3 \text{ К}.$$

Исходя из (21) и (22), для рассматриваемых тонких пленок графита можно легко найти как межслоевое расстояние $\tilde{\Delta}_4$, так и силовые постоянные $\tilde{\alpha}_4$, $\tilde{\beta}_4$, $\tilde{\alpha}_5$ и $\tilde{\beta}_5$, которые описывают межслоевое взаимодействие в таких объектах.

Для двуслойной пленки (биграфена):

$$\tilde{\Delta}_4 \approx 3,636 \text{ \AA}, \quad \tilde{\alpha}_4 \approx 0,37282 \text{ Н/м}, \quad \tilde{\beta}_4 \approx 3,51 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м},$$

$$\tilde{\Delta}_5 \equiv \sqrt{\tilde{\Delta}_4^2 + \Delta_1^2} \approx 3,902 \text{ \AA}, \quad \tilde{\alpha}_5 \approx -8,744 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м},$$

$$\tilde{\beta}_5 \approx 4,143 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}.$$

Для трехслойной пленки (триграфена):

$$\tilde{\Delta}_4 \approx 3,453 \text{ \AA}, \quad \tilde{\alpha}_4 \approx 1,5851 \text{ Н/м}, \quad \tilde{\beta}_4 \approx -1,534 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м},$$

$$\tilde{\Delta}_5 \approx 3,713 \text{ \AA}, \quad \tilde{\alpha}_5 \approx 0,16260 \text{ Н/м}, \quad \tilde{\beta}_5 \approx 4,066 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}.$$

3.2. Спектральные плотности и среднеквадратичные амплитуды атомных смещений графита, биграфена и триграфена

Для предложенной в предыдущем разделе модели кристаллической решетки графита методом якобиевых матриц [29–31] были рассчитаны фононная плотность

состояний $g(\omega)$ и спектральные плотности $\rho_i^{(s)}(\omega)$, соответствующие смещениям атомов подрешетки S вдоль кристаллографического направления i .

Как было показано в [32], в сильно анизотропных слоистых кристаллах взаимодействие колебательных мод, поляризованных вдоль направлений сильной и слабой связи, пропорционально квадрату отношения слабого межслоевого взаимодействия к сильному внутрислоевому. В графите это отношение $(C_{33}/C_{11})^2 \sim 10^{-3}$. Поэтому при частотах $\omega > \omega_{TO}(\Gamma)$, когда изочастотные

поверхности колебательных ветвей, поляризованных в плоскости слоя, становятся открытыми вдоль оси c , фоннный спектр приобретает практически двумерный характер. Функции $\rho_{ab}(\omega)$ и $\rho_c(\omega)$ представляют собой плотности фоннных состояний графеновых монослоев для независимых друг от друга атомных колебаний в плоскости слоя и в перпендикулярном к нему направлении.

На рис. 3(а) зелеными линиями приведены результаты расчета фоннной плотности состояний $g(\omega)$, а

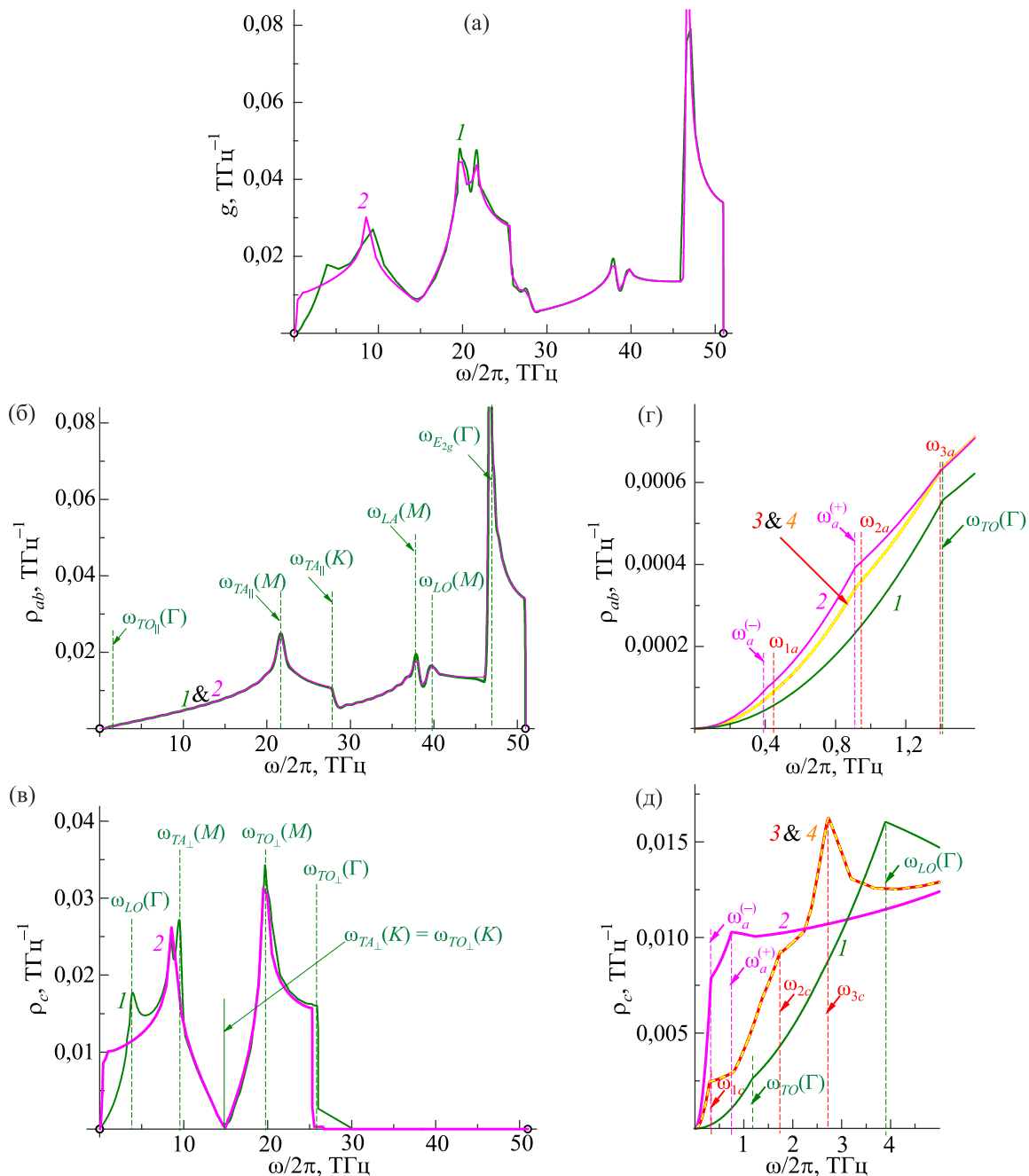


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Фоннные плотности состояний массивного графита (1) и биграфена (2). Парциальные вклады в них атомных смещений $\rho_{ab}(\omega)$ вдоль базисной плоскости (б) и $\rho_c(\omega)$ вдоль оси c (в). Зависимости $\rho_{ab}(\omega)$ и $\rho_c(\omega)$ для низких частот в увеличенном масштабе представлены на фрагментах (г) и (д) соответственно. Зависимости для триграфена (г), (д) (кривые 3 — конфигурация АВАВ (см. рис. 4), кривые 4 — конфигурация АВС (см. рис. 4)).

также парциальных вкладов в эту величину от атомных смещений вдоль базисных плоскостей

$$\rho_{ab}(\omega) = \frac{1}{6} \left[\rho_a^{(o)}(\omega) + \rho_a^{(o)}(\omega) + \rho_b^{(o)}(\omega) + \rho_b^{(o)}(\omega) \right] \quad (23)$$

и вдоль оси c

$$\rho_c(\omega) = \frac{1}{6} \left[\rho_c^{(o)}(\omega) + \rho_c^{(o)}(\omega) \right] \quad (24)$$

— рис. 3(б) и (в) соответственно. Спектральные плотности $\rho_i^{(s)}(\omega)$ нормированы на единицу, $g(\omega) = \rho_{ab}(\omega) + \rho_c(\omega)$.

В идеальной кристаллической решетке для нормированных на единицу спектральных плотностей $\rho_i^{(s)}(\omega)$ справедливо соотношение

$$\rho_i^{(s)}(\omega) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \sum_{\sigma=1}^{3q} \oint_{\omega_{\sigma}(\mathbf{k})=\omega} \frac{|e_i^{(s)}(\mathbf{k}, \sigma)|^2}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{\sigma}(\mathbf{k})|} dS_{\mathbf{k}, \sigma}, \quad (25)$$

где V_0 и q — объем элементарной ячейки и число атомов в ней, индекс σ нумерует колебательные моды, $e^{(s)}(\mathbf{k}, \sigma)$ — векторы поляризации; интегрирование производится по изочастотным поверхностям в обратном пространстве.

Фононная плотность состояний $g(\omega)$ имеет вид

$$g(\omega) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \sum_{\sigma=1}^{3q} \oint_{\omega_{\sigma}(\mathbf{k})=\omega} \frac{dS_{\mathbf{k}, \sigma}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{\sigma}(\mathbf{k})|} = \frac{1}{3q} \sum_{i=1}^3 \sum_{s=1}^q \rho_i^{(s)}(\omega). \quad (26)$$

На функции $\rho_{ab}(\omega)$ (рис. 3(б), (г)) при $\omega = \omega_{TO}(\Gamma)$ имеется особенность типа трехмерной ван-хововской сингулярности (излома), которая соответствует переходу от характерной для трехмерных кристаллических решеток квадратичной зависимости фононной плотности при низких частотах, к линейной зависимости, характерной для двумерных решеток. Так, дальнейшие особенности ван Хофа на этой функции имеют характерный для двумерных структур логарифмический вид. Изочастотные поверхности при $\omega > \omega_{TO}(\Gamma)$ имеют цилиндрическую форму и могут рассматриваться как изочастотные линии в 2D обратном пространстве. Логарифмические особенности ван Хофа соответствуют частотам изменения топологии этих изочастотных линий.

Функция $\rho_c(\omega)$ (см. рис. 3(в), (д)) приобретает двумерный характер при $\omega > \omega_{LO}(\Gamma)$. При этом ее вид соответствует фононной плотности двумерной скалярной модели и аналогичен электронной плотности графена (см., например, [35,36]). Так, на функции $\rho_c(\omega)$ имеется особенность, полностью аналогичная так называемой дираковской особенности на плотности электронных состояний графена. Эта особенность также соответствует частоте в К-точке зоны Бриллюэна.

На рис. 3 также представлены зависимости $g(\omega)$, $\rho_{ab}(\omega)$ и $\rho_c(\omega)$ для биграфена (лиловые кривые 2 на всех фрагментах). Отчетливо видно, что в широком частотном диапазоне $\omega > \omega_{LO}(\Gamma)$ плотности состояний пленки и массивного образца практически совпадают. Только в интервале частот, при которых фононный спектр графита демонстрирует трехмерное поведение и достаточно велико взаимодействие между колебательными модами, поляризованными в плоскости слоев и в перпендикулярном к слоям направлении, в поведении соответствующих спектральных плотностей биграфена и массивного образца наблюдается заметное отличие.

В биграфене вместо присущих графиту поперечных фононных мод ТА и ТО, распространяющихся вдоль оси c будут наблюдаться дискретные уровни, соответствующие синфазному и противофазному смещениям слоев в базисной плоскости (обозначены на рис. 3 как $\omega_a^{(-)}$ и $\omega_a^{(+)}$ соответственно), а также вдоль оси c (соответственно $\omega_c^{(-)}$ и $\omega_c^{(+)}$). Частоты $\omega_a^{(+)}$ и $\omega_c^{(+)}$ соответствуют таким же атомным смещениям, что и частоты $\omega_{TO}(\Gamma)$ и $\omega_{LO}(\Gamma)$ в случае массивного образца. Уменьшение их значения по сравнению с данными частотами обусловлено поверхностной релаксацией. Спектральная плотность биграфена $\rho_{ab}(\omega)$, (рис. 3(г)) при $\omega = \omega_a^{(-)}$ и $\omega = \omega_a^{(+)}$ имеет изломы. При $\omega > \omega_a^{(+)}$ данная спектральная плотность приобретает вид, характерный для двумерных структур ($\rho_{ab}(\omega) \sim \omega$). Спектральная плотность $\rho_c(\omega)$ (см. рис. 3(д)) имеет изломы при $\omega = \omega_c^{(-)}$ и $\omega = \omega_c^{(+)}$. При $\omega > \omega_c^{(+)}$ эта функция приобретает вид, характерный для распространяющейся в плоскости изгибной волны ($\rho_c(\omega) \rightarrow \text{const}$).

Наиболее распространенной кристаллической структурой графита является так называемая АВАВ-структура, состоящая из двух ГПУ кристаллических решеток, вложенных друг в друга таким образом, что атомы одной из них оказываются в центрах правильных треугольников, формирующих базисную плоскость другой. Однако наряду с ней существует другая структура, называемая АВС, которая образована аналогичным вложением друг в друга четырех решеток ромбоэдрической симметрии. Она встречается примерно в 30 раз реже, чем АВ-структура. Обе эти структуры изображены на рис. 4.

АВС-структура имеет в элементарной ячейке не четыре (как АВ), а восемь атомов и, соответственно, ее фононный спектр содержит вдвое больше ветвей. Это обстоятельство наводит на мысль о возможном отличии в поведении фононных плотностей в низкочастотной области (естественно, отличие может проявиться только при частотах ниже первой особенности ван Хофа, соответствующей переходу от замкнутых изочастотных поверхностей к открытым вдоль оси c), а следовательно, и в поведении температурных зависимостей колебательных термодинамических характеристик в области низких температур. Особый интерес представляет изу-

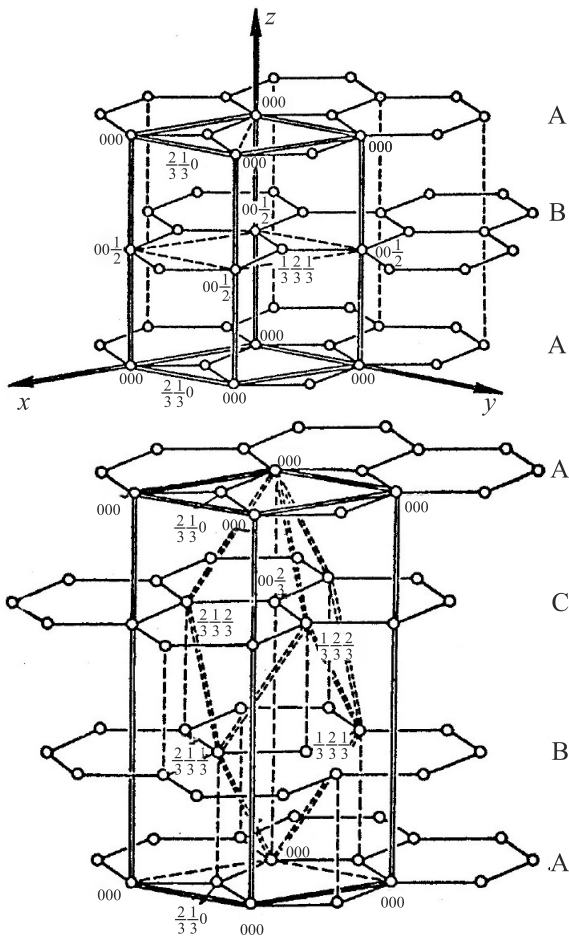


Рис. 4. АВАВ (вверху) и АВС (внизу) структуры графита [22].

чение влияния структуры на фоновые спектры и колебательные характеристики карбоновых нанопленок. Заметим, что в случае биграфена говорить о подобном отличии структур нельзя, но, начиная с триграфена, возможны как АВ-, так и АВС-модификации, причем заранее не очевидно, какая из них встречается чаще и насколько.

Спектральные плотности, соответствующие атомным смещениям вдоль разных кристаллографических направлений для триграфена обеих модификаций приведены на рис. 3(г), (д) (кривые 3 структура АВАВ, кривые 4 структура АВС).

