

10,11

# Косвенное взаимодействие атомов углерода как причина смещения фононных частот эпитаксиального графена

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 июня 2024 г.

В окончательной редакции 26 июня 2024 г.

Принята к публикации 27 июня 2024 г.

Для определения влияния субстрата на оптическую частоту  $\omega_{LO}(\Gamma)$  свободного графена рассмотрена задача об адсорбированном на твердотельной подложке димере, состоящим из двух атомов углерода, связанных прямым (кинетическим)  $t$  и косвенным  $t_{ind}$  (через состояния подложки) обменами. Показано, что в случае полупроводниковой подложки результирующее взаимодействие, равно  $t + |t_{ind}|$ , что приводит к сдвигу частоты  $\omega_{LO}(\Gamma)$  на величину  $\Delta\omega_{LO}(\Gamma) > 0$  (красное смещение G-пика рамановского спектра) и относительный сдвиг,  $\delta_{LO}(\Gamma) \equiv \Delta\omega_{LO}(\Gamma)/\omega_{LO}(\Gamma) \approx |t_{ind}|/t$ . Сделанные для подложки 6H-SiC численные оценки  $\delta_{LO}(\Gamma)$  хорошо согласуются с данными эксперимента. В случае подложки — переходного металла показано, что для металлов с большими эффективными массами  $d$ -электронов (элементы конца 3d-ряда), возможна ситуация, когда  $\Delta_{LO}(\Gamma) < 0$  (голубое смещение), что реально имеет место для графена, сформированного на Ni(111). Здесь, однако, теоретические оценки  $|\delta_{LO}(\Gamma)|$  являются заниженными.

**Ключевые слова:** прямой и косвенный обмены, продольная оптическая частота, SiC- и  $d$ -металлические подложки.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58787.157

## 1. Введение

Существуют три основных канала взаимодействия атомов, адсорбированных на металлических и полупроводниковых подложках [1,2]: *a*) диполь-дипольное и *b*) прямой и *c*) косвенный обмен электронами. Диполь-дипольное взаимодействие имеет место в случае, когда между адатомами и подложкой имеет место переход заряда. Прямой обмен электронами возникает при высокой концентрации адатомов, когда начинается перекрытие электронных оболочек ближайших соседей. Косвенный обмен осуществляется путем виртуальных переходов электрона с адатома на адатом через состояния подложки — аналог взаимодействия РККИ (Рудерман–Киттель–Косуи–Йосида). Взаимодействия (*a*) и (*c*) являются дальнедействующими, (*b*) — короткодействующее. В настоящей работе мы рассмотрим, как учет косвенного взаимодействия атомов углерода эпитаксиального графена (эпиграфена, или EPG) изменяет характерные его частоты по сравнению с частотами свободного графена (FSG — free-standing graphene). Следует отметить, что информации по влиянию субстрата на фононный спектр эпитаксиальных нанослоев по сравнению с числом аналогичных работ по электронному спектру на порядки меньше [3].

Подавляющее большинство экспериментальных работ по EPG на полупроводниках относится к раман-спектроскопии [4–9]. В настоящее время среди экспериментаторов принято считать причиной красного

сдвига рамановского G-пика<sup>1</sup> EPG на полупроводниках по отношению к G-пику FSG наличием упругой деформации на интерфейсе или различием коэффициентов теплового расширения эпитаксиального слоя и подложки (краткую историю появления такой трактовки и ее критику см. в [10]). По нашему мнению, однако, причиной красного смещения G-пика EPG является сам факт взаимодействия эпислоя с подложкой, независимо от того, возникает ли при этом на интерфейсе механическое напряжение или нет. Справедливость такого утверждения была продемонстрирована в работе [10] в рамках модели двух связанных осцилляторов. В работе [11] задача о сдвиге G-пика рассматривалась в рамках более сложной модели кристаллографически идентичных эпитаксиального монослоя и субстрата, изначально исключаящей деформацию на интерфейсе.

