

Фононная теплоемкость графеновых нанопленок и нанотрубок

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

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

К.А. Минакова

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

Статья поступила в редакцию 20 августа 2016 г., опубликована онлайн 26 декабря 2016 г.

На основе проведенных на микроскопическом уровне расчетов количественно описана фононная часть теплоемкости сверхтонких графеновых нанопленок — биграфена и триграфена, а также одностеночных графеновых нанотрубок. Проанализирована природа изгибной жесткости графеновых монослоев и выделены температурные интервалы, на которых вид температурной зависимости теплоемкости определяется вкладами изгибных колебаний. Исследован вклад в фононную теплоемкость графеновых нанотрубок изгибных волн, распространяющихся по их поверхности, и изгибных колебаний трубки как целого одномерного объекта, а также вклад крутильных колебаний

На основі проведених на мікроскопічному рівні розрахунків кількісно описано фононну частину теплоємності надтонких графенових наноплівки — біграфену й триграфену, а також одностіночних графенових нанотрубок. Проаналізовано природу згибної жорсткості графенових моношарів та виділені температурні інтервали, на яких вигляд температурної залежності теплоємності визначається внесками згибних коливань. Досліджено внесок в фононну теплоємність графенових нанотрубок згибних хвиль, що розповсюджуються по їхній поверхні, та згибних коливань трубки як цілого одновимірного об'єкту, а також внесок крутильних коливань.

PACS: **63.20.–e** Фононы в кристаллических решетках;
63.20.Dj Фононные состояния и зоны, нормальные моды и дисперсия фононов;
65.40.Ва Теплоемкость.

Ключевые слова: фононная теплоемкость, сильно анизотропные кристаллы, графит, графен, углеродная нанотрубка, изгибные и крутильные колебания.

1. Введение

Среди огромного числа как фундаментальных, так и прикладных работ по изучению разнообразных физических свойств наноматериалов, изучение графеновых нанопленок и графеновых нанотрубок занимает, безусловно, особое место. Хотя, на первый взгляд, с прикладной точки зрения фононные спектры и колебательные характеристики этих структур представляются не столь актуальными, как спектры некоторых других квазичастичных возбуждений и обусловленные ими свойства (например, электронные и магнитные), реально это не так. Прежде всего, фононный спектр оп-

ределяет устойчивость структуры, что особо важно для формирования нанобразований. Кроме того, многие свойства нанообъектов, как реально наблюдаемые и применяемые на практике в настоящее время, так и такие, обнаружить или получить которые в настоящее время только стремятся (например, сверхпроводимость графеновых структур), происходят при существенном и даже определяющем участии фононов.

Двумерные (2D) графеновые листы являются «строительным материалом» для трехмерных кристаллов графита различных модификаций, квазидвумерных нанопленок (биграфен, триграфен и т.д.), квазиодномерных нанотрубок и «квазинульмерных» молекул фуллерена.

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

Важнейшей вехой в изучении проявления квазинизкоразмерных особенностей фононных спектров в теплоемкости слоистых и цепочечных структур стали работы И.М. Лифшица [1,2]. В работе [1] впервые было отмечено, что для одно- и двумерных структур, если рассматривать их в трехмерном пространстве, когда каждый атом имеет три степени свободы, законы дисперсии длинноволновых фононов, поляризованных нормально к слоям или цепочкам, имеют вид, характерный для волн изгиба в упругих пластинах или стержнях (т.е. $\omega \sim k^2$, см., например, [3]). Закон дисперсии длинноволновых фононов, поляризованных вдоль слоев или цепочек, сохраняет обычный звуковой характер (частота ω пропорциональна значению квази-волнового вектора k). При низких температурах вклад изгибных мод в колебательную теплоемкость пропорционален температуре T для двумерных структур и \sqrt{T} — для одномерных.

Изолированные одно- и двумерные структуры достаточно больших размеров (т.е. таких размеров, при которых можно говорить о длинноволновом пределе) существовать не могут [4]. Устойчивость реальных слоистых и цепочечных кристаллов определяется слабым взаимодействием между атомами разных слоев или цепочек. Влияние такого слабого взаимодействия учтено в работе [2], где в *длинноволновом приближении* было показано, что низкотемпературная теплоемкость слоистых кристаллов:

$$C_v^{(2D)}(T) \sim \begin{cases} T^3; & T \ll \frac{C_{44}}{C_{11}} \Theta_{2D} \\ T^2; & \frac{C_{44}}{C_{11}} \Theta_{2D} \ll T \ll \sqrt{\frac{C_{33}}{C_{11}}} \Theta_{2D}, \\ T; & \sqrt{\frac{C_{33}}{C_{11}}} \Theta_{2D} \ll T \ll \Theta_{2D} \end{cases} \quad (1)$$

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

Для низкотемпературной теплоемкости цепочечных кристаллов (вдоль цепочек направлена ось x) справедливо

$$C_v^{(1D)}(T) \sim \begin{cases} T^3; & T \ll \frac{C_{44}}{C_{11}} \Theta_{1D} \\ T^{5/2}; & \frac{C_{44}}{C_{11}} \Theta_{1D} \ll T \ll \sqrt{\frac{C_{33}}{C_{11}}} \Theta_{1D} \\ \sqrt{T}; & \sqrt{\frac{C_{33}}{C_{11}}} \Theta_{1D} \ll T \ll \Theta_{1D} \end{cases} \quad (2)$$

(Θ_{1D} — дебаевская температура изолированной линейной цепочки).

Выдающимся результатом работ [1,2] было предсказание возможности более быстрого роста низкотемпературной теплоемкости с температурой, чем это формально следовало из теории Дебая. Подчеркнем, что эти результаты были получены в длинноволновом приближении, том же, что и результаты дебаевской теории.

Проведенные во второй половине прошлого века многочисленные нейтронографические эксперименты по определению дисперсии фононов в большом числе слоистых соединений (см., например, [5]) *только для кристаллов графита* показали наличие отчетливо выраженной квазиизгибной фононной моды с квадратичным законом дисперсии в длинноволновой области [6]. Для нескольких слоистых кристаллов дихалькогенидов переходных металлов нейтронографические измерения показали отклонение закона дисперсии одной из поперечных акустических мод от звукового [7,8]. Это отклонение, хотя и заметное глазу, весьма незначительно и качественно изменить характер температурной зависимости теплоемкости не может.

Даже в графите (см. рис. 1) ярко выраженный квадратичный закон дисперсии имеет место для моды TA_{\perp} в низкочастотном диапазоне

$$\omega \leq \omega_{LO}(\Gamma) = \omega_{TO_{\perp}}(\Gamma) \approx 4 \text{ ТГц}$$

(отмечен на рисунке штриховой рамкой). В этом частотном диапазоне присутствуют поляризованные нормально слоям продольные фононы и в поведении колебательных термодинамических характеристик еще не проявляются двумерные особенности. Упругие модули графита, полученные из нейтронографических [6] и акустических [9] измерений, приведены в табл. 1. Откуда следует, что частота, которая соответствует температуре $\Theta_D \sqrt{C_{33}/C_{11}}$, приблизительно равна 9,5 ТГц (для графита $\Theta_D \approx 2500 \text{ К}$). Как видно на рис. 1, при частотах, больших данной частоты, закон дисперсии моды TA_{\perp} далек от квадратичного (максимальная частота фононной моды TA_{\perp} равна $\omega_{TA_{\perp}}(\text{К}) \approx 15 \text{ ТГц}$).