Отчетливо видно, что, частота перехода спектральных плотностей к квазидвумерному поведению (в массивном графите это частота первой особенности ван Хова) с уменьшением числа слоев уменьшается для спектральных плотностей $\rho_c(\omega)$ и практически не меняется для спектральных плотностей $\rho_{ab}(\omega)$. Квазидвумерное поведение означает, что при $\omega \rightarrow 0$ $\rho_{ab}(\omega) \sim \omega$, т.е. имеет двумерный дебаевский вид, а $\rho_c(\omega) \rightarrow \text{const}$ (плотности состояний в квазиизгибной моде с квадратичным законом дисперсии).

На спектральных плотностях нанопленок при частотах ниже частоты перехода к квазидвумерному поведению имеются дополнительные сингулярности, обусловленные трансформацией фоновых ветвей графита с волновым вектором, направленным вдоль оси c , в дискретные уровни. Не обнаружено заметного отличия в поведении как спектральных плотностей $\rho_{ab}(\omega)$, так и спектральных плотностей $\rho_c(\omega)$ для случаев триграфена со структурой АВ и со структурой АВС (все кривые 4 накладываются на соответствующие кривые 3, см. рис. 3).

Отметим, если при стремлении частоты к нулю спектральная плотность к нулю не стремится, то среднеквадратичные смещения атомов будут расходиться даже при нулевой температуре. Именно это обстоятельство обуславливает неустойчивость линейных цепочек и плоских монослоев. Как видно на рис. 3, спектральные плотности $\rho_c(\omega)$ карбоновых нанопленок (особенно биграфена) слабо зависят от ω уже при очень низких частотах ($\omega \geq \omega_c^{(+)}$), что должно привести к очень большим значениям среднеквадратичных смещений атомов рассматриваемой пленки в направлении, перпендикулярном к слоям. Это, на первый взгляд, ставит под сомнение устойчивость решетки биграфена или, во всяком случае, применимость для описания ее колебаний гармонического приближения. На рис. 5 представлены температурные зависимости среднеквадратичных амплитуд атомных смещений биграфена, триграфена и массивного образца графита вдоль графеновых слоев и в перпендикулярном к ним направлении.

Среднеквадратичные амплитуды смещений атомов типа s вдоль кристаллографического направления i выражаются через спектральные плотности $\rho_i^{(s)}(\omega)$ следующим образом [19,30]:

$$\langle |u_i^{(s)}| \rangle_T \equiv \sqrt{\langle (u_i^{(s)})^2 \rangle_T},$$

$$\langle (u_i^{(s)})^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2m_s} \int_D \frac{d\omega}{\omega} \text{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \rho_i^{(s)}(\omega). \quad (27)$$

Отметим, что в графите среднеквадратичные амплитуды атомных смещений вдоль оси c (см. рис. 5) при комнатной температуре составляют примерно $0,12 \text{ \AA}$, т.е. около 3% соответствующего межатомного расстояния. Поэтому расчет колебательных характеристик графита в гармоническом приближении вполне правомерен.

На рис. 5 видно, что амплитуды атомных смещений вдоль графеновых слоев практически не зависят от толщины образца. Среднеквадратичные амплитуды атомных смещений вдоль оси c сильно возрастают с уменьшением толщины пленки. Так, при комнатной температуре ($T \approx 300 \text{ K}$) амплитуда поперечных колебаний атома центрального слоя в триграфене (кривая 3с') вдвое превосходит соответствующую характеристику

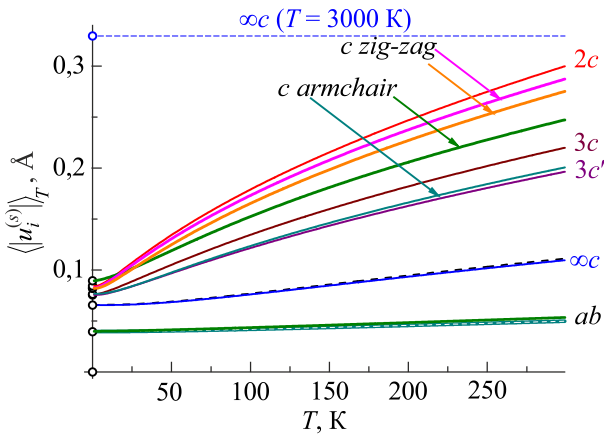


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости сред-неквадратичных амплитуд атомов вдоль разных кристалло-графических направлений (вдоль плоскости *ab* и вдоль оси *c*) в пленках графита, состоящих из двух и трех графеновых монослоев, а также атомов ступеньки «триграфен–биграфен» ориентаций *zig-zag* и *armchair*.

массивного образца (кривая ∞c). Еще выше проходят кривые $3c$ (атом поверхностного слоя в триграфене) и $2c$ — атом биграфена.

Значение среднеквадратичной амплитуды колебаний атомов вдоль оси *c* в массивном образце графита при $T = 3000$ К показано горизонтальной штриховой линией (рис. 5). Данная температура примерно на 1000 К ниже температуры плавления графита $T_{me} \approx (3800 \pm 50)$ °С, следовательно, при $T = 3000$ К кристаллическая решетка графита обладает достаточным запасом устойчивости. Поскольку при комнатных температурах значения сред-неквадратичных амплитуд атомных колебаний биграфена и триграфена лежат заметно ниже штриховой ли-нии, биграфен и триграфен обладают при комнатных температурах достаточным запасом устойчивости.

На этом же рисунке приведены кривые температур-ных зависимостей среднеквадратичных амплитуд ато-мов, лежащих на дефектах типа «ступенька на поверх-ности», которые будут подробно рассмотрены в разд. 6.

Приведенные на рис. 5 зависимости $\langle u_i^{(s)} \rangle$ для двух основных конфигураций такого дефекта (*zig-zag* и *armchair*) показывают, что такой дефект также вполне устойчив до температур порядка 500 К.

Следует отметить, что графеновые монослои не мо-гут существовать в свободном состоянии как плоские двумерные структуры, так как в этом случае происхо-дит полное расщепление фононных мод, поляризован-ных в плоскости слоя, и изгибной моды. Вследствие этого спектральная плотность изгибной моды с зако-ном дисперсии $\omega = \kappa k^2$ (формула (19) при $C_{44} = 0$) приводит к расходимости среднеквадратичных смеще-ний даже при $T = 0$. Поэтому в свободном состоянии графеновые монослои теряют плоскую форму, а пло-

ские монослои существуют только как адсорбирован-ные на некоторой подложке. Для изучения электрон-ных спектров графеновых монослоев используют ди-электрические подложки, связь с которыми атомов углерода носит ван-дер-ваальсовский характер. Вклад подложки в фононный спектр графена проявится в пере-путывании продольных мод с квазиизгибной, кото-рая приобретет свой обычный вид (19). При этом час-тоты первых особенностей ван Хова, при которых происходит переход от замкнутых изочастотных по-верхностей к открытым вдоль оси *c* (т.е. фононный спектр данной гетероструктуры переходит в фононный спектр графенового монослоя), не будут существенно отличаться от $\omega_{TO}(\Gamma)$ для продольных мод и $\omega_{LO}(\Gamma)$ для квазиизгибной моды, и при более высоких час-тотах влияние подложки на фононный спектр графеново-го монослоя практически отсутствует.

3.3. Фононная теплоемкость графита и карбоновых нанопленок, ее «недебаевское» поведение

Измерения низкотемпературной теплоемкости явля-ются важным и очень надежным источником информа-ции о квазичастичных, в частности, фононных спектрах исследуемых соединений. Калориметрические экспери-менты, как правило, отличаются высокой точностью и, в отличие от большинства оптических или акустических экспериментов, не предъявляют особо высоких требо-ваний к монокристалличности образца.

Сразу отметим, что в графите, как видно из экспе-риментальных данных [21,23] и расчетов, приведенных выше, полоса фононного спектра графита и карбоно-вых нанопленок является очень широкой. Формально рассчитанная дебаевская температура графита состав-ляет около 2500 К, поэтому фононная теплоемкость растет с температурой гораздо медленнее, чем это происходит у большинства твердых тел. При темпера-турах порядка комнатных фононная теплоемкость еще далека от выхода на насыщение, а электронный вклад в теплоемкость нельзя считать пренебрежимо малым по сравнению с фононным. Поэтому основанный на мик-роскопических расчетах анализ температурных зави-симостей фононной теплоемкости графита и карбоно-вых нанопленок крайне необходим для корректной трактовки результатов калориметрических измерений.

Температурная зависимость молярной изохорной фононной теплоемкости $C_V(T)$ системы, каждый атом которой имеет три степени свободы, выражается через ее фононную плотность $g(\omega)$ следующим образом (см., например, [19]):

$$C_V(T) = 3R \int_D \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{sh}^{-2} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (28)$$

где k_B — постоянная Больцмана, $R \equiv N_A k_B$ — газовая постоянная (N_A — число Авогадро). Результаты рас-

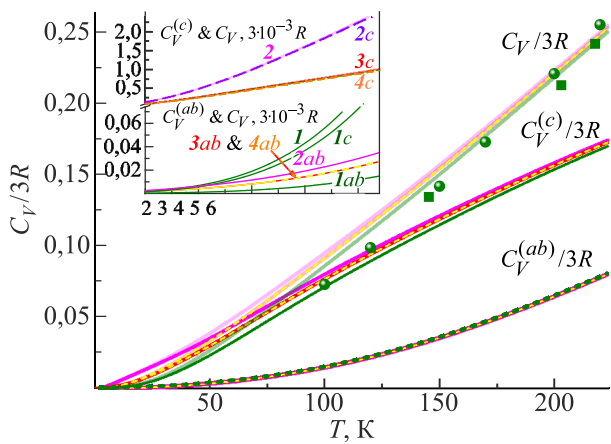


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Фононные теплоемкости графита и карбоновых нанопленок (●) [10], (■) [11]. Цвета и нумерация кривых на вставке соответствуют рис. 3.

чета для рассматриваемых в настоящем разделе систем (графита, биграфена и триграфена двух различных конфигураций) приведены на рис. 6. На рисунке представлены температурные зависимости фононной теплоемкости массивного графита и карбоновых нанопленок, а также вклады в эти величины от атомных колебаний вдоль базисной плоскости и вдоль оси c (номера кривых и их цвет те же, что и на рис. 3).

Обычно при объяснении температурной зависимости фононной теплоемкости в области низких температур считают, что данная характеристика определяется длинноволновыми низкочастотными фононами со звуковым законом дисперсии $\omega(\mathbf{k}) = sk$, где s — скорость звука, зависящая от направления его распространения и поляризации. Для таких фононов плотность состояний имеет так называемый дебаевский вид:

$$g^{(q)}(\omega) = \frac{q\omega^{q-1}}{\left[\omega_D^{(q)}\right]^q}, \quad (29)$$

где q — размерность решетки (число степеней свободы движения ее атомов), ω_D — дебаевская частота, которая определяется усредненной по всем направлениям и поляризациям скоростью звука. Тогда фононная теплоемкость определяется выражением

$$C_D(T) = qR \left\{ D_q \left(\frac{\Theta_D^{(q)}}{T} \right) - \frac{\Theta_D^{(q)}}{T} D'_q \left(\frac{\Theta_D^{(q)}}{T} \right) \right\}, \quad (30)$$

где $\Theta_D^{(q)} \equiv \hbar\omega_D^{(q)}/k_B$, а $D_q \left(\frac{\Theta_D^{(q)}}{T} \right)$ — так называемая функция Дебая:

$$D_q(x) \equiv \frac{q}{x^3} \int_0^x \frac{z^q dz}{e^z - 1} \quad (31)$$

(обычно в литературе приводятся выражения для $q = 3$, см., например, [33]).

На рис. 6 также представлены вычисленные с помощью приведенных на рис. 3 спектральных плотностей по формулам (23), (24) и (28) температурные зависимости $C_V(T)$ графита, биграфена и триграфена. Кроме суммарной теплоемкости представлены вклады в нее от смещений атомов вдоль графеновых слоев $C_V^{(ab)}(T)$ и в нормальном к слоям направлении $C_V^{(c)}(T)$. Отметим, что в графите и биграфене вклад каждого из слоев эквивалентен, а в триграфене вклады внутреннего и внешних слоев отличаются. На рис. 6 также видно, что с уменьшением числа слоев фононная теплоемкость растет, причем основной рост обусловлен колебаниями атомов нормально к слоям, и сколько-нибудь заметное отличие в поведении фононной теплоемкости триграфенов с разной структурой не обнаружено.

При низких температурах ($T \ll \Theta_D^{(q)}$) теплоемкость пропорциональна T^q . На рис. 6 вклад в теплоемкость от смещений атомов вдоль базисных плоскостей при низких температурах действительно близок к квадратичному, что хорошо согласуется с квазидвумерным видом спектральных плотностей $\rho_{ab}(\omega)$ (рис. 3). Отметим, что наличие у графеновых слоев оси симметрии шестого порядка делает их упруго изотропными, что способствует хорошему согласию $C_V^{(ab)}(T)$ с дебаевской моделью. Однако определяющий вклад в низкотемпературную теплоемкость графита и особенно карбоновых нанопленок дают, как видно на рис. 6, атомные смещения вдоль оси c . Данные смещения распространяются в плоскости слоев как квазиизгибные волны с неакустическим законом дисперсии (19), и обусловленный ими вклад в фононную теплоемкость не может быть описан дебаевским приближением ни при каком значении q . Впервые на возможность определяющего вклада квазиизгибных колебаний в теплоемкость цепных и слоистых структур было указано И.М. Лифшицем в [34].

Для одно- и двумерных структур, если рассматривать их в трехмерном пространстве, когда каждый атом имеет три степени свободы, законы дисперсии длинноволновых фононов, поляризованных нормально к слоям или цепочкам, имеют вид, характерный для волн изгиба в упругих пластинах или стержнях (т.е. $\omega \sim k^2$, см., например, [39]). Дисперсия длинноволновых фононов, поляризованных вдоль слоев или цепочек, сохраняет обычный звуковой характер (частота ω пропорциональна значению квазиволнового вектора k). При низких температурах вклад изгибных мод в колебательную теплоемкость пропорционален T для двумерных структур и \sqrt{T} — для одномерных. Изолированные одно и двумерные (1D и 2D) структуры достаточно больших размеров (то есть таких размеров, при которых можно говорить о длинноволновом пределе) существовать не могут. Устойчивость реальных слоистых и

цепочечных кристаллов определяется слабым взаимодействием между атомами разных слоев или цепочек. Влияние такого слабого взаимодействия было учтено в [34] и в длинноволновом приближении было показано, что низкотемпературная теплоемкость слоистых кристаллов

$$C_V^{(2D)}(T) \sim \begin{cases} T^3, & T \ll \frac{C_{44}}{C_{11}} \Theta_{2D} \\ T^2, & \frac{C_{44}}{C_{11}} \Theta_{2D} \ll T \ll \sqrt{\frac{C_{33}}{C_{11}}} \Theta_{2D} \\ T, & \sqrt{\frac{C_{33}}{C_{11}}} \Theta_{2D} \ll T \ll \Theta_{2D} \end{cases} \quad (32)$$

Здесь C_{ik} — элементы тензора упругих модулей в фойгтовской записи (ось z направлена нормально слоям), а величина Θ_{2D} — дебаевская температура изолированного двумерного слоя.

На рис. 6 обращают на себя внимание протяженные прямолинейные участки температурных зависимостей суммарной теплоемкости всех трех рассматриваемых соединений (кривые 1, 2 и 3). Они тянутся от температур 50–70 К до температур, выше комнатной. Для графита расчетная кривая 1 хорошо совпадает с экспериментальными данными [10] и [11] — особенно, если принять во внимание, что рассчитывалась теплоемкость при постоянном объеме, а измеряется обычно теплоемкость при постоянном давлении.

Очевидно, что этот прямолинейный ход температурной зависимости теплоемкости не имеет ничего общего с обусловленным квадратичным законом дисперсии квазиизгибных колебаний линейным участком на теплоемкости в формуле (32). Действительно, квазиизгибные колебания дают вклад только в составляющие теплоемкости $C_V^{(c)}(T)$ (кривые 1c, 2c и 3c), а при $T > 70$ К данные зависимости имеют хорошо заметную отрицательную кривизну. Однако при температурах выше 50 К уже нельзя пренебрегать вкладом в теплоемкость атомных колебаний в плоскости слоев $C_V^{(ab)}(T)$ (кривые 1ab, 2ab и 3ab), а эти зависимости в данном температурном интервале имеют положительную кривизну, поэтому наблюдается прямолинейная температурная зависимость суммарной теплоемкости.

