

# Влияние дефектов на квазичастичные спектры графита и графена

A. Feher

*Centre of Low Temperature Physics Faculty of Science P.J. Šafárik University & Institute of Experimental Physics SAS  
Park Angelinum 9, 041 54 Košice, Slovakia  
E-mail: alexander.feher@upjs.sk*

И.А. Господарев, В.И. Гришаев, К.В. Кравченко, Е.В. Манжелей,  
Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев

*Фізико-технічний інститут низких температур ім. Б.И. Веркина НАН України  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: syrkin@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2009 г.

Показано, что в графите спектральная плотность фононов, поляризованных вдоль оси  $c$ , имеет V-образную особенность, аналогичную так называемой дираковской особенности, присущей электронной плотности состояний графена. На примере фононного спектра графита, интеркалированного металлами, и электронного спектра графена с вакансиями с единичных позиций проанализировано формирование квазилокализованных состояний, которые повышают заселенность квазичастичных уровней вблизи данной особенности. Установлено, что в электронном спектре графена с изолированной вакансией квазилокализованные состояния присущи только атомам, принадлежащим подрешетке, не содержащей эту вакансию.

Показано, що у графіті спектральна густина фононів, які поляризовані вздовж осі  $c$ , має V-образну особливість, аналогічну до так званої діраківської особливості, що притаманна електронній густині станів графену. На прикладі фононного спектра графіту, інтеркальованого металами, та електронного спектра графену з вакансіями з єдиничних позицій проаналізовано формування квазілокалізованих станів, що підвищують заселеність квазічастинних рівнів поблизу цієї особливості. Установлено, що в електронному спектрі графену з ізольованою вакансією квазілокалізовані стани притаманні тільки атомам, що належать до підґратки, яка не містить цієї вакансії.

PACS: **63.20.-e** Фононы в кристаллической решетке;  
**63.22.+m** Фононы или колебательные состояния в низкоразмерных структурах и наноматериалах;  
**73.20.At** Поверхностные состояния, зонная структура, электронная плотность состояний.

Ключевые слова: квазичастичный спектр, квазидвумерные кристаллы, графен, графит, функция Грина.

## 1. Введение

Графит, графен и соединения на их основе вызывают повышенный интерес и как объекты фундаментальных исследований, и в качестве одних из наиболее перспективных материалов современных технологий (в том числе и нано) [1]. С фундаментальной точки зрения они интересны благодаря уникальности своих квазичастичных спектров.

Так, электроны в графене вблизи  $K$ -точки первой зоны Бриллюэна, через которую проходит уровень Ферми ( $\epsilon(K) = \epsilon_F$ ), обладают линейной дисперсией и могут описываться двумерным уравнением Дирака для безмассовых частиц [2–5]. Данные электроны при  $\epsilon = \epsilon_F$  формируют характерную V-образную особенность на плотности состояний. Такая форма указывает на сильную чувствительность квазичастичного спектра вблизи этой особенности к влиянию различ-

ных дефектов. В частности, вблизи этой особенности примеси замещения могут приводить к появлению резонансных состояний [6–10]. Электронной плотности состояний графита также присуща V-образная особенность при  $\varepsilon = \varepsilon(K) \approx \varepsilon_F$  [11]. В [12] было показано, что аналогичная особенность V-образной формы, минимум которой соответствует  $K$ -точке первой зоны Бриллюэна, имеется и на плотности состояний фононов, поляризованных нормально к слоям (квазиизгибных колебаний). Поэтому электроны и фононы в графите под влиянием дефектов могут формировать вблизи данной точки резонансные максимумы, значительно обогащающие квазичастичные спектры на данном интервале энергий и существенно изменяющие различные физические характеристики соединений, получаемых на основе графита.

В этой связи большой интерес вызывают соединения, создаваемые при интеркаляции графита металлами. В таких структурах была обнаружена, например, существенная зависимость температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  от вида интеркалянта. Величина  $T_c$  растет от 6,5 К для  $C_6Yb$  до 11,5 К для  $C_6Ca$  [13,14]. В формировании сверхпроводящего состояния основную роль играет электрон-фононное взаимодействие, поэтому изучение фононного спектра таких соединений является актуальной задачей. Важный этап таких исследований — детальный анализ как фононного спектра чистого графита, так и характера изменений этого спектра при интеркаляции графита различными металлами, определение зависимости этих изменений от характера взаимодействия углерода с интеркалянтом.

Данная работа посвящена исследованию формирования под влиянием некоторых дефектов квазилокальных максимумов в электронном спектре графена и фононном спектре графита. В разд. 2 показано, что в графеновом монослое при  $\varepsilon = \varepsilon(K)$  наличие вакансии формирует острые резонансные максимумы на локальных плотностях атомов той подрешетки графена, которая не содержит вакансию, а на локальных плотностях атомов одной подрешетки с вакансией сохраняется V-образная особенность, характерная для бездефектного графена. В разд. 3 проанализированы изменения фононного спектра при интеркаляции графита металлами в зависимости от массы интеркалянта и взаимодействия между атомами интеркалянта и углерода.

## 2. Влияние вакансий на электронный спектр графена

По электронным свойствам графен является двумерным полупроводником с нулевой запрещенной зоной. Тот факт, что носители заряда в графене формально описываются уравнением Дирака, а не уравнением Шредингера, обусловлен симметрией кристаллической решетки графена, которая состоит из двух эквивалентных углеродных подрешеток  $A$  и  $B$  (рис. 1,а). Электронные подзоны, образованные симметричной и антисимметричной комбинацией волновых функций на этих двух подрешетках, пересекаются на краю зоны Бриллюэна, что приводит к конусообразному энергетическому спектру вблизи «дираковских» точек  $K$  и  $K'$  (рис. 1,б), вследствие чего электроны описываются линейным законом дисперсии (в обычных металлах и полупроводниках закон дисперсии параболический).

Электронный спектр графена может быть описан в приближении сильной связи, причем можно ограничиться учетом взаимодействия только между ближайшими соседями (см., например, [7–9,15]). Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle \langle i| - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} |i\rangle \langle j|, \quad (1)$$

где индексы  $i$  и  $j$  нумеруют узлы двумерной решетки;  $\varepsilon_i$  — энергия частицы в узле  $i$ , а  $\mathcal{J}_{ij}$  — так называемый интеграл перекрытия. На рис. 2 представлена плотность электронных состояний графена (кривая 1) и вещественная часть функции Грина (кривая 2). Данные расчеты произведены с помощью метода якобиевых матриц\* [18–20].

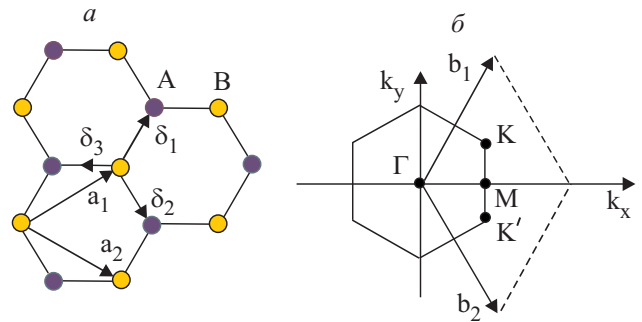


Рис. 1. Структура кристаллической решетки графена (а) и его первая зона Бриллюэна (б).

\* В идеальном графене из-за физической эквивалентности атомов обеих подрешеток локальная функция Грина

$$\mathcal{G}(\varepsilon, i) = \langle i | (\varepsilon \hat{I} - \hat{H})^{-1} | i \rangle \text{ совпадает с полной } \mathcal{G}(\varepsilon) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle i | (\varepsilon \hat{I} - \hat{H})^{-1} | i \rangle.$$

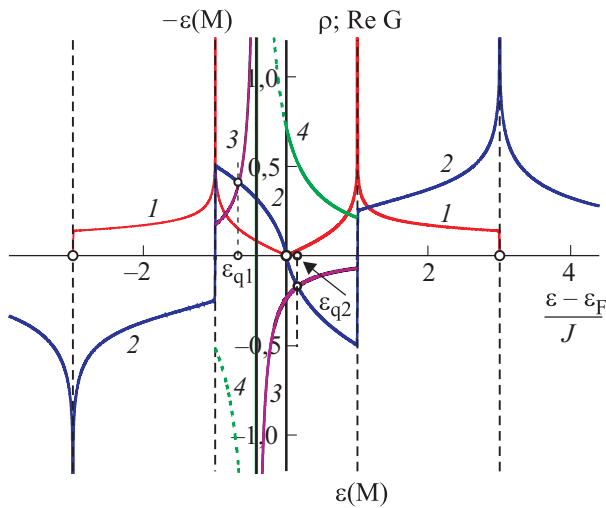


Рис. 2. Электронная плотность состояний графена (1) и вещественная часть функции Грина (2). Точки пересечения кривых 2 и 3 — функция (3) для примеси азота — соответствуют энергиям квазилокализованных состояний. Кривая 4 — функция (3) для примеси бора — кривую 2 не пересекает.

Особенность на плотности состояний при  $\varepsilon = \varepsilon(K)$  (а именно значение  $\varepsilon(K)$  соответствует  $\varepsilon_F$  — фермиевской энергии в графене) определяет поведение вещественной части функции Грина вблизи  $\varepsilon_F$ , которое для широкого класса возмущений, обусловленных дефектами, обеспечивает существование на интервале  $[-\varepsilon(M), \varepsilon(M)]$  (в рассматриваемой модели  $\varepsilon(M) = J$ ) решений уравнения Лифшица [16], соответствующих квазилокализованным состояниям. Их энергии определяются уравнением Лифшица, которое может быть записано в виде (см., например, [17,18])

$$\operatorname{Re} \mathcal{G}(\varepsilon) = \mathcal{S}(\varepsilon, \Lambda_{ik}), \quad (2)$$

где вид функции  $\mathcal{S}(\varepsilon, \Lambda_{ik})$  определяется оператором возмущения  $\hat{\Lambda}$  ( $\Lambda_{ik}$  — матричные элементы этого оператора в рассматриваемом базисе).

На рис. 2 для иллюстрации приведены графические решения уравнения Лифшица для случая, когда в графене имеются изолированные примеси замещения — атомы азота и бора. Локальная спектральная плотность такого примесного атома рассчитана в [9]. Для изолированной примеси замещения, отличающейся от атома основной решетки величинами энергии в примесном узле  $i = 0$  ( $\varepsilon_0 = \tilde{\varepsilon}$ ) и интеграла перекрытия  $J_{i0} = (1 + \eta)J$ , функция  $\mathcal{S}(\varepsilon, \tilde{\varepsilon}, \eta)$  имеет вид

$$\mathcal{S}(\varepsilon, \tilde{\varepsilon}, \eta) = \frac{(1 + \eta)^2}{\tilde{\varepsilon} + \varepsilon\eta(2 + \eta)}. \quad (3)$$

Для примеси азота (по данным [9], в этом случае  $\tilde{\varepsilon} - \varepsilon(K) \approx -0,525J$ ;  $\eta = -0,5$ ) зависимость  $\mathcal{S}(\varepsilon)$  представлена на рис. 2 кривой 3. Уравнение (2), как сле-

дует из рисунка, имеет решение как на интервале  $[-\varepsilon(M), \varepsilon(K)]$  — точка  $\varepsilon_{q1}$ , так и на  $[\varepsilon(K), \varepsilon(M)]$  — точка  $\varepsilon_{q2}$ . Вычисленные в [9] локальные плотности состояний примеси азота имеют квазилокальные максимумы на этих интервалах.

Хотя из-за отличия на этих интервалах мнимой части функции Грина от нуля местоположения квазилокальных максимумов отличны от  $\varepsilon_{q1}$  и  $\varepsilon_{q2}$ , наличие или отсутствие решений уравнения Лифшица на интервале  $[-\varepsilon(M), \varepsilon(M)]$  при данных параметрах дефекта определяет наличие или отсутствие квазилокализованных состояний на этом интервале. Так, для рассмотренной в [9] примеси бора ( $\tilde{\varepsilon} - \varepsilon(K) \approx 0,525J$ ;  $\eta = 0,5$ ) на интервале  $[-\varepsilon(M), \varepsilon(M)]$  квазилокализованные состояния отсутствуют, уравнение (2) в этом случае не имеет решений на данном интервале (соответствующая зависимость  $\mathcal{S}(\varepsilon)$  представлена как кривая 4). Вид функции  $\operatorname{Re} \mathcal{G}(\varepsilon)$  позволяет сделать вывод о том, что решения уравнения (2) на интервале  $[-\varepsilon(M), \varepsilon(M)]$  будут существовать для широкого класса возмущений.

Таким образом, поведение вещественной части функции Грина графена при  $-\varepsilon(M) < \varepsilon < \varepsilon(M)$  свидетельствует о высокой чувствительности плотности состояний при данных значениях энергии к разного рода возмущениям, обусловленным дефектами и другими изменениями кристаллической структуры, в частности, о возможности образования локализованных возбуждений с энергиями, близкими к фермиевской (см, например, [7–10,15]). При этом, вообще говоря, несущественно, будет данное возмущение вырожденным, когда функцию  $\mathcal{S}(\varepsilon, \Lambda_{ik})$  можно записать в явном виде, или нет: квазилокализованные состояния будут возникать, обогащая электронный спектр вблизи  $\varepsilon = \varepsilon_F$ .

В качестве примера влияния такого невырожденного возмущения рассмотрим локальные спектральные плотности атомов разных координационных сфер изолированной вакансии, образованной в графеновом монослое. Результаты расчетов частично представлены на рис. 3, где для иллюстрации приведены спектральные плотности  $\rho(\varepsilon, i) \equiv (1/\pi) \operatorname{Im} \lim_{\gamma \downarrow 0} \mathcal{G}(\varepsilon + i\gamma)$  ближайшего, второго, седьмого и десятого соседей вакансии.

В [10,15] было показано, что при  $\varepsilon = \varepsilon(K)$  вакансия образует острый пик на суммарной плотности состояний  $g(\varepsilon) = (1/\pi) \operatorname{Im} \lim_{\gamma \downarrow 0} \mathcal{G}(\varepsilon + i\gamma)$ . Как видно на рис. 3,

для некоторых координационных сфер спектральные плотности действительно имеют острый пик при данном значении энергии. Эти атомы принадлежат подрешетке, которая не содержит вакансии (пусть это будет подрешетка B). Локальные спектральные плотности атомов одной с вакансией подрешетки (т.е. подрешетки A) сохраняют при  $\varepsilon = \varepsilon(K)$  ту же дираковскую сингулярность, что и плотность состояний идеального графена (см. рис. 2).

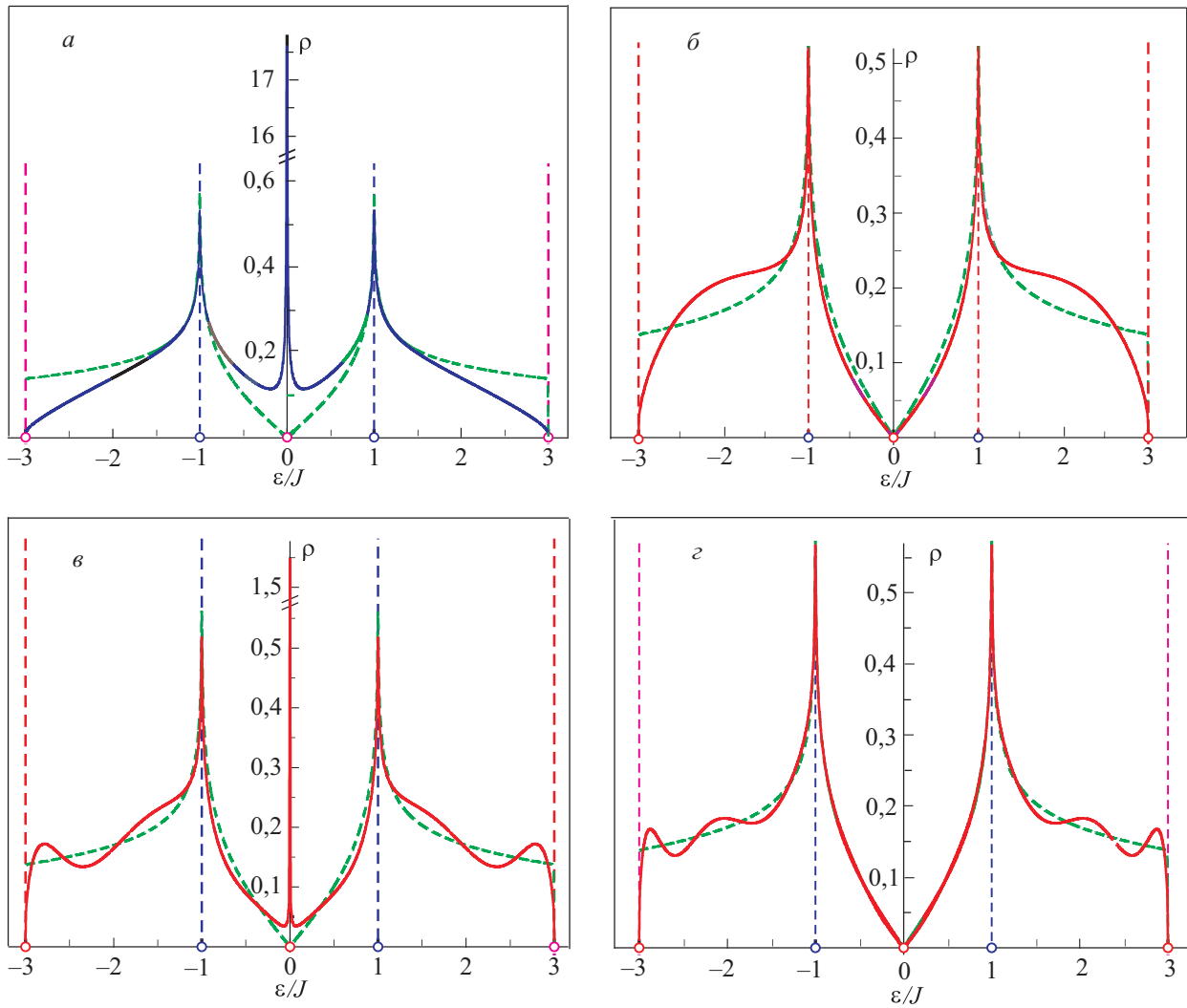


Рис. 3. Локальные плотности электронных состояний соседей вакансии: ближайшего (а), второго (б), седьмого (в), десятого (г); штриховая линия — плотность электронных состояний идеального графена.