В исследованиях фононного спектра EPG, сформированного на металлической подложке [12], используются методы HREELS (high-resolution electron energy loss spectroscopy) и IHAS (inelastic helium atom scattering). В отличие от структуры графен–полупроводник, у графена на металле может иметь место смягчение фононных мод.

Главная цель настоящей работы — показать, что именно косвенное взаимодействие отвечает как за знак, так и за величину смещения фононных частот EPG.

<sup>1</sup> Частота G-пика FSG соответствует длинноволновой оптической моде  $\omega_{LO}(\Gamma)$ , в которой подрешетки графена смещаются друг относительно друга.

## 2. Задача об адсорбированном димере

Начнем с вспомогательной задачи о двух одинаковых взаимодействующих атомах, адсорбированных на полупроводниковой подложке. В бесспиновом приближении гамильтониан такого димера имеет вид

$$H_{\text{dim}} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + \sum_{i=1}^2 \varepsilon_i a_i^{\dagger} a_i - t(a_1^{\dagger} a_2 + a_2^{\dagger} a_1) + \sum_{\mathbf{k}, i} V_{\mathbf{k}, i} (a_i^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + c_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_i). \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_{\mathbf{k}, \nu}$  — закон дисперсии электронов в субстрате,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, включающий зонный индекс,  $c_{\mathbf{k}}^{\dagger} (c_{\mathbf{k}})$  — оператор рождения (уничтожения) электрона в состоянии  $|\mathbf{k}\rangle$ ;  $\varepsilon_{1(2)}$  — энергия  $|p\rangle$ -состояния атома углерода 1 (2),  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_p$ ,  $a_{1(2)}^{\dagger} (a_{1(2)})$  — оператор рождения (уничтожения) электрона в состоянии  $|p\rangle$  на атоме 1 (2),  $t$  — энергия перескока электрона между  $|p\rangle$ -состояниями атомов 1 и 2 (прямой кинетический обмен),  $V_{\mathbf{k}, i}$  — матричный элемент перехода электрона между  $|p\rangle$ -состоянием  $i$ -го атома и состоянием  $|\mathbf{k}\rangle$  субстрата, для атомов, находящихся на расстоянии  $r_{12}$ , имеем  $V_{\mathbf{k}, 1} = \exp(i\mathbf{k}r_{12})V_{\mathbf{k}, 2}$ . Воспользовавшись подходом и результатами работ [13,14], для функции Грина получим

$$G_{\text{dim}}(\varepsilon) = \left( \varepsilon - E(\varepsilon) + i\Gamma(\varepsilon) - \frac{(t - t_{\text{ind}}(\varepsilon))(t - t_{\text{ind}}^*(\varepsilon))}{\varepsilon - E(\varepsilon) + i\Gamma(\varepsilon)} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Здесь  $\omega$  — энергетическая переменная,  $\Gamma(\varepsilon) = \pi |V_{\mathbf{k}, i}|^2 \rho_{\text{sub}}(\varepsilon)$  — функция уширения состояния  $|p\rangle$  адатома, вызванное взаимодействием с подложкой, плотность состояний которой равна  $\rho_{\text{sub}}(\varepsilon)$ ,  $E(\varepsilon) = \varepsilon_p + \Lambda(\varepsilon)$  — энергия состояния адатома,  $\Lambda(\varepsilon)$  — функция сдвига состояния  $|p\rangle$  с энергией  $\varepsilon_p$  за счет взаимодействия с подложкой, представляющая собой гильберт-трансформанту функции  $\Gamma(\varepsilon)$  [1,13–15], а функция косвенного взаимодействия равна

$$t_{\text{ind}}(\varepsilon) = V^2 \text{Re} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\exp(i\mathbf{k}r_{12})}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i0^+}, \quad (3)$$

где  $V^2 = \langle |V_{\mathbf{k}, i}|^2 \rangle_{\text{BZ}}$  и  $\langle \dots \rangle_{\text{BZ}}$  означает усреднение по зоне Бриллюэна подложки [1,13].

