

## Квазидвумерные особенности в фононном спектре графита

И.А. Господарев, К.В. Кравченко, 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 13 марта 2009 г.

Детально на микроскопическом уровне проанализирован фононный спектр графита и рассчитаны парциальные вклады в фононную плотность состояний от смещений атомов вдоль слоев и перпендикулярно к ним. Определены основные отличительные особенности фононного спектра графита, обусловленные присущим ему квазидвумерным характером распространения фононов, в частности особенность на спектральной плотности, обусловленной смещением атомов вдоль оси  $c$ , аналогичная дираковской особенности в электронном спектре графена. Это позволяет прогнозировать общие закономерности изменения фононного и электронного спектров при интеркаляции графита различными металлами, в том числе объяснить изменение температуры сверхпроводящего перехода в интеркалированном графите.

Детально на мікроскопічному рівні проаналізовано фононний спектр графіту та розраховано парціальні внески в фононну густину станів від зміщень атомів вздовж шарів та в перпендикулярному до них напрямку. Визначено основні відзначальні особливості фононного спектра графіту, що обумовлені квазидвовимірним характером розповсюдження фононів, зокрема особливість на спектральній густині, що пов'язана зі зміщенням атомів вздовж осі  $c$  та є аналогічною до діраківської особливості в електронному спектрі графену. Це дозволяє прогнозувати загальні закономірності зміни фононного та електронного спектрів при інтеркаляції графіту різними металами, в тому числі пояснити зміни температури надпровідного переходу в інтеркальованому графіті.

PACS: 63.20.–e Фононы в кристаллической решетке.

Ключевые слова: фононный спектр, закон дисперсии фононов, изгибная жесткость, квазидвумерные кристаллы, графен, графит.

### Введение

Графит и соединения на его основе в последнее время вызывают к себе повышенное внимание как объект фундаментальных исследований, так и в качестве, возможно, наиболее перспективных материалов современных технологий (в частности, нанотехнологий, см., например, обзоры [1–4]). Слоистая структура графита проявляется в таких любопытных явлениях как квантовый эффект Холла [5] и дираковская дисперсия электронов в графеновых монослоях [6].

Важной особенностью графитовых соединений (особенно интеркалированных металлами) является связь между электронными свойствами и параметрами, определяющими динамику решетки (соотношением масс атомов, которые образуют данную структуру,

и взаимодействием между ними). Под действием механических деформаций межатомные взаимодействия существенно меняются, в результате изменяется не только фононный спектр, но и такие важные характеристики электронной системы графитовых структур, как ширина запрещенной зоны и концентрация носителей. Благодаря этому соединения на основе графита являются эффективными преобразователями механического движения в электрический сигнал, что делает их уникальными элементами наноэлектромеханических систем.

Кроме того, присущая графиту тесная связь электронных и колебательных свойств сказывается на проводимости и переходе в сверхпроводящее состояние графита с дефектами, в частности, интеркалиро-

ванного металлами [7–13]. Так, температура сверхпроводящего перехода в зависимости от типа металлического интеркалята изменяется от 6,5 К для  $C_6Yb$  до 11,5 К для  $C_6Ca$  [12,13]. Поскольку в формировании сверхпроводящего состояния как в «обычных» сверхпроводниках, так и в сверхпроводниках с высокой температурой сверхпроводящего перехода, основную роль играет электрон-фононное взаимодействие [14], нет основания считать механизм сверхпроводимости в интеркалированном графите отличным от БКШ. Особенности поведения  $T_c$  в таких соединениях должны определяться главным образом особенностями их фононного спектра, поскольку заметное отличие в поведении электронных спектров  $C_6Yb$  и  $C_6Ca$  маловероятно.

Поэтому, чтобы выяснить, каким образом меняются фононный и электронный спектры при интеркаляции графита различными металлами и определить зависимость этих изменений от динамических параметров углерода и интеркалированного металла, необходимо детально на микроскопическом уровне проанализировать фононный спектр чистого графита.

## 2. Кристаллическая структура графита и характер силовых связей между атомами

Сильно анизотропный слоистый кристалл графита (см. рис. 1) состоит из так называемых *графеновых* монослоев, атомы которых образуют правильные шестиугольники. Такая двумерная решетка является сложной, сформированной двумя плотно упакованными 2D-треугольными подрешетками (O и ●), причем атомы одной из них расположены в центрах тяжести треугольников другой подрешетки. Векторы Браве, лежащие в базисной плоскости, могут быть выбраны как

$$\mathbf{R}_1 = a_0 \left( \frac{\sqrt{3}}{2}; \frac{1}{2}; 0 \right) \text{ и } \mathbf{R}_2 = a_0 \left( \frac{\sqrt{3}}{2}; -\frac{1}{2}; 0 \right),$$

параметр  $a_0 \approx 2,45 \text{ \AA}$ . Период решетки вдоль оси  $c$  равен удвоенному межслоевому расстоянию  $\mathbf{R}_3 = c_0(0;0;1)$ , параметр  $c_0 \approx 6,7 \text{ \AA}$ . Таким образом, элементарная ячейка графита содержит четыре атома.

Отметим, что в 2D-решетке графена, содержащей два атома в элементарной ячейке, атомы разных подрешеток физически эквивалентны. Локальные функции Грина, характеризующие вклады каждого из атомов в фононную плотность состояний (DOS) и колебательные характеристики, одинаковы для атомов различных подрешеток:

$$\mathcal{G}^{(\bullet)}(\omega) = \mathcal{G}^{(o)}(\omega).$$

В решетке графита данная эквивалентность нарушается из-за различия межслоевых взаимодействий каж-

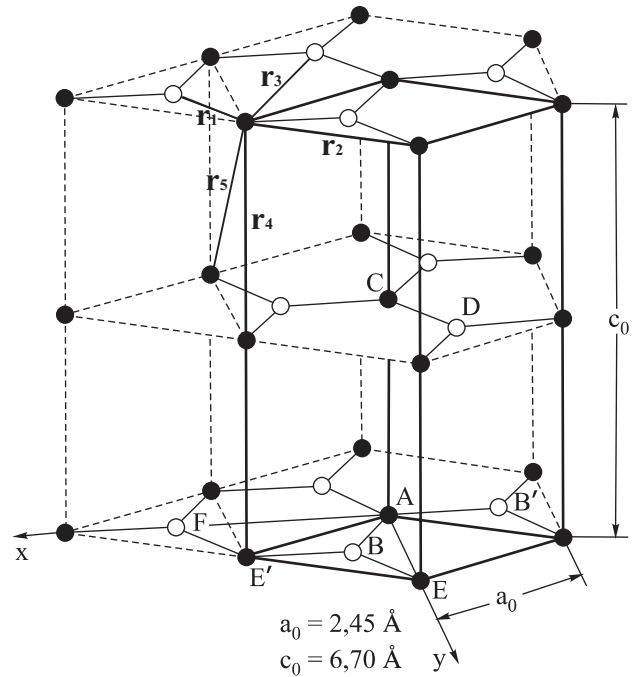


Рис. 1. Структура решетки графита [15].

дого из них. Действительно, как хорошо видно на рис. 1, атомы разных подрешеток из базисной плоскости по-разному расположены по отношению к атомам соседних плоскостей и, следовательно, по-разному с ними взаимодействуют. Каждый из атомов подрешетки (●) имеет в ближайших слоях два соседних атома из той же подрешетки, находящихся на расстоянии  $r_4 = c_0/2 \approx 3,35 \text{ \AA}$ , и шесть соседних атомов из подрешетки (O), находящихся на расстоянии  $r_5 = \sqrt{r_1^2 + r_4^2} \approx 3,64 \text{ \AA}$ , а каждый из атомов подрешетки (O) — двенадцать соседних атомов, находящихся на расстоянии  $r_5$  (шесть из подрешетки (●) и шесть из подрешетки (O)). То есть атомы разных подрешеток одного графенового монослоя, находящегося в решетке графита, физически неэквивалентны: будут отличаться друг от друга соответствующие этим атомам локальные функции Грина и определяемые ими колебательные характеристики, такие, например, как 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, находящимися на расстоянии  $r_1 = a_0/\sqrt{3} \approx 1,415 \text{ \AA}$ , взаимодействие является ковалентным, а между атомами, находящимися на расстояниях  $r_2 = a_0$  и  $r_3 = 2a_0/\sqrt{3} \approx 2,83 \text{ \AA}$  (вторые и третьи соседи в базис-

ной плоскости), а также между атомами, лежащими в соседних слоях на расстояниях  $r_4$  и  $r_5$  друг от друга, — ван-дер-ваальсовым. Кроме того, графит обладает металлической проводимостью, которая приводит к некоторой модификации межатомного взаимодействия, главным образом между ближайшими соседями.

### 3. Межатомные взаимодействия в графите

Как обычно, уравнения гармонических колебаний атомов кристалла запишем в виде

$$m\omega^2 u_i(\mathbf{r}) = \sum_{k, \mathbf{r}'} \Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') u_k(\mathbf{r}'). \quad (1)$$

В (1)  $\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  — матрица силовых постоянных, описывающая взаимодействие атомов, расположенных в точках с радиус-векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$

$$\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\partial^2 U}{\partial u_i(\mathbf{r}) \partial u_k(\mathbf{r}')},$$

где  $U$  — потенциальная энергия кристаллической решетки;  $\mathbf{u}$  — вектор смещения атома из положения равновесия.

Поскольку в кристаллической решетке графита координата  $z$  и координаты базисной плоскости  $xu$  преобразуются по разным неприводимым представлениям точечной группы симметрии кристалла  $D_{6h}$ , матрицы силовых постоянных в наиболее общем виде можно записать как  $\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \Phi_{ik}(\Delta)$  и представить в виде

$$\Phi_{ik}(\Delta) = -(1 - \delta_{iz} \delta_{kz}) \left[ \alpha(\Delta) \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2} + \beta_x(\Delta) \delta_{ik} \right] - \beta_z(\Delta) \delta_{iz} \delta_{kz}. \quad (2)$$

Параметр  $\alpha(\Delta)$  характеризует центральное, а параметры  $\beta_x(\Delta)$  и  $\beta_z(\Delta)$  — нецентральное взаимодействие между атомами.

При описании внутрислоевого взаимодействия следует учитывать, как минимум, взаимодействие первых, вторых и третьих соседей (центральное и нецентральное) [16]. При описании слабого межслоевого взаимодействия естественно ограничиться взаимодействием атомов из ближайших друг к другу слоев. Для ближайших соседей в базисной плоскости ( $\Delta = r_1$ ), взаимодействие между которыми определяется суперпозицией ковалентной и металлической связей, матрицы (2) будут характеризоваться тремя параметрами. Между более удаленными соседями ( $\Delta = r_2, r_3, r_4$  и  $r_5$ ) межатомное взаимодействие можно считать ван-дер-ваальсовым и описывать парным изотропным потенциалом. Соответствующие матрицы силовых

постоянных можно представить в виде (2) при  $\beta_z(\Delta) = \beta_x(\Delta)$ .

Сильная анизотропия межатомного взаимодействия обуславливает ряд характерных отличительных особенностей в поведении фононных спектров и колебательных характеристик (см., например, [17]). Так, упругие модули  $C_{33}$  и  $C_{44}$ , связанные со смещениями вдоль оси  $c$  и определяющие скорости звука, распространяющегося или поляризованного вдоль данного направления, в 30–300 раз меньше упругих модулей  $C_{11}$  и  $C_{66}$ , определяющих скорости звука, распространяющегося и поляризованного в базисных плоскостях [15,18]. Поэтому, если бы распространение в базисной плоскости  $ab$  колебаний, поляризованных вдоль  $c$ , при малых частотах имело бы характер звуковой, а не квазиизгибной волны, среднеквадратичные смещения атомов в данном направлении уже при низких температурах приобрели бы значения, соответствующие плавлению кристалла. То есть уже сам факт существования твердого графита при комнатных температурах свидетельствует о том, что данные колебания существенным образом определяются возвращающимися силами, которые действуют на атом со стороны других атомов, лежащих в одном с ним слое. Эти возвращающиеся силы обусловлены нецентральным межатомным взаимодействием и свидетельствуют о наличии упругих напряжений в графеновых слоях, которые формируют кристаллическую решетку графита.

В длинноволновой области закон дисперсии поперечной фононной моды  $\omega_{TA_{\perp}}(\mathbf{k})$  сильно анизотропно-слоистого кристалла, частота которой обращается в нуль при  $k = 0$  и соответствует колебаниям, распространяющимся в плоскости  $ab$  и поляризованным вдоль оси  $c$  (то есть квазиизгибной моды), будет иметь вид

$$\omega_{TA_{\perp}}^2 \approx \frac{C_{44}}{\rho} k^2 + \frac{\kappa}{m} k^4. \quad (3)$$

Здесь  $\rho$  — плотность графита;  $V_0$  — удельный объем, приходящийся на один атом;  $m = \rho V_0$  — масса атома углерода, коэффициент  $\kappa$  характеризует изгибную жесткость слоев. Обусловленное вторым слагаемым в (3) характерное квазиизгибное искривление длинноволновой части дисперсионной кривой  $TA_{\perp}$  отчетливо видно на верхнем фрагменте рис. 2, представляющем результаты эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов, в котором были получены фононные дисперсионные кривые графита в области низких частот [15]. На нижнем фрагменте этого рисунка представлены дисперсионные кривые высокочастотных фононов, определенные в эксперименте по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [20].

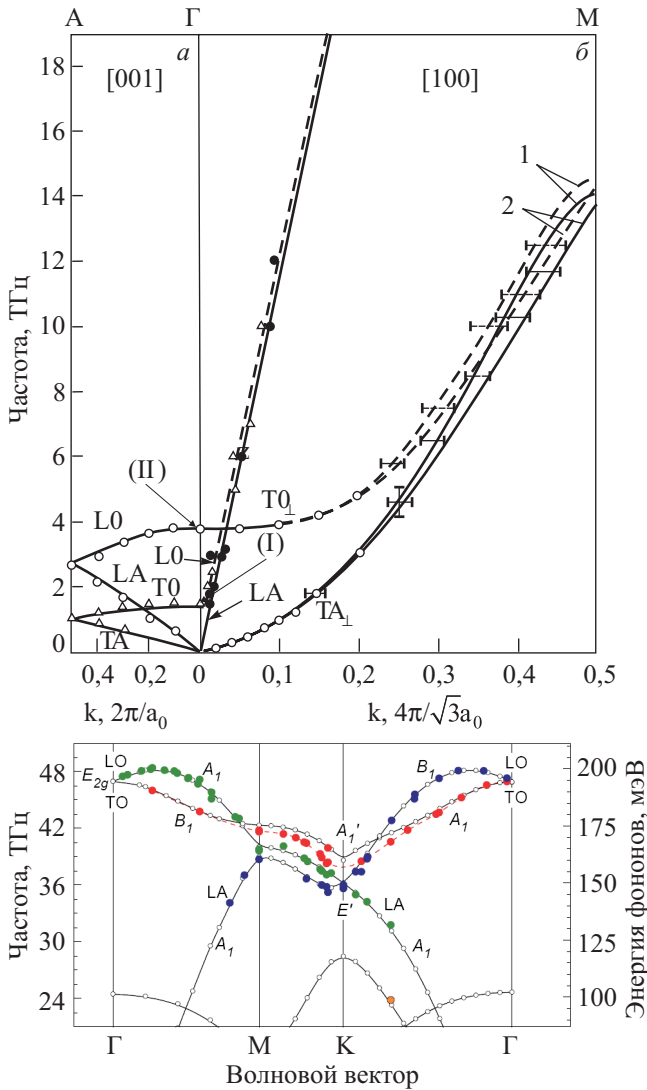


Рис. 2. Фононные дисперсионные кривые графита: верхний фрагмент — данные по неупругому рассеянию нейтронов, описывающие низкочастотный диапазон спектра [15]; нижний фрагмент — данные по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [20], описывающие высокочастотный диапазон.

В [16] определена связь изгибной жесткости с силовыми константами, которые описывают нецентральное межатомное взаимодействие атомов углерода. При выполнении условия равновесия плоского слоя, имеющего для изолированного графенового монослоя вид  $\beta_{1z} + 6\beta_2 + 4\beta_3 = 0$ , изгибную жесткость  $\kappa$  можно записать как

$$\kappa = \left(\frac{a_0}{8}\right)^2 \sqrt{\frac{\beta_{1z}^2 - 36\beta_2^2}{m(\beta_{1z} - 2\beta_2)}} = \left(\frac{a}{8}\right)^2 \sqrt{\frac{6\beta_3}{m} \frac{\beta_{1z} + 6\beta_3}{(\beta_{1z} + \beta_3)}}. \quad (4)$$

В (4) и далее приняты обозначения  $\alpha(r_i) \equiv \alpha_i$ ;  $\beta_x(r_1) \equiv \beta_{1x}$ ;  $\beta_z(r_1) \equiv \beta_{1z}$ ;  $\beta(r_{i \geq 2}) \equiv \beta_i$  ( $i = 1, \dots, 5$ ). Из (4) следует, что изгибная жесткость графеновых слоев не

может быть описана в рамках модели, учитывающей взаимодействие первых и вторых соседей, которая хорошо описывает изгибную жесткость треугольных (см., например, [21]) или квадратных [22] 2D-решеток. В такой модели изгибная жесткость графита обратится в нуль, в то время как из вышеизложенного следует, что данная характеристика графита достаточно велика. Поэтому для адекватного анализа на микрокопическом уровне колебательных характеристик графита при описании внутрислоевого взаимодействия следует учитывать взаимодействие как минимум первых, вторых и третьих соседей. Фононный спектр графита в предложенной модели описывается с помощью одиннадцати силовых постоянных: пяти, описывающих центральное, и шести — нецентральное взаимодействие между атомами.

Определим эти силовые константы из известных экспериментальных данных по упругим свойствам графита и дисперсии фононов в этом веществе [15,18,20].

#### 4. Определение силовых постоянных

Упругие модули кристалла связаны с его структурой и матрицей силовых постоянных следующими соотношениями (см., например, [21]):

$$\begin{cases} c_{iklm} = b_{imkl} + b_{kmil} + b_{lmki}; \\ b_{iklm} = -\frac{1}{2V_0} \sum_{\Delta} \Phi_{ik}(\Delta) \Delta_l \Delta_m. \end{cases} \quad (5)$$

Поэтому на основе экспериментальных данных по определению *пяти* независимых упругих модулей графита ( $C_{11}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{13}$  и  $C_{44}$ ) можно получить пять из одиннадцати необходимых уравнений для определения силовых постоянных предложенной модели.

Кроме того, поскольку координаты базисной плоскости  $ab$  и вдоль оси  $c$  преобразуются по разным неприводимым представлениям точечной группы симметрии графита  $D_{6h}$ , условие симметрии тензора  $c_{iklm}$  относительно перестановки пар индексов ( $c_{iklm} = c_{lmik}$ ), которое является условием перехода в длинноволновом пределе уравнений динамики решетки (2) в уравнения теории упругости [21], не следует из выражений (5) тождественно (как, например, для кристаллов кубической симметрии), а является дополнительным соотношением между силовыми постоянными и параметрами решетки. В предложенной модели это соотношение имеет вид:

$$\beta_{1z} + 6\beta_2 + 4\beta_3 = \frac{2}{3r_1^2} [r_4^2 \beta_4 - 9(r_1^2 - 2r_4^2) \beta_5]. \quad (6)$$

С учетом (6) из (5) для упругих модулей графита получаем следующие выражения:

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{12r_4} \left[ 3(\alpha_1 + 6\alpha_2 + 4\alpha_3) + 4(\beta_{1x} + 6\beta_2 + 4\beta_3) + \frac{9r_1^2}{r_5^2} \alpha_5 + 12\beta_5 \right]; \quad (7)$$

$$C_{66} = \frac{\sqrt{3}}{12r_4} \left[ \alpha_1 + 6\alpha_2 + 4\alpha_3 + 4(\beta_{1x} + 6\beta_2 + 4\beta_3) + \frac{3r_1^2}{r_5^2} \alpha_5 + 12\beta_5 \right]; \quad (8)$$

$$C_{33} = \frac{2r_4\sqrt{3}}{9r_1^2} \left( \alpha_4 + \frac{9r_4^2}{r_5^2} \alpha_5 + \beta_4 + 9\beta_5 \right); \quad (9)$$

$$C_{44} = r_4\sqrt{3} \left[ \frac{\alpha_5}{r_5^2} + \frac{2(\beta_4 + 9\beta_5)}{9r_1^2} \right]; \quad (10)$$

$$C_{13} = r_4\sqrt{3} \left[ \frac{\alpha_5}{r_5^2} - \frac{2(\beta_4 + 9\beta_5)}{9r_1^2} \right]. \quad (11)$$

Определенные экспериментально значения упругих модулей графита приведены в табл. 1.

Таблица 1. Упругие модули графита

Источник	$C_{11}$	$C_{66}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{13}$
	$10^{11} \text{дин} / \text{см}^2$				
[15]	$106 \pm 2$	$44 \pm 2$	$3,65 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,04$	—
[19]	106	44	3,7	$0,37 \pm 0,02$	1,5

Четыре из пяти упругих модулей ( $C_{11}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{33}$  и  $C_{44}$ ) определяют скорости звука вдоль высокосимметричных кристаллографических направлений и надежно определяются в акустических экспериментах, что подтверждается хорошим совпадением значений этих величин, полученных в [15] и [18]. Упругий модуль  $C_{13}$  определяют более сложными способами (например, по измерению модуля Юнга и коэффициента Пуассона), что, учитывая малость этой величины, приводит к расхождениям его значений порядка самой его величины. Поэтому использовать для определения силовых постоянных уравнение (11) практически невозможно.

Недостающие уравнения могут быть получены по нейтронографическим данным [15], данным по рамановскому рассеянию [23] и данным по неупругому рентгеновскому рассеянию [20]. Так, для частот  $\omega_{TO}(\Gamma)$  и  $\omega_{LO}(\Gamma)$  (см. рис. 2) в предложенной модели справедливы следующие выражения:

$$m\omega_{TO}^2(\Gamma) = Q + 2\beta_4 + 2T - \sqrt{(Q - 2\beta_4)^2 + (T - 2\beta_4)^2}; \quad (12)$$

$$m\omega_{LO}^2(\Gamma) = G + 2F + R - \sqrt{(G - F)^2 + (F - R)^2} \quad (13)$$

( $m$  — масса атома углерода). В (12) и (13) введены обозначения:

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

$$T \equiv 3 \left( \frac{r_1^2}{r_5} \alpha_5 + 2\beta_5 \right);$$

$$G \equiv 2(\alpha_4 + \beta_4);$$

$$F \equiv 3 \left( \frac{r_4^2}{r_5} \alpha_5 + 2\beta_5 \right);$$

$$R \equiv -6\beta_2 - 12\beta_3 + 2 \frac{r_4^2}{r_1^2} \beta_4 + 9 \frac{2r_4^2 - r_1^2}{r_1^2} \beta_5.$$

В [15] получено:  $\omega_{TO} / 2\pi \approx 1,44$  ТГц;  $\omega_{LO} / 2\pi \approx 3,76$  ТГц (соответствующие точки обозначены на верхнем фрагменте рис. 2 как (I) и (II)).

Для рамановской частоты  $\omega_{E_{2g}^2} / 2\pi \approx 47,64$  ТГц (точка (III) на нижнем фрагменте рис. 2) и проявляющейся в инфракрасном излучении частоты  $\omega_{A_{2u}} / 2\pi \approx 26,04$  ТГц [23]\* соотношения имеют вид:

$$m\omega_R \equiv m\omega_{E_{2g}^2}^2(\Gamma) = Q + 2\beta_4 + 2T + \sqrt{(Q - 2\beta_4)^2 + (T - 2\beta_4)^2}; \quad (14)$$

$$m\omega_{IR}^2 \equiv m\omega_{A_{2u}}^2(\Gamma) = 2(R + G5). \quad (15)$$

По данным рис. 2 из соотношений (3) и (4) для длинноволновых фононов моды  $\omega_{TA_{\perp}}$  может быть получено еще одно уравнение.

Для выбора силовых постоянных  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  приведенные выше соотношения оставляют некоторый произвол, так как данные величины входят в соотношения (7) и (8) в виде линейной комбинации  $\alpha_1 + 6\alpha_2 + 4\alpha_3$  и в соотношения (12), (14) и (15) в виде

\* Для обозначения неприводимых представлений группы  $D_{6h}^4$  применены обозначения, использованные, например, в [24,25].

суммы  $\alpha_1 + \alpha_3$ . Для устранения этой неопределенности можно использовать, например, данные [20,23] для частот акустических колебаний, поляризованных в плоскости слоя в точках  $K$  и  $M$  зоны Бриллюена графита. Так, для частот  $\omega_{TA\parallel}^M$  и  $\omega_{LA}^M$

$$\frac{\omega_{TA\parallel}^M}{2\pi} \approx (22,35 \pm 5\%) \text{ ТГц}; \quad \frac{\omega_{LA}^M}{2\pi} = (39,7 \pm 5\%) \text{ ТГц}$$

(точка (IV) на нижнем фрагменте рис. 2) можно записать:

$$m\omega_{TA\parallel}^M = 4(\beta_{1z} + 2\beta_2) + O(\alpha_4, \beta_4);$$

$$m\omega_{LA}^M = 2\alpha_1 + 6\alpha_2 + 3\alpha_3 + 2\beta_{1x} + 8\beta_2 + 6\beta_3 + O(\alpha_4, \beta_4). \quad (16)$$

( $TA_{\parallel}$  — поперечная акустическая мода, поляризованная и распространяющаяся в плоскости слоя). Из соотношений (3), (4), (6)–(10), и (12)–(16) могут быть однозначно получены и проверены значения всех силовых постоянных, которые характеризуют взаимодействие между атомами графита. Эти значения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Силовые постоянные графита

	$\Delta$				
	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$
$\alpha$ , дин/см	337882	50475,9	19647,0	2581,1	370,61
	$\beta_x = 170864$				
$\beta$ , дин/см	$\beta_z = 96375,3$	-10149,0	-8661,0	-65,370	-35,259

Отметим, что в кристаллической решетке графита расстояния  $r_4$  и  $r_5$  отличаются на величину менее 10%. Из этого следует, что ни одно из них не может быть равновесным для парного потенциала, описывающего межслоевое ван-дер-ваальсово взаимодействие. Равновесное расстояние  $r_0$  для этого потенциала находится между этими значениями:  $r_4 < r_0 < r_5$ . Малое, порядка амплитуд гармонических атомных колебаний вдоль оси  $c$ , отличие расстояний  $r_4$  и  $r_5$  от  $r_0$  позволяет описать межслоевое ван-дер-ваальсово взаимодействие потенциалом Леннарда–Джонса:

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

По данным значениям силовых постоянных  $\alpha_4, \beta_4, \alpha_5$  и  $\beta_5$  можно восстановить параметры этого потенциала:  $\sigma \approx 3,092 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon \approx 152,3 \text{ К}$ . Это важно для расчетов изменения межслоевого расстояния и межслоевого

взаимодействия при образовании поверхности или тонких графитовых пленок (т.е. поверхностной реконструкции и поверхностной релаксации в графите).

### 5. Фононная плотность состояний и спектральные плотности

Для предложенной в предыдущем разделе модели кристаллической решетки графита методом якобиевых матриц (см., например, [26–29]) были рассчитаны фононная плотность состояний  $g(\omega)$  и спектральные плотности  $\rho_i^{(s)}(\omega)$ , соответствующие смещениям атомов подрешетки  $s$  вдоль кристаллографического направления  $i$ . Вектор такого смещения в  $3N$ -мерном ( $N \rightarrow \infty$  — число атомов в решетке) пространстве атомных смещений  $H$  обозначим  $\mathbf{h}_i^{(s)}$ . Тогда

$$\rho_i^{(s)}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im } \mathcal{G}_i^{(s)}(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im } (\mathbf{h}_i^{(s)}, \hat{\mathcal{G}}(\omega) \mathbf{h}_i^{(s)}),$$

где  $\mathcal{G}_i^{(s)}(\omega)$  — локальная функция Грина, а оператор  $\hat{\mathcal{G}}(\omega) \equiv 2\omega (\hat{T}\omega^2 - \hat{\mathcal{L}})^{-1}$  ( $\hat{\mathcal{L}}$  — оператор, описывающий колебания решетки, его матрица

$$\mathcal{L}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\sqrt{m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}')}};$$

$\hat{T}$  — единичный оператор).

На рис. 3 приведены результаты расчета фононной плотности состояний ( $g(\omega)$  — верхний фрагмент, а также парциальных вкладов в эту величину от атомных смещений вдоль базисных плоскостей

$$\rho_{ab}(\omega) = \frac{1}{6} [\rho_a^{(o)}(\omega) + \rho_a^{(b)}(\omega) + \rho_b^{(o)}(\omega) + \rho_b^{(a)}(\omega)]$$

и вдоль оси  $c$   $\rho_c(\omega) = \frac{1}{6} [\rho_c^{(o)}(\omega) + \rho_c^{(b)}(\omega)]$  — центральный и нижний фрагменты соответственно), и 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 [21]:

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

где  $V_0$  и  $q$  — объем элементарной ячейки и число атомов в ней; индекс  $\sigma$  нумерует колебательные моды;  $\mathbf{e}^{(s)}(\mathbf{k}, \sigma)$  — векторы поляризации; интегрирование производится по изочастотным поверхностям в обратном пространстве. Фононная плотность состояний  $g(\omega)$  (см., например, [21])

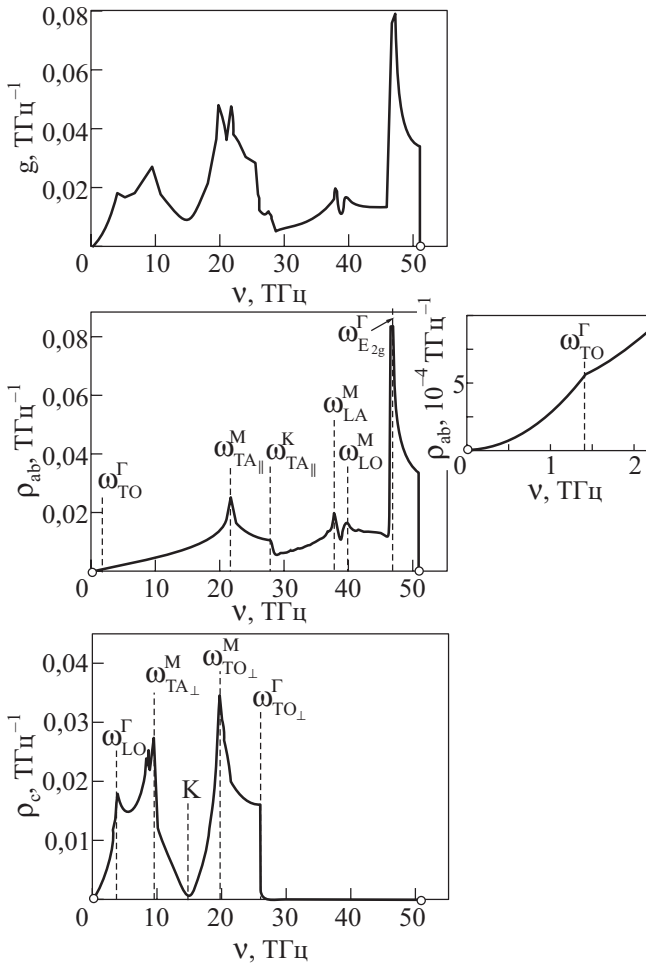


Рис. 3. Фононная плотность состояний графита (верхний фрагмент) и парциальные вклады в нее от атомных смещений вдоль базисной плоскости и в перпендикулярном к ней направлении — центральный и нижний фрагменты соответственно ( $v \equiv \omega / 2\pi$ ).

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

Как было показано в [17], 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  $\sim (C_{33} / C_{11})^2 \sim 10^{-3}$ . Поэтому при частотах  $\omega > \omega_{TO}^{\Gamma}$ , когда изочастотные поверхности колебательных ветвей, поляризованных в плоскости слоя, становятся открытыми вдоль оси  $c$ , фононный спектр приобретает практически двумерный характер и функции  $\varrho_{ab}(\omega)$  и  $\varrho_c(\omega)$  представляют собой плотности фононных состояний графеновых монослоев для не зависящих

друг от друга атомных колебаний в плоскости слоя и в перпендикулярном к нему направлении.

На функции  $\varrho_{ab}(\omega)$  (центральный фрагмент на рис. 3) при  $\omega = \omega_{TO}^{\Gamma}$  имеется излом, т.е. особенность, аналогичная трехмерной ван-хововской сингулярности, которая соответствует переходу от характерной для трехмерных кристаллических решеток квадратичной зависимости DOS при низких частотах к линейной зависимости, характерной для решеток двумерных (см. врезку на центральном фрагменте рис. 3). Дальнейшие особенности ван Хова на этой функции имеют характерный для двумерных структур логарифмический вид (см., например, [21]). Изочастотные поверхности при  $\omega > \omega_{TO}(\Gamma)$  имеют цилиндрическую форму и могут рассматриваться как изочастотные линии в  $2D$ -обратном пространстве. Логарифмические особенности ван Хова соответствуют частотам изменения топологии этих изочастотных линий.

Функция  $\varrho_c(\omega)$  (нижний фрагмент на рис. 3) приобретает двумерный характер при  $\omega > \omega_{LO}^{\Gamma}$ . При этом ее вид соответствует DOS двумерной скалярной модели, то есть полностью аналогичен *электронной DOS графена* (см., например, [6,30]). Так, на функции  $\varrho_c(\omega)$  имеется особенность, полностью аналогичная так называемой *дираковской особенности* на плотности электронных состояний графена. Эта особенность также соответствует  $K$ -точке зоны Бриллюена.

### 6. Выводы

Таким образом, в настоящей работе предложена модель кристаллической решетки графита, не только полностью отражающая все отличительные особенности его фононного спектра, но и позволяющая количественно, причем с достаточно высокой точностью, рассчитывать колебательные характеристики данного соединения. Все силовые постоянные, входящие в эту модель, определены из экспериментальных данных по неупругому рассеянию нейтронов и мягкого рентгеновского излучения, а также по измерению скоростей звука. Показано, что слабое межслоевое ван-дер-ваальсово взаимодействие может быть описано потенциалом Леннарда–Джонса и найдены параметры этого потенциала.

В рамках этой модели рассчитаны фононная плотность состояний графита и спектральные плотности, соответствующие смещениям атомов различных его подрешеток вдоль направления слабой связи и в плоскости слоев. Показан квазидвумерный характер поведения этих плотностей при частотах, превышающих ван-хововские частоты, соответствующие для каждой из поляризаций переходу от замкнутых изочастотных поверхностей к открытым вдоль оси  $c$ . В данном частотном диапазоне колебания, поляризованные в плоскости слоев и в перпендикулярном к слоям направле-

нии, практически не взаимодействуют между собой и могут рассматриваться независимо.

Показано, что при значении частоты, соответствующей  $K$ -точке на первой зоне Бриллюэна графита, составляющая фононной плотности состояний графита, которая обусловлена колебаниями, поляризованными вдоль оси  $c$ , имеет особенность, аналогичную дираковской сингулярности на электронной DOS. Отметим, что фермиевский уровень в электронном спектре графена проходит через  $K$ -точку, а в электронном спектре графита — вблизи  $K$ -точки. Внедрение в графит разного рода дефектов, в частности интеркаляция графита металлическими атомами, будет приводить к росту числа состояний (как фононных, так и электронных) вблизи данной особенности, а следовательно, обуславливать сильное влияние интеркаляции на характер электрон-фононного взаимодействия, в частности на температуру сверхпроводящего перехода.

Авторы благодарны В.В. Еременко за помощь, поддержку и постоянное внимание к работе.

Работа частично поддержана Грантами # 23/07-Н НАН Украины и # 4119 УНТЦ.

1. Р.Ф. Керл, *УФН* **168**, 331 (1998).
2. Г. Крото, *УФН* **168**, 343 (1998).
3. Р.Е. Смолли, *УФН* **168**, 323 (1998).
4. А.В. Елецкий, *УФН* **177**, 233 (2007).
5. Y. Kopelevich, J.H.S. Torres, R.R. da Silva, F. Mrowka, H. Kempa, and P. Esquinazi, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 156402 (2003).
6. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Diang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, *Nature (London)* **438**, 197 (2005).
7. K. Wakabayashi, *arXiv: cond-mat/0210687v1 [cond-mat.mes-hall]* 31 Oct 2002.
8. R. Clarke and C. Uher, *Adv. Phys.* **33**, 469, (1984).
9. I.I. Mazzin and S.L. Molodtsov, *Phys. Rev.* **B72**, 172504 (2005).
10. D.T. Morelli and C. Uher, *Phys. Rev.* **B30**, 1080 (1984).
11. A. Akrap, T. Weller, M. Ellerby, S.S. Saxena, G. Csanyi, and L. Forro, *Phys. Rev.* **B76**, 045426 (2007).
12. T.E. Weller, M. Ellerby, S.S. Saxena, R.P. Smith, and N.T. Skipper, *Nat. Phys.* **1**, 39 (2005).
13. N. Emery, C. Herold, M. d'Astuto, V. Garcia, Ch. Bellina, J.F. Mareche, P. Lagrange, and G. Louprias, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 087003 (2005).
14. Е.Г. Максимов, *УФН* **170**, 1033 (2000).
15. R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H.G. Smith, *Phys. Rev.* **B5**, 4951 (1972).
16. Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, К.В. Кравченко, А.В. Еременко, Б.Я. Кантор, Ю.А. Косевич, *ФНТ* **35**, 208 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 158 (2009)].
17. А.М. Косевич, Е.С. Сыркин, and С.Б. Феодосьев, *Phys. Low-Dim. Str.* **3**, 47 (1994).
18. Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов, *УФН* **155**, 89 (1988).

19. O.L. Blakslee, D.G. Proctor, E.J. Seldin, G.B. Spence, and T. Weng, *J. Appl. Phys.* **41**, 3373 (1970).
20. J. Maultzsch., S. Reich, C. Thomsen., H. Requardt and P. Ordejón, *PRL* **92**, 075501-1-075501-4 (2004).
21. А.М. Косевич, *Теория кристаллической решетки*, Изд-во Харьковского Государственного университета, Харьков (1988).
22. Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **9**, 535 (1983) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **9**, 278 (1983)].
23. M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30**, 2, 139, (1981).
24. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Гос. Изд-во Физ.-мат. лит., Москва (1963).
25. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
26. В.И. Пересада, *Дисс. докт. физ.-мат. наук, Харьков, 1972*, (ФТИНТ АН УССР).
27. В.И. Пересада, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968), с. 172.
28. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975).
29. R. Haydock, in: *Solid State Physics* **35**, H. Ehrenreich et al. (eds.), Academic Press, New York (1980), p. 129.
30. Yu.V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 1040 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 818 (2008)].

#### Quasi-two-dimensional peculiar features in graphite phonon spectrum

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

The phonon spectrum of graphite is analyzed in details on microscopical level and the partial contributions to the density of phonon states from atomic displacements along and normal to the layers are calculated. Quasi-two-dimensional peculiar features of the graphite phonon spectrum are found, in particular the singularity in the spectral density generated by the atomic displacement along the  $c$ -axis which is similar to the Dirac peculiarity in the electron spectrum of graphene. Our calculations make it possible to forecast the general properties of graphite phonon and electron spectra in the case of intercalation of graphite by different metals and to explain the change of the superconducting transition temperature in the intercalated graphite.

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

Keywords: phonon spectrum, phonon dispersion law, flexural rigidity, quasi-two-dimensional crystals, graphene, graphite.