Это можно доказать, используя формулу, полученную в [21], которая связывает произвольный матричный элемент функции Грина в формализме метода якобиевых матриц  $\mathcal{G}_{mn}(\varepsilon) = \langle m | (\varepsilon \hat{\mathcal{L}} - \mathcal{H})^{-1} | n \rangle$  с локальной функцией Грина  $\mathcal{G}_{00}(\varepsilon) \equiv \mathcal{G}(\varepsilon) = \langle 0 | (\varepsilon \hat{\mathcal{L}} - \mathcal{H})^{-1} | 0 \rangle$ :

$$\mathcal{G}_{mn}(\varepsilon) = -\mathcal{P}_m(\varepsilon) \mathcal{Q}_n(\varepsilon) + \mathcal{P}_m(\varepsilon) \mathcal{P}_n(\varepsilon) \mathcal{G}_{mn}(\varepsilon); \quad m < n. \quad (4)$$

Здесь  $|m\rangle$  и  $|n\rangle$  — векторы ортонормированного базиса  $\{|n\rangle\}_0^\infty$ , который получается путем ортогонализации последовательности  $\{\hat{\mathcal{H}}^n | 0 \rangle\}_0^\infty$  [18–20], где  $|0\rangle$  — некоторый порождающий вектор в пространстве возбуждений атомов решетки графена (в рассматриваемом случае — ближайшего соседа вакансии). Полиномы  $\mathcal{P}(\varepsilon)$  и  $\mathcal{Q}(\varepsilon)$  определяются из следующих рекуррентных соотношений:

$$b_n \{\mathcal{P}, \mathcal{Q}\}_{n+1}(\varepsilon) = (\varepsilon - a_n) \{\mathcal{P}, \mathcal{Q}\}_n(\varepsilon) - b_n \{\mathcal{P}, \mathcal{Q}\}_{n-1}(\varepsilon) \quad (5)$$

при начальных условиях  $\mathcal{P}_{-1}(\varepsilon) = \mathcal{Q}_0(\varepsilon) = 0, \mathcal{P}_0(\varepsilon) = 1$  и  $\mathcal{Q}_1(\varepsilon) = b_0^{-1}$ ;  $a_n$  и  $b_n$  — соответственно диагональные и недиагональные элементы якобиевой матрицы, в виде которой представляется гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}$  в ортонормированном базисе  $\{|n\rangle\}_0^\infty$ . Из (4) следует, что

$$\varrho_n(\varepsilon) \equiv \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \lim_{\gamma \downarrow 0} \mathcal{G}_{nn}(\varepsilon + i\gamma) = \mathcal{P}_n^2(\varepsilon) \varrho_0(\varepsilon).$$

В рассматриваемом нами случае все диагональные элементы якобиевой матрицы равны нулю, если отсчитывать энергию от значения  $\varepsilon(K)$ , т.е. от фермиевского уровня, так как в графене  $\varepsilon(K) = \varepsilon_F$ . При этом полиномы  $\mathcal{P}_n(0)$  равны нулю при всех нечетных значениях  $n$  и отличны от нуля при всех четных:

$$\mathcal{P}_{2k}(0) = \prod_{l=0}^k \frac{b_{2l}}{b_{2l+1}}.$$

Из построения якобиевой матрицы (т.е. из последовательности  $\{\hat{\mathcal{H}}^n|0\rangle\}_0^\infty$ ) вытекает, что четным  $n$  будут соответствовать атомы подрешетки  $B$ , не содержащей вакансии, а нечетным — атомы подрешетки  $A$ .

Учет взаимодействия со вторыми соседями (такие модели рассмотрены, например, в [6,10]) приведет к отличию от нуля (в меру малости отношения  $\mathcal{J}_{02}/\mathcal{J}_{01}$ ) значений полинома  $\mathcal{P}_{2k+1}(0)$ . Однако и в этом случае значения  $\varrho_n(0)$  будут осциллирующими функциями  $n$ . Данные осцилляции аналогичны осцилляциям Фриделя, хорошо известных в электронных системах (см., например, [22]) и проявляющихся в ряде электронных характеристик (см., например, [23]).

Таким образом, под влиянием различных дефектов, как правило таких, которые уменьшают величину интегралов перекрытия, в электронном спектре графена вблизи  $\varepsilon = \varepsilon_F$  (т.е. дираковской особенности на плотности состояний) возникают квазилокализованные состояния, приводящие к росту числа электронов с энергиями, близкими к фермиевской.

Отметим, что электронная плотность состояний графита (см., например, [11]) имеет глубокий минимум при  $\varepsilon = \varepsilon(K)$ , а фермиевский уровень так же, как и в графене, проходит вблизи данного значения энергии. Причем электронные плотности состояний графита и графена на интервале  $[-\varepsilon(M), \varepsilon(M)]$  мало отличаются по виду. Это позволяет утверждать, что влияние дефектов на электронные спектры графита и графена будет практически одинаковым.

### 3. Фононный спектр графита, интеркалированного металлами

Особенности фононного спектра и обусловленные ими отличия в поведении ряда физических свойств графита связаны с присущей данному соединению чрезвычайно сильной анизотропией межатомного взаимодействия. К настоящему времени накоплен большой материал по структуре графита и его колебательным характеристикам, которые позволяют определить характер взаимодействия как между атомами, лежащими в одном слое, так и между атомами из соседних слоев. На основании данных об упругих модулях и полученных нейтронографически дисперсионных кривых низкочастотных фононных мод вдоль высокосимметричных кристаллографических направлений [24] и соотношений, связывающих изгибную жесткость слоев в графите с силовыми постоянными [25], описывающими нецентральное внутрислойное взаимодействие; данных по неупругому рассеянию рентгеновского из-

лучения [26], а также данных по рамановскому и инфракрасному рассеянию света [27] в работе [12] была предложена модель, позволяющая на микроскопическом уровне с высокой точностью рассчитывать фононный спектр графита и его колебательные характеристики. Данная модель уточняет модели, предложенные ранее другими авторами (см., например, [24,28]), учетом взаимодействия со «вторыми межплоскостными» соседями, т.е. с атомами, расположенными на расстоянии

$$r_5 = \sqrt{\left(\frac{c}{2}\right)^2 + \frac{a^2}{3}} \approx 3,63 \text{ \AA}.$$

Как было показано в [12], учет этих взаимодействий существенен, так как каждый атом (в зависимости от того, к какой подрешетке он принадлежит) имеет 6 или 12 соседей, расположенных на расстоянии  $r_5$ , и только половина атомов имеет двух соседей на расстоянии  $r_4 = c/2 \approx 3,35 \text{ \AA}$  ( $r_5/r_4 \approx 1,087$ ).

Как показано в [29], 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  $\sim (C_{44}/C_{11})^2 \sim 10^{-5}$ . Поэтому при частотах  $\omega > \omega_{TO}^\Gamma$  и  $\omega > \omega_{LO}^\Gamma$  соответственно, когда изочастотные поверхности колебательных ветвей, поляризованных в плоскости слоя, становятся открытыми вдоль оси  $c$ , фононный спектр приобретает практически двумерный характер, и спектральные плотности, порожденные смещениями атомов вдоль слоев ( $\varrho_{ab}(\omega)$ ) и вдоль направления слабой связи ( $\varrho_c(\omega)$ ), представляют собой плотности фононных состояний графеновых монослоев для не зависящих друг от друга атомных колебаний, поляризованных в плоскости слоя и в перпендикулярном к нему направлении.

Функция  $\varrho_c(\omega)$  приобретает двумерный характер при  $\omega > \omega_{LO}^\Gamma$ . При этом ее вид соответствует фононной плотности состояний двумерной скалярной модели, т.е. полностью аналогичен *электронной плотности графена* (см. рис. 2). Так, на функции  $\varrho_c(\omega)$  имеется особенность, полностью аналогичная дираковской особенности на плотности электронных состояний графена. Эта особенность также соответствует  $K$ -точке зоны Бриллюэна.

На рис. 4 представлены нормированная на единицу фононная плотность состояний графита и вклад в нее колебаний атомов обеих подрешеток, поляризованных вдоль оси шестого порядка (верхний фрагмент), а также нормированная на единицу спектральная плотность поляризованных вдоль оси  $c$  колебаний и вещественная часть соответствующей локальной функции

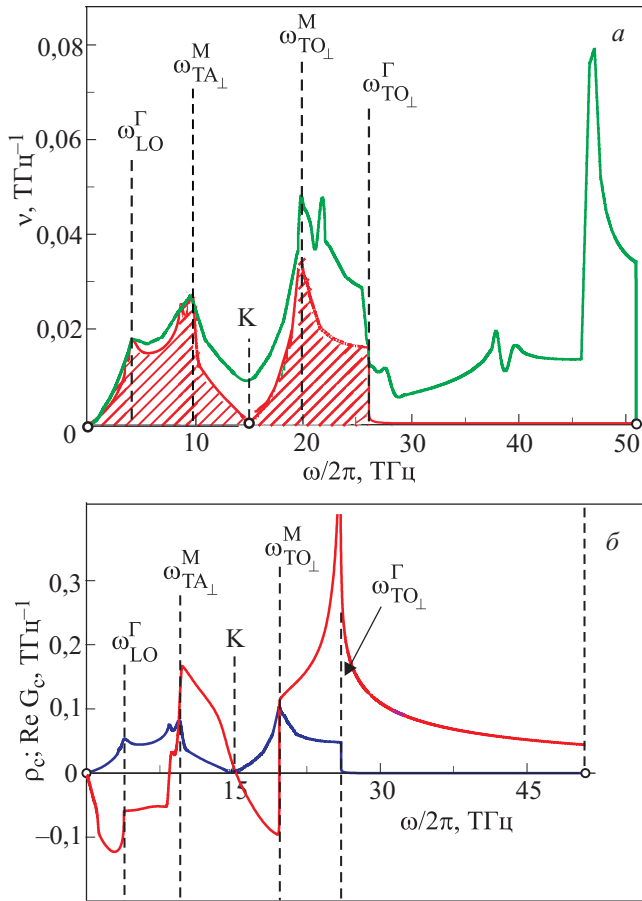


Рис. 4. Фононная плотность состояний графита  $\nu/\omega$  и вклад в нее смещений атомов обеих подрешеток в нормальном к слоям направлении (площадь под соответствующей кривой заштрихована) (а);  $\rho_c$  — нормированный на единицу вклад в фононную плотность от смещений атомов вдоль оси  $c$  (толстая линия) и вещественная часть соответствующей локальной функции Грина (тонкая линия) (б).

Грина. Данные кривые\*, аналогичные представленным на рис. 2, дают основание предполагать, что разного рода дефекты (например, интеркалированные в графит металлы) будут обуславливать возникновение локализованных колебаний с частотами вблизи частоты  $\omega_K$  и приводить к значительному возрастанию числа фононов вблизи этой частоты.

Рассмотрим, пожалуй, наиболее интересные примеры интеркалированного графита — структуры  $C_6Ca$  и  $C_6Yb$ . Как уже отмечалось во Введении, они переходят в сверхпроводящее состояние при температурах 11,5 и 6,5 К соответственно.

Эти структуры состоят из графеновых монослоев, между которыми располагаются 2D треугольные решетки металла с периодом  $a\sqrt{3}$ . При этом атомы обеих

подрешеток графеновых монослоев расположены друг под другом. Период решетки в направлении, перпендикулярном слоям в обоих соединениях,  $c' \approx 4,5 \text{ \AA}$  [13,14]. Отсутствие на сегодняшний день данных по акустическим, оптическим и другим свойствам данных соединений, которые позволили бы восстановить параметры межатомного взаимодействия, вынуждают нас сделать некоторые предположения, которые, впрочем, не должны качественно и даже заметным образом количественно сказаться на поведении интересующих нас спектральных характеристик. Пренебрежем взаимодействием атомов углерода и металла, находящихся в разных слоях, а взаимодействие металлических атомов, расположенных в одном слое, будем считать чисто центральным, т.е. описывающие его матрицы силовых постоянных имеют вид

$$\Phi_{ik}(\Delta) = -\alpha(\Delta) \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2},$$

где  $\Delta = a\sqrt{3}$ . Величину  $\alpha(a\sqrt{3})$  можно определить по имеющимся данным [30] о модуле Юнга поликристаллов Ca и Yb.  $E_{Ca} \approx 2,6 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2$ ,  $E_{Yb} \approx 1,815 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2$ , откуда величина  $\alpha(a\sqrt{3})$  в монослоях кальция  $\approx 4000 \text{ дин/см}$ , а в монослоях иттербия  $\approx 2750 \text{ дин/см}$ .

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. больше, 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 не изменяются, не меняются и силовые постоянные, описывающие соответствующие межатомные взаимодействия, и величину  $\beta(r_{C-Me})$  можно найти из условия симметрии тензора упругих модулей относительно перестановки пары индексов, которое в данном случае примет вид

$$\beta_z\left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right) + 6\beta(a) + 4\beta\left(\frac{2a}{\sqrt{3}}\right) = 2\left[\left(\frac{c'}{2a}\right)^2 - \frac{1}{3}\right]\beta(r_{C-Me}), \tag{6}$$

откуда  $\beta(r_{C-Me}) \approx 309,6 \text{ дин/см}$ , как для взаимодействия углерода с кальцием, так и для взаимодействия углерода с иттербием.

\* На рисунке указано, каким точкам на первой зоне Бриллюэна соответствуют частоты особенностей ван Хова. Обозначения фононных мод те же, что и в [12,24].

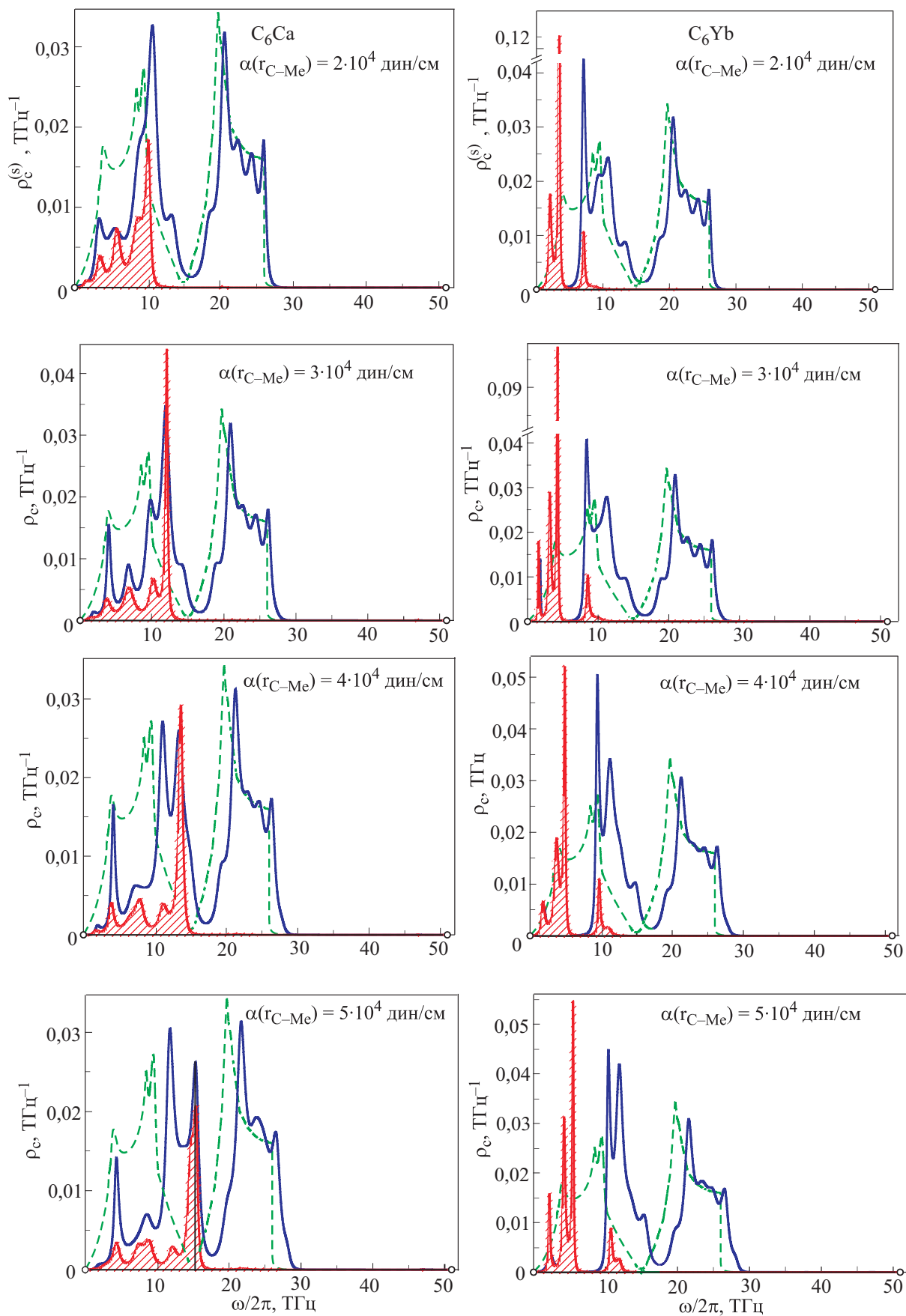


Рис. 5. Парциальные вклады в фоновую плотность состояний интеркалированного графита от смещений вдоль оси  $c$  атомов углерода и металла (площади под кривыми заштрихованы). Штриховые линии на всех фрагментах соответствуют чистому графиту.

Данными для определения силовой постоянной  $\alpha(r_{C-Me})$ , характеризующей центральное взаимодействие между атомами металла и углерода, мы не располагаем. Исходя из расстояния между атомами углерода и интеркалированного в графит металла, естественно предположить, что значение этой величины будет лежать в интервале от  $\alpha(r_{C-Me}) \approx 1,96 \cdot 10^4$  дин/см до  $\alpha(a) \approx 5,05 \cdot 10^4$  дин/см [12]. Рассмотрим четыре варианта значений величины  $\alpha(r_{C-Me})$ : 2, 3, 4 и 5 ( $\times 10^4$  дин/см).

На рис. 5 приведены частотные зависимости парциальных вкладов в фоновую плотность состояний от смещений атомов углерода и интеркалированного в графит металла в перпендикулярном слое направлении. Площадь под кривыми, соответствующими парциальным вкладом атомов интеркалированного металла, заштрихована. Видно, что в соединении  $C_6Ca$  на парциальных вкладах  $\rho_c^{(s)}(\omega)$  как интеркалирующего металла, так и углерода формируются острые резонансные максимумы, которые с ростом взаимодействия углерода с интеркалянтom смещаются к середине частотного

интервала  $[\omega_{TA_1}^M; \omega_{TO_1}^M]$  на соответствующей характеристике чистого графита (см. рис. 4), что обогащает фоновыми частотный интервал вблизи  $K$ -точки первой зоны Бриллюэна, через который проходит фермиевский уровень 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  $K$ -точки первой зоны Бриллюэна можно говорить только при  $\alpha(r_{C-Me}) \sim (4-5) \cdot 10^4$  дин/см (температура сверхпроводящего перехода в  $C_6Ca$  почти в 1,8 раз выше, чем в  $C_6Yb$ ).

Отметим, что острые резонансные пики на плотности состояний, которые характерны для состояний, локализованных вблизи изолированного примесного атома, в данном случае возникают для атомов металла, которые образуют периодическую структуру. Такое поведение спектральных плотностей обусловлено малостью взаимодействия между металлическими атомами из-за большого удаления их друг от друга (межатомные расстояния в плоскостях металлических

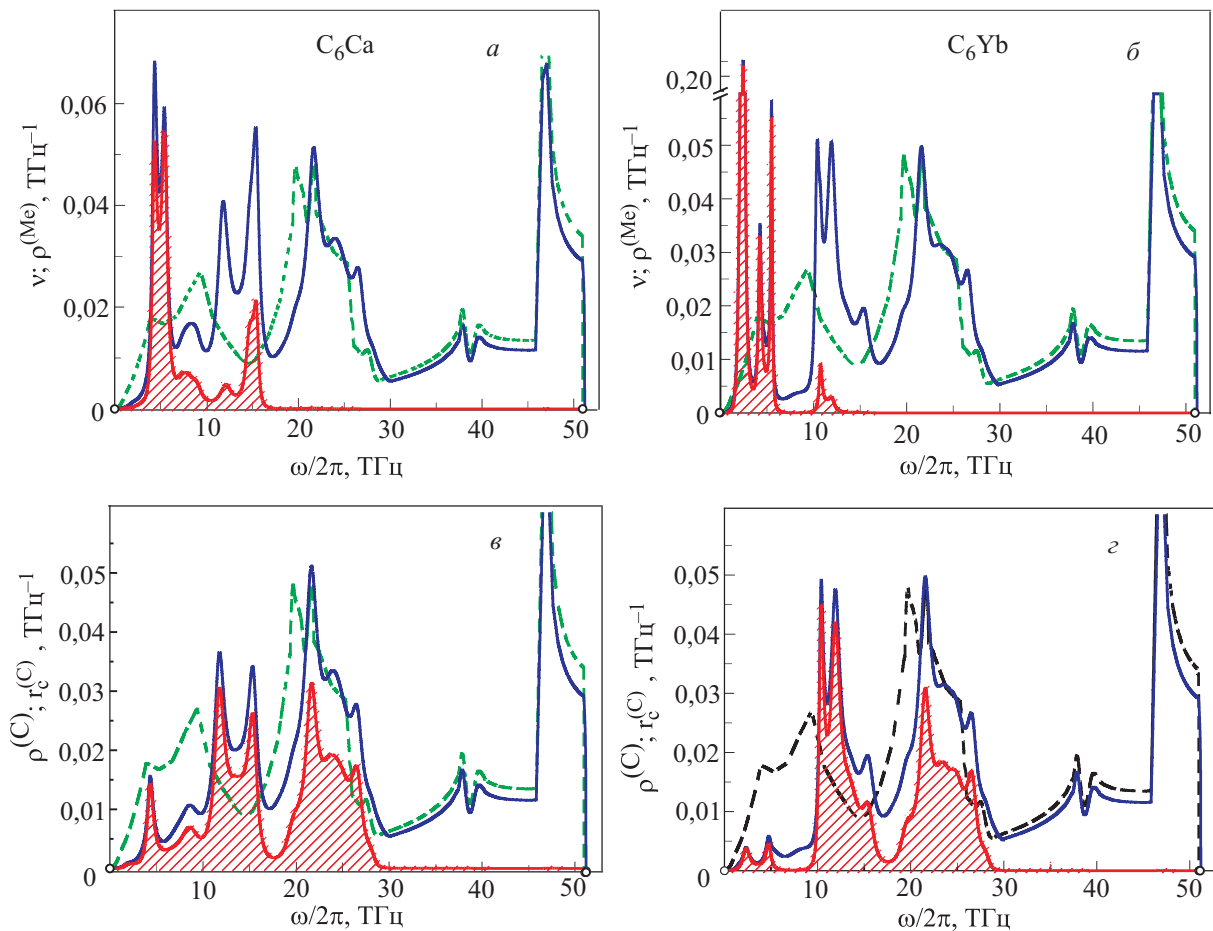


Рис. 6. Фононные плотности состояний интеркалированного графита и вклад в них от смещений атомов металла (а, б) парциальные вклады в фононные плотности состояний от всех смещений атомов углерода и смещений атомов углерода вдоль оси  $c$  (в, г) (площади под кривыми заштрихованы). Параметр  $\alpha(r_{C-Me}) = 5000$  дин/см. Штриховые линии на всех фрагментах — фононная плотность состояний чистого графита.



слоев и расстояние между атомами из соседних слоев металла отличаются незначительно).

На рис. 6 для интеркалированных соединений  $C_6Ca$  и  $C_6Yb$  представлены полные фононные плотности состояний и парциальные вклады в данные величины от атомов интеркалирующего металла (верхние фрагменты, площади под кривыми  $\rho^{(Me)}(\omega)$  заштрихованы). На рис. 6, в, г представлены парциальные вклады в фононные плотности состояний от всех смещений атомов углерода  $\rho^{(C)}(\omega)$  и смещений атомов углерода вдоль оси  $c$   $\rho_c^{(C)}(\omega)$ . Для сравнения на всех фрагментах рис. 6 штриховой линией изображена фононная плотность состояний чистого графита.

Видно, что интеркаляция заметным образом перестраивает спектр фононов не только в области низких частот, соответствующих полосам квазинепрерывного спектра интеркалирующих металлов, но и в гораздо более высокочастотном интервале  $[\omega_{TA_1}^M; \omega_{TO_1}^M]$ . Причем наличие интеркалянта существенно сказывается на колебательном спектре атомов углерода, главным образом на колебаниях, поляризованных вдоль оси  $c$ . В случае интеркаляции более легкими атомами кальция отмеченный эффект проявляется заметно сильнее.

В обзоре [31] содержится утверждение, что в соединении  $MgB_2$  электроны наиболее сильно взаимодействуют с двумя изгибными модами. Последнее утверждение представляется весьма интересным для описания эволюции температуры сверхпроводящего перехода в интеркалированном графите. Действительно, при интеркаляции графита металлами, атомы которых имеют существенно большую массу, чем углерод, средняя фононная частота, естественно, понижается (см. рис. 6). В то же время интеркаляция иттербием и, особенно, кальцием, как видно на рис. 5, 6, несколько повышает среднюю частоту колебаний в *квазиизгибной ветви*. Кроме того, представляется особенно интересным, что интеркаляция атомами  $Ca$  и  $Yb$  приводит к значительному росту числа квазиизгибных фононов, значения квазиимпульса которых соответствуют окрестностям  $K$ -точки первой зоны Бриллюэна, вблизи которой в электронном спектре расположен фермиевский уровень. Отметим, что при интеркаливании графита литием, масса которого меньше массы углерода, температура сверхпроводящего перехода  $T_c \approx 1,9$  К [32], т.е. существенно ниже, чем при интеркаляции кальцием или иттербием. Литий более чем вдвое легче углерода, и его колебания слабо перестроят фононный спектр графита вблизи  $K$ -точки первой зоны Бриллюэна, а будут сосредоточены в более высокочастотной области  $\omega \gtrsim \omega_{TO_1}$  (рис. 4).

Таким образом, изменение параметров, характеризующих интеркалирующую примесь металла, может существенно влиять на температуру сверхпроводя-

щего перехода и, наоборот, повышение  $T_c$  в интеркалированном соединении может свидетельствовать о росте числа квазиизгибных фононов с частотами вблизи  $\omega = \omega_{TA_1}^K = \omega_{TO_1}^K$ .

#### 4. Выводы

В настоящей работе показано, что присущая электронному спектру графена, а также электронному и фононному спектрам графита  $V$ -образная особенность на плотности состояний приводит при наличии широкого класса дефектов к формированию острых резонансных максимумов, энергии которых будут расположены вблизи минимума этой особенности, который соответствует  $K$ -точке на первой зоне Бриллюэна. То обстоятельство, что энергии данных пиков расположены в середине полосы квазинепрерывного спектра, а не вблизи ее краев, как в случае «обычных» квазилокальных состояний, может приводить к осциллирующим зависимостям их величины от расстояния до дефекта.

С тех же позиций проанализирован процесс формирования острых резонансных пиков на фононной плотности состояний графита, интеркалированного металлами, в зависимости от массы интеркалянта и его связи с атомами углерода. Наличие корреляции между температурой сверхпроводящего перехода и заселенностью квазиизгибными фононами частотного интервала, соответствующего той же  $K$ -точке на первой зоне Бриллюэна, свидетельствует в пользу предположения о наиболее сильном взаимодействии электронов именно с квазиизгибными фононами [31].

Для нас огромная честь посвятить эту работу 90-летию со дня рождения основателя Физико-технического института низких температур Бориса Иеремиевича Веркина — выдающегося ученого и замечательного человека, признательность которому мы сохраним навсегда. Один из авторов (А.Ф.) вспоминает с глубоким уважением академика Б.И. Веркина, который был одним из основоположников физики низких и сверхнизких температур, физики магнетизма и биофизики в Кошице, что послужило основой для длительного научного сотрудничества между Кошице и Харьковом.

Работа частично поддержана Грантами № 23/09-Н НАН Украины и № 4119 УНТЦ, а также Грантами *Slovak and Development under contact* No APVV-0006-07 и *VEGA* No 1/0159/09.

1. M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **51**, 1 (2002).
2. P.R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
3. K. Novoselov, A.K. Geim, and S.V. Morozov, *Science* **306**, 666 (2004).

4. K. Novoselov, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 10451 (2005).
5. Ю.Е. Лозовик, С.П. Меркулов, А.А. Соколик, *УФН* **178**, 757 (2008).
6. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K. Novoselov, and A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
7. Yu.V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Phys. Rev.* **B73**, 241402 (2006).
8. Yu.V. Skrypnik and V.M. Loktev, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 1049 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 818 (2008)].
9. C. Bena and S.A. Kivelson, *Phys. Rev.* **B72**, 125432 (2005).
10. V.M. Pereira, F. Guinea, J.M.B. Lopes dos Santos, N.M.R. Peres, and A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **96** 036801 (2006).
11. J.W. McClue, *Phys. Rev.* **108**, 612 (1957).
12. И.А. Господарев, К.В. Кравченко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **35**, 751 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, вып. 7 (2009)].
13. T.E. Weller, M. Ellerby, S.S. Saxena, R.P. Smith, and N.T. Skipper, *Nat. Phys.* **1**, 39 (2005).
14. 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).
15. Shanglun Wu, Lei Jing, Qunxiang Li, Q.W. Shi, Jie Chen, Xiaoping Wang, and Jinlong Yang, *arXiv: 0711.1018 [cond. Mat.mes-hall]*, 7 Nov (2007).
16. И.М. Лифшиц, *ДАН СССР* **48**, 83 (1945).
17. А.М. Косевич, *Теория кристаллической решетки*, Харьков, Изд-во Харьковского университета (1988).
18. В.И. Пересада, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968).
19. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975) [*Low Temp. Phys.* **1**, 227 (1975)].
20. R. Haydock, in: *Solid State Physics* **35**, H. Ehrenreich *et al.* (eds.), Academic Press, New York (1980), p. 129.
21. А.В. Котляр, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **32**, 343 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 256 (2006)].
22. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, Москва (1974).
23. Ye.S. Avotina, Yu.A. Kolesnichenko, A.N. Omelyanchouk, A.F. Otte, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev.* **B71**, 115430 (2005).
24. R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H.G. Smith, *Phys. Rev.* **B5**, 4951 (1972).
25. 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)].
26. J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejón, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 075501 (2004); *ibid.* **2**, 139 (1981).
27. M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
28. L. Wirtz and A. Rubio, *Solid State Commun.* **131**, 141 (2004).
29. А.М. Косевич, Е.С. Сыркин, and С.Б. Феодосьев, *Phys. Low-Dim. Str.* **3**, 47 (1994).
30. *Интернет-справочник химика* (www.chem.100.ru).
31. Е.Г. Максимов, *УФН* **178**, 175 (2008).
32. I.T. Belash, A.D. Bronnikov, O.V. Zharikov, and A.V. Pal'nichenko, *Solid State Commun.* **69**, 921 (1989).

### Effect of defects on quasiparticles spectra of graphite and graphene

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

It is shown that the spectral density of phonons polarized along  $c$  axis has in graphite the V-type singularity analogous to so-called Dirac singularity typical for the graphene electron density of states. We study the appearance of quasilocalized states which increase number of quasiparticles near this singularity by using as examples the phonon spectra of graphite intercalated by metals and electron spectra of graphene containing vacancies. It is proved that in the electron spectrum of graphene with isolated vacancy the quasilocalized states exist only for atoms from sublattice not containing this defect.

PACS: **63.20.-e** Phonons in crystal lattices;  
**63.22.+m** Phonons or vibrational states in low-dimensional structures and nanoscale materials;  
**73.20.At** Surface states, band structure, electron density of states.

Keywords: quasiparticle spectrum, quasi-two-dimensional crystals, graphene, graphite, Green function.