Следует подчеркнуть, что прямолинейный ход температурных зависимостей $C_V(T)$ в интервале $T \geq 70$ К не является линейной зависимостью в том смысле, в котором она понимается в формуле (32). Экстраполяция до оси абсцисс прямолинейных участков на зависимостях $C_V(T)$ отсекает на этой оси отрезки ~ 35 К для всех трех рассматриваемых здесь соединений. Только для биграфена температурные зависимости $C_V^{(c)}(T)$ и $C_V(T)$ пропорциональны температуре в интервалах $5 \text{ К} \leq T \leq 70 \text{ К}$ и $5 \text{ К} \leq T \leq 30 \text{ К}$ соответствен-

но. При $T \geq 30$ К становится заметным вклад в теплоемкость составляющей $C_V^{(ab)}(T)$. При $T \leq 5$ К (это порядка $0,002 \Theta_D$!) проявляется отклонение спектральной плотности $\rho_c(\omega)$ от двумерного вида при частотах $\omega < \omega_c^{(+)}$ (см. рис. 7).

Отметим, что при $T \rightarrow 0$ температурная зависимость $C_V^{(c)}(T)$ для графита и триграфена практически является квадратичной. Это хорошо видно на рис. 7, где приведены температурные зависимости величин $\frac{\partial}{\partial T} C_V(T)$ и вкладов в нее от атомных смещений вдоль слоев и перпендикулярно к ним.

На всех фрагментах рис. 7 кривые 1 — суммарная величина, а кривые 2 и 3 — зависимости $\frac{\partial}{\partial T} C_V^{(ab)}(T)$ и $\frac{\partial}{\partial T} C_V^{(c)}(T)$ соответственно.

На рис. 7(а) сплошными линиями представлены данные характеристики для триграфена, а на рис. 7(б) — для биграфена. Для сравнения на рис. 7(а) и (б) пунктирными линиями изображены аналогичные зависимости для графита. На верхних частях рис. 7 приведены зависимости в температурном интервале 0–300 К. Как было показано в [32], плоская форма биграфена и триграфена стабильна до температур ~ 400 –500 К и гармоническое приближение применимо примерно до 300 К. На нижних частях рис. 7 приведены низкотемпературные участки (до 70 К).

Видно, что вклады смещений вдоль слоев (кривые 2) совпадают для всех трех соединений, причем до 70 К вклады данных смещений в теплоемкость с очень высокой точностью можно считать квадратичными. Вклады в теплоемкость колебаний вдоль оси c примерно квадратичны у графита до 70 К, а у триграфена — до 20 К, причем в интервале 5–10 К теплоемкость триграфена почти линейна по температуре. У биграфена линейный по температуре участок $C_V^{(c)}(T)$ гораздо шире: от 5 до 70 К. Это свидетельствует об определяющем вкладе в данную величину квазиизгибной моды TA_\perp с квадратичным законом дисперсии (см. рис. 2). На температурной зависимости теплоемкости биграфена линейный участок простирается от 5 до 30–40 К. При более низких температурах теплоемкость биграфена растет быстрее, чем $\sim T$. В этом температурном интервале теплоемкость определяется как «акустической частью» квазиизгибной моды TA_\perp (см. (19) — упругий модуль C_{44} в биграфене примерно на порядок меньше, чем в графите, но все-таки отличен от нуля), так и экспоненциальным вкладом в теплоемкость дискретных уровней $\omega_i^{(\pm)}$.

Таким образом, предсказанные И.М. Лифшицем фононные моды с квадратичным законом дисперсии реально существуют в графите и тонких графеновых нанопленках. Обусловленный ими линейный ход температурной зависимости теплоемкости может реально

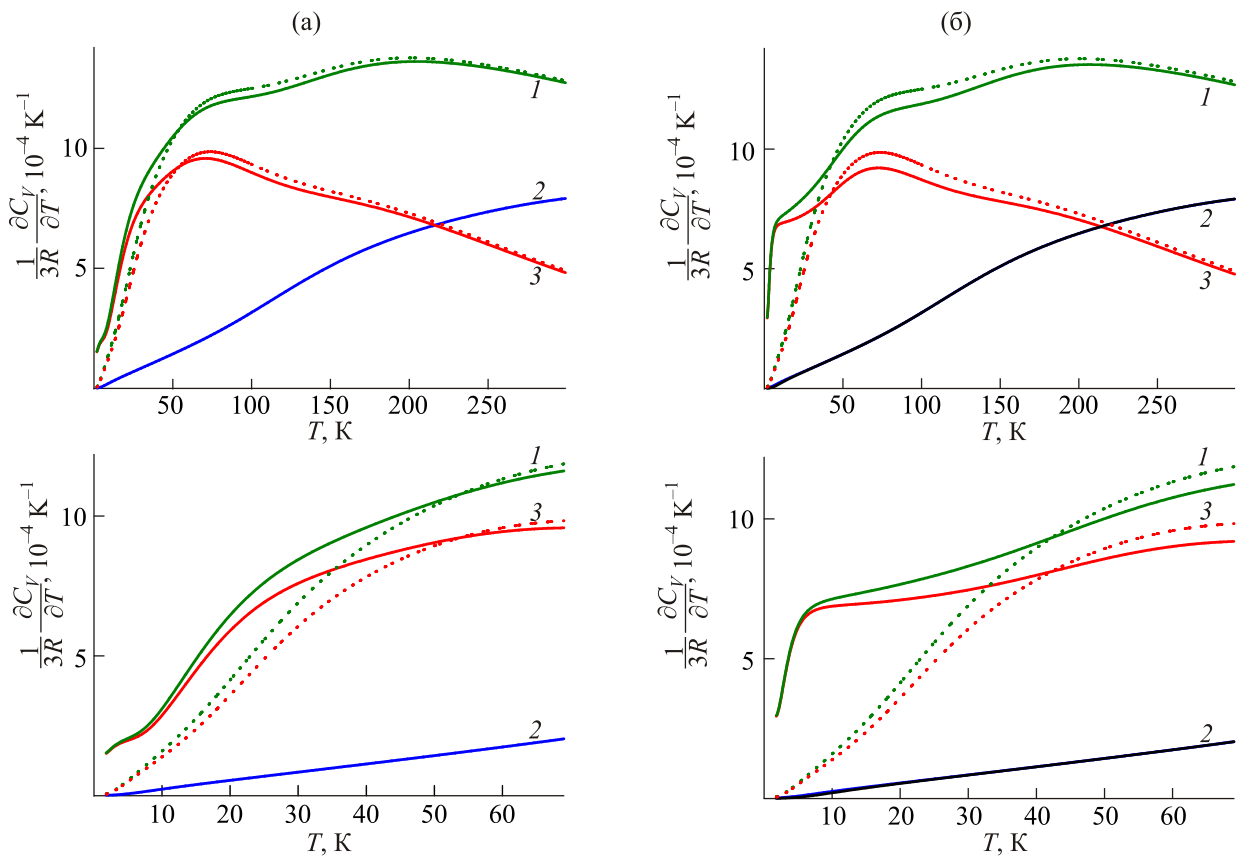


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Производные по температуре от теплоемкости и вкладов в нее от смещений атомов вдоль слоев и нормально к ним: триграфен (а), биграфен (б). Пунктирными линиями представлены соответствующие зависимости для графита, нумерация кривых та же, что и на предыдущем рисунке.

наблюдаться только в биграфене, поскольку только в фонном спектре биграфена можно выделить достаточно протяженный интервал от частоты $\omega_c^{(+)} \approx 0,7$ ТГц, на которой его фонный спектр становится квазидвумерным, до частоты примерно 5 ТГц, где фонная мода TA_{\perp} имеет закон дисперсии, близкий к квадратичному. Для триграфена и графита фонные спектры приобретают двумерный характер, начиная с частот $\omega_{3c} \approx 2,8$ ТГц и $\omega_{LO}(\Gamma) \approx 4$ ТГц, вследствие чего на температурных зависимостях теплоемкости линейный участок, обусловленный квадратичной дисперсией квазиизгибной моды, не заметен. Отметим, что частоты ω_{3c} и $\omega_{LO}(\Gamma)$ существенно ниже, чем частота $\omega_D \sqrt{C_{33}/C_{11}} \approx 9,5$ ТГц, с которой в длинноволновом приближении начинается квазидвумерное поведение фонного спектра.

4. Фонные спектры и колебательная теплоемкость графеновых нанотрубок

Одностеночная графеновая нанотрубка представляет собой графеновый лист, свернутый вдоль некоторой оси. Только в направлении этой оси можно говорить о распространении волн и только вдоль этой оси можно вводить квазиволновой вектор \mathbf{k} . Трубки, длина кото-

рых много больше диаметра, можно рассматривать как квазиодномерные структуры, которым должны соответствовать квазичастичные спектры и обусловленные этими спектрами физические характеристики, типичные для одномерных систем. В частности, для фонных спектров и колебательной теплоемкости вклад изгибных колебаний в квазиодномерных структурах будет следующим [34]:

$$C_v^{(1D)}(T) \sim \sqrt{T} \text{ при } \sqrt{\frac{C_{33}}{C_{11}}} \Theta_{1D} \ll T \ll \Theta_{1D}.$$

Вместе с тем одномерные особенности колебательных характеристик графеновых нанотрубок, естественно, должны заметно отличаться от описанных в [34] для структур, состоящих из слабо взаимодействующих одномерных цепочек. Во-первых, трубка имеет конечный диаметр и разделение переменных в такой системе имеет место в цилиндрических координатах. Поэтому из двух поперечных фонных ветвей, стремящихся к нулю при $k \rightarrow 0$, только одна ветвь, поляризованная вдоль радиуса цилиндра r , будет изгибной модой с квадратичным законом дисперсии, а другая, поляризованная вдоль перпендикулярной к оси цилиндра касательной к его поверхности, — крутильной модой

с обычным звуковым законом дисперсии (см., например, [33]). Во-вторых, длина окружности графеновых нанотрубок существенно превышает расстояние между атомами углерода и в поведении локальных спектральных плотностей ее отдельных атомов замкнутость трубки будет проявляться, начиная с некоторого достаточно высокого момента. Так, для трубки *zig-zag*, то есть трубки, свернутой вдоль стороны графенового шестиугольника, которая имеет n зубцов на срезе, замкнутость начнет проявляться, с момента номер $2n$. Поэтому спектральные плотности квазичастичных возбуждений в нанотрубках имеют квазидвумерный вид соответствующих спектров графена, которые «промодулированы» характерными особенностями, связанными с размерным квантованием в таких системах (см., например, [35]).

На рис. 8 представлены вклады в нормированную на единицу фононную плотность состояний нанотрубки от смещений ее атомов вдоль разных кристаллографических направлений: вдоль оси трубки $\rho_l(\omega)$ — фрагмент (а); по касательной к поверхности трубки, перпендикулярно к ее оси $\rho_\tau(\omega)$ — фрагмент (б) и вдоль нормали к поверхности трубки $\rho_r(\omega)$ — фрагмент (в). Расчеты данных зависимостей выполнены методом якобиевых матриц [29–31] для нанотрубки *zig-zag*, имеющей 14 зубцов на срезе, т.е. диаметром $d \approx 10,9$ Å. Такие трубки активно изучаются в эксперименте. Заметим, что все атомы нанотрубки физически эквивалентны (их локальные плотности состояний совпадают). На рис. 8(а) и (б) тонкими сплошными линиями (кривые 2) представлены спектральные плотности биграфена $\rho_{ab}(\omega)/2$, на рис. 8(в) — спектральная плотность биграфена $\rho_c(\omega)$ (см. рис. 3).

Сопоставление соответствующих спектральных плотностей нанотрубки и биграфена позволяет предположить определенную аналогию поведения их вкладов в колебательную теплоемкость. Действительно, как видно на рис. 9, поведение температурных зависимостей теплоемкости нанотрубки (рис. 9(а)) и ее производной по температуре (рис. 9(б)) при $2\text{ К} \leq T \leq 10\text{ К}$ совпадают с соответствующими характеристиками биграфена, приведенными на рис. 6 и 7. Квазиодномерное поведение начинает проявляться при более низких температурах, когда основной вклад в теплоемкость начинают давать фононы, длина волны которых существенно превышает длину окружности трубки. Такие колебания можно описать через спектральные плотности, порожденные однотипными смещениями всех $2n$ атомов нормально к срезу трубки.

На каждом фрагменте рис. 8 имеется вставка, на которой в увеличенном масштабе представлена низкочастотная часть соответствующей спектральной плотности (кривые 1, 4 и 6 соответственно) в сопоставлении с вкладами в фононную плотность трубки, порожденными однотипными смещениями всех $2n$ атомов нормаль-

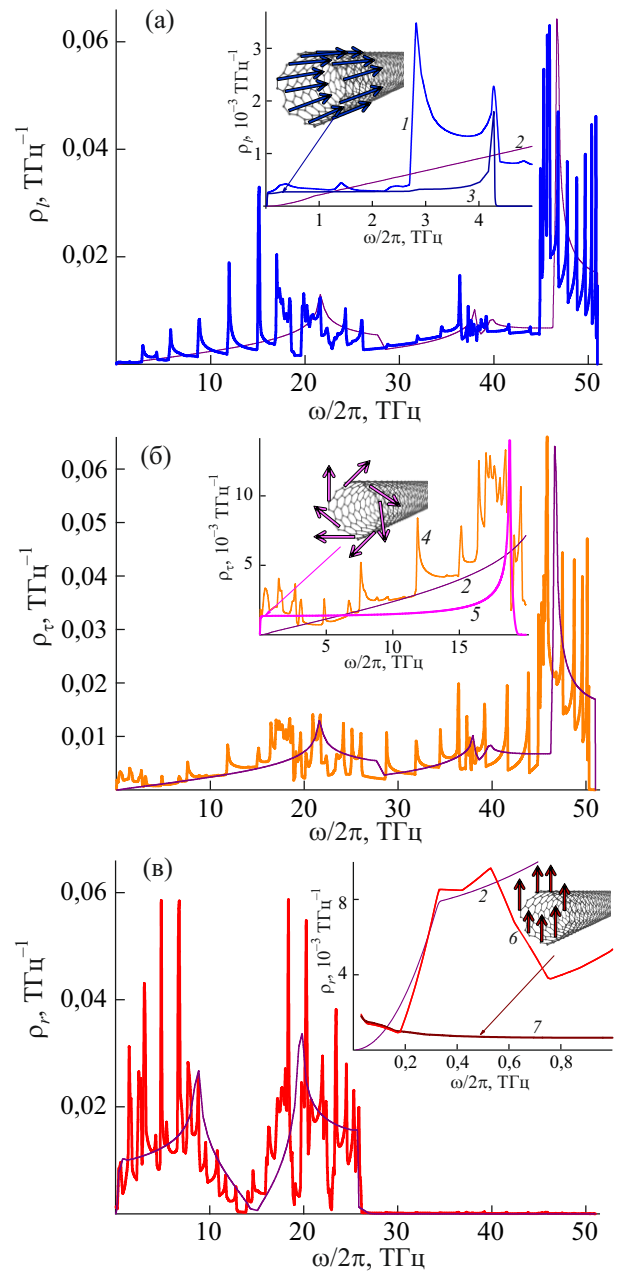


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Вклады в фононную плотность состояний графеновой нанотрубки от атомных смещений вдоль разных кристаллографических направлений.

ного среза трубки: вдоль оси трубки (кривая 3); по касательной к поверхности трубки, перпендикулярно к ее оси (кривая 5) и вдоль какого-либо одного направления в плоскости, нормальной к оси трубки (кривая 7).

На рис. 8(б) кривая 5 практически совпадает с плотностью состояний крутильной моды нанотрубки. Она имеет типичный вид плотности состояний одномерной линейной цепочки. Отметим, что в этом случае никак не сказывается «модуляция», связанная с размерным квантованием [35]. Вклад данной одномерной моды в низкотемпературную теплоемкость $\sim T$, так как ее закон дисперсии в длинноволновой области имеет обыч-

ный звуковой вид $\omega_{\text{tot}} \sim k$ [39]. Как видно на рис. 9(б) (кривая 7), линейная температурная зависимость данного вклада сохраняется до температур выше 100 К. Кривая 3 на рис. 8(б) в низкочастотной области определяет вклад в фоновую плотность состояний трубки ее продольных колебаний как единого одномерного объекта. Закон дисперсии этих колебаний имеет обычный звуковой характер, поэтому при $\omega \rightarrow 0$ эта кривая стремится к некоторому постоянному значению и вклад соответствующих колебаний в низкотемпературную теплоемкость также линеен по температуре (кривая 6 на рис. 9(б)).