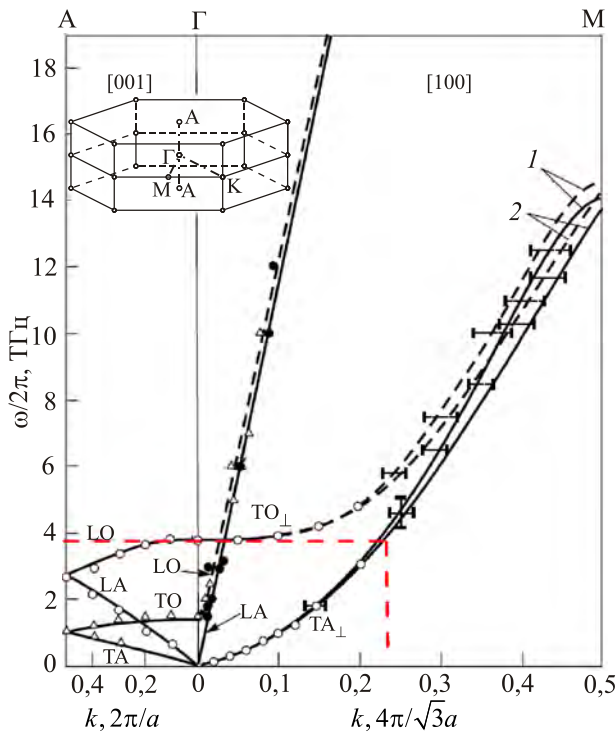


Рис. 1. Полученные нейтронографически [6] фоннные дисперсионные кривые в низкочастотной области колебательного спектра. Выделен частотный диапазон, на котором закон дисперсии моды TA_{\perp} близок к квадратичному. На вставке: первая зона Бриллюэна графита с указанием положений высокосимметричных точек Γ , A , M и K .

Вместе с тем на температурных зависимостях теплоемкости как графита, так и ряда других слоистых кристаллов (см., например, [10–13]), наблюдаются весьма протяженные прямолинейные участки, причем наблюдаются они как на температурных интервалах, близких к указанному в (1), так и при существенно более низких температурах.

Еще раз отметим, что работы [1,2] выполнены в длинноволновом (дебаевском) приближении. Однако, как видно на рис. 1, колебательный спектр графита содержит коротковолновые акустические фононы и низкочастотные оптические моды. Учесть вклад таких колебаний в низкотемпературные термодинамические характеристики можно только на микроскопическом уровне.

Цель настоящей работы — объяснение на основе выполненных на микроскопическом уровне расчетов поведения температурной зависимости теплоемкости графита и сверхтонких графеновых нанопленок бигра-

фена и триграфена, а также графеновых нанотрубок, в колебательных спектрах которых должны проявляться отличительные особенности, присущие как 1D, так и 2D структурам, в частности изгибные моды.

2. Изгибная жесткость графеновых слоев и фоннные спектры графита и графеновых нанопленок

Кристалл графита состоит из слабо связанных между собой ван-дер-ваальсовыми силами графеновых монослоев, расстояние между которыми $c_0/2 \equiv \Delta_4 \equiv |\Delta_4| \approx 3,35 \text{ \AA}$ (см. рис. 2). Поскольку ван-дер-ваальсово взаимодействие принято считать изотропным, описывающие это взаимодействие матрицы силовых постоянных можно записать как

$$\Phi_{ik}(\Delta) = -\alpha(\Delta) \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2} - \beta(\Delta) \delta_{ik}, \quad (3)$$

где силовая постоянная $\alpha(\Delta) = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \Delta^2} - \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Phi}{\partial \Delta}$ описывает центральное взаимодействие атомов, находящихся на расстоянии Δ друг от друга, а силовая постоянная

$\beta(\Delta) = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Phi}{\partial \Delta}$ — нецентральное взаимодействие этих

атомов. Поскольку вектор $\Delta_4 = (0, 0, \Delta_4)$, то возвращающая сила, обуславливающая колебания соответствующих атомов, обеспечивается исключительно нецентральными силами. Поэтому при описании межслоевого взаимодействия, несмотря на его малость (у графита отношение $C_{11}/C_{44} \sim 300$ [6]), нельзя ограничиться только взаимодействием ближайших соседей из соседних слоев, поскольку в этом случае расстояние Δ_4 следовало бы считать равновесным, а следовательно, величину $\beta(\Delta_4)$ равной нулю. Это привело бы к потере решеткой устойчивости. Кроме того, соседи, находящиеся на расстоянии Δ_4 , имеются только у атомов одной из подрешеток (обозначим эту подрешетку A). Как видно на рис. 2, каждый атом этой подрешетки имеет двух соседей на расстоянии $\Delta_4 \approx 3,35 \text{ \AA}$ и шесть соседей на расстоянии $\Delta_5 = \sqrt{\Delta_4^2 + \Delta_1^2} \approx 3,64 \text{ \AA}$. Каждый атом другой подрешетки (подрешетки B) имеет двенадцать соседей на расстоянии Δ_5 . Поэтому для адекватного описания вклада межслоевых ван-дер-ваальсовых взаимодействий в фоннный спектр графита следует учесть и соседей, находящихся на расстоянии Δ_4 , и соседей, находящихся на расстоянии Δ_5 .

Таблица 1. Упругие модули графита

Источник	$C_{ik} \cdot 10^{10} \text{ Pa}$				
	C_{11}	C_{66}	C_{33}	C_{44}	C_{13}
[6]	106 ± 2	44 ± 2	$3,65 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,04$	-
[9]	106	44	3,7	$0,37 \pm 0,02$	1,5

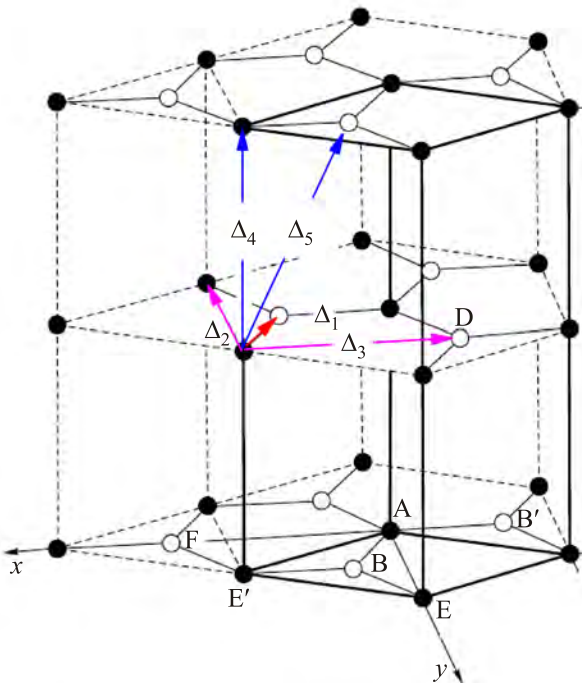


Рис. 2. Структура графита с обозначением радиус-векторов соседей, взаимодействие между которыми учитывается.

Очевидно, что равновесное расстояние $r_0^{(vdW)}$ для потенциала, описывающего межслоевое ван-дер-ваальсово взаимодействие лежит между величинами Δ_4 и Δ_5 .

Межатомное взаимодействие в каждом из графеновых монослоев является суперпозицией ковалентных, ван-дер-ваальсовых и металлических связей. Расстояние между ближайшими соседями в графеновом слое ($a_0 \equiv \Delta_1 \equiv |\Delta_1| \approx 1,415 \text{ \AA}$) меньше расстояния между ближайшими соседями в кристалле алмаза ($a_{\text{Diam}} \approx 1,57 \text{ \AA}$), но заметно больше равновесного расстояния в потенциале Морса для углерода ($r_0^{(M)} \approx 1,31 \text{ \AA}$, см., например, [14]). Взаимодействие ближайших соседей описывается анизотропным потенциалом, однако в плоскости слоя благодаря его гексагональной симметрии взаимодействие будет изотропным. Матрицы силовых постоянных для $|\Delta| = \Delta_1$ имеют вид:

$$\Phi_{ik}(\Delta) = -\alpha(\Delta) \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2} - \delta_{ik} \left[(1 - \delta_{iz} \delta_{kz}) \beta_{xy}(\Delta) + \beta_z(\Delta) \delta_{iz} \delta_{kz} \right]. \quad (4)$$

Взаимодействие со вторыми и третьими соседями в плоскости является ван-дер-ваальсовым (см. рис. 3). Отметим, что расстояния Δ_2 и Δ_3 существенно превышают величину $r_0^{(M)}$, но значительно меньше $r_0^{(vdW)}$. Поэтому взаимодействие с этими соседями носит характер сильного ван-дер-ваальсового отталкивания (см. рис. 3). Таким образом, в графеновом слое взаимодействие первых соседей имеет характер притяжения, а более удаленных вторых и третьих соседей — отталкивания. Во взаимо-

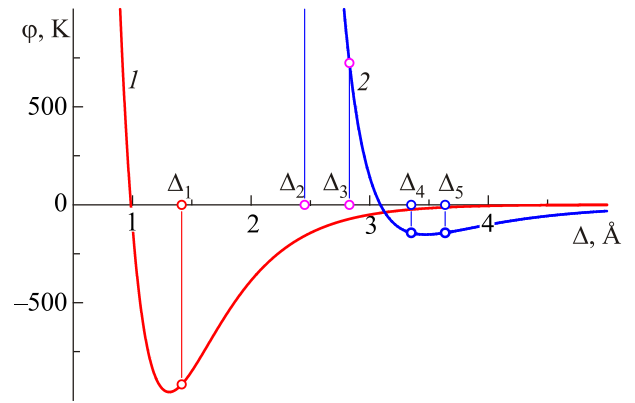


Рис. 3. Потенциал Морса, описывающий ковалентное взаимодействие атомов углерода (кривая 1) и потенциал Леннарда-Джонса, описывающий межслоевое ван-дер-ваальсово взаимодействие (кривая 2).

действию атомов из соседних слоев взаимодействие ближайших соседей (т.е. находящихся друг от друга на расстоянии Δ_4) носит характер отталкивания, а следующих соседей (на расстоянии Δ_5) — притяжения.

В работе [15] на микроскопическом уровне получена зависимость изгибной жесткости графеновых монослоев с параметрами $\beta(\Delta_i)$, описывающими действующие между атомами нецентральные силы

$$\kappa = \left(\frac{\Delta_1}{8} \right)^2 \sqrt{-\frac{6\beta(\Delta_3)}{m} \left[\frac{\beta_z(\Delta_1) + 6\beta(\Delta_3)}{\beta_z(\Delta_1) + \beta(\Delta_3)} \right]}. \quad (5)$$

Закон дисперсии моды TA_{\perp} в длинноволновом приближении имеет вид

$$\omega_{TA_{\perp}}^2(k) \approx \frac{C_{44}}{\rho} k^2 + \kappa^2 k^4, \quad (6)$$

т.е. для предельно длинноволновых колебаний все-таки имеет обычный звуковой характер, что достаточно хорошо заметно на рис. 1.

В работах [16,17] на основе анализа многочисленных данных акустических, оптических, нейтронографических и рентгеновских экспериментов без использования какого-либо модельного потенциала были определены силовые постоянные графита при учете взаимодействия первых–третьих ближайших соседей в базисной плоскости и первых–вторых соседей в соседних слоях (их значения приведены в табл. 2). Полученные силовые постоянные также показывают, что взаимодействие вторых–четвертых соседей носит характер отталкивания (описывающие их нецентральное взаимодействие силовые постоянные отрицательны), а первых и пятых соседей — притяжения (соответствующие силовые постоянные положительны). Подставив значения силовых констант $\beta(\Delta_i)$ в соотношение (5), получим величину изгибной жесткости графеновых монослоев $\kappa \approx 0,021 \text{ см}^2/\text{с}$, которая хорошо согласуется с дисперсионной кривой квазиизгибной моды TA_{\perp} на рис. 1.

Таблица 2. Силовые постоянные графита

	Δ				
	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5
α , дин/см	337882	5047,9	19647	2581,1	370,61
β , дин/см	$\beta_{xy} = 170864$ $\beta_{yx} = 170864$	-10149	-8661	-65,37	35,259

При получении силовых постоянных (табл. 2) принималось во внимание требование симметрии тензора упругих модулей относительно перестановки пар индексов (т.е. симметрии фойгтовской матрицы $C_{ik} = C_{ki}$). Для графита это условие приводит к соотношению

$$\beta_z(\Delta_1) + 6\beta(\Delta_2) + 4\beta(\Delta_3) = \frac{2}{3\Delta_1^2} \left[\Delta_4^2 \beta(\Delta_4) + (2\Delta_4^2 - \Delta_1^2) \beta(\Delta_5) \right]. \quad (7)$$

Величины межатомных расстояний Δ_4 и Δ_5 близки к равновесному значению потенциала, описывающего ван-дер-ваальсово межслоевое взаимодействие. Для таких расстояний данный потенциал может быть хорошо аппроксимирован потенциалом Леннард-Джонса $\Phi_{L-J} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\Delta} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\Delta} \right)^6 \right]$. В [16] были найдены параметры этого потенциала $\sigma \approx 3,092 \text{ \AA}$, $\epsilon \approx 152,3 \text{ К}$. С помощью данного потенциала и соотношения $C_{ik} = C_{ki}$, которое для структуры, состоящей из N графеновых слоев, примет вид

$$\beta_z(\Delta_1) + 6\beta(\Delta_2) + 4\beta(\Delta_3) = \frac{2}{3} \frac{N}{N-1} \left[\beta(\tilde{\Delta}_4) + 9 \frac{2\tilde{\Delta}_4^2 - \Delta_1^2}{\Delta_1^2} \beta(\tilde{\Delta}_5) \right]. \quad (8)$$

Для сверхтонких графеновых пленок (биграфена и триграфена) легко находятся как межатомные расстояния $\tilde{\Delta}_4$ и $\tilde{\Delta}_5$, так и соответствующие силовые постоянные [17]. Они приведены в табл. 3.

На рис. 4 представлены рассчитанные с помощью силовых постоянных табл. 2 и табл. 3 вклады в нормированные на единицу фононные плотности состояний графита, биграфена и триграфена от смещений атомов вдоль графеновых слоев (функция $\rho_{ab}(\omega)$, рис. 4(а)) и в нормальном к слоям направлении (функция $\rho_c(\omega)$, рис. 4 (б)).

Расчет проведен методом якобиевых матриц [18–20]:

$$\rho_i(\omega) = \left[\rho_i^{(A)}(\omega) + \rho_i^{(B)}(\omega) \right] / 2,$$

где $\rho_i^{(A)}(\omega)$ и $\rho_i^{(B)}(\omega)$ — спектральные плотности, порожденные смещениями вдоль направления i атомов подрешеток А и В соответственно. Спектральные плотности $\rho_i^{(A)}(\omega)$ и $\rho_i^{(B)}(\omega)$ практически не отличаются (см. [16,17]), а благодаря гексагональной симметрии графеновых слоев $\rho_x(\omega) = \rho_y(\omega)$. Если спектральные плотности $\rho_x(\omega)$, $\rho_y(\omega)$ и $\rho_z(\omega)$ нормированы на единицу, то $\rho_{ab}(\omega) = 2\rho_x(\omega)/3$, а $\rho_c(\omega) = \rho_z(\omega)/3$.

Представленная на рис. 4(а) спектральная плотность $\rho_{ab}(\omega)$ массивного графита при $\omega = \omega_{TO}(\Gamma) \approx 1,4 \text{ ТГц}$ (см. рис. 1) имеет особенность ван Хофа типа «излом», характерную для трехмерных структур. При $\omega = \omega_{TO}(\Gamma)$ в поляризованных вдоль слоев ветвях фононного спектра графита происходит переход от замкнутых изочастотных поверхностей к изочастотным поверхностям, открытым вдоль оси c (см., например, [21]). При $\omega < \omega_{TO}(\Gamma)$ частотная зависимость $\rho_{ab}(\omega)$ близка к квадратичной, т.е. к дебаевской плотности состояний для трехмерных структур, а при $\omega > \omega_{TO}(\Gamma)$ — к линейной, т.е. к дебаевской плотности состояний для двумерных структур. При дальнейшем росте частоты зависимость $\rho_{ab}(\omega)$ имеет вид, характерный для плотностей состояний двумерных решеток в 2D пространстве (см., например, [21]). Поэтому при $\omega > \omega_{TO}(\Gamma)$ функции $\rho_{ab}(\omega)$ для графита, биграфена и триграфена практически совпадают.