## 3. Графен на полупроводнике

Рассмотрим полупроводниковую подложку, так как металлическая подложка уже рассматривалась в [13], для чего воспользуемся простейшей моделью, представив ее зону проводимости С (валентную зону V)  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\text{C,V}}$  в виде

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{\text{C,V}} = \pm \left( \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{C,V}}} \right), \quad (4)$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны и энергия отсчитывается от ее центра,  $m_{\text{C,V}}$  — эффективная масса

электрона в зоне проводимости (валентной зоне). Тогда, воспользовавшись результатами [16] (см. Приложение II в [16]), для области запрещенной зоны подложки  $|\varepsilon| \leq E_g/2$  получим

$$t_{\text{ind}}^{\text{C,V}}(\mu) \approx -\frac{V^2 a^2 m_{\text{C,V}}}{\pi \hbar^2} \exp(-\kappa_{\text{C,V}} a), \quad \kappa_{\text{C(V)}} = \sqrt{2m_{\text{C,V}} |\Omega_{\text{C,V}}|} / \hbar, \quad (5)$$

где  $a = |r_{12}| = 1.42 \text{ \AA}$  — расстояние между ближайшими соседями в графене,  $\mu$  — химический потенциал, задаваемый подложкой,  $\Omega_{\text{C}} = \mu - E_g/2 > 0$  и  $\Omega_{\text{V}} = \mu + E_g/2 < 0$ ,  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка. Для дальнейших порядковых оценок положим  $m_{\text{C}} = m_{\text{V}} = m^*$ . Для перенормированного обменного взаимодействия  $\tilde{t}(\mu) = t - t_{\text{ind}}(\mu)$  запишем  $\tilde{t}(\mu) = t(1 + \delta(\mu))$ ,  $\delta(\mu) = -t_{\text{ind}}(\mu)/t > 0$ . Вводя параметр  $\kappa = \sqrt{2m^* |\Omega|} / \hbar$ , где  $\Omega = \mu + E_g/2$  и  $|\mu| \leq E_g/2$ , получим

$$t_{\text{ind}} \approx -(V^2 m^* / \pi \hbar^2) \exp(-\kappa a). \quad (6)$$

При  $\mu = 0$  получаем максимальное значение  $\kappa_{\text{max}} = \sqrt{m^* E_g} / \hbar \approx 0.63 \text{ \AA}^{-1}$  (формула (5) получена из выражения (3) методом перевала (см. [16]), предполагающего, что  $a \gg 1$ , так что использование (5) здесь является экстраполяцией). При  $m^* = m_0$  ( $m_0$  — масса свободного электрона) и  $E_g = 3 \text{ eV}$  (политип 6H-SiC) получаем  $\kappa_{\text{max}} a \approx 0.89$ . Отметим, что значения  $E_g$  увеличиваются при переходе от кубического политипа 3C-SiC к гексагональному политипу 4H-SiC, от 2.4 до 3.23 eV [17]. При этом множитель  $\exp(\kappa_{\text{max}} a)$  слабо убывает от 0.45 до 0.40. В рамках модели связывающих орбиталей Харрисона (упрощенный метод линейной комбинации атомных орбиталей с простой схемой вычисления матричных элементов) [18,19], в [20] получено  $t \approx 12 \text{ eV}$ , где  $t = V_{(\text{sp}^3/\text{sp}^3)\sigma}$  — матричный элемент  $\sigma$ -связи  $|\text{sp}^3\rangle$ -орбиталей соседних атомов графена, равный 2 eV при длине адсорбционной связи, равной 3 \AA [21] (здесь и далее все матричные элементы связей считаем положительными величинами). Тогда  $t_{\text{ind}} \approx 0.1\text{--}0.3 \text{ eV}$ , так что при  $\mu \approx 0$  имеем  $\delta(0) \approx 0.1\text{--}0.3$ .

Перейдем теперь к оценкам влияния учета косвенного обмена на силовые константы и частоты эпиграфена. В работе [21] для силовых констант центрального  $\alpha$  и нецентрального  $\beta$  взаимодействия ближайших соседей в графене были получены формулы, которые для рассматриваемой нами задачи можно переписать в виде  $\tilde{\alpha} = 4\tilde{t}/a^2$ ,  $\tilde{\beta} = (\tilde{\lambda}/3)\tilde{\alpha}$ , где мы для простоты опустили эффекты металличности, и  $\tilde{\alpha}$  — коэффициент, возникающий вследствие учета разориентации (уменьшения перекрытия) участвующих в  $\sigma$ -связи  $|\text{sp}^3\rangle$ -орбиталей соседних атомов и равный 0.66 для графена (и 0.85 для алмаза [19]). Тогда получим

$$\tilde{\alpha} = \alpha(1 + \Delta\alpha/\alpha), \quad \tilde{\beta} = \beta(1 + \Delta\beta/\beta), \quad (7)$$

где

$$\Delta\alpha = \frac{4\Delta t}{a^2} \text{ и } \Delta\beta = (\tilde{\lambda}/3)\Delta\alpha.$$

Легко видеть, что  $\Delta\alpha/\alpha = \Delta\beta/\beta = -\delta$ . Согласно [19],  $\alpha \approx 22 \text{ eV/\AA}^2$ ,  $\beta \approx 5 \text{ eV/\AA}^2$ . В [22] для тех же силовых констант путем подгонки к экспериментальным частотам в точках  $\Gamma$  и  $K$  зоны Бриллюэна графена получены значения  $\alpha \approx 17.6 \text{ eV/\AA}^2$ ,  $\beta \approx 5 \text{ eV/\AA}^2$ . (Строго говоря, такое сравнение для констант нецентрального взаимодействия не вполне корректно, так в [21] константа  $\beta$  связана с разориентации образующих  $\sigma$ -связь  $sp^2$ -орбиталей соседних атомов (модель жесткого гексагона), а в [22] — с изменением угла между  $sp^2$ -орбиталями, центрированными на одном атоме (модель угловых жесткостей).)

При  $\alpha \approx 22 \text{ eV/\AA}^2$  получаем  $\omega_{LO}(\Gamma) \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$ , что заметно превышает экспериментальные значения частот  $G$ -пики  $1565\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$  (см. ссылки в [22]). Следует, однако, подчеркнуть, что мы к подгонке не прибегали. В случае FSG, для оптических фононов в точке  $K$  получаем  $1380$  и  $1060 \text{ cm}^{-1}$  (в [22] приведены значения  $1195$  и  $1047 \text{ cm}^{-1}$ ).

Введем относительное смещение  $G$ -пики

$$\delta_{G\text{-peak}} = \Delta_{G\text{-peak}}/[\omega_{LO}(\Gamma)]_{\text{FSG}}, \quad (8)$$

где

$$\Delta_{G\text{-peak}} = [\omega_{LO}(\Gamma)]_{\text{EPG}} - [\omega_{LO}(\Gamma)]_{\text{FSG}} > 0.$$

(Так как  $\Delta_{G\text{-peak}} > 0$ , то говорят о красном смещении  $G$ -пики). По данным [23], для графена на  $Si$ -границы полупроводника  $6H\text{-SiC}$   $n$ -типа имеем

$$[\omega_{LO}(\Gamma)]_{\text{FSG}} = 1580 \text{ cm}^{-1}, \quad [\omega_{LO}(\Gamma)]_{\text{EPG}} = 1597 \text{ cm}^{-1},$$

так что  $\delta_{G\text{-peak}} \approx 0.01$ . Так как  $[\omega_{LO}(\Gamma)]_{\text{EPG}} \propto \sqrt{\tilde{\alpha}}$ , то получаем  $\delta_{G\text{-peak}} = -\delta(0)/2 \sim 0.01$ . Совпадение полученной теоретической оценки с данными эксперимента не следует, однако, переоценивать. Дело в том, что значение параметра  $V = \langle |V_{ki}|^2 \rangle_{\text{BZ}}^{1/2}$  довольно трудно определить (см., например, [24,25]), и поэтому  $V$  зачастую выступает в качестве подгоночного параметра.

Воспользовавшись результатами работы [26], где получено аналитическое выражение для плотности фононных состояний  $\rho_{\text{ph}}(\omega)$  графена (см. также формулу (14) и рис. 5 в [27]), легко показать, что учет косвенного взаимодействия приведет к изменению  $\rho_{\text{ph}}(\omega)$  на  $\delta(0) \sim 0.01\text{--}0.03$ , что практически не скажется на величине тепловых характеристик графена.

Рассмотрим некоторые ангармонические характеристики относительного смещения  $G$ -пики. В [11] было показано, что зависимости константы центрального взаимодействия  $\alpha$  от приложенного к графену гидростатического давления  $P$  (т.е. всестороннего растяжения или сжатия) и температуры  $T$  можно представить соответственно в виде

$$\alpha(P) = \alpha(0) + \lambda_P P \text{ и } \alpha(T) = \alpha(0) - \lambda_T T,$$

где коэффициенты  $\lambda_P$  и  $\lambda_T$  положительны. Тогда для сдвига частоты  $G$ -пики имеем

$$\Delta_{LO}(P) = c_1 + c_2 P, \quad \Delta_{LO}(T) = c_3 - c_4 T,$$

где все  $c_i$  — положительные величины (ссылки на соответствующие экспериментальные данные см. в [11]). Так как при увеличении  $P$  расстояние между ближайшими соседями в графене  $a$  убывает, то вклад косвенного обмена  $|t_{\text{ind}}| \propto \exp(-ka)$  возрастает (см. (6)). Отсюда следует, что учет косвенного взаимодействия увеличивает коэффициент  $\lambda_P$  и константу  $c_2$ . С ростом  $T$  величина  $a$  растет, за счет чего коэффициент  $\lambda_T$  и константа  $c_4$  уменьшаются. Следует, однако, учесть, что для подавляющего большинства полупроводников  $(\partial E_g)/\partial T < 0$  [28], в том числе и политипов  $SiC$  [29], что в определенной степени компенсирует понижение значений  $\lambda_T$  и  $c_4$ . Выражения для силовых констант с учетом ангармонизма в рамках модели связывающих орбиталей Харрисона получены в [30].

#### 4. Графен на $d$ -металле

Перейдем теперь к графену, сформированному на металлической подложке, интерес к которому в последние годы заметно вырос [12,31]. Среди прочего, выяснилось, что даже малая вариация связи металла с графеном заметно изменяет фононный спектр последнего, так что, фиксируя соответствующие фононные сдвиги, можно судить о связи металл–графен, что представляет интерес для гибкой электроники и плазмоники [12].

В случае EPG на металле вместо выражения (6) получим

$$t_{\text{ind}}^{\text{met}}(\mu) \approx -\frac{V^2 a^2 m^*}{\pi \hbar^2} \cos(ak_{\text{met}}^*), \quad k_{\text{met}}^* = \sqrt{2m^* \mu}/\hbar, \quad (9)$$

где энергия  $\mu$  отсчитывается от дна зоны проводимости металла с законом дисперсии  $\epsilon_{\mathbf{k}}^{\text{met}} = \hbar^2 k^2/2m^*$ . В случае  $\mu < \bar{\mu} = 1/(8m^*)\pi^2 \hbar^2/a^2$  имеем  $\cos(ak_{\text{met}}^*) > 0$  и  $\delta(\mu) > 0$ , в случае  $\mu > \bar{\mu}$  имеем  $\delta(\mu) < 0$ . При  $m^* = m_0$  получаем  $\bar{\mu} \approx 4.7 \text{ eV}$ , что превышает ширину  $d$ -зон  $W_d$  для  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$  и  $Ag$  [18]. Следовательно, для графена, сформированного на этих металлах, получаем  $\cos(ak_{\text{met}}^*) < 0$ , откуда следует, что  $\delta(\mu) = -t_{\text{ind}}/t < 0$ , т.е. имеет место ослабление межатомной связи в графене и соответствующее смягчение моды  $\omega_{LO}(\Gamma)$  эпитаксиального графена. Полагая  $V = V_{pd\sigma}$ , где

$$V_{pd\sigma} = \frac{3\sqrt{15}}{2\pi} [(\hbar^2/m_0)(r_p r_d^3)^{1/2}]/d^4, \quad (10)$$

$r_d$  и  $r_p$  — радиусы  $|d\rangle$ - и  $|p\rangle$ -состояний (для атома углерода  $r_p = 6.59 \text{ \AA}$ ),  $d$  — длина связи атом графена — атом  $d$ -металла [32]. Исходные параметры и результаты расчета представлены в таблице для подложек кобальта, никеля (сильная связь с графеном) и меди (слабая связь с графеном) [12].

Значения расстояния металл–графен  $d$ , радиуса  $d$ -состояния  $r_d$ , отношения  $\nu = m^*/m_0$  и косинуса, входящего в выражение (9)

Параметры	Металл			
	Co	Ni	Cu	
$d$ , Å[12]	2.1	20.1	3.3	
$r_d$ , Å[18]	0.76	0.71	0.67	
$V$ , eV	2.77	2.77	0.65	
$\cos(ak_{\text{мет}}^0)$ ( $\nu = 1$ )	0.57	0.58	0.65	
[33]	$\nu$	2.07	1.82	1
	$\cos(ak_{\text{мет}}^*)$	0.06	0.28	0.65
Расчет	$\nu$	3.51	3.36	3.27
	$\cos(ak_{\text{мет}}^*)$	-0.23	-0.17	0.02

Определим теперь значения множителей  $\cos(ak_{\text{мет}}^0)$ , где  $k_{\text{мет}}^0 = \sqrt{2m_0\mu}/\hbar$ , и  $\cos(ak_{\text{мет}}^*)$ . Исходя из модели Фриделя для плотности состояний  $d$ -зоны  $\rho_d(\varepsilon) = 10/W_d$  при  $-W_d/2 \leq \varepsilon \leq W_d/2$  и  $\rho_d(\varepsilon) = 0$  при  $|\varepsilon| > W_d/2$  [18,34], получим  $\mu = N_d W_d/10$ , где число электронов в металле  $N_d$  мы принимаем равным 8, 9, 10 для Co, Ni, Cu соответственно (более точные значения  $N_d$  приведены в [35]). Вводя отношение  $\nu = m^*/m_0$ , где под  $m^*$  понимается эффективная масса  $d$ -электронов, получим результаты, представленные в таблице. Из таблицы следует, что при  $\nu = 1$  имеем  $t_{\text{инд}}^{\text{мет}}(\mu) < 0$ , что означает увеличение частоты  $\omega_{\text{LO}}(\Gamma)$  в EPG по сравнению с FSG. В случае кобальтовой и никелевой подложки при больших значениях  $m^*$  получаем  $t_{\text{инд}}^{\text{мет}}(\mu) > 0$ , откуда следует, что косвенное взаимодействие атомов графена в EPG приводит к смягчению частот  $\omega_{\text{LO}}(\Gamma)$ .

Обратимся к экспериментальным данным для наиболее тщательно исследованной структуры — графен на Ni(111) [12,35–37] (именно на этой грани никеля был впервые выращен квазисвободный графен). Отметим также, что в структуре рассогласованность (mismatch) решеток составляет менее 2% (то же имеет место и для Co(0001)). Как показано в [37], сдвиг  $\Delta\omega_{\text{LO}}(\Gamma) \approx -(70-100) \text{ cm}^{-1}$ , так что относительное смягчение моды  $\omega_{\text{LO}}(\Gamma)$  равно  $\delta\omega_{\text{LO}}(\Gamma) \approx -(0.04-0.06)$ . Вводя  $\delta_{\text{мет}} = t_{\text{инд}}^{\text{мет}}/t$ , при  $\nu = 3.36$  получаем значение  $-0.03$ . Таким образом, полученная оценка  $\delta\omega_{\text{LO}}(\Gamma) = \delta_{\text{мет}}/2$  по модулю в разы меньше экспериментального значения.

## 5. Заключение

Показано, что направление и величина красного смещения G-пика эпитаксиального графена  $\Delta_{\text{G-peak}}$  связано с усилением взаимодействия соседних атомов графена за счