

Колебательные характеристики нанопленок диселенида ниобия и графита

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

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

Статья поступила в редакцию 20 января 2010 г.

На микроскопическом уровне проанализированы фононные спектры нанопленок диселенида ниобия, состоящих из нескольких структурных элементов данного соединения, а также графитовых нанопленок, начиная с биграфена. Рассчитаны парциальные вклады в фононную плотность состояний смещений атомов вдоль направлений сильной и слабой связи (т.е. вдоль слоев и перпендикулярно к ним). Проанализированы характерные отличительные особенности колебательных спектров данных структур. Высокая точность описания фононных спектров рассматриваемых соединений подтверждается практически полным совпадением наших расчетов с данными нейтронографических, акустических и оптических экспериментов. Для каждого из рассмотренных соединений рассчитаны температурные зависимости среднеквадратичных смещений массивных образцов и нанопленок вдоль различных кристаллографических направлений, которые позволяют оценить устойчивость нанопленок графита и диселенида ниобия при низких температурах.

Проаналізовано на мікроскопічному рівні фононні спектри наноплівки діселеніда ніобію, які складаються з декількох структурних елементів цієї сполуки, та графітових наноплівки, починаючи з біграфена. Розраховано парціальні вклади в фононну щільність станів від зсувів атомів вздовж напрямків сильного і слабого зв'язку (тобто уздовж шарів та перпендикулярно до них). Проаналізовано характерні відмітні особливості коливальних спектрів даних структур. Висока точність опису фононних спектрів розглянутих сполук підтверджується практично повним збігом наших розрахунків з даними нейтронографічних, акустичних та оптичних експериментів. Для кожної з розглянутих сполук розраховано температурні залежності середньоквадратичних зміщень масивних зразків і наноплівки уздовж різних кристаллографічних напрямків, які дозволяють оцінити стійкість наноплівки графіту і діселеніда ніобію при низьких температурах.

PACS: 63.20.-e Фононы в кристаллической решетке.

Ключевые слова: фононный спектр, квазидвумерные кристаллы, дихалькогениды переходных металлов, графит, графен.

1. Введение

Неослабевающий уже более сорока лет интерес к изучению сильно анизотропных слоистых кристаллов, в частности дихалькогенидов переходных металлов, в последнее время существенно усилился благодаря развитию нанотехнологий, для которых соединения данного класса являются весьма перспективными материалами (см, например, [1–4]). При этом особую актуальность приобретает исследование структур, состоящих из малого числа трехслойных структурных

элементов (так называемых «сэндвичей»), образующих такие соединения. Сверхтонкие пленки дихалькогенидов переходных металлов уже находят применение, например при создании нанопокровов, и являются перспективным материалом для создания нанотрубок и других наноматериалов с наперед заданными свойствами.

Важное место в изучении физических свойств дихалькогенидов переходных металлов и нанообъектов на их основе занимает исследование фононных спек-

тров и колебательных характеристик. Во-первых, большинство происходящих в данных соединениях процессов, представляющих интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, либо обусловлены фононами (например, переход в сверхпроводящее состояние), либо происходят при участии фононов и существенно трансформируют фононный спектр (например, переход в состояние с волной зарядовой плотности). Во-вторых, фононный спектр и колебательные характеристики, в особенности их эволюция с уменьшением размеров образца, определяют устойчивость наноструктур, синтезируемых из соединений данного класса, и в ряде случаев позволяют прогнозировать происходящие в нанообразованиях изменения структуры и формы.

Адекватное описание фононных спектров и колебательных характеристик сложных кристаллических соединений с сильной анизотропией межатомного взаимодействия и, особенно, нанобразцов таких соединений требует последовательного микроскопического рассмотрения. Применение для этой цели традиционного подхода, основанного на представлении колебательных состояний как суперпозиции плоских волн (см., например, [5]), чрезвычайно затруднено: в случае массивных образцов из-за сложности кристаллической решетки (большинство дихалькогенидов переходных металлов содержат шесть атомов в элементарной ячейке), а в случае нанобъектов, кроме того, и вследствие нарушений кристаллической регулярности, обусловленной малыми размерами образца. Эффективным аппаратом для микроскопического описания квазичастичных спектров сложных структур, в том числе объектов малых размеров, является метод якобиевых матриц (\mathcal{J} -матриц) [6–8] (см. также [9]). Данный метод не использует в явном виде трансляционную симметрию кристалла и позволяет без нахождения закона дисперсии вычислять локальные функции Грина и спектральные плотности, соответствующие возбуждению отдельных атомов и атомных групп. Это особенно важно при описании свойств соединений с нарушенной регулярностью расположения атомов и при прогнозировании изменений этих свойств, обусловленных управляемым изменением размеров, формы, кристаллической структуры образца или его дефектной структуры.

В настоящей работе предложена сравнительно несложная модель, позволяющая с достаточно высокой точностью описывать фононный спектр дихалькогенидов переходных металлов. Данная модель оказывается пригодной для расчетов колебательных характеристик не только массивных образцов, но и нанопленок, образованных несколькими (начиная с одного) трехслойными «сэндвичами».

С ее помощью на микроскопическом уровне для одного из наиболее интересных соединений данного

класса — диселенида ниобия NbSe_2 — рассчитаны полная фононная плотность состояний и парциальные вклады в нее смещений атомов ниобия и селена вдоль различных кристаллографических направлений, а также температурные зависимости среднеквадратичных амплитуд соответствующих атомных смещений.

Проведено сравнение этих характеристик с характеристиками нанопленок графита (начиная с биграфена) и сопоставление устойчивости данных нанообразований при различных температурах.

2. Модель кристаллической решетки диселенида ниобия. Межатомные взаимодействия и силовые постоянные

При низких температурах диселенид ниобия обладает равновесной фазой со структурой 2H-NbSe_2 (см., например, [10,11]), сформированной трехслойными «сэндвичами»: слой Se–слой Nb–слой Se. В каждом из формирующих структурный элемент монослоев атомы образуют плотноупакованную треугольную решетку. Параметры решетки $a \approx 3,45 \text{ \AA}$; $c \approx 12,54 \text{ \AA}$ (период решетки вдоль оси c содержит два монослоя); расстояние между ближайшими друг к другу атомами ниобия и селена $l \approx 2,61 \text{ \AA}$, а между ближайшими друг к другу атомами селена, расположенными в различных структурных «сэндвичах», $r_0 \approx 3,52 \text{ \AA}$ [10].

Сильная анизотропия межатомного взаимодействия рассматриваемого соединения обусловлена присущим ему разнообразием типов кристаллической связи. Хорошо известно (см., например, [12]), что взаимодействие между различными трехслойными структурными элементами NbSe_2 (т.е. между ближайшими друг к другу атомами селена, расположенными в различных «сэндвичах», SeI и SeII) является слабым ван-дер-ваальсовским. При описании такого взаимодействия между атомами халькогена из различных структурных элементов естественно ограничиться взаимодействием ближайших соседей. При этом можно предположить, основываясь, например, на данных об упругих модулях [13,14], что внутренние напряжения в кристаллической решетке диселенида ниобия сосредоточены только внутри трехслойных структурных элементов, а напряжениями, связанными с взаимодействием между этими элементами, можно пренебречь. То есть считать расстояние r_0 равновесным для парного изотропного потенциала $\varphi(r)$, описывающего данное взаимодействие ($\varphi(r_0) = 0$), а само это взаимодействие — чисто центральным, которое характеризуется одной силовой постоянной $\alpha_0 \equiv \varphi''(r_0)$:

$$\Phi_{ik}^{(\text{SeI-SeII})}(\mathbf{r}_0) = -\alpha_0 \frac{x_i^{(0)} x_k^{(0)}}{r_0^2} \quad (1)$$

($\Phi_{ik}(\mathbf{r}_0)$ — матрица силовых постоянных, описывающая взаимодействие атомов, \mathbf{r}_0 — вектор, соединяю-

ший атомы SeI и SeII; $x_i^{(0)}$ — декартовы координаты этого вектора).

Поскольку расстояние a между атомами селена, лежащими в одной базисной плоскости, и расстояние между атомами SeI и SeII отличаются на величину порядка амплитуды нулевых колебаний атомов (примерно на 2%), характер взаимодействия между всеми атомами селена в диселениде ниобия должен быть одинаковым. Тогда взаимодействие между атомами селена как из одного слоя, так и из разных структурных «сэндвичей» можно считать ван-дер-ваальсовским и описывать его тем же парным изотропным потенциалом $\varphi(r)$. Для матрицы силовых постоянных $\Phi_{ik}(\mathbf{a})$, описывающей взаимодействие между атомами селена, лежащими в одной базисной плоскости, получим:

$$\Phi_{ik}^{\text{Se-Se}}(\mathbf{a}) = -\alpha(a) \frac{a_i a_k}{a^2} - \beta(a) \delta_{ik}, \quad (2)$$

где \mathbf{a} — радиусы-векторы ближайших соседей в базисной плоскости; a_i — их декартовы координаты; силовая постоянная $\beta(a) \equiv \varphi'(a)/a$ описывает нецентральное, а силовая постоянная $\alpha(a) \equiv \varphi''(a) - \beta(a)$ — центральное межатомные взаимодействия. Малое отличие расстояния a от равновесного расстояния r_0 позволяет использовать для описания ван-дер-ваальсовского взаимодействия этих атомов потенциал Леннарда-Джонса. Тогда силовые постоянные $\alpha(a)$ и $\beta(a)$ могут быть выражены через параметр α_0 , а также известные расстояния r_0 и a :

$$\alpha(a) = \frac{\alpha_0}{3} \left[7 \left(\frac{r_0}{a} \right)^6 - 4 \right], \quad (3)$$

$$\beta(a) = \frac{\alpha_0}{12} \left[1 - \left(\frac{r_0}{a} \right)^6 \right]. \quad (4)$$

Ковалентное взаимодействие металл–халькоген, как и ван-дер-ваальсово взаимодействие халькоген–халькоген, принято описывать парным изотропным потенциалом. Матрицы силовых постоянных $\Phi_{ik}^{\text{Nb-Se}}(\mathbf{l})$ имеют вид (2) с заменой \mathbf{a} на \mathbf{l} . При этом также можно ограничиться взаимодействием ближайших соседей. Отметим, что расстояние l между атомами металла и халькогена заметно больше расстояния, характерного для ковалентной связи между атомами [12]. Поэтому взаимодействие между этими атомами оказывается на несколько порядков слабее, чем, например, между соседями в решетках графита или графена (см., например, [15]) и не превышает по величине взаимодействие между атомами в слое переходного металла (металлическая связь). Вследствие достаточно высокой электропроводности диселенида ниобия вдоль базисной плоскости (см., например, [12,14]), а следовательно, сильной экранировки электронами взаимодействия

между металлическими ионами, при описании межатомного взаимодействия металл–металл можно ограничиться взаимодействием ближайших соседей, которое в данном случае характеризуется тремя силовыми постоянными:

$$\Phi_{ik}^{\text{Nb-Nb}}(\mathbf{a}) = - \begin{pmatrix} \alpha^{(m)} + \beta_x^{(m)} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_x^{(m)} & 0 \\ 0 & 0 & \beta_z^{(m)} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Упругие модули кристалла связаны с его структурой и матрицей силовых постоянных следующими соотношениями (см., например, [5]):

$$\begin{cases} c_{iklm} = b_{imkl} + b_{kmil} + b_{lmki} \\ b_{iklm} = -\frac{1}{2V_0} \sum_{\Delta} \Phi_{ik}(\Delta) \Delta_l \Delta_m \end{cases} \quad (6)$$

(V_0 — удельный объем, приходящийся на один атом).

Диселенид ниобия обладает гексагональной симметрией и имеет пять независимых упругих модулей: C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{13} и C_{44} . Шесть силовых постоянных (две — описывающие ковалентное взаимодействие Nb–Se, три — описывающие металлическое взаимодействие Nb–Nb и постоянную α_0 , через которую выражаются все ван-дер-ваальсовы взаимодействия), используя (6), можно найти по известным упругим модулям и уравнению $C_{13} = C_{31}$. Последнее уравнение — следствие условия симметрии тензора упругих модулей c_{iklm} относительно перестановки пар индексов, которое является условием перехода уравнений динамики решетки в уравнения теории упругости (см., например, [5]). Если $C_{13} = C_{31}$, то остальные условия $c_{iklm} = c_{lmik}$ выполняются тождественно.

Однако из пяти упругих модулей диселенида ниобия только четыре надежно определены из экспериментов по измерению скоростей звука вдоль высокосимметричных направлений [13,16]: $C_{11} \approx 1,94 \cdot 10^{12}$ дин/см²; $C_{12} \approx 9,1 \cdot 10^{11}$ дин/см²; $C_{33} \approx 4,2 \cdot 10^{11}$ дин/см²; $C_{44} \approx 1,8 \cdot 10^{11}$ дин/см². Упругий модуль C_{13} в выражения для скоростей звука в высокосимметричных направлениях не входит. Отсутствие напряженности на поверхности каждого трехслойного «сэндвича» и анализ изгибной жесткости слоев диселенида ниобия [17] позволяет предположить, что взаимодействие Nb–Se, так же как и взаимодействие SeI–SeII, можно считать чисто центральным ($\beta^{\text{(Nb-Se)}} = 0$). В результате такого предположения для силовых постоянных NbSe₂ получаем значения, приведенные в табл. 1.

Приведенные нами в [17,18] результаты расчета в рамках данной модели фононных плотностей состояний и спектральных плотностей, соответствующих смещениям атомов ниобия и селена вдоль различных кристаллографических направлений, показали очень

Таблица 1. Силовые постоянные, описывающие межатомное взаимодействие в диселениде ниобия

Взаимодействие	Силовые постоянные, 10^4 дин/см		
	α	β_x	β_z
Nb–Nb	6,6989	–0,664168	0,0507793
Nb–Se	1,5984	0	0
SeI–SeI	1,44888	–0,0253886	–0,0253886
SeII–SeII	1,44888	–0,0253886	–0,0253886
SeI–SeII	0,918881	0	0

хорошее согласие с данными нейтронографического эксперимента [19]. В частности, было достигнуто практически полное совпадение частот пересечений акустических мод с малодисперсионными оптическими ветвями и изломов или пиков на рассчитанных спектральных плотностях. Это свидетельствует о справедливости сделанных выше предположений, адекватности предложенной модели и ее пригодности для количественных расчетов колебательных характеристик диселенида ниобия.

3. Фононный спектр и колебательные характеристики нанопленок NbSe₂

Предложенная модель кристаллической решетки диселенида ниобия позволяет производить расчет фононных спектров и колебательных характеристик тонких пленок данного соединения, состоящих из одного или нескольких его трехслойных структурных элементов — «сэндвичей». Выше было обосновано, что слабое ван-дер-ваальсовское взаимодействие между такими элементами можно считать чисто центральным, т.е. не приводящим к напряжениям в кристаллической решетке. Хорошая скальваемость кристаллов дихалькогенидов переходных металлов в направлении вдоль слоев и практически полное отсутствие при этом поверхностной релаксации или реконструкции свидетельствует о ненапряженности поверхности каждого из трехслойных структурных элементов. Поэтому обрыв связи между трехслойными «сэндвичами» можно описывать в рамках модели Лифшица–Розенцвейга [20]; силовую постоянную α_0 в (1) следует приравнять нулю, оставив остальные силовые постоянные без изменения.

Упругие модули при этом немного изменятся. В [17] отмечалось, что при описании межслоевого взаимодействия как взаимодействия ближайших соседей «трехмерные» упругие модули c_{iklm} можно вполне корректно определить по формулам (6) уже для одного изолированного трехслойного структурного элемента. Это позволяет не только описывать изгибную жесткость такого элемента в рамках теории упругости как изгибную жесткость тонкой пластины со свободной поверхностью [21], но и вполне обоснованно рассчитывать на то, что закон дисперсии изгибных колебаний

такой пластины будет лежать ниже соответствующей кривой, представленной в [19], на величину, пропорциональную $C_{44} k / \rho$ (ρ — плотность вещества). Колебательная мода Δ_2 (обозначения соответствуют работе [19]) трансформируется в набор дискретных уровней с частотами, примерно равными максимальной частоте оптических колебаний для волнового вектора $k = 0$ (обозначенной на рис. 1 работы [17] как

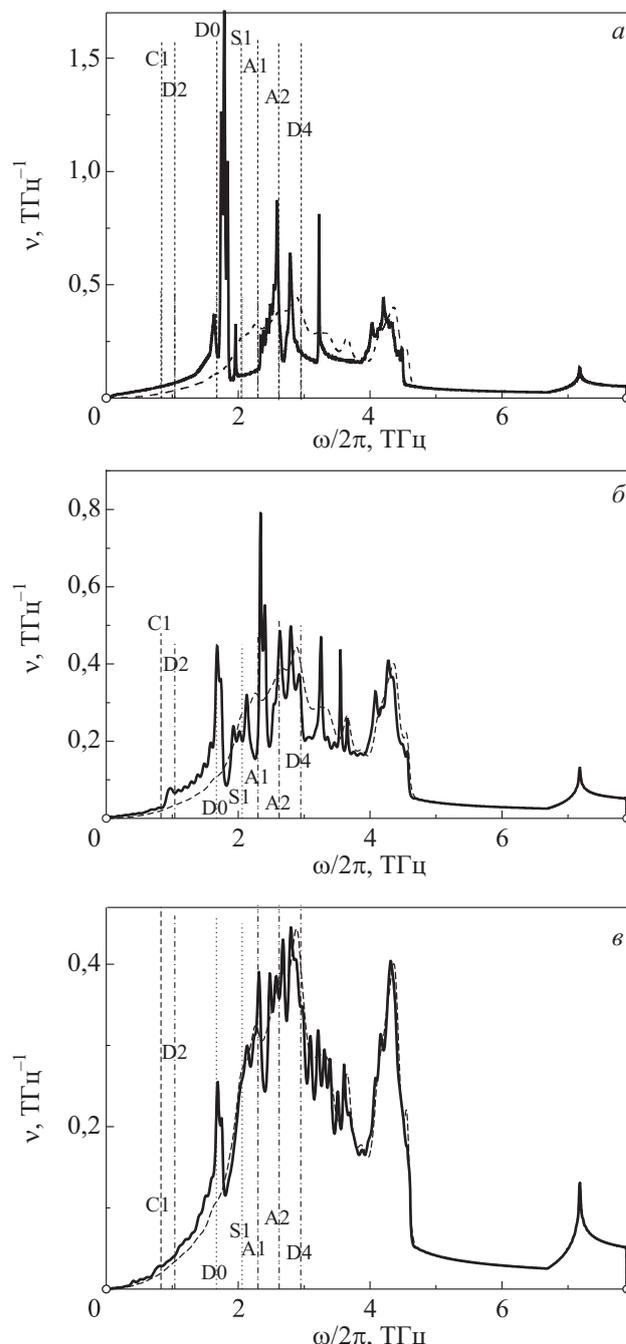


Рис. 1. Фононные плотности состояний тонких пластин NbSe₂, состоящие из одного (а), двух (б) и пяти (в) трехслойных структурных элементов. Штриховая кривая на всех фрагментах — фононная плотность состояний массивного образца.

точка $D0$). Поэтому вместо набора небольших пиков и изломов, которые имеют место на фоновой плотности состояний и спектральных плотностях вблизи этой частоты [17], на фоновой плотности тонких пленок следует ожидать одну более ярко выраженную сингулярность на частоте $\omega \approx \omega(D0)$.

На рис. 1 представлены фоновые плотности состояний тонких пленок диселенида ниобия, состоящих из одного, двух и пяти трехслойных структурных элементов. При частотах, соответствующих точке $D0$ $\omega/2\pi \approx 1,68$ ТГц, во всех рассмотренных случаях наблюдается отчетливо выраженная сингулярность. Причем в случае пленки, состоящей из одного трехслойного «сэндвича», наблюдается два пика. Первый — на частоте, чуть ниже $\omega \approx \omega(D0)$, — соответствует пересечению квазиизгибной моды Σ_3 с дискретным уровнем, в который трансформировалась мода Δ_2 . Понижение частоты связано с обрывом взаимодействия между «сэндвичами». Второй — на частоте, несколько превышающей $\omega(D0)$, — обусловлен, как и в случае массивного образца, пересечением малодисперсионной оптической моды Δ_5 акустическими ветвями, поляризованными и распространяющимися в плоскости слоя. Обрыв связей между трехслойными структурными элементами не приведет к качественному изменению в дисперсии этих ветвей. С увеличением толщины пленки эти пики сливаются из-за увеличения числа дискретных уровней вблизи частоты $\omega(D0)$.

Отметим, что многие особенности, обусловленные пересечением быстро распространяющихся фоновых мод с медленными колебаниями, которые в случае массивного образца проявляются в форме, аналогичной первой особенности Ван Хова в трехмерной решетке (в виде изломов), в случае тонкой пленки имеют вид квазилогарифмической особенности, т.е. аналогичный первой особенности Ван Хова в двумерной решетке. Подобное поведение характерно и для спектров (как фоновых, так и электронных) карбоновых нанотрубок [22]. С ростом толщины пленки данные особенности эволюционируют к «трехмерной» форме, характерной для массивных образцов.

На рис. 2 приведены температурные зависимости среднеквадратичных амплитуд

$$\langle |u_i^{(s)}(T)| \rangle = \sqrt{\langle [u_i^{(s)}(T)]^2 \rangle}$$

атомов ниобия и селена в массивном образце (верхний фрагмент) и тонкой пленке толщиной в один трехслойный «сэндвич» (центральный фрагмент). Индекс (s) нумерует подрешетки. Среднеквадратичные смещения атомов $\langle [u_i^{(s)}(T)]^2 \rangle$ выражаются через спектральные плотности $\rho_i^{(s)}(\omega)$ как

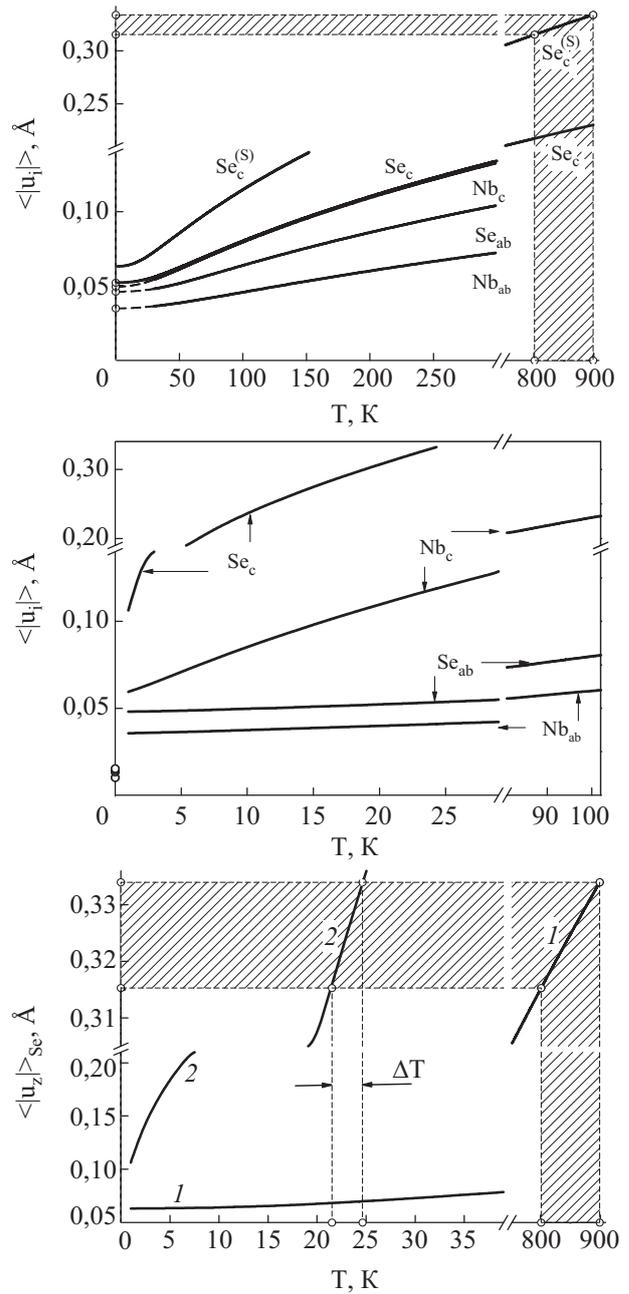


Рис. 2. Температурная зависимость среднеквадратичных амплитуд атомов ниобия и селена вдоль разных кристаллографических направлений в пленке толщиной в один трехслойный «сэндвич» (см. текст)

$$\langle [u_i^{(s)}(T)]^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m_s} \int_D \frac{\rho_i^{(s)}(\omega)}{\omega} \text{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) d\omega. \quad (7)$$

В диселениде ниобия при $T \approx 800-900$ К начинается испарение селена, которое приводит к разложению образца. Этому процессу соответствуют определенные критические значения величины среднеквадратичных амплитуд смещений в направлении оси c атомов селена, расположенных на поверхности образца. Температур-

ные зависимости соответствующих амплитуд (кривые $Se_c^{(S)}$) представлены на верхнем фрагменте рис. 2. Видно, что разложение образца происходит, когда данная величина достигает значений $\sim 0,31-0,34 \text{ \AA}$.

Для пленки субнанометровой толщины — в один трехслойный «сэндвич» (центральный фрагмент рис. 2) — амплитуды колебаний в перпендикулярном к плоскости направлении очень быстро растут с температурой и для атомов селена уже при $T \sim 20 \text{ К}$ достигают значений $\sim 0,3 \text{ \AA}$, при которых положение данных атомов в кристаллической структуре становится неустойчивым.

На нижнем фрагменте рис. 2 приведены температурные зависимости $\langle |u_c^{(Se)}(T)| \rangle$ массивного образца (кривая 1) и пленки, состоящей из одного трехслойного «сэндвича» (кривая 2). Хорошо видно, что среднеквадратичным амплитудам колебаний атомов селена вдоль оси c , которые соответствуют началу потери устойчивости кристаллической структуры (т.е. $\langle |u_c^{(Se)}(T)| \rangle \approx 0,31-0,34 \text{ \AA}$), для пленки соответствует температурный интервал $21,5 \text{ К} \lesssim T \lesssim 24,6 \text{ К}$, обозначенный на рисунке как ΔT . При температурах ниже 21 К плоская форма пленки толщиной в один трехслойный «сэндвич» обладает достаточным запасом устойчивости, при $T \gtrsim 25 \text{ К}$ пленка может разрушиться.

При температурах, лежащих в интервале ΔT , такая пленка может трансформироваться в более устойчивые образования соединения $NbSe_2$, в частности, сворачиваться в нанотрубки.

4. Фононный спектр и колебательные характеристики нанопленок графита

Рассмотрим атомную динамику сверхтонких пленок графита. Очевидно, что плоская форма свободного графенового монослоя не является устойчивой, так как даже при $T = 0$ среднеквадратичные смещения атомов в направлении, перпендикулярном слою, расходятся. Поэтому проанализируем фононный спектр и среднеквадратичные амплитуды колебаний в пленках, состоящих из двух и трех графеновых монослоев (результаты экспериментальных исследований двухмонослойных пленок графена изложены в [23]).

В работе [24] показано, что в графите, в отличие от диселенида ниобия, межслоевое взаимодействие содержит как центральные, так и нецентральные силы. Поэтому образование поверхности в этом случае не может быть описано в рамках модели Лифшица–Розенцвейга, а будет характеризоваться поверхностной реконструкцией и релаксацией. В то же время вполне естественно предположить, что обрыв межслоевых связей, т.е. слабых ван-дер-ваальсовых межслоевых взаи-

модействий, не должен изменить ни расстояния между атомами в графеновых слоях, ни силовые постоянные, характеризующие внутрислоевое взаимодействие. Поверхностные 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 \mathcal{N} монослоев, данное условие запишется так:

$$\beta_{1z} + 6\beta_2 + 4\beta_3 = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}-1} \frac{2}{3a^2} [r_4^2 \beta_4 - 9(\eta^2 - 2r_4^2)\beta_5]. \quad (8)$$

В [24] также показано, что ван-дер-ваальсово межслоевое взаимодействие в графите с весьма высокой точностью может быть описано потенциалом Леннарда-Джонса, и определены параметры этого потенциала. Отсюда для рассматриваемых тонких пленок графита можно легко найти как межслоевое расстояние, так и силовые постоянные, описывающие межслоевое взаимодействие в таких объектах.

Для двуслойной пленки (биграфена):

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

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

Для трехслойной пленки (триграфена):

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

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

На рис. 3 представлены фононные плотности состояний биграфена (а), а также вклады в них атомных смещений вдоль слоев (б) и в перпендикулярном к ним направлении (в).

На каждом из фрагментов штриховой линией изображена соответствующая характеристика бесконечного образца графита [24]. Отчетливо видно, что в широком частотном диапазоне $\omega > \omega_{LO}(\Gamma)$ плотности состояний пленки и массивного образца практически совпадают. В интервале частот, при которых фононный спектр графита демонстрирует трехмерное поведение и взаимодействие между колебательными модами, поляризованными в плоскости слоев и в перпендикулярном к слоям направлении, достаточно велико, в поведении соответствующих спектральных плотностей биграфена и массивного образца наблюдается заметное отличие. Только в этой области частот воз-

* Вид данного соотношения для массивного графита приведен в [24].

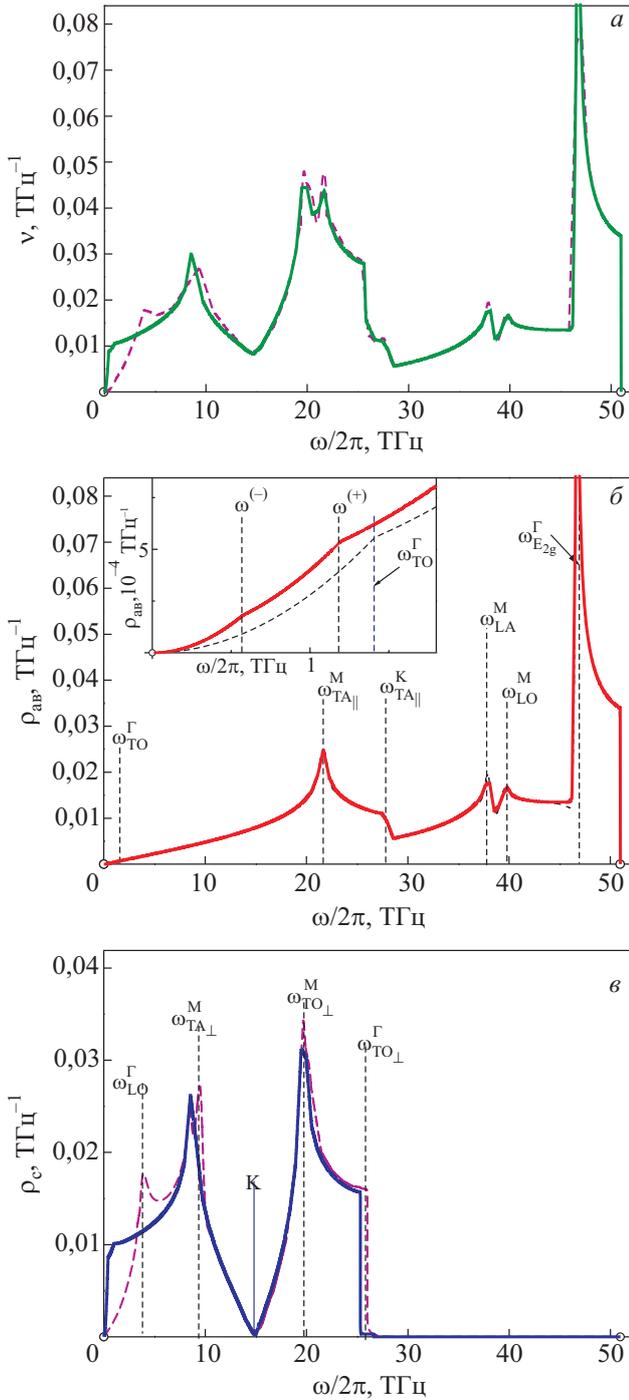


Рис. 3. Фононная плотность состояний тонкой пленки графита, состоящей из двух графеновых монослоев (а), и парциальные вклады в нее атомных смещений вдоль базисной плоскости (б) и в перпендикулярном к ней направлении (в).

можно кроссоверы типа кроссоверов Иоффе–Регеля, отчетливо проявляющихся в плоских тонких пленках диселенида ниобия.

В биграфене вместо присущих графиту поперечных фононных мод TA и TO , распространяющихся вдоль

оси c , будут два дискретных уровня, соответствующих синфазному и противофазному смещению слоев. Частоты этих уровней обозначены на рис. 3 как $\omega^{(-)}$ и $\omega^{(+)}$ соответственно. Частота $\omega^{(+)}$ соответствует таким же атомным смещениям, как и частота $\omega_{TO}(\Gamma)$ в случае массивного образца. Уменьшение ее значения по сравнению с $\omega_{TO}(\Gamma)$ обусловлено поверхностной релаксацией. Спектральная плотность биграфена $\rho_{ab}(\omega)$, как видно на увеличенной вставке (рис. 3,б), при $\omega = \omega^{(-)}$ и $\omega = \omega^{(+)}$ имеет изломы. При $\omega > \omega^{(+)}$ спектральная плотность приобретает характерный двумерный вид ($\rho_{ab}(\omega) \sim \omega$).

Спектральная плотность $\rho_c(\omega)$ приобретает вид, характерный для двумерной скалярной модели, начиная с очень низких частот, что должно привести к очень большим значениям среднеквадратичных смещений атомов рассматриваемой пленки в направлении, перпендикулярном слоям. Это, на первый взгляд, ставит под сомнение устойчивость решетки биграфена.

На рис. 4 представлены температурные зависимости среднеквадратичных амплитуд атомных смещений биграфена, триграфена и массивного образца графита вдоль графеновых слоев и в перпендикулярном к ним направлении. Видно, что амплитуды атомных смещений вдоль графеновых слоев практически не зависят от толщины образца. Среднеквадратичные амплитуды атомных смещений вдоль оси c сильно возрастают при уменьшении толщины пленки. Так, при комнатной температуре амплитуда поперечных колебаний атома центрального слоя в триграфене (кривая $3c'$) вдвое превосходит соответствующую характеристику массивного образца (кривая ∞c). Еще выше проходят кривые $3c$ (атом поверхностного слоя в триграфене) и $2c$ (атом биграфена).

На рис. 4 горизонтальной штриховой линией отмечено значение среднеквадратичной амплитуды колеба-

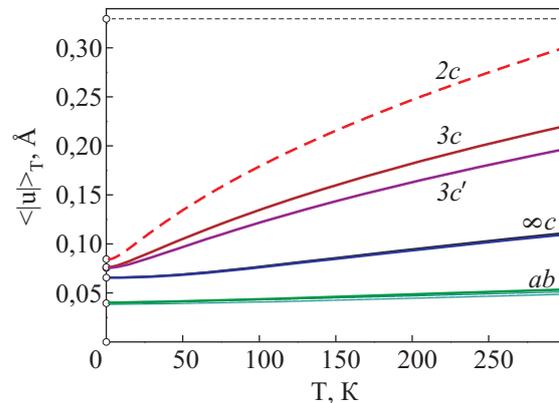


Рис. 4. Температурные зависимости среднеквадратичных амплитуд атомов вдоль разных кристаллографических направлений в пленках графита, состоящих из двух и трех графеновых монослоев (см. текст).

ний атомов вдоль оси c в массивном образце графита при $T = 3000$ К. 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 среднеквадратичных амплитуд атомных колебаний биграфена и триграфена лежат заметно ниже штриховой линии, биграфен и триграфен обладают при комнатных температурах достаточным запасом устойчивости.

5. Выводы

Детально исследованы фоновые плотности состояний и температурные зависимости среднеквадратичных амплитуд пленок графита и диселенида ниобия субнанометровой толщины. Проанализированы особенности на фоновых плотностях состояний сверхтонких пленок диселенида ниобия, обусловленные рассеянием распространяющихся в плоскости пленки двумерных акустических фононов на дискретных колебательных уровнях и квазиизгибных колебаниях пленки, а также эволюция этих особенностей с ростом толщины образца.

На основании анализа температурных зависимостей среднеквадратичных амплитуд колебаний различных атомов в направлении, нормальном к плоскости пленки, определены температурные интервалы стабильности плоской формы рассматриваемых нанобразований. В частности, показано, что плоская форма биграфена остается устойчивой вплоть до комнатных температур. Сверхтонкая пленка диселенида ниобия, состоящая из одного трехслойного структурного элемента («сэндвич»), теряет устойчивость при $T \gtrsim 25$ К. Формирование на ее основе других нанобразований данного соединения, например нанотрубок, наиболее вероятно на температурном интервале от 21 до 24,5 К.

Работа частично поддержана грантами № 23/07-Н НАН Украины и № 4119 УНТЦ.

1. T. Tsuneta, T. Tushima, K. Inagaki, T. Shibayama, S. Tanda, S. Uji, M. Ahlskog, P. Hakonen, and M. Paalanen, *Current Applied Physics* **3**, 473 (2003).
2. S. Brazovskii, P. Monceau, and N. Kirova, *J. Phys. IV (France)* **131**, 235 (2005).
3. D.H. Galvan, J.-H. Kim, M.B. Maple, and E. Adem, *Fullerene Sci. Technol.* **8**, 225 (2001).
4. J. Bartolome, E. Bartolome, V.V. Eremenko, V.V. Ibulae, V.A. Sirenko, and Yu.T. Petrusenko, *Solid State Phenomena* **152–153**, 470 (2009).
5. А.М. Косевич, *Теория кристаллической решетки*, Изд-во Харьковского государственного университета, Харьков (1988).

6. В.И. Пересада, дисс. докт. физ.-мат. наук, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1972).
7. В.И. Пересада, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968).
8. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 227 (1975)].
9. R. Haydock, in: *Solid State Physics*, **35**, H. Ehrenreich et al. (eds.), Academic Press, New York (1980), p. 129.
10. R. Corcorant, P. Meesont, Y. Onuki, P.-A. Probst, M. Springford, K. Takita, H. Harima, G.Y. Guo, and B.L. Gyorffy, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 4479 (1994).
11. В.Л. Калихман, Я.С. Уманский, *УФН* **108**, 503 (1972).
12. Л.Н. Булаевский, *УФН* **120**, 259 (1976).
13. Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов, *УФН* **155**, 89 (1988).
14. A.A. Mamalui, T.N. Shelest, N.B. Fatyanova, and V.A. Sirenko, *Functional Materials* **12**, 521 (2005).
15. R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H.G. Smith, *Phys. Rev.* **B5**, 4951 (1972).
16. D.E. Moncton, J.D. Axe, and F.J. Di Salvo, *Phys. Rev.* **B16**, 800 (1977).
17. Е.С. Сыркин, К.В. Кравченко, С.Б. Феодосьев, А.В. Еременко, Б.Я. Кантор, Ю.А. Косевич, *ФНТ* **35**, 208 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 158 (2009)].
18. I.K. Galetich, I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, A.V. Eremenko, K.V. Kravchenko, V.A. Sirenko, and S.B. Feodosyev, *Superlatt. Microstructures* **45**, 564 (2009).
19. N. Wakabayashi, H.G. Smith, and R. Shanks, *Phys. Lett.* **A50**, 367 (1974).
20. И.М. Лифшиц, Л.Н. Розенцвейг, *ЖЭТФ* **18**, 1012 (1948).
21. Ю.А. Косевич, Е.С. Сыркин, *ФНТ* **9**, 1195 (1983) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **9**, 616 (1983)].
22. M.S. Dresselhaus and P.C. Eklund, *Adv. Phys.* **49**, 705 (2000).
23. С.В. Морозов, А.А. Фирсов, К.С. Новоселов, F. Schedin, А.К. Гейм, *35-е Сов. по физ. низк. темп. Тез. докл. Черноголовка, Россия, 29 сентября–2 октября, 2009 г.*, стр. 198.
24. И.А. Господарев, К.В. Кравченко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **35**, 751 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 589 (2009)].

Vibration characteristics of niobium diselenide and graphite nanofilms

I.A. Gospodarev, V.V. Eremenko, K.V. Kravchenko, V.A. Sirenko, E.S. Syркин, and S.B. Feodosyev

The phonon spectra of niobium diselenide nanofilms, which consist of several structural elements of the compound, and nanofilms of graphite starting with consideration of bigraphene are analyzed on the microscopic level. Partial contributions to the phonon density of states of the atomic displacements along

the directions of strong and weak coupling (along the layers and perpendicular to them) are calculated. The characteristic features of the vibrational spectra of these structures are analyzed. The high accuracy description of the phonon spectra is confirmed by a practically complete coincidence of our calculations with the data of neutron diffraction, acoustic and optical experiments. For each of the compounds under study, the temperature dependences of mean-square displacements of the bulk samples and nanofilms

along different crystallographic directions are calculated, permitting us to estimate the stability of the nanofilms of graphite and niobium diselenide at low temperatures.

PACS: **63.20.-e** Phonons in crystal lattices.

Keywords: phonon spectrum, quasi-two-dimensional crystals, dichalcogenides of transition metals, graphite, graphene.