Кривая 7 на рис. 8(в) в низкочастотной области определяет вклад в фоновую плотность состояний трубки ее изгибных колебаний как такого же единого одномерного объекта. При $\omega \rightarrow 0$ он должен быть пропорцио-

нален $1/\sqrt{\omega}$ — плотности состояний квазичастиц с частотой $\omega_{fl} \sim k^2$ в одномерной структуре. При $T \rightarrow 0$ их вклад в теплоемкость должен быть пропорционален \sqrt{T} . Рост с убыванием частоты кривых 6 и 7 на рис. 7(в) при частотах менее 2 ТГц и кривой 8 на рис. 9(б) при $T \leq 6$ К позволяет сделать вывод, что в предельно длинноволновой области ($\omega \leq 0,1$ ТГц) вклад изгибных колебаний в фоновую плотность состояний трубки станет определяющим и, соответственно, при $T \leq 1$ К температурная зависимость теплоемкости нанотрубки действительно будет близка к корневой.

При температурах от 2 до 7 К теплоемкость нанотрубки определяется квазиизгибными колебаниями графенового слоя, из которого она свернута, т.е. квазиизгибной волной, которая распространяется по поверхности трубки. Кривая 1 на рис. 9 (б) совпадает с кривой 5 (она же кривая 3 на рис. 7 (б)) — температурной зависимостью производной от вклада в теплоемкость биграфена смещений, нормальных к плоскости его слоев. Аналогия с биграфеном, а не с графеном, неслучайна, так как из-за деформированности слоя квазиизгибная мода будет иметь закон дисперсии типа (19) с «неизгибным» или «звуковым» первым слагаемым.

Квазиизгибные колебания деформированного графенового слоя определяют в этом температурном интервале поведение вкладов в теплоемкость как колебаний вдоль касательной к поверхности трубки, нормальных к ее оси (кривая 3), так и колебаний вдоль нормали к поверхности трубки (кривая 4). Немонотонный ход кривой 3 на рис. 9(б) обусловлен именно превышением вклада квазиизгибной моды в спектральную плотность $\rho_{\tau}(\omega)$ (кривая 4) над кривой 5 при частотах до 2 ТГц (рис. 8(б)).

При более высоких температурах теплоемкость трубки определяется, главным образом, атомными колебаниями вдоль нормали к ее поверхности как наиболее низкочастотными. Уже при температуре $T \approx 40$ К (рис. 9) на температурной зависимости соответствующего вклада (кривая 4) имеется точка перегиба. Начиная с этой температуры, ход суммарной теплоемкости (кривая 1) близок к прямолинейному из-за «компенсации» отрицательной кривизны кривой 4 положительной кривизной кривых 2 и 3. Как и в случаях, которые рассмотрены в предыдущих разделах, данный прямолинейный ход температурной зависимости теплоемкости никакого отношения к изгибным модам не имеет. В этом температурном интервале наши результаты хорошо согласуются с результатами [36], полученными для углеродных нанобандлов.

Таким образом, обусловленная изгибными колебаниями графеновой нанотрубки как целого квазиодномерного объекта корневая температурная зависимость низкотемпературной теплоемкости может иметь место при очень низких температурах $T \leq 1$ К. При несколько более высоких температурах теплоемкость нанотрубки

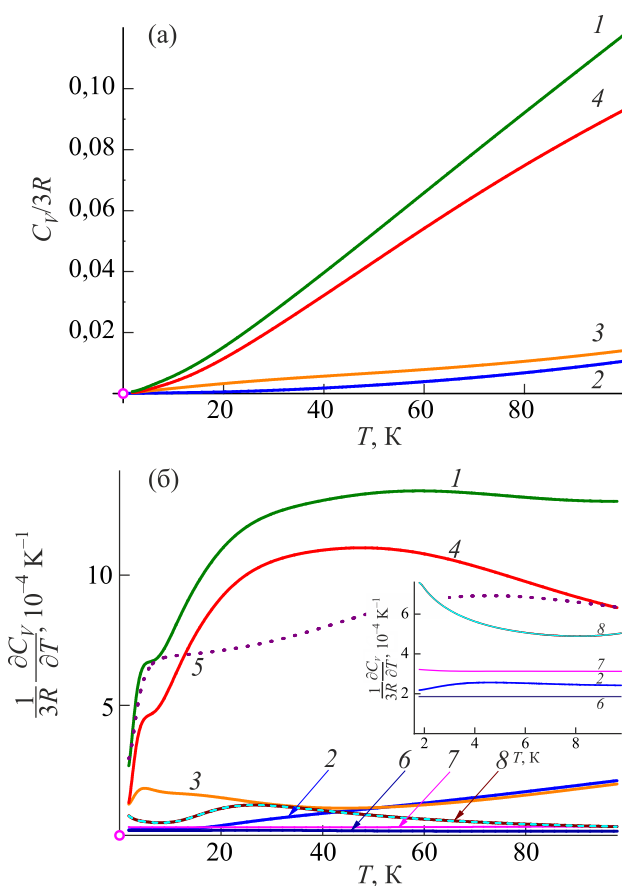


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости теплоемкости (а) и производной теплоемкости по температуре (б). Суммарные величины (1); вклады в них от различных атомных смещений: 2 — вклады от смещений вдоль оси трубки, 3 — по касательной к поверхности трубки, нормально к ее оси; 4 — вдоль нормали к поверхности трубки (а), (б). 5 — производная по температуре от вклада в теплоемкость биграфена смещений, нормальных к плоскости его слоев, 6 — вклад продольных колебаний трубки как целого, 7 — вклад крутильной моды нанотрубки, 8 — вклад изгибных колебаний трубки как целого (б).

определяется квазиизгибной волной, распространяющейся по ее поверхности, и в интервале $5 \text{ K} \leq T \leq 7 \text{ K}$ она пропорциональна температуре, как для изгибной моды в квазидвумерной системе. В поведение теплоемкости графеновой нанотрубки при более высоких температурах квазиизгибные колебания определяюще- го вклада не вносят.

5. Отрицательное тепловое расширение в графеновых наноструктурах

Анизотропия межатомного взаимодействия приводит к ряду интересных особенностей теплового расширения, среди которых выделяются немонотонные температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) $\alpha_i(T) \equiv \equiv a_i^{-1}(T) \frac{\partial a_i(T)}{\partial T}$ (a_i — постоянная кристаллической решетки в кристаллографическом направлении i) и их отрицательные значения в определенных направлениях. Отрицательное тепловое расширение графита в направлении вдоль образующих его графеновых слоев обнаружено экспериментально очень давно (см., например, [37]). В 1952 г. И.М. Лифшиц [34] для сильно анизотропных слоистых структур, в которых атомные колебания, поляризованные вдоль направления слабой связи, имеют ярко выраженный квазиизгибный характер, предсказал возможность отрицательного значения КЛТР в направлении вдоль слоев или цепочек, когда в длинноволновой области закон дисперсии квазиизгибной фононной моды имеет вид (19). Этим фактически был предсказан близкий к (19) закон дисперсии у поперечной акустической фононной моды графита, поляризованной вдоль оси c . Спустя 20 лет такая дисперсионная кривая была обнаружена в эксперименте по рассеянию неупругих нейтронов [21].

Вместе с тем отрицательные значения КЛТР в направлении вдоль слоев были обнаружены и в ряде слоистых кристаллов (см., например, [38]), фононные спектры которых либо вовсе не содержат такие моды, либо квазиизгибное искривление соответствующей дисперсионной кривой выражено крайне слабо (см., например, [39,40]). Объяснить отрицательные значения КЛТР как при наличии в фононном спектре квазиизгибных мод с квадратичным законом дисперсии, так и в случае их отсутствия можно на основе микроскопического рассмотрения. Поскольку тепловое расширение твердых тел обусловлено ангармоническими колебаниями атомов решетки, его описание на микроскопическом уровне крайне затруднено из-за сложности анализа соответствующих нелинейных уравнений и главным образом из-за практически полного отсутствия информации об ангармонических силовых постоянных. По этой причине тепловое расширение обычно описывают в рамках так называемого *квазигармонического приближения*.

Разложив потенциальную энергию решетки U по степеням компонент малого смещения атомов из положения равновесия u_i до кубического члена, с учетом трансляционной симметрии решетки для температурной зависимости главных значений тензора КЛТР $\alpha_{ii}(T)$ получаем

$$D_i \alpha_{ii}(T) = \frac{\partial u_{ii}(T)}{\partial T} = = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', k, l} \Phi_{ikl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial T} \langle u_k(\mathbf{r}) u_l(\mathbf{r}') \rangle_T, \quad (33)$$

где u_{ik} — тензор деформации; коэффициент $D_i = = \sum_{\mathbf{r}, k} \Phi_{ik}(\mathbf{r}) |x_k|$; x_i — компоненты радиусов-векторов равновесных положений атомов \mathbf{r} ; $\Phi_{ik}(\mathbf{r}) \equiv \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = = \frac{\partial^2 U}{\partial u_i(\mathbf{r}) \partial u_k(\mathbf{r}')}$ — элементы силовой матрицы; $\Phi_{ikl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'', \mathbf{r}' - \mathbf{r}'') = \frac{\partial^3 U}{\partial u_i(\mathbf{r}) \partial u_k(\mathbf{r}') \partial u_l(\mathbf{r}'')} =$ — силовые постоянные третьего порядка.

При построении элементарной нелинейной теории колебаний кристаллической решетки (см., например, [19]) следует учитывать ангармонизм только в членах, связанных с наибольшими силами межатомного взаимодействия, а потенциальную энергию малых сил межслоевого (или межцепочечного) взаимодействия, а также нецентральных сил рассматривать в гармоническом приближении. Поэтому в (33) можно пренебречь слагаемыми, содержащими корреляторы смещений атомов из различных слоев или корреляторы вида $\langle u_x(\mathbf{r}) u_z(0) \rangle_T$. Для атомных смещений вдоль направления сильной связи корреляторы растут с температурой не быстрее, чем соответствующие среднеквадратичные смещения (СКС), причем обе эти температурные зависимости подобны. Поэтому поведение температурной зависимости КЛТР вдоль направления сильной связи слоистого кристалла можно описать достаточно простым выражением [42,43]:

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

$$\Delta(T) \equiv \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{\perp}^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{\parallel}^2 \rangle_T. \quad (34)$$

Поскольку производные СКС по температуре положительны, то из (34) следует, что колебания атомов вдоль направления сильной связи обуславливают расширение кристалла в данном направлении, а гораздо более высокоамплитудные колебания вдоль направления слабой связи, наоборот, сжимают кристалл (рис. 10(a)). Очевидно, что величина $\Delta(T)$ имеет максимум при температуре, соответствующей выходу температурной зависимости СКС вдоль направления слабой связи на

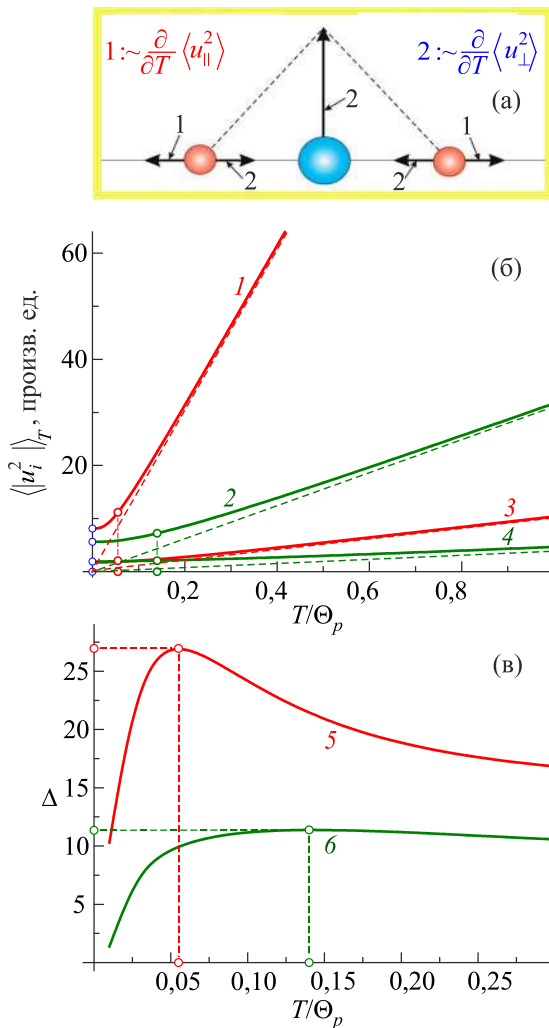


Рис. 10. (Онлайн в цвете) Иллюстрация механизма возникновения силы, сжимающей слои в сильно анизотропных слоистых кристаллах за счет высокоамплитудных атомных колебаний перпендикулярно к слоям (а); кривые 1 и 2 — температурные зависимости СКС в нормальном к слоям направлении, кривые 3 и 4 — вдоль слоев (б), кривые 5 и 6 — зависимости $\Delta(T)$ (в).

классический предел (рис. 10(б), (в)). Поэтому вблизи данной температуры величина КЛТР вдоль направления сильной связи может принимать отрицательные значения. Таким образом, сжатие структуры вдоль направления сильной связи обусловлено ее расширением вдоль направления слабой связи. Для слоистых кристаллов такое явление получило название «мембранный эффект» [34].

Отметим, что с ростом изгибной жесткости слоев или цепочек уменьшается как СКС нормальных к слоям (цепочкам) колебаний, так и их производная по температуре. На рис. 10(б), (в) кривые 1, 3 и 5 соответствуют слоистому кристаллу с малой изгибной жесткостью слоев, а кривые 2, 4 и 6 — с большой изгибной жесткостью. Видно, что с ростом изгибной жесткости

слоев максимум на зависимости $\Delta(T)$ снижается по величине и становится более пологим. На рисунке величина $\Theta_p \equiv \hbar\omega_{\max}/k$, где ω_{\max} — верхняя граница квазинепрерывного фононного спектра, а \hbar и k — постоянные Планка и Больцмана соответственно.

Входящие в (34) параметры A и δ очевидным образом выражаются через ангармонические постоянные $\Phi_{ikl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, а величины $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_T$ и $\langle u_{\perp}^2 \rangle_T$ имеют вид

— для слоистого кристалла: $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_T = \langle u_a^2 \rangle_T + \langle u_b^2 \rangle_T$,

$\langle u_{\perp}^2 \rangle_T = \langle u_c^2 \rangle_T$ (ось c направлена нормально к слоям);

— для квазицепочечной структуры $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_T = \langle u_a^2 \rangle_T$,

$\langle u_{\perp}^2 \rangle_T = \langle u_b^2 \rangle_T + \langle u_c^2 \rangle_T$ (ось a направлена вдоль цепочек).

В [42] было показано, что для большинства слоистых и цепочечных структур мембранный механизм отрицательного теплового расширения, который описывается выражением (34), является определяющим. Вместе с тем выражение (33) также описывает возможность сжатия кристалла с температурой из-за смещений или поворотов слоев как целого (так называемое пуассоновое сжатие и либрация соответственно). Эти механизмы не играют существенной роли для большинства слоистых или цепочечных структур, однако для некоторых полимеров (см., например, [44], льда [45]) и т.п. их вклад может оказаться определяющим.

В дальнейшем экспериментально и теоретически исследовались особенности проявления мембранного механизма в формировании отрицательных значений КЛТР для слоистых кристаллов, состоящих как из слабо связанных монослоев (на примере графита и тонких углеродных нанопленок), так и из трехслойных «сэндвичей» (на примере диселенида ниобия [46]). Была изучена немонотонность КЛТР вдоль различных кристаллографических направлений в многослойном кристалле высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП) Eu-Ba-Cu-O . ВТСП типа 1-2-3 присуща сильная локальная анизотропия межатомных взаимодействий, не сохраняющаяся в дальнем порядке и не приводящая к сильной анизотропии упругих модулей [47].