В биграфене и триграфене поляризованная нормально к слоям продольная мода вырождается соответственно в два или три дискретных уровня, частоты которых меньше частоты $\omega_{TO}(\Gamma)$ и соответствующие спектральные плотности $\rho_{ab}(\omega)$ приобретают квазидвумерный вид, начиная с частот $\omega = \omega_a^{(+)}(\Gamma) \approx 0,9 \text{ ТГц}$ для биграфена и $\omega = \omega_{3a}(\Gamma) \approx 1,3 \text{ ТГц}$ для триграфена.

Таблица 3. Межслоевые расстояния и силовые постоянные межслоевых взаимодействий биграфена и триграфена

	Биграфен		Триграфен	
	$\tilde{\Delta}_4 \approx 3,636 \text{ \AA}$	$\tilde{\Delta}_4 \approx 3,902 \text{ \AA}$	$\tilde{\Delta}_4 \approx 3,453 \text{ \AA}$	$\tilde{\Delta}_4 \approx 3,713 \text{ \AA}$
α , дин/см	372,82	-87,44	1585,10	162,60
β , дин/см	35,10	41,34	-15,34	40,66

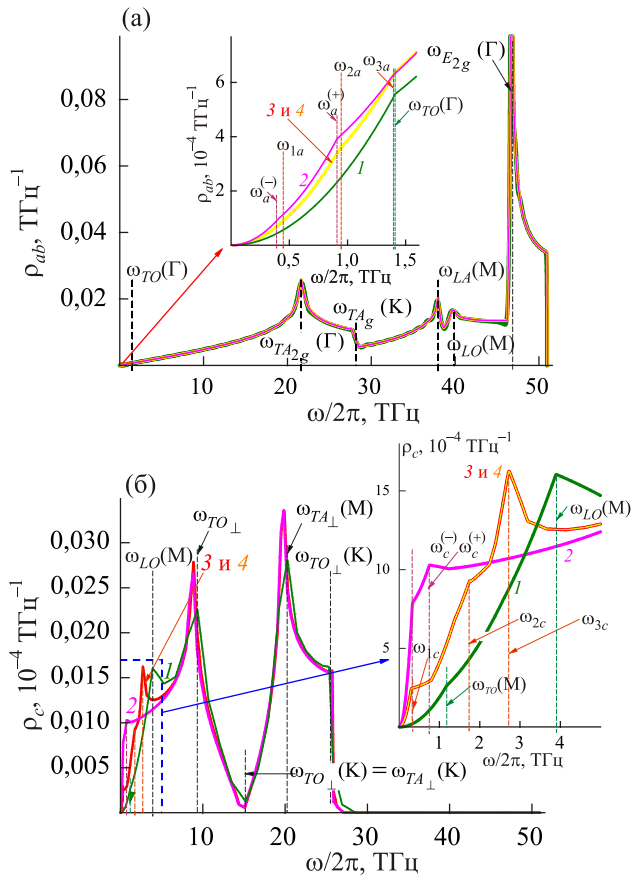


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Вклады в фононную плотность состояний графита (кривые 1), биграфена (кривые 2) и триграфена (модификации ab — кривые 3 и abc — кривые 4) от смещений атомов вдоль графеновых слоев (а) и в нормальном к слоям направлении (б).

На спектральной плотности $\rho_c(\omega)$, представленной на рис. 4(б), особенность ван Хова типа «излом», которая соответствует переходу от замкнутых изочастотных поверхностей к изочастотным поверхностям, открытым вдоль оси c , для фононных мод, поляризованных нормально к слоям, имеет место при $\omega = \omega_{LO}(\Gamma)$. То есть учет обусловленной дискретностью решетки дисперсии фононов приводит к понижению частоты перехода фононного спектра от трехмерного поведения к двумерному. Частота $\omega_{LO}(\Gamma) \approx 4$ ТГц более чем в два раза ниже частоты $\omega_D \sqrt{C_{33}/C_{11}} \approx 9,5$ ТГц, которая получена в длинноволновом приближении (см. рис. 1).

Когда для всех фононных ветвей слоистого кристалла изочастотные поверхности становятся открытыми вдоль нормального к слоям направления, взаимодействие между модами, поляризованными в плоскости слоев, и модами, поляризованными вдоль оси c , оказывается очень малым, порядка квадрата отношения величины слабого межслоевого взаимодействия к сильному внутрислоевому [22]. Для графита и графеновых нанопленок данное отношение $\sim (C_{44}/C_{11})^2 \approx 10^{-5}$. Поэтому при

$\omega > \omega_{LO}(\Gamma)$ спектральная плотность $\rho_c(\omega)$ имеет вид, характерный для двумерной скалярной модели. Заметим, что подобной моделью в приближении сильной связи описывается электронный спектр графена, поэтому вид спектральной плотности $\rho_c(\omega)$ вблизи частоты $\omega_{TA\perp}(K) = \omega_{TO\perp}(K)$ близок к V-образной (дираковской) сингулярности, присущей электронной плотности состояний графена (см., например, [23]).

Если в 2D решетке при $k \rightarrow 0$ частота фононов $\omega \sim k$, то плотность состояний при $\omega \rightarrow 0$ пропорциональна частоте (см. рис. 4(а)), если же в длинноволновом пределе частота $\omega \sim k^2$, то плотность состояний при $\omega = 0$ отлична от нуля, аналогично плотности состояний линейной цепочки. Поэтому и вклад изгибных мод в низкотемпературную теплоемкость линейен с температурой. Как видно на рис. 4(б), в графите, и даже в триграфене, у функции $\rho_c(\omega)$ при низких частотах горизонтальный участок не просматривается, поскольку частоты, начиная с которых данная спектральная плотность демонстрирует квазидвумерное поведение, достаточно велики (см. увеличенный фрагмент на рис. 4(б)). Эти частоты находятся вблизи частоты первой двумерной особенности ван Хова $\omega_{TA\perp}(M)$. В этом частотном диапазоне зависимость $\omega_{TA\perp}(k)$ уже далека от квадратичной (см. рис. 1).

Только ход кривой $\rho_c(\omega)$ биграфена на частотном интервале от $\omega = \omega_c^{(+)} \approx 0,7$ ТГц до $\omega \approx 5$ ТГц можно считать горизонтальным, поэтому, только для биграфена квадратичный закон дисперсии его изгибных колебаний может достаточно отчетливо проявиться в поведении плотности состояний и колебательных характеристик.

3. Фононная теплоемкость графита, триграфена и биграфена

Температурная зависимость колебательной теплоемкости (при постоянном объеме) $C_V(T)$ определяется хорошо известным соотношением (см., например, [21])

$$C_V(T) = 3R \int_D \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{sh}^{-2} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \nu(\omega) d\omega, \quad (9)$$

где интеграл берется по всей полосе фононного спектра, а фононная плотность состояний $\nu(\omega) = \rho_{ab}(\omega) + \rho_c(\omega)$. На рис. 5 представлены вычисленные с помощью приведенных на рис. 4 спектральных плотностей температурные зависимости $C_V(T)$ графита (рис. 5(а)), триграфена (рис. 5(б)) и биграфена (рис. 5(в)). Кроме суммарной теплоемкости (кривые 1 на всех трех рисунках) представлены вклады в нее от смещений атомов вдоль графеновых слоев ($C_V^{(ab)}(T)$, кривые 2) и в нормальном к слоям направлении ($C_V^{(c)}(T)$, кривые 3). В графите и в биграфене вклад каждого из слоев эквивалентен, в триграфене вклады внутреннего и внешних

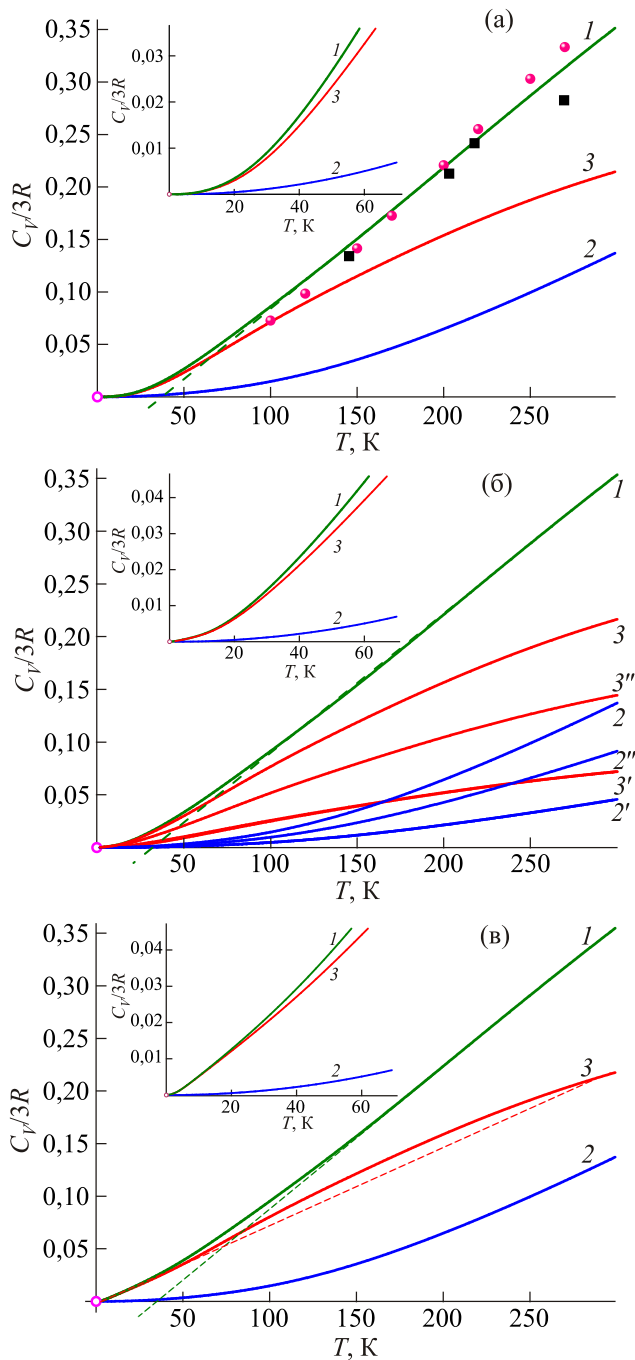


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости теплоемкости и вкладов в нее от различных атомных смещений. Графит (а); триграфен (б); биграфен (в). Кривые 1 — суммарные теплоемкости; кривые 2 — вклады в теплоемкости от атомных смещений вдоль графеновых слоев; кривые 3 — от смещений вдоль оси c . На рис. 5(а) символами представлены экспериментальные данные: (●) [10], (■) [11]. На рис. 5(в) кривые 2' и 3' — вклады в кривые 2 и 3 от соответствующих смещений атомов внутреннего слоя триграфена, а 2'' и 3'' — внешних слоев

слоев отличаются. Температурные зависимости этих вкладов представлены на рис. 5(б) (кривые 2' и 3' —

вклады в кривые 2 и 3 соответственно от смещений атомов внутреннего слоя, а кривые 2'' и 3'' — от внешних слоев).

Отметим, что графит отличается огромной шириной полосы квазинепрерывного спектра (~51 ТГц), которая не имеет ни щелей, ни люков [24] и, как видно на рис. 1, определяется атомными смещениями в плоскости слоев. Поэтому для биграфена и триграфена ширина полосы квазинепрерывного фононного спектра будет такой же. Дебаевская температура всех рассматриваемых здесь структур также одинакова и очень велика ($\Theta_D(T) \sim 2500$ К). Поэтому и при комнатных температурах колебательные характеристики графита и графеновых нанопленок демонстрируют «низкотемпературное» поведение.

Сразу бросается в глаза протяженный прямолинейный участок на температурных зависимостях суммарной теплоемкости всех трех рассматриваемых соединений (кривые 1 на рис. 5(а)–(в)). Он тянется от температур 50–70 К до температур выше комнатной. Для графита, как показано на рис. 5(а), расчетная кривая 1 хорошо совпадает с экспериментом [10,11] (особенно, если принять во внимание, что рассчитывалась теплоемкость при постоянном объеме, а измеряется обычно теплоемкость при постоянном давлении).

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

Следует подчеркнуть, что прямолинейный ход температурных зависимостей $C_V(T)$ при $T \geq 70$ К не является линейной зависимостью в том смысле, в котором она понимается в формуле (1). Экстраполяция до оси абсцисс этих прямолинейных участков на зависимостях $C_V(T)$ отсекает на этой оси отрезки ~35 К для всех трех рассматриваемых соединений

Только для биграфена температурные зависимости $C_V^{(c)}(T)$ и $C_V(T)$ пропорциональны температуре на интервалах 5–70 К и 5–30 К соответственно. При $T \geq 30$ К становится заметным вклад в теплоемкость составляющей $C_V^{(ab)}(T)$. При $T \leq 5$ К (это порядка $0,002\Theta_D!$) проявляется отклонение спектральной плотности $\rho_c(\omega)$ от двумерного вида при частотах $\omega < \omega_c^{(+)}$ (см. рис. 4(б)).

Отметим, что при $T \rightarrow 0$ температурная зависимость $C_V^{(c)}(T)$ для графита и триграфена практически квадратичная. Это видно как на вставках к рис. 5(а)–(в), где в увеличенном масштабе приведены низкотемпературные участки кривых 1–3, так и на рис. 6, на котором приведены температурные зависимости величин $\frac{\partial}{\partial T} C_V(T)$ и вкладов в эту величину от атомных смещений вдоль слоев и перпендикулярно к ним.

Нумерация кривых на рис. 6 аналогична нумерации кривых рис. 5: кривые 1 — суммарная величина, кривые 2 и 3 — зависимости $\frac{\partial}{\partial T} C_V^{(ab)}(T)$ и $\frac{\partial}{\partial T} C_V^{(c)}(T)$ соответственно.

На рис. 6(а) сплошными линиями представлены данные характеристики для триграфена, а на рис. 6(б) — для биграфена. Для сравнения прерывистыми линиями изображены аналогичные зависимости для графита. На верхних частях рис. 6(а), (б) приведены зависимости на температурном интервале 0–300 К. Как было показано в [16], плоская форма биграфена и триграфена стабильна до температур ~ 400 –500 К и гармоническое приближение применимо примерно до 300 К. На нижних частях рис. 6(а), (б) приведены низкотемпературные участки (до 70 К).

Видно, что вклады смещений вдоль слоев (кривые 2) совпадают для всех трех соединений, причем до 70 К вклады данных смещений в теплоемкость с очень высокой точностью можно считать квадратичными. Вклады в теплоемкость колебаний вдоль оси c примерно квадратичны у графита до 70 К, а у триграфена — до 20 К, причем на интервале от 5 до 10 К теплоемкость триграфена почти линейна по температуре. У биграфена линейный по температуре участок на зависимости $C_V^{(c)}(T)$ гораздо шире — от 5 до 70 К. Эта зависимость свидетельствует об определяющем вкладе в данную величину квазиизгибной моды TA_{\perp} с квадратичным законом дисперсии (см. рис. 1). На суммарной теплоемкости биграфена линейный с температурой участок простирается от 5 до 30–40 К. При более низких температурах теплоемкость биграфена растет быстрее, чем $\sim T$. На этом температурном интервале теплоемкость определяется как «акустической частью» квазиизгибной моды TA_{\perp} (см. соотношение (6) — упругий модуль C_{44} в биграфене примерно на порядок меньше, чем в графите, но все-таки отличен от нуля), так и экспоненциальным вкладом в теплоемкость дискретных уровней $\omega_i^{(\pm)}$.

Таким образом, предсказанные И.М. Лифшицем фононные моды с квадратичным законом дисперсии

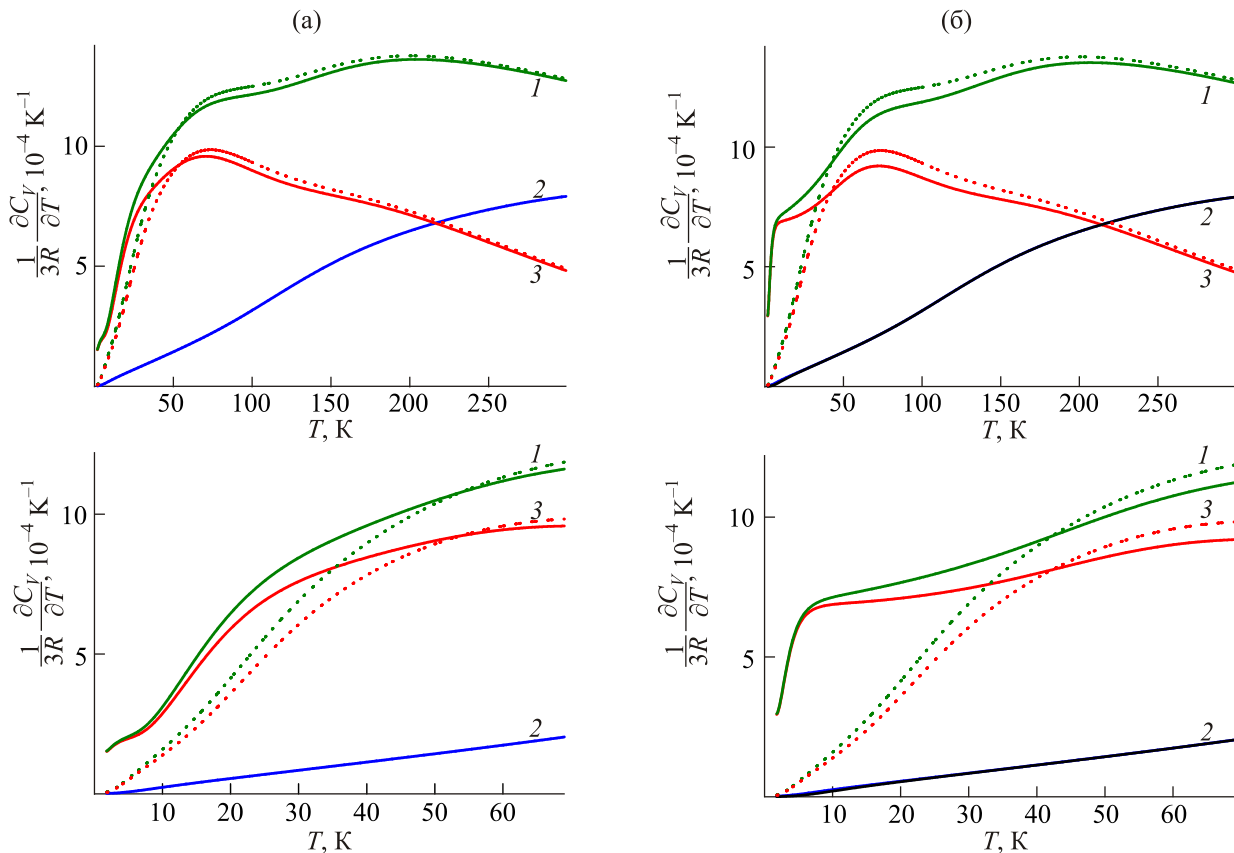


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Производные по температуре от теплоемкости и вкладов в нее от смещений атомов вдоль слоев и нормально к ним. Триграфен (а); биграфен (б). На обоих фрагментах прерывистыми линиями представлены соответствующие зависимости для графита, нумерация кривых та же, что и на рис. 5.

реально существуют в графите и тонких графеновых нанопленках. Обусловленный ими линейный ход температурной зависимости теплоемкости реально наблюдается только в биграфене, поскольку только в фоннном спектре биграфена можно выделить достаточно протяженный частотный интервал от частоты $\omega_c^{(+)} \approx 0,7$ ТГц, начиная с которой его фоннный спектр становится казидвумерным, до частоты примерно 5 ТГц, на котором фоннная мода TA_{\perp} имеет закон дисперсии, близкий к квадратичному. Для триграфена и графита фоннные спектры приобретают двумерный характер, начиная с частот $\omega_{3c} \approx 2,8$ ТГц и $\omega_{LO}(\Gamma) \approx 4$ ТГц, вследствие чего на температурных зависимостях теплоемкости линейный участок, обусловленный квадратичной дисперсией квазиизгибной моды, не заметен. Отметим, что частоты ω_{3c} и $\omega_{LO}(\Gamma)$ существенно ниже, чем частота $\omega_D \sqrt{C_{33}/C_{11}} \approx 9,5$ ТГц, с которой в длинноволновом приближении начинается квазидвумерное поведение фоннного спектра.

4. Фоннные спектры и колебательная теплоемкость графеновых нанотрубок

Одностеночная графеновая нанотрубка представляет собой графеновый лист, свернутый вдоль некоторой оси. Только в направлении этой оси можно говорить о распространении волн, и только вдоль этой оси можно вводить квазиволновой вектор \mathbf{k} . Трубки, длина которых много больше диаметра, можно рассматривать как квазиодномерные структуры и ожидать проявления в поведении как их квазичастичных спектров, так и обусловленных этими спектрами физических характеристик, отличительных особенностей, характерных для одномерных систем. В частности, для фоннных спектров и колебательной теплоемкости — проявления вклада изгибных колебаний в квазиодномерных структурах [1,2], аналогичных описанной формулой (2).

Вместе с тем, проявление одномерных особенностей в поведении колебательных характеристик графеновых нанотрубок, естественно, должно заметно отличаться от описанного в [1,2] для структур, состоящих из слабо-взаимодействующих одномерных цепочек. Во-первых, трубка имеет все-таки конечную толщину и разделение переменных в такой системе имеет место в цилиндрических координатах. Поэтому из двух поперечных фоннных ветвей, стремящихся к нулю при $k \rightarrow 0$, только одна, поляризованная вдоль радиуса цилиндра r , будет изгибной модой с квадратичным законом дисперсии, а другая, поляризованная вдоль перпендикулярной к оси цилиндра касательной к его поверхности, крутильной модой с обычным звуковым законом дисперсии (см., например, [3]). Во-вторых, длина окружности графеновых нанотрубок существенно превышает расстояние между атомами углерода и в поведении локальных спектральных плотностей ее отдельных атомов замкну-

тость трубки проявляется, начиная с некоторого достаточно высокого момента. Так, для трубки «zig-zag», т.е. трубки, свернутой вдоль стороны графенового шестиугольника, которая имеет n зубцов на срезе, замкнутость начнет проявляться, начиная с момента номер $2n$. Поэтому спектральные плотности квазичастичных возбуждений в нанотрубках имеют квазидвумерный вид соответствующих спектров графена, которые «промодулированы» характерными особенностями, связанными с размерным квантованием в таких системах (см., например, [25]).

На рис. 7 представлены вклады в нормированную на единицу фоннную плотность состояний нанотрубок

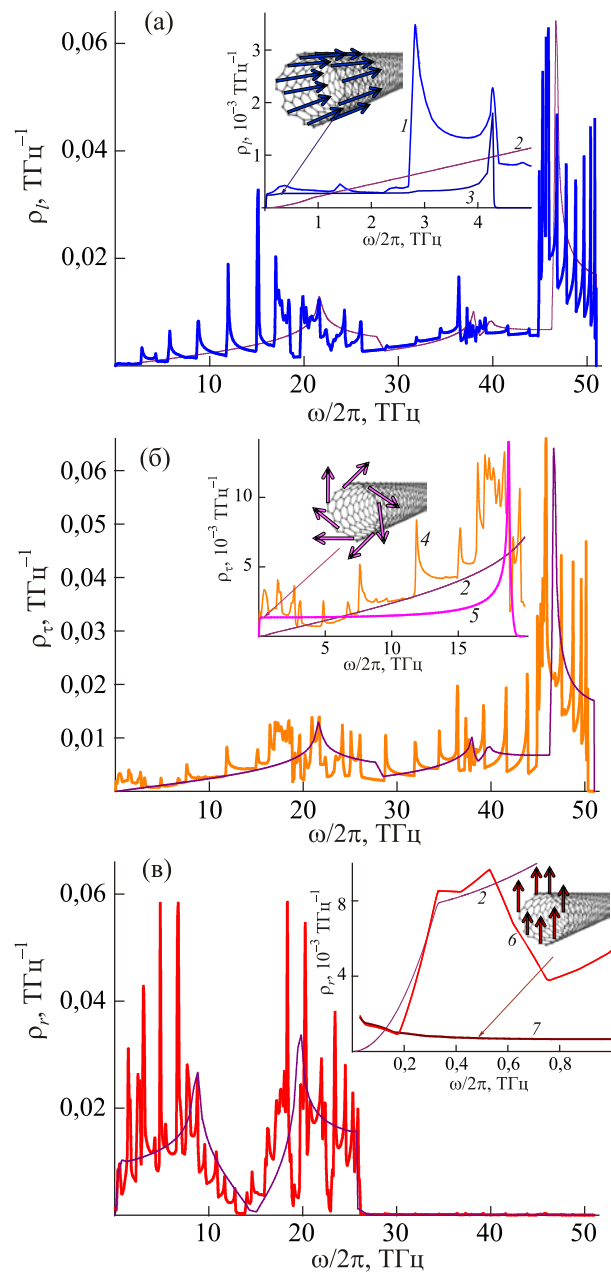


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Вклады в фоннную плотность состояний графеновой нанотрубки от атомных смещений вдоль разных кристаллографических направлений.

ки от смещений ее атомов вдоль разных кристаллографических направлений: вдоль оси трубки $\rho_l(\omega)$ — рис. 7(а); по касательной к поверхности трубки, перпендикулярно к ее оси $\rho_r(\omega)$ — рис. 7(б) и вдоль нормали к поверхности трубки $\rho_n(\omega)$ — рис. 7(в).

Расчеты данных зависимостей выполнены методом якобиевых матриц [18–20] для нанотрубки «zig-zag», имеющей 14 зубцов на срезе, т.е. диаметром $d \approx 10,9 \text{ \AA}$. Такие трубки активно изучаются в эксперименте (см., например, [26–28]). Заметим, что все атомы нанотрубки физически эквивалентны (их локальные плотности состояний совпадают). На рис. 7(а) и (б) тонкими сплошными линиями (кривые 2) представлены спектральные плотности $\rho_{ab}(\omega)/2$ биграфена (рис. 4(а)), а на рис. 7(в) — спектральная плотность $\rho_c(\omega)$ (рис. 4(в)). Сопоставление соответствующих спектральных плотностей нанотрубки и биграфена позволяет предположить определенную аналогию поведения их вкладов в колебательную теплоемкость. Действительно, как видно на рис. 8, поведение температурных зависимостей теплоемкости нанотрубки (рис. 8(а)) и ее производной по температуре (рис. 8(б)) при $2 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$ совпадают с соответствующими характеристиками биграфена, приведенными на рис. 5 и 6. Квазиодномерное поведение начинает проявляться при более низких температурах, когда основной вклад в теплоемкость начинают давать фононы, длина волны которых существенно превышает длину окружности поперечного сечения трубки. Такие колебания можно описать через спектральные плотности, порожденные однотипными смещениями всех $2n$ атомов на краю нормального среза трубки.

На рис. 7(а)–(в) приведены вставки, на которых в увеличенном масштабе представлены низкочастотные части соответствующей спектральной плотности (кривые 1, 4 и 6 соответственно) в сопоставлении с вкладами в фононную плотность трубки, порожденными однотипными смещениями всех $2n$ атомов на краю нормального среза трубки: вдоль оси трубки (кривые 3); по касательной к поверхности трубки, перпендикулярно к ее оси (кривые 5) и вдоль какого-либо одного направления в плоскости, нормальной к оси трубки (кривые 7).

На рис. 7(б) кривая 5 практически совпадает с кривой плотности состояний крутильной моды нанотрубки. Она имеет типичный вид плотности состояний одномерной линейной цепочки. Отметим, что на ее поведении никак не сказывается «модуляция», связанная с размерным квантованием [25]. Вклад данной одномерной моды в низкотемпературную теплоемкость $\sim T$, так как ее закон дисперсии в длинноволновой области имеет обычный звуковой вид $\omega_{\text{rot}} \sim k$ [3]. Как видно на рис. 8(б) (кривая 7), линейная температурная зависимость данного вклада сохраняется до температуры выше 100 К.

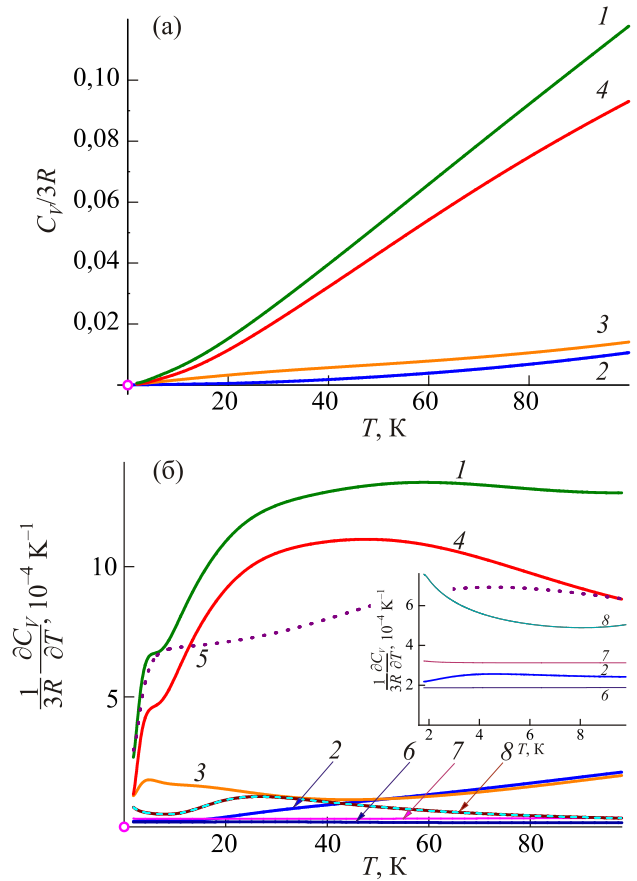


Рис. 8. Температурные зависимости теплоемкости (а) и производной от теплоемкости по температуре (б). Наряду с суммарными величинами (кривые 1) представлены вклады в них от различных атомных смещений; кривые 2 — вклады от смещений вдоль оси трубки; кривые 3 — по касательной к поверхности трубки, нормально к ее оси; кривые 4 — вдоль нормали к поверхности трубки. Кроме того, на рис. 8(б) кривая 5 — производная по температуре от вклада в теплоемкость биграфена смещений, нормальных к плоскости его слоев; кривая 6 — вклад продольных колебаний трубки как целого; кривая 7 — вклад крутильной моды нанотрубки, кривая 8 — вклад изгибных колебаний трубки как целого.

Кривая 3 на рис. 7(б) в низкочастотной области определяет вклад в фононную плотность состояний трубки ее продольных колебаний как единого одномерного объекта. Закон дисперсии этих колебаний имеет обычный звуковой характер, поэтому при $\omega \rightarrow 0$ эта кривая стремится к некоторому постоянному значению, и вклад соответствующих колебаний в низкотемпературную теплоемкость также линейен с температурой (кривая 6 на рис. 8(б)).

Кривая 7 на рис. 7(в) в низкочастотной области определяет вклад в фононную плотность состояний трубки ее изгибных колебаний как единого одномерного объекта. Этот вклад при $\omega \rightarrow 0$ должен быть пропорционален $1/\sqrt{\omega}$ — плотности состояний квазичастиц с

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

При температурах от 2 до 7 К теплоемкость нанотрубки определяется квазиизгибными колебаниями графенового слоя, из которого она свернута, т.е. квазиизгибной волной, которая распространяется по поверхности трубки. Кривая 1 на рис. 8(б) совпадает с кривой 5 (она же кривая 3 на рис. 6(б)) — температурной зависимостью производной по температуре от вклада в теплоемкость биграфена смещений, нормальных к плоскости его слоев. Аналогия с биграфеном, а не с графеном, на случайна, так как из-за деформированности слоя квазиизгибная мода будет иметь закон дисперсии типа (6) с «неизгибным» или «звуковым» первым слагаемым. Квазиизгибные колебания деформированного графенового слоя определяют на этом температурном интервале поведение вкладов в теплоемкость как колебаний вдоль касательной к поверхности трубки, нормальных к ее оси (кривая 3), так и колебаний вдоль нормали к поверхности трубки (кривая 4). Немонотонный ход кривой 3 на рис. 8(б) обусловлен именно превышением за счет вклада квазиизгибной моды спектральной плотности $\rho_\tau(\omega)$ (кривая 4) над кривой 5 при частотах до 2 ТГц.

При более высоких температурах теплоемкость трубки определяется главным образом атомными колебаниями вдоль нормали к ее поверхности, как наиболее низкочастотными. Уже при температуре $T \approx 40$ К (рис. 8(а) и (б)) на температурной зависимости соответствующего вклада (кривая 4) имеется точка перегиба. Начиная с этой температуры, ход суммарной теплоемкости (кривая 1) близок к прямолинейному из-за «компенсации» отрицательной кривизны кривой 4 положительными кривизнами кривых 2 и 3. Как и в случаях, которые рассмотрены в предыдущих разделах, данный прямолинейный ход температурной зависимости теплоемкости никакого отношения к изгибным модам не имеет. В этом температурном интервале наши результаты хорошо согласуются с результатами [29], полученными для углеродных нанобандлов.

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

более высоких температурах теплоемкость нанотрубки определяется квазиизгибной волной, распространяющейся по ее поверхности и на интервале 3–7 К она пропорциональна температуре, как вклад изгибной моды в квазидвумерной системе. В поведении теплоемкости графеновой нанотрубки при более высоких температурах квазиизгибные колебания определяющего вклада не вносят.

5. Выводы

Предсказанные в 1952 г. И.М. Лифшицем в фоннных спектрах слоистых и цепочечных структур квазиизгибные моды с квадратичной зависимостью частоты от квазизволнового вектора [1,2], которые были обнаружены в 1972 г. в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в графите, проявляются в поведении температурных зависимостей низкотемпературной теплоемкости биграфена и графеновых нанотрубок.

Прямолинейная температурная зависимость теплоемкости, присущая многим слоистым соединениям, в том числе и графиту, в широком температурном интервале (примерно от 40 К и выше) не обусловлена квадратичной дисперсией квазиизгибных мод. Для проявления в теплоемкости квадратичной дисперсии изгибных фононов необходимо существование в фоннном спектре слоистого или цепочечного кристалла достаточно протяженного интервала, на котором спектр имеет низкоразмерный характер, а закон дисперсии поперечной фоннной моды, поляризованной вдоль направления слабой связи, еще можно считать квадратичным. Для слоистых соединений таким условиям в достаточно полной мере удовлетворяет только биграфен.

Графеновые нанотрубки не могут описываться моделью И.М. Лифшица для цепочечных структур, однако в поведении их низкотемпературной теплоемкости проявляются как изгибные колебания трубки в качестве целого одномерного образования (при $T \leq 1$ К), так и (при $3 \text{ К} \leq T \leq 7 \text{ К}$) квазиизгибных волн, распространяющихся по поверхности трубки.

Авторы благодарны М.И. Багацкому за плодотворные обсуждения.

Работа поддержана грантом 4/16-Н НАН Украины.

1. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **22**, 472 (1952).
2. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **22**, 475 (1952).
3. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
4. Л.Д. Ландау, *ЖЭТФ* **7**, 627 (1937).
5. Н. Вакабаяси, Г. Смит, *Фононы*, в кн.: *Физические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования рассеяния нейтронов*. Мир, Москва (1980), с. 97.
6. R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H.G. Smith, *Phys. Rev. B* **5**, 4951 (1972).
7. N. Wakabayashi, H.G. Smith, and R. Shanks, *Phys. Lett. A* **50**, 367 (1974).

8. N. Wakabayashi, H.G. Smith, and R. Nicklow, *Phys. Rev. B* **12**, 659 (1975).
9. O.L. Blakslee, D.G. Proctor, E.J. Seldin, G.B. Spence, and T. Weng, *J. Appl. Phys.* **41**, 3373 (1970).
10. K. Komatsu and T. Nagamiya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **6**, 438 (1951).
11. W. Mahmood, M.S. Anwar, and W. Zia, arXiv: 1106.2277v1 [physics.ed-ph] 12 Jun 2011.
12. S. Picard, D.T. Burns, and P. Roger, *Measurement of the Specific Heat Capacity of Graphite*, Rapport VIPM-2006/01.
13. А.М. Гуревич, Б.Я. Сухаревский, А.В. Алапина, *ФНТ* **8**, 1111 (1982) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **8**, 562 (1982)].
14. P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
15. 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)].
16. И.А. Господарев, К.В. Кравченко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **35**, 751 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 589 (2009)].
17. И.А. Господарев, В.В. Еременко, К.В. Кравченко, В.А. Сиренко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **36**, 436 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 321 (2010)].
18. В.И. Пересада, *Диссер. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук*, Харьков, 1972, (ФТИНТ АН УССР).
19. В.И. Пересада, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968), с.172.
20. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 1227 (1975)].
21. А.М. Kosevich, *The Crystal Lattice (Phonons, Solitons, Dislocations)*, WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, Berlin (1999).
22. А.М. Kosevich, E.S. Syркин, and S.B. Feodosyev, *Phys. Low-Dimensional Structures* **3**, 47 (1994)
23. К.С. Новоселов, *УФН* **181**, 1299 (2011).
24. J. Maultzsch., S. Reich, C. Thomsen, H. Reurardt, and P. Ordejón, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 075501 (2004).
25. M.S. Dresserhaus and P.C. Eklund, *Adv. Phys.* **49**, 705 (2000).
26. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 860 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 678 (2008)].
27. А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, С.Н. Попов, Б.А. Данильченко, Н.А. Трипачко, *ФНТ* **37**, 744 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 589 (2011)].
28. В.В. Еременко, А.Ф. Сиренко, В.А. Сиренко, А.В. Долбин, И.А. Господарев, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, И.С. Бондарь, К.А. Минакова, *ФНТ* **42**, 513 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 401 (2016)].
29. M.I. Bagatskii, M.S. Barabashko, A.V. Dolbin, V.V. Sumarokov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 667 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 523 (2012)].

Phonon heat capacity of graphene nanofilms and nanotubes

I.A. Gospodarev, V.I. Grishaev, E.V. Manzhelii, E.S. Syркин, S.B. Feodosyev, and K.A. Minakova

On the basis of calculations carried out at the microscopic level, given a quantitative description of the phonon heat capacity ultrathin graphene nano-films — bi-graphene (bilayer graphene) and trigraphene, and also single-walled carbon nanotubes. The behavior of the flexural stiffness of graphene monolayers is analyzed. The temperature ranges are defined where the temperature dependence of the heat capacity is determined by the contributions of flexural vibrations. The contribution to the phonon heat capacity of graphene nanotubes flexural waves propagating along the surface is investigated, and tube bending vibrations of one-dimensional object as a whole, as well as the contribution of the torsional vibrations.

PACS: **63.20.-e** Phonons in crystal lattices;
63.20.Dj Phonon states and bands, normal modes, and phonon dispersion;
65.40.Ba Heat capacity.

Keyword: phonon heat capacity, strongly anisotropic crystals, graphite, graphene, carbon nanotube, flexural and torsional vibrations.