Среднеквадратичные смещения $\left\langle \left[u_i^{(s)} \right]^2 \right\rangle_T$ атомов

подрешетки s вдоль кристаллографического направления i связаны с фононным спектром кристалла выражением (27). На рис. 11 для разных кристаллографических направлений представлены температурные зависимости усредненных по всем подрешеткам величин СКС

$\langle u_i^2 \rangle_T = q^{-1} \sum_{s=1}^q \left\langle \left[u_i^{(s)} \right]^2 \right\rangle_T$ (а), а также их производных

по температуре (б) и отношений этих производных $\Delta(T) = \frac{\partial}{\partial T} \langle u_c^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_{ab}^2 \rangle_T$ (в). Данные зависимости

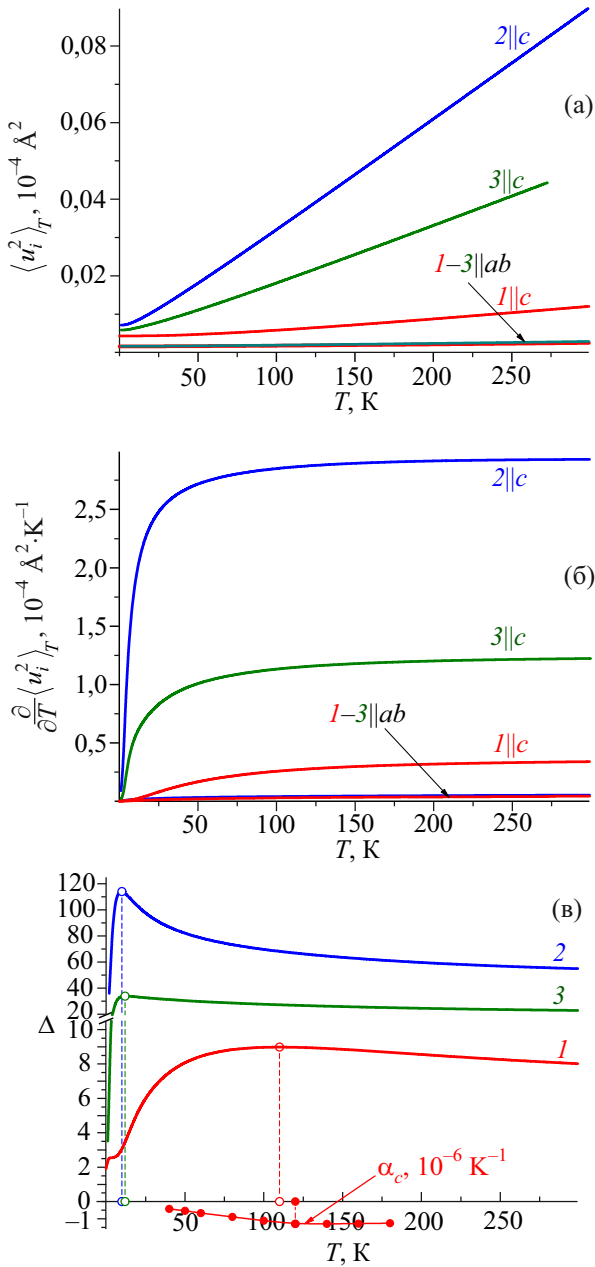


Рис. 11. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости СКС (а); производных СКС (б); отношений производных СКС $\Delta(T) = \frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T / \partial T}{\partial \langle u_{ab}^2 \rangle_T / \partial T}$ и экспериментальных значений КЛТР α_{ab} графита (в). Расчетные кривые 1 — графит, кривые 2 — биграфен, кривые 3 — триграфен.

рассчитаны с помощью спектральных плотностей, приведенных на рис. 3. Как и на рис. 3, на рис. 11 кривые 1 соответствуют графиту, а кривые 2 и 3 — би- и триграфену соответственно. Для би- и триграфена СКС атомных колебаний в плоскости слоев мало отличаются от соответствующей зависимости массивного графита. СКС в направлении вдоль оси шестого порядка, т.е. вдоль направления слабой связи значительно выше и существенно возрастает с уменьшением толщины пленки. Аналогично быстро растут и

производные по температуре $\frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T}{\partial T}$, благодаря чему вблизи температур выхода на классический предел величин $\langle u_c^2 \rangle_T$ на функциях $\Delta(T)$ формируются максимумы. Из-за большой изгибной жесткости слоев эти максимумы достаточно пологие — вид кривых $\Delta(T)$ на рис. 11(в) аналогичен кривой 6 на рис. 10(б). На рис. 11(в) приведены также экспериментальные данные по измерению температурной зависимости КЛТР α_{ab} графита [47].

Высокая изгибная жесткость графеновых слоев обуславливает широкий температурный интервал, в котором КЛТР в плоскости слоев отрицателен, а также пологий ход кривой $\alpha_{ab}(T)$ на этом интервале. Учитывая крайне пологий ход этих кривых вблизи точек экстремумов, совпадение температур максимума на кривой 1 (рис. 11(в)) и минимума на кривой $\alpha_{ab}(T)$ является вполне удовлетворительным, а тепловое расширение графита хорошо объясняется в рамках предложенной в предыдущем разделе микроскопической модели. Анизотропия СКС в би- и триграфене еще выше, чем в графите. Вид кривых 2 и 3 на рис. 11(в) свидетельствует о том, что $\alpha_{ab}(T)$ данных структур будет отрицательным во всей области их существования (т.е. до температур $\sim 400\text{--}500$ К [27]), но температура минимума на данной зависимости будет существенно ниже, чем у графита.

На рис. 12 приведены температурные зависимости СКС атомов нанотрубки вдоль разных направлений (рис. 12(а)), их производные по температуре рис. 12(б)) и отношение производных $\Delta(T) = \frac{\partial \langle u_c^2 \rangle_T / \partial T}{\partial \langle u_n^2 \rangle_T / \partial T}$ (рис. 12(в)). На этом же фрагменте приведен результат измерения КЛТР $\alpha_R(T)$ [49].

Поведение представленных на рис. 12 температурных зависимостей отличается от поведения зависимостей, приведенных в предыдущих разделах. Вплоть до $T = 0,5$ К, т.е. примерно до $2 \cdot 10^{-4} \Theta_D$ максимум не проявляется. Аналогично минимум на зависимости $\alpha_R(T)$ также не обнаружен вплоть до температуры 2 К, которую, учитывая высокую дебаевскую температуру графена и графеновых структур, можно считать для данной системы чрезвычайно низкой. Отсутствие экстремумов на данных характеристиках объясняется тем, что квазиодномерное поведение фононных спектров сильнее проявляется для тангенциальных смещений, чем для нормальных. В эксперименте изучались не изолированные нанотрубки, а их пучки с одинаково направленными векторами нормали к поверхности трубок. Температура минимума на зависимости $\alpha_R(T)$ для такого пучка будет определяться взаимодействием между образующими его нанотрубками.

Таким образом, сжатие нанотрубки в радиальном направлении обусловлено быстрым температурным

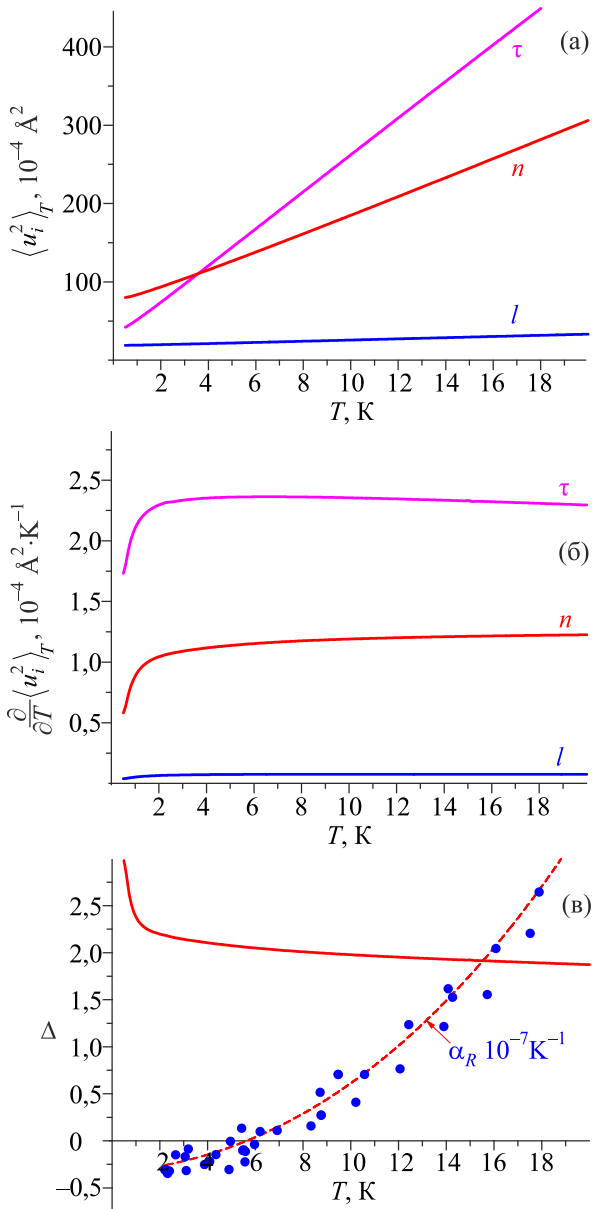


Рис. 12. (Онлайн в цвете) СКС атомов одностенной углеродной нанотрубки вдоль разных направлений и производные от этих величин по температуре (а) и (б) соответственно. (в) — экспериментальные зависимости КЛТР $\alpha_R(T)$ в сопоставлении с величиной $\Delta(T) = \frac{\partial}{\partial T} \langle u_\tau^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_n^2 \rangle_T$.

$$\Delta(T) = \frac{\partial}{\partial T} \langle u_\tau^2 \rangle_T / \frac{\partial}{\partial T} \langle u_n^2 \rangle_T$$

ростом амплитуд вращательного движения их атомов. Такое сжатие, в отличие от эффектов, рассмотренных в предыдущих разделах, может привести и к отрицательным значениям объемного расширения. Это во многом аналогично поведению теплового расширения фуллеритов [50]. В работе [51] данный эффект был объяснен последовательно квантово-механически, но было показано, что он также обусловлен *вращательными движениями* молекул фуллерена. В отличие от фуллерена, крутильные колебания углеродных нанотрубок можно рассматривать квазиклассическими ме-

тодами динамики решетки. На рис. 11(а) видно, что при температурах ниже 10 К среднеквадратичные амплитуды как нормальных, так и тангенциальных смещений не превышают 0,15 Å, т.е. 0,1 от расстояния между ближайшими соседями в трубке. Поэтому для нахождения фононных спектров, а также СКС и их производных можно пользоваться гармоническим приближением, по крайней мере в области низких температур, где и наблюдаются отрицательные значения КЛТР.

6. Влияние дефектов на колебательные характеристики графеновых нано- и гетероструктур

Как отмечалось во Введении, сильная ковалентная связь между атомами графенового монослоя приводит к огромным значениям его дебаевской температуры ($\Theta_D \sim 2500$ К), что обуславливает «низкотемпературное» поведение колебательных термодинамических характеристик графена, а также графита и других углеродных структур на основе графена (например, нанотрубок) до температур, превышающих комнатные. В таких соединениях можно предположить возможность высоких температур сверхпроводящего перехода. Действительно, в рамках БКШ теории температура сверхпроводящего перехода пропорциональна средней фононной частоте [9] (в графене эта величина ~ 1500 К), а к настоящему времени имеется множество убедительных доказательств того, что именно электрон-фононное взаимодействие (механизм БКШ) является основным механизмом, отвечающим за переход в сверхпроводящее состояние, в том числе, и для сверхпроводников с высокой температурой перехода (см., например, [9]). Причиной того, что сверхпроводящий переход как в графите, так и в углеродных нанотрубках и нанопленках к настоящему времени достоверно не обнаружен, является, по нашему мнению, малое число носителей заряда с энергиями, близкими к фермиевской (ϵ_F), а также малое число фононов, которые должны давать основной вклад в константу электрон-фононного взаимодействия.

Поэтому для эффективной связи электронов с фононами желательно увеличить количество носителей зарядов и существенно обогатить ту часть фононного спектра, вклад которой в куперовское спаривание является определяющим из-за высоких значений константы электрон-фононного взаимодействия [8,9]. Проведенный в [12] анализ поведения вещественной части функции Грина указывает на то, что данную проблему можно решить управляемым формированием в графеновых нанобразованиях определенных дефектных структур. Изменение электронных и фононных спектров графеновых нанообъектов, обусловленное наличием границ образца, а также интеркаляцией металлами, рассмотрено в данном разделе.

6.1. Фононный спектр графита, интеркалированного металлами

Структуры графита, интеркалированные металлами, интересны тем, что температура сверхпроводящего перехода T_c для таких соединений существенно зависит от типа интеркалянта. Для графита, интеркалированного Yb–C₆Yb, температура сверхпроводящего перехода составляет 6,5 К, а для C₆Ca — 11,5 К [11,52].

В формировании сверхпроводящего состояния основную роль играет электрон-фононное взаимодействие, поэтому изменения T_c в данных соединениях должны определяться, главным образом, особенностями их фононного спектра. Электронные спектры C₆Ca и C₆Yb не должны отличаться качественно, хотя строение этих соединений отличается друг от друга. В C₆Yb металлы образуют ГПУ структуру, и в элементарной ячейке данного соединения содержится 14 атомов, в то время как в C₆Ca металлы образуют ГЦК решетку и элементарная ячейка состоит из семи атомов. Однако плотности состояний в ГПУ и ГЦК решетках этих плотно упакованных систем отличаются друг от друга незначительно (при одинаковых значениях силовых констант или интегралов перекрытия отличие проявляется, начиная с четвертого момента). Интегралы перекрытия металл–металл и металл–углерод в данном случае должны отличаться мало (и кальций, и иттербий принадлежат одной группе в Периодической системе элементов), следовательно, достаточно существенное отличие электронных спектров для рассматриваемых соединений представляется маловероятным.

Наличие в фононном спектре квазиизгибных колебаний графита особенности, аналогичной дираковской в электронном спектре графена, может обусловить формирование при частотах, близких к частоте этой особенности, максимумов на фононной плотности состояний, аналогичных квазилокальным колебаниям, часто возникающим в низкочастотной области квазинепрерывного спектра различных решеток под влиянием тяжелых или слабосвязанных примесей, к настоящему времени хорошо изученным (см., например, [19]).

Данные по акустическим, оптическим и другим свойствам C₆Ca и C₆Yb, которые позволили бы восстановить, как это было сделано в первом разделе настоящей работы, параметры межатомного взаимодействия, на сегодняшний день отсутствуют. Это вынуждает делать некоторые предположения, которые, впрочем, не должны качественно и даже заметным образом количественно сказаться на поведении рассматриваемых спектральных характеристик.

Интеркалированный металлами графит состоит из слабо связанных между собой силами ван дер Ваальса графеновых монослоев, между которыми располагаются треугольные решетки металла с периодом $a\sqrt{3}$. При этом атомы обеих подрешеток графеновых монослоев расположены друг под другом. Расстояние между

слоями интеркалянта в обоих соединениях $c' \approx 4,5 \text{ \AA}$ (см. например, [11,52]).

Если пренебречь взаимодействием атомов углерода и металла, находящихся в разных слоях, а взаимодействие металлических атомов, расположенных в одном слое, считать чисто центральным, то описывающие это взаимодействие матрицы силовых постоянных имеют вид (1) при $\beta_z(\Delta) = \beta_x(\Delta) = 0$, где $\Delta = a\sqrt{3}$. Величину $\alpha(a\sqrt{3})$ можно определить по данным о модуле Юнга поликристаллов Ca и Yb: $E_{Ca} \approx 2,6 \cdot 10^{10}$ Па и $E_{Yb} \approx 1,815 \cdot 10^{10}$ Па. Величина $\alpha(a\sqrt{3})$ в монослоях кальция $\approx 4,0$ Н/м, а в монослоях иттербия $\approx 2,75$ Н/м.

Расстояние между ближайшими друг к другу атомами металла и углерода равно

$$r_{C-Me} \equiv \sqrt{\left(\frac{c'}{2}\right)^2 + \frac{a^2}{3}} \approx 2,66 \text{ \AA},$$

т.е. выше, чем между вторыми ($a \approx 2,45 \text{ \AA}$), но меньше, чем между третьими ($2a\sqrt{3} \approx 2,83 \text{ \AA}$) соседями в графеновых монослоях. Поэтому естественно предположить, что потенциал, который описывает данное взаимодействие, также можно считать парным и изотропным, т.е. $\beta_z(r_{C-Me}) = \beta_x(r_{C-Me}) = \beta(r_{C-Me})$.

Поскольку все межатомные расстояния в графеновых монослоях при интеркаляции металлами не изменяются, не меняются и силовые постоянные, описывающие соответствующие межатомные взаимодействия. Таким образом, величину $\beta(r_{C-Me})$ можно найти из условия $C_{13} = C_{31}$, которое в данном случае примет вид

$$\beta_z\left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right) + 6\beta(a) + 4\beta\left(\frac{2a}{\sqrt{3}}\right) = 2\left[\left(\frac{c'}{2a}\right)^2 - 13\right]\beta(r_{C-Me}). \quad (35)$$

Поэтому для взаимодействия углерода с кальцием или углерода с иттербием $\beta(r_{C-Me}) \approx 3,096$ Н/м.

Экспериментальных данных для определения силовой постоянной $\alpha(r_{C-Me})$, характеризующей центральное взаимодействие между атомами металла и углерода, не существует. Поэтому предполагается, исходя из расстояния между атомами углерода и интеркалированного в графит металла, что значение этой величины будет лежать в интервале от $\alpha(r_{C-Me}) \approx 19,647$ Н/м до $\alpha(a) \approx 50,4759$ Н/м. В текущем разделе рассматриваются три значения этой величины: $\alpha(r_{C-Me}) = 30, 40$ и 50 Н/м.

На рис. 13 приведены частотные зависимости парциальных вкладов в фононную плотность состояний от смещений атомов углерода и интеркалированного в графит металла в перпендикулярном к слоям направлении. Площадь под кривыми, которые соответствуют парциальным вкладам атомов интеркалированного металла, заштрихована. Левые фрагменты данного рисунка соответствуют соединению C₆Ca, правые —

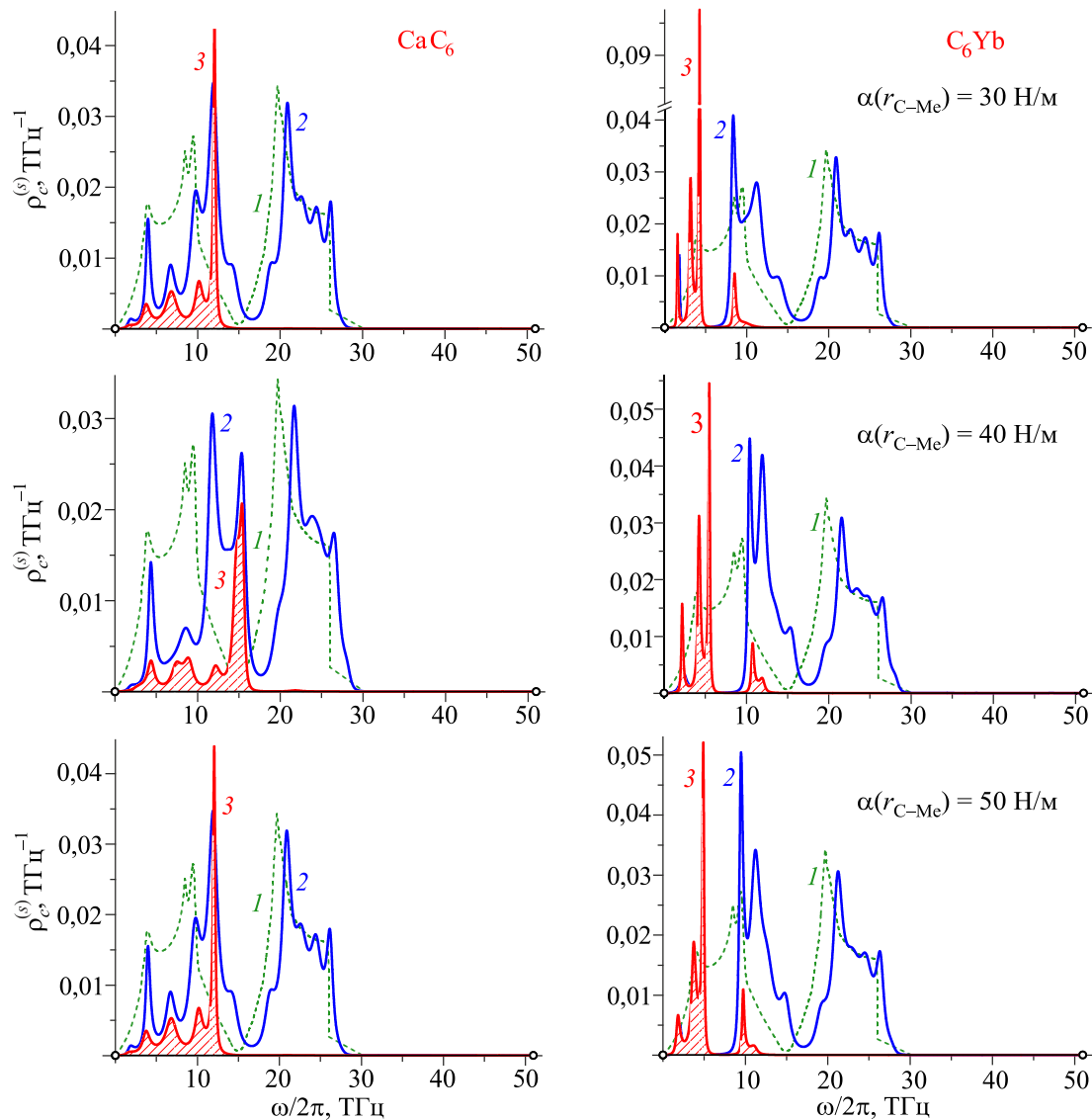


Рис. 13. (Онлайн в цвете) Парциальные вклады в фоновую плотность состояний интеркалированного графита от смещений вдоль оси c атомов углерода (2) и металла (3) (площади под ними заштрихованы). Пунктирные линии (1) соответствуют чистому графиту.

C_6Yb , а фрагменты сверху вниз соответствуют разным значениям величины $\alpha(r_{C-Me}) = \sim 30, 40$ и 50 Н/м соответственно. В соединении C_6Ca на парциальных вкладах $\rho_c^{(s)}(\omega)$ как интеркалирующего металла, так и углерода видно формирование острых резонансных максимумов, которые с ростом взаимодействия углерода с интеркалирантом смещаются к середине частотного интервала $[\omega_{TA\perp}(M), \omega_{TO\perp}(M)]$ на соответствующей характеристике чистого графита (см. рис. 3). Данное смещение обогащает фононами частотный интервал вблизи К-точки первой зоны Бриллюэна, через который проходит уровень Ферми для электронов в графите.

В соединении C_6Yb (иттербий тяжелее кальция более чем в четыре раза) данные резонансные максимумы

имеют более низкие частоты и о заметном росте числа фононов в интервале вблизи К-точки первой зоны Бриллюэна можно говорить только при $\alpha(r_{C-Me}) = 30, 40$ и 50 Н/м. Вышесказанное хорошо коррелирует с разницей в температурах сверхпроводящего перехода для C_6Ca и C_6Yb . Так, для первого соединения данная температура почти в 1,8 раз выше, чем для второго.

На рис. 14 для интеркалированных соединений C_6Ca (слева) и C_6Yb (справа) представлены полные фоновые плотности состояний и парциальные вклады в данные величины от атомов интеркалирующего металла (верхние фрагменты, площади под кривыми $\rho^{(Me)}(\omega)$ заштрихованы). На нижних фрагментах рисунка представлены парциальные вклады в фоновые плотности состояний от всех смещений атомов углерода $\rho^{(C)}(\omega)$ и от смещений атомов углерода вдоль оси c

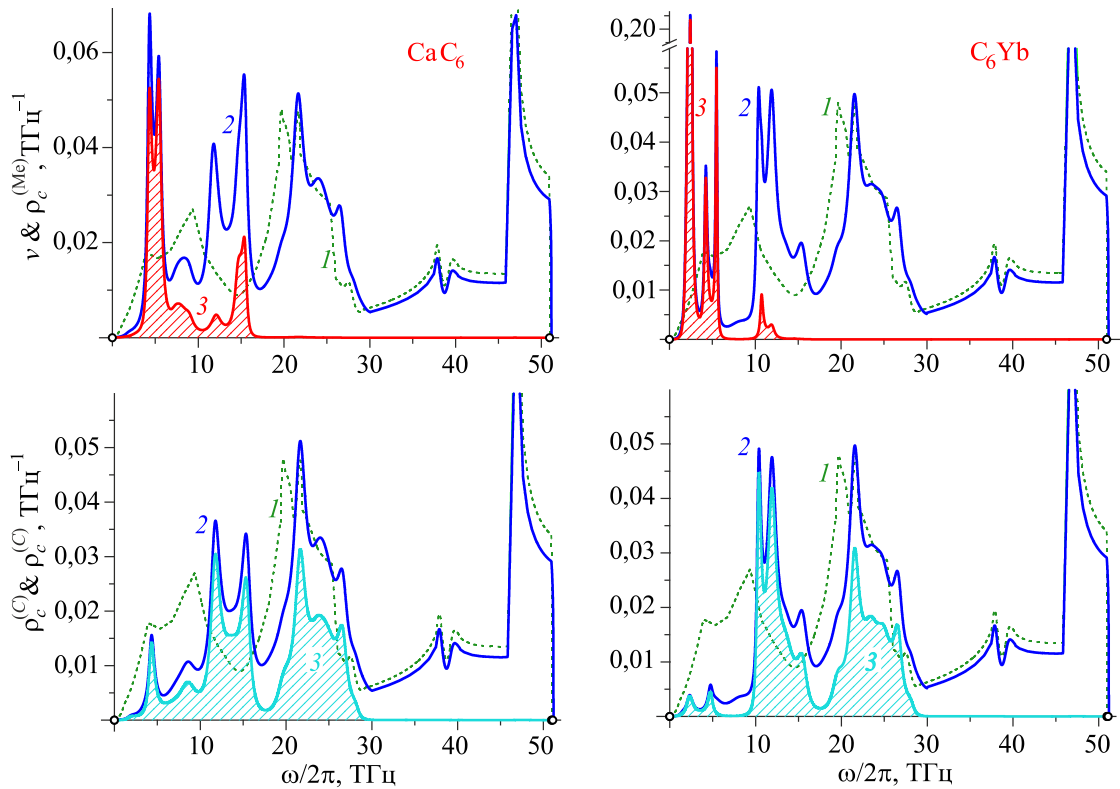


Рис. 14. (Онлайн в цвете) Верхние фрагменты — фононные плотности состояний интеркалированного графита и вклад в них от смещений атомов металла (площади под кривыми заштрихованы). Нижние фрагменты — парциальные вклады в фононные плотности состояний от всех смещений атомов углерода и от смещений этих атомов по оси c (площади под кривыми заштрихованы). Параметр $\alpha(r_{C-Me}) = 50$ Н/м. Пунктирные линии на всех фрагментах — фононная плотность состояний чистого графита.

$\rho_c^{(C)}(\omega)$. Для сравнения на всех фрагментах рис. 14 пунктирной линией изображена фононная плотность состояний чистого графита. Видно, что металлическая интеркаляция заметным образом перестраивает фононный спектр не только в области низких частот, соответствующих полосам квазинепрервного спектра интеркалирующих металлов, но и в гораздо более высокочастотном интервале $[\omega_{TA_{\perp}}(M), \omega_{TO_{\perp}}(M)]$.

Причем наличие интеркалянта существенно сказывается на колебательном спектре атомов углерода, главным образом на колебаниях, поляризованных вдоль оси c (в перпендикулярном графеновым слоям направлении). В случае интеркаляции более легкими атомами кальция отмеченный эффект проявляется сильнее. Заметим, что особенности фононных спектров и колебательных характеристик графеновых систем являются одним из проявлений присущей таким структурам сильной анизотропии межатомных взаимодействий. Такая сильная анизотропия присуща многим соединениям и обуславливает целый ряд интересных и важных особенностей в их электронных (в частности, сверхпроводящих), магнитных и других характеристиках, а также сказывается на характере фазовых превращений и критических явлений во многих объектах [53].

Необычное поведение фононной подсистемы в графите в сочетании с металлическими интеркалированными слоями может существенно влиять на электронные свойства, в частности на температуру сверхпроводящего перехода T_c . Некоторые качественные соображения по этому поводу приведены в [12].

Можно однозначно утверждать, что для повышения T_c необходимо иметь высокие фононные частоты, большие значения константы взаимодействия электронов с этими фононами, значительную плотность состояний электронов на поверхности Ферми. Такими свойствами обладают, в частности, соединения металлов с легкими элементами: гидриды, бориды, а также карбиды и нитриды, поскольку у них имеются высокие частоты, связанные с колебаниями легких атомов H, B, C, N. Например, согласно [54–56], в ряде слоистых соединений (например, MgB_2) электроны сильно взаимодействуют только с двумя изгибными модами.

На рис. 15 проведено сопоставление результатов работ [57] и [12]. Согласие представленных результатов следует признать вполне удовлетворительным, особенно если учесть, что мы рассматриваем интеркалят как идеальную кристаллическую структуру, что неизбежно делает пики на спектральных плотностях более резкими.

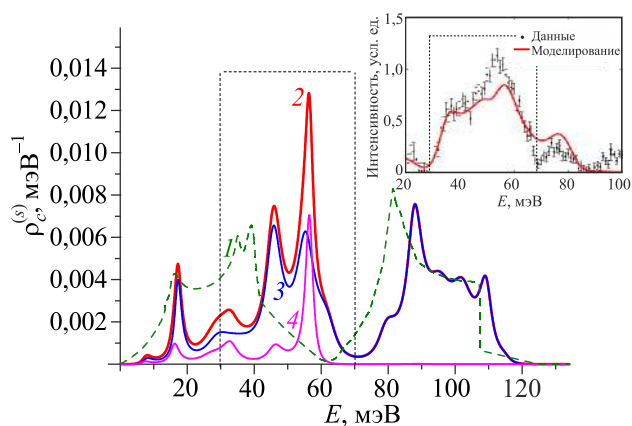


Рис. 15. (Онлайн в цвете) Парциальные вклады колебаний вдоль оси c в фоннную DOS идеального (кривая 1) и интеркалированного кальцием графита (кривая 2), а также вклады в эту зависимость от колебаний атомов углерода и интеркалянта (кривые 3 и 4). На вставке: символы — результаты нейтронографических измерений фоннной плотности CaC_6 [57], сплошная линия — в этой работе, the simulated spectrum reproduces.

В пользу важной роли в формировании сверхпроводящего состояния свидетельствует тот факт, что как показано в [12] (и согласуется с экспериментом [58]) интеркаляция графита иттербием заметно обогащает область фоннного спектра именно вблизи $E(K)$.

Подтверждением данного предположения может служить тот факт, что переход в сверхпроводящее состояние наблюдается в ряде соединений, полученных интеркаляцией графита различными металлами, которая приводит к аналогичным изменениям фоннного спектра [6,10,56,57]. Так в [57] на фоннной плотности графитового интеркалянта CaC_6 нейтронографически обнаружено существенное возрастание (по сравнению с чистым графитом) числа фононов с энергиями вблизи $E(K)$ и показано хорошее согласие экспериментальных данных с теоретическими расчетами из первых принципов [59,60]. Аналогичные результаты в [12] получены нами в рамках классической динамики решетки. Температура сверхпроводящего перехода у CaC_6 примерно равна 11,5 К, а у C_6Yb — 6,5 К.

Отметим также, что при интеркалировании графита литием [61], масса которого более чем вдвое меньше массы атома углерода, температура сверхпроводящего перехода всего 1,9 К. Колебания столь легкого атома слабо перестраивают фоннный спектр графита вблизи $E = E(K)$, а сосредоточены в более высокочастотной области $E \geq E_{T0\perp}^\Gamma$.

6.2. Фоннный спектр и среднеквадратичные амплитуды колебаний атомов ступеньки на поверхности карбоновых нанопленок

Дефект типа «ступенька» на поверхности существенно изменяет электронные спектры графеновых на-

ноплёнок, приводя к образованию в этих спектрах как полупроводниковых щелей (случай ступеньки хиральности *armchair*), так и к сильному росту числа носителей заряда вблизи фермиевского уровня. Однако перед тем как рассматривать электронные свойства данной структуры, следует выяснить саму возможность ее существования и определить температурные интервалы стабильности такой системы

В отличие от биграфена структура биграфен–графен, т.е. система, в которой половина плоскости занята биграфеном, а вторая половина — графеном, в отсутствие подложки не может существовать как плоская структура достаточно больших размеров. При этом именно взаимодействие с подложкой будет во многом определять фоннный спектр и колебательные характеристики данной системы. В [62] было показано, что и биграфен, и триграфен сохраняют стабильно плоскую форму до температур выше комнатной. Поэтому для наиболее строгой оценки пределов динамической устойчивости атомов ступеньки на поверхности биграфена мы можем выбрать структуру типа «ступенька на поверхности триграфена», т.е. когда роль подложки играет еще один графеновый монослой. Совершенно очевидно, что реальные подложки, имеющие макроскопическую толщину, обеспечат еще меньшие значения среднеквадратичных амплитуд атомных смещений и, следовательно, еще более широкие температурные интервалы стабильности структуры.

Фоннный спектр и колебательные характеристики атомов границы раздела существенно зависят от ориентации данной границы. Нами рассмотрены основные типы таких ориентаций *armchair* и *zig-zag*, причем для ориентации *zig-zag* рассмотрены две конфигурации: с обрывом одной связи у атома подрешетки A (●) или у атома подрешетки B (○) (см. рис. 16).

Для фоннных спектральных плотностей, порожденных смещениями вдоль кристаллографической оси c атомов обеих подрешеток как массивного графита, так, в еще большей степени, атомов карбоновых нанопленок, характерно наличие глубокого минимума при $\omega = \omega(K)$ (см. рис. 17, кривые 1 и 2 соответственно). Этот минимум аналогичен V -образной (дираковской) сингулярности на электронной плотности графена и, как в случае электронного спектра, определяет формирование обусловленных разного рода дефектами квазилокализованных состояний с частотами, близкими к $\omega(K)$ [12]. Заметим, что именно поляризованные нормально к графеновым слоям (квазиизгибные) колебания, согласно [8], должны играть определяющую роль в куперовском спаривании при переходе в сверхпроводящее состояние.

На рис. 17 (кривая 3) приведена спектральная плотность, порожденная смещением вдоль оси c граничного атома ступеньки *zig-zag* A . Отчетливо виден квазилокальный максимум в частотной области чуть ниже

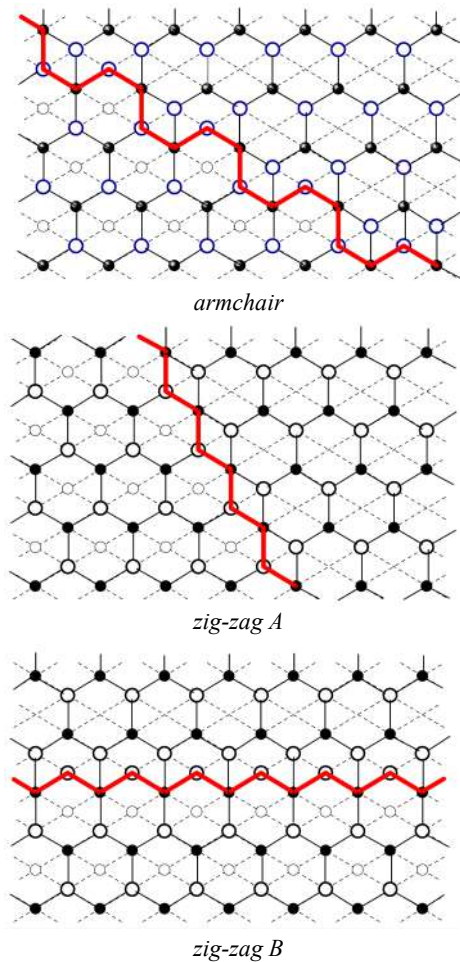


Рис. 16. Рассматриваемые конфигурации ступенек.

$E(K) \equiv \frac{\hbar\omega(K)}{e}$ (e — заряд электрона), а также заметный рост числа фононных состояний при $E = E(K)$.

Температурная зависимость среднеквадратичных смещений атома s в кристаллографическом направлении i выражается через соответствующую спектральную плотность соотношением (27). Результаты расчета методом якобиевых матриц среднеквадратичных амплитуд атомных смещений (т.е. величин $\sqrt{\langle [u_i^{(s)}]^2 \rangle_T}$)

для атомов биграфена, триграфена, а также атомов, лежащих на границе их раздела (для трех приведенных на рис. 16 конфигураций), представлены на рис. 5. Видно, что для всех рассмотренных случаев среднеквадратичные амплитуды атомных смещений (СКС) в плоскости слоев ab меняются очень слабо и практически остаются такими же, как и у массивного графита. СКС вдоль оси c сильно возрастают с уменьшением числа слоев (на рис. 5 обозначения $2c$ относятся к биграфену; $3c$ и $3c'$ к крайним и среднему слоям триграфена соответственно; ∞c — к массивному графиту). СКС атомов ступеньки лежат между кривыми $3c$ и $2c$ и даже при комнатных температурах не достигают

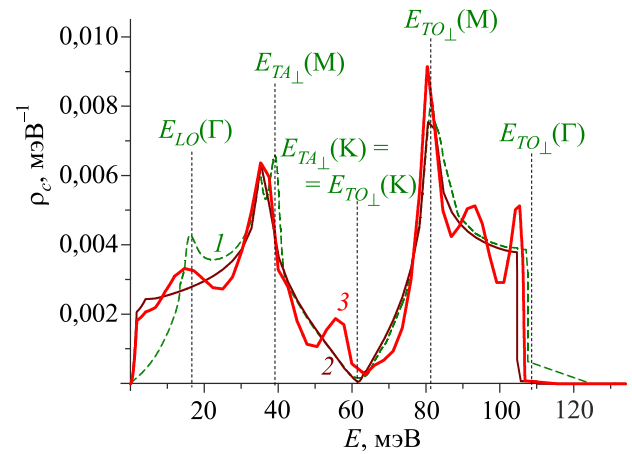


Рис. 17. (Онлайн в цвете) Спектральные плотности, порожденные смещением вдоль кристаллографической оси c атомов графита — кривая 1, биграфена — кривая 2 и атома границы ступеньки zig-zag A — кривая 3.

значения ∞c ($T = 3000$ К) для СКС массивного графита при температуре 3000 К (температура плавления графита ~ 4000 К).

Поэтому ступенька на поверхности триграфена, а тем более биграфена, на подложке макроскопической толщины является динамически стабильной, и рассмотрение особенностей ее электронного спектра имеет смысл.

6.3. Деформация фононного спектра графена при образовании zig-zag границы

При расчете фононного спектра и колебательных характеристик графена следует учесть, что реально графен может существовать либо в виде свободных микроскопических чешуек, причем обязательно гофрированных, либо в виде плоского монослоя, нанесенного на подложку. Существование свободных графеновых монослоев невозможно [63]. Если при изучении электронного спектра можно считать подложку диэлектрической и полностью исключить ее из рассмотрения, то при расчете и анализе фононного спектра обязательно следует рассматривать как взаимодействие атомов углерода с атомами подложки, так и движение атомов самой подложки. Более того, низкотемпературные колебательные термодинамические характеристики системы «графен + подложка» будут определяться именно колебаниями атомов подложки как из-за ее макроскопической толщины, так и из-за высокой дебаевской температуры графена. Поэтому характеристики, обычно являющиеся важным источником информации о фононных спектрах, в данном случае такой информации практически не несут.

В то же время, на основании имеющихся данных по теоретическому и экспериментальному изучению фононных спектров графита и тонких графеновых нанопленок [6,10–12] можно сделать однозначный вывод,

что при частотах, превышающих частоту, связанную со слабым ван-дер-ваальсовским межслоевым взаимодействием, фононный спектр данных объектов совпадает с фононным спектром графенового монослоя. Поскольку связь графена с подложкой также является ван-дер-ваальсовской, начиная с некоторой частоты ω^* , фононный спектр системы «графен на подложке» перестанет ощущать присутствие подложки.

В частотном интервале $\omega \in (10, 20)$ ТГц спектральная плотность $\rho_c^{(\infty)}(\omega)$ имеет минимум, аналогичный V -образной особенности на электронной плотности [64]. Это обусловлено расщеплением колебательных мод, которое происходит в нашей системе при $\omega > \omega^*$ (аналогично расщеплению фононных мод в графите при частотах, превышающих частоту особенности ван Хо-ва, которая соответствует переходу от замкнутых изо-частотных поверхностей к открытым вдоль оси c). При этом моды, поляризованные вдоль оси c , могут быть описаны скалярной моделью на гексагональной сотовой решетке графена (аналогично электронам в приближении сильной связи). Как и в электронном спектре, частота этого минимума соответствует К-точке первой зоны Бриллюэна, где соприкасаются оптическая и акустическая моды, поляризованные вдоль оси c (см. [23]).

Как было показано в [12], вблизи частоты $\omega(K) \approx 15$ ТГц под влиянием разного рода дефектов могут формироваться квазилокализованные состояния, обогащающие фононный спектр в данном частотном диапазоне. На рис. 18(б) приведены фононные спектральные плотности, соответствующие смещениям находящегося на *zig-zag* границе атома «зубца» (т.е. подрешетки **A**) вдоль разных кристаллографических направлений. Кривые x и y соответствуют спектральным плотностям $\rho_x^{(0)}(\omega)$ и $\rho_y^{(0)}(\omega)$, порожденным смещением данного атома в плоскости графенового слоя нормально к границе и вдоль границы, кривая z — спектральной плотности $\rho_z^{(0)}(\omega)$, порожденной смещением перпендикулярно к плоскости слоя. На этой спектральной плотности имеется ярко выраженный пик вблизи частоты $\omega(K)$, который аналогичен пикам на электронных LDOS, предсказанных в [65].

Данную аналогию подтверждает и характер эволюции по мере удаления от границы спектральных плотностей $\rho_z^{(n)}(\omega)$ вблизи частоты $\omega(K)$, представленный на рис. 19. Как и в случае электронного спектра [64], спектральные плотности атомов подрешетки **A** имеют вблизи $\omega(K)$ максимумы ($\rho_z^{(n)}(\omega) > \rho_z^{(\infty)}(\omega)$ $n = 0, 2, 4$), а для атомов подрешетки **B** при данных частотах $\rho_z^{(n)}(\omega) < \rho_z^{(\infty)}(\omega)$ $n = 0, 2, 4$.

Таким образом, формирование границы *zig-zag* хиральности у находящегося на некоторой диэлектрической подложке графенового монослоя приводит к существенному изменению его электронного спектра вблизи уровня Ферми, а также спектра квазиизгибных

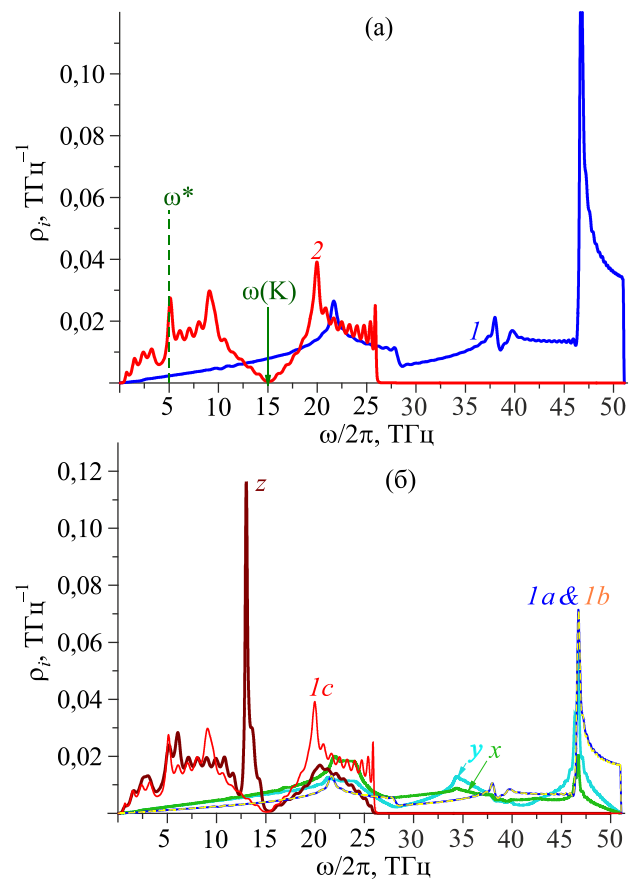


Рис. 18. (Онлайн в цвете) Вклады в фононную плотность состояний графена на подложке от атомных смещений вдоль графенового слоя (1) и нормально к нему (2) (а). Фононные спектральные плотности, соответствующие смещениям вдоль разных кристаллографических направлений атома бездефектного графена (кривые 1) и атома «зубца» *zig-zag* границы (x — в плоскости слоя, нормально к границе; y — вдоль границы; z — нормально к плоскости слоя) (б).

фононов в частотном диапазоне вблизи частоты, которая соответствует точке К его первой зоны Бриллюэна.

В квазичастичных спектрах формируются волны, которые отщепились от зон квазинепрерывного спектра и распространяются вдоль границы, затухая при удалении от нее. Причем данные волны распространяются только по атомам подрешетки, у которых при образовании границы происходит обрыв одной из связей. Дисперсия этих волн определяется характером релаксационных процессов при образовании границы. В электронном спектре эта дисперсия является релятивистской, но соответствует значительно меньшим значениям групповой скорости, чем в безграничном графеновом монослое.

Отщепившиеся щелевые волны формируют на локальных плотностях состояний острые пики, которые существенно обогащают как электронный спектр вблизи уровня Ферми, так и фононный спектр вблизи

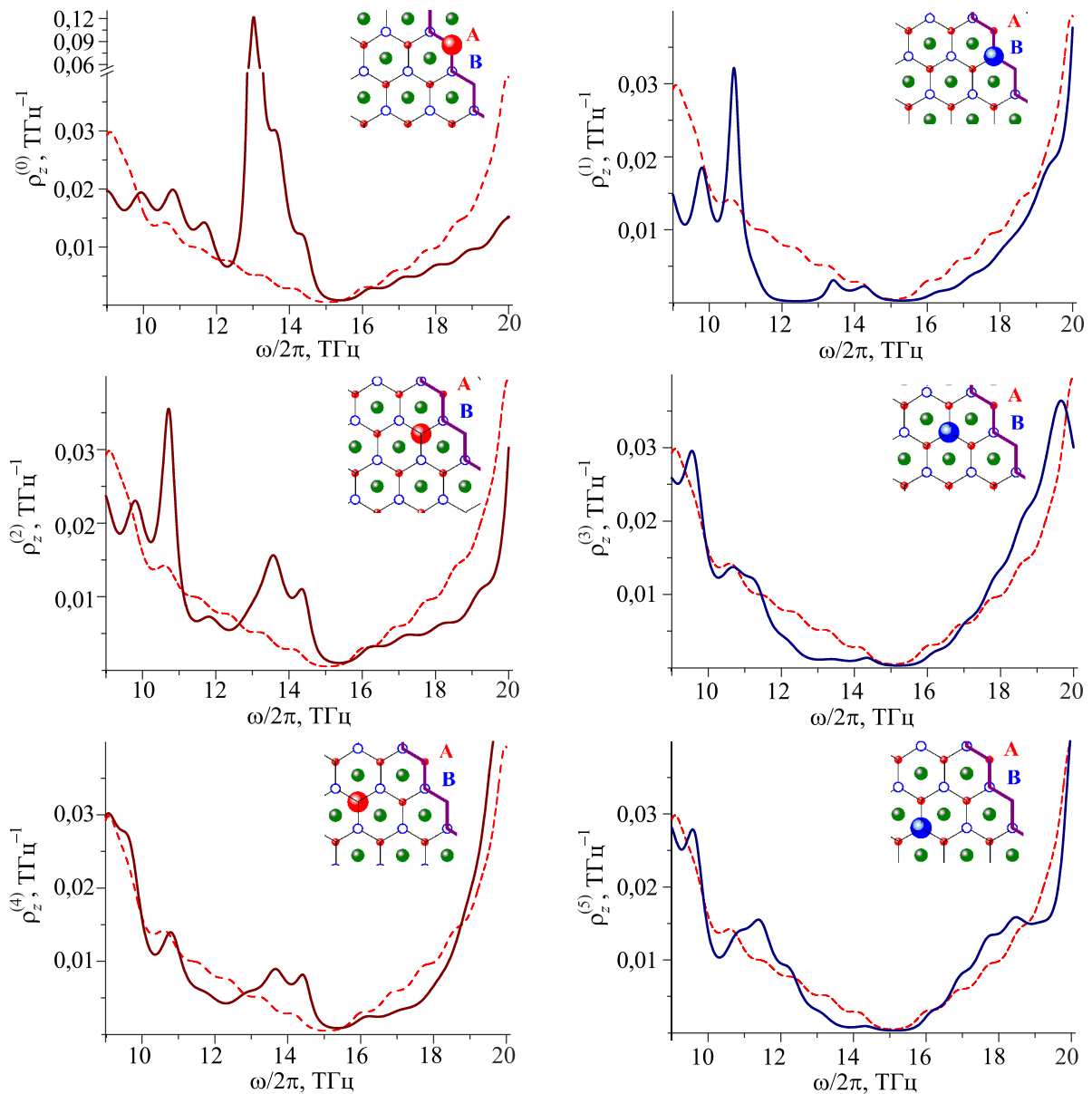


Рис. 19. (Онлайн в цвете) Эволюция локальных спектральных плотностей, порожденных атомными смещениями, нормальными к плоскости графенового слоя по мере удаления от *zig-zag* границы.

точки пересечения акустической и оптической ветвей, поляризованных перпендикулярно к плоскости графенового монослоя. На особую роль квазиизгибных фононов в электрон-фононном взаимодействии в слоистых соединениях, в частности графеновых структурах, указывалось, например, в [8]. Эти фононы в данной частотной области практически не взаимодействуют с фононами других поляризаций, а также имеют высокие групповые скорости, что объясняет их определяющий вклад в электрон-фононное взаимодействие. Все вышеперечисленные обстоятельства могут способствовать формированию в таких графеновых образцах куперовских пар и переходу графена с *zig-zag* границей в сверхпроводящее состояние.

7. Заключение

Главные отличительные особенности колебательных характеристик графеновых наноструктур связаны с поляризованными в нормальном направлении к слоям *квазиизгибными* фононными модами (как акустическими, так и оптическими). Эти моды определяются в основном изгибной жесткостью графеновых монослоев. Ее высокие значения обеспечивают стабильность графеновых наноструктур вплоть до высоких температур, а также применимость гармонического приближения для расчетов их низкотемпературных колебательных характеристик. Квазиизгибные фононы при значениях частоты, превышающих характерную, обусловленную слабыми (ван-дер-ваальсовскими) межслоевыми взаимодейст-

виями (эта частота $\omega^* \sim 2\text{--}4\%$ ширины полосы квазинепрерывного фоннного спектра), практически не взаимодействуют с фононами других поляризации. При $\omega > \omega^*$ спектральная плотность квазиизгибных фононов является спектральной плотностью скалярной модели графеновой сотовой решетки, т.е. она аналогична электронной DOS графена, рассчитанной в приближении сильной связи. В частности, при значении частоты $\omega(K)$, которая соответствует К-точке первой зоны Бриллюэна, имеется особенность аналогичная V -образной (дираковской) особенности на электронной DOS графена при $\varepsilon = \varepsilon_F = \varepsilon(K)$.

Закон дисперсии акустической квазиизгибной моды в длинноволновой области близок к квадратичному. Предсказанный И.М. Лифшицем линейный ход температурной зависимости теплоемкости, обусловленный такой дисперсией, может реально наблюдаться только в биграфене, поскольку только в фоннном спектре биграфена можно выделить достаточно протяженный частотный интервал: от частоты $\omega_c^{(+)} \approx 0,7$ ТГц, начиная с которой его фоннный спектр становится квазидвумерным, до частоты примерно 5 ТГц, при которой квазиизгибная фоннная мода имеет закон дисперсии, близкий к квадратичному.

Обусловленная изгибными колебаниями графеновой нанотрубки как целого квазиодномерного объекта корневая температурная зависимость низкотемпературной теплоемкости, также предсказанная И.М. Лифшицем, может иметь место при температурах $T \leq 1$ К. При несколько более высоких температурах $1 \text{ К} \leq T \leq 3 \text{ К}$ теплоемкость нанотрубки определяется квазиизгибной волной, распространяющейся по поверхности трубки, с законом дисперсии, близким к квадратичному. Теплоемкость пропорциональна температуре, как вклад изгибной моды в квазидвумерной системе.

Отрицательное тепловое расширение (или, более обобщенно, немонотонность температурной зависимости КЛТР) характерно для многих структур с сильной анизотропией межатомного взаимодействия, независимо от наличия или отсутствия в фоннном спектре мод с квадратичным законом дисперсии в длинноволновой области. Сила, которая с ростом температуры сжимает кристалл вдоль направления сильной связи, обусловлена быстрым расширением кристалла в направлении слабой связи.

Причиной экспериментально обнаруженного отрицательного теплового расширения углеродных нанотрубок в радиальном направлении является быстрый рост с температурой амплитуды их крутильных колебаний. Этот быстрый рост амплитуды обусловлен квазиодномерным поведением крутильной колебательной моды.

Вблизи частоты $\omega(K)$ (весьма высокой ≈ 15 ТГц) квазиизгибные фононы имеют большие групповые скорости, что свидетельствует в пользу их значительного вклада во взаимодействие с электронами. Отметим, что

эта особенность (как и дираковская особенность в электронном спектре) указывает на возможность существенно изменять заселенность этих энергетических диапазонов квазичастицами, создавая в системе различные дефектные структуры.

Авторы благодарны И.В. Криве за постоянный интерес к работе, А.С. Ковалеву, Е.В. Манжелий, А.В. Долбину, Ю.В. Скрипнику, С.С. Соколову и В.В. Славину за полезные и плодотворные дискуссии.

1. P.R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
2. А.К. Гейм, *УФН* **181**, 1285 (2011).
3. К.С. Новоселов, *УФН* **181**, 1299 (2011).
4. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
5. Ю.В. Скрипник, В.М. Локтев, *ФНТ* **44**, 1417 (2018) [*Low Temp. Phys.* **44**, 1112 (2018)].
6. M.Y. Upton, T.R. Forrest, A.C. Walters, C.A. Howard, M. Ellerby, A.H. Said, and D.F. McMorrow, *Phys. Rev. B* **82**, 134515 (2010).
7. N.M.R. Peres, F. Guinea, and A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **72**, 174406 (2005).
8. Е.Г. Максимов, *УФН* **51**, 167 (2008).
9. G.M. Èliashberg, *Sov. Phys. JETP* **11**, 966; *ibid* **12**, 1437 (1960).
10. M.P.M. Dean, C.A. Howard, S.S. Saxena, and M. Ellerby, *Phys. Rev. B* **81**, 045405 (2010).
11. T.E. Weller, M. Ellerby, S.S. Saxena, R.P. Smith, and N.T. Skipper, *Nat. Phys.* **1**, 39 (2005).
12. А. Feher, И.А. Господарев, В.И. Гришаев, К.В. Кравченко, Е.В. Манжелий, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **35**, 862 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 679 (2009)].
13. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, I.S. Bondar, S. Saxena, A. Feher, and K.A. Minakova, *Fiz. Nizk. Temp.* **42**, 134 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 99 (2016)].
14. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, I.S. Bondar, and K.A. Minakova, *J. Science: Adv. Mater. Devices* **1**, 167 (2016).
15. S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, and F. Mauri, *Nature Mater.* **6**, 198 (2007)
16. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborti, S. Piscane, S.K. Sahai, U.V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, and A.K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 210 (2008).
17. M. Lazzeri and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266407 (2006).
18. J.C. Tsang, M. Freiting, V. Perebeinos, J. Liu, and P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 725 (2007).
19. A.M. Kosevich, *The Crystal Lattice (Phonons Solitons Dislocations)*, Wiley VCH Verlag, Berlin GmBH, Berlin (1999).
20. O.L. Blakslee, D.G. Proctor, and G.B. Spence, *J. Appl. Phys.* **41**, 3373 (1970)

21. R. Nicklow, N. Wakabayashi, and Y.G. Smith, *Phys. Rev. B* **5**, 4951 (1972).
22. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
23. J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejyn, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 075501 (2004).
24. S. Reich and C. Thomsen, *Philos. Trans. R. Soc. London* **362**, 2271 (2004).
25. W.L.Z. Zhao, K.S. Tikhonov, and A.M. Finkel'stein, *Scie. Rep.* **8**, 16256 (2018).
26. Jin-Wu Jiang, Bing-Shen Wang, Jian-Sheng Wang, and Harold S. Park, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 083001 (2015).
27. I.K. Galetich, I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, A.V. Eremenko, K.V. Kravchenko, V.A. Sirenko, and S.B. Feodosyev, *Supelattices and Microstructures* **45**, 564 (2009).
28. И.М. Лифшиц, Л.Н. Розенцвейг, *ЖЭТФ* **18**, 1012 (1948).
29. В.И. Пересада, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968), с. 172.
30. А.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975) [*Sov. Low Temp. Phys.* **1**, 227 (1975)].
31. R. Haydock, in: *Solid State Physics* 35, H. Ehrenreich, et al. (eds.), Academic Press, New York (1980), Vol. 35, p. 129.
32. А.М. Косевич, Е.С. Сыркин, and С.Б. Феодосьев, *Phys. Low-Dim. Struct.* **3**, 47 (1994).
33. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
34. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **22**, 475 (1952).
35. M.S. Dresserhaus and P.C. Eklund, *Adv. Phys.* **49**, 705 (2000).
36. M.I. Bagatskii, M.S. Barabashko, A.V. Dolbin, V.V. Sumarokov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 667 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 523 (2012)].
37. D.P. Riley, *Proc. Phys. Soc. London* **57**, 486 (1945).
38. G.L. Belen'kii, R.A. Suleimanov, N.A. Abdullaev, and V.Ya. Shteinshraiber, *Sov. Phys. Solid State* **26**, 2142 (1984).
39. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
40. N. Wakabayashi, H.G. Smith, and R. Shanks, *Phys. Lett. A* **50**, 367 (1974).
41. Н.А. Абдуллаев, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов, *ФНТ* **27**, 915 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 676 (2001)].
42. S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, and E.S. Syrkin, *Physica Status Solidi B* **150**, K19 (1988).
43. S.B. Feodosyev, A.A. Gurskas, V.P. Popov, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, and N.M. Nesterenko, *Sov. Phys. Solid State* **31**, 102 (1989).
44. Sander van Smaalen, Jan L. de Boer, Cor Haas, and Jan Kommandeur, *Phys. Rev. B* **31**, 3496 (1985).
45. A. Katrusiak, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4366 (1996).
46. I.A. Gospodarev, A.V. Eremenko, K.V. Kravchenko, A.F. Sirenko, V.A. Sirenko, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, and Yu.A. Shabakaeva, *Phys. Solid State* **55**, 898 (2013).
47. В.В. Еременко, И.А. Господарев, В.В. Ибулаев, В.А. Сиренко, С.Б. Феодосьев, М.Ю. Шведун, *ФНТ* **32**, 1560 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1189 (2006)].
48. A.C. Bailey and B.J. Yates, *J. Appl. Phys.* **41**, 5088 (1970).
49. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 860 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 678 (2008)].
50. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, G.E. Gadd, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 324 (2003)].
51. M.A. Strzhemechny and I.V. Legchenkova, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 470 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 370 (2010)].
52. N. Emery, C. Herold, M. d'Astuto, V. Garcia, Ch. Bellina, J.F. Mareche, P. Lagrange, and G. Loupiau, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087003 (2005).
53. В.А. Сиренко, *ФНТ* **38**, 1007 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 799 (2012)].
54. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
55. E.G. Maksimov, M.V. Magnitskaya, S.V. Ebert, and S.Yu. Savrasov, *JETP Lett.* **80**, 548 (2004).
56. W.E. Pickett, *J. Superconduct. Nov. Magn.* **19**, 291 (2006).
57. M.P.M. Dean, A.C. Walters, C.A. Howard, T.E. Weller, M. Calandra, F. Mauri, M. Ellerby, S.S. Saxena, A. Ivanov, and D.F. McMorro, *Phys. Rev. B* **82**, 014533 (2010).
58. M.H. Upton, A.C. Walters, C.A. Howard, K.C. Rahnejat, M. Ellerby, J.P. Hill, D.F. McMorro, A. Alatas, Bogdan M. Leu, and Wei Ku, *Phys. Rev. B* **76**, 220501 (2007).
59. Matteo Calandra and Francesco Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237002 (2005).
60. J.S. Kim, L. Boeri, R.K. Kremer, and F.S. Razavi, *Phys. Rev. B* **74**, 214513 (2006).
61. I.T. Belash, A.D. Bronnikov, O.V. Zharikov, and A.V. Pal'nichenko, *Solid State Commun.* **69**, 921 (1989).
62. И.А. Господарев, В.В. Еременко, К.В. Кравченко, В.А. Сиренко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **36**, 436 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 344 (2010)].
63. Л.Д. Ландау, *ЖЭТФ* **7**, 627 (1937).
64. И.А. Господарев, К.В. Кравченко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **35**, 751 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 589 (2009)].
65. В.В. Еременко, В.А. Сиренко, И.А. Господарев, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, И.С. Бондарь, А. Feher, К.А. Минакова, *ФНТ* **43**, 1657 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 1323 (2017)].

Низьковимірні особливості коливальних характеристик та стабільність графенових наноструктур
(Огляд)

I.O. Господарьов, В.А. Сіренко, Є.С. Сиркін,
С.Б. Феодосєєв, К.О. Мінакова

Для графіту та графенових наноутворень, таких як наноплівки та нанотрубки на мікроскопічному рівні розраховано та проаналізовано густини фононних станів, а також пов'язані з ними коливальні термодинамічні характеристики: теплоємність, середньоквадратичні зміщення атомів та теплове розширення. Розрахункова модель побудована на основі експериментальних даних без використання апріорних припущень про характер та потенціали міжатомних взаємодій, а тільки потім зіставляється з ними, демонструючи добрий збіг. Досліджено притаманні графеновим структурам квазізгинальну моду та крутильну моду, характерну для графенових нанотрубок, проаналізовано їхні внески в низькотемпературні коливальні характеристики. Проаналізовано вплив на фононний спектр й коливальні характеристики деяких протяжних дефектів: інтеркаляції графіту перехідними металами, сходинок на поверхні графенових наноплівок та границь графенового моношару на підкладці. Результати розрахунків зіставляються з експериментальними даними.

Ключевые слова: графіт, графенові наноплівки та нанотрубки, дефект, густина фононних станів, фононна теплоємність, середньоквадратичні атомні зміщення, теплове розширення.

Low-dimensional peculiarities of vibrational characteristics and stability of graphene nanostructures
(Review article)

I.A. Gospodarev, V.A. Sirenko, E.S. Syrkin,
S.B. Feodosyev, and K.A. Minakova

For graphite and graphene nano-formations: nanofilms, and nanotubes at the microscopic level, the densities of phonon states and the associated vibrational thermodynamic characteristics are calculated and analyzed: specific heat, mean square displacements of atoms and thermal expansion. The calculation model is based on experimental data without using *a priori* assumptions about the nature and potentials of interatomic interactions and only then is compared with them, demonstrating good agreement. The quasi-flexural mode inherent to graphene structures and the rotation mode characteristic of graphene nanotubes are investigated, and their contributions to low-temperature vibrational characteristics are analyzed. The effect on the phonon spectrum and vibrational characteristics of some extended defects is analyzed: graphite intercalation by transition metals, steps on the surface of graphene nanofilms and the boundaries of the graphene monolayer sample on the substrate. The calculation results are compared with experimental data.

Keywords: graphite, graphene nanofilms, and nanotubes, defect, density of phonon states, phonon specific heat, mean square displacements of atoms, thermal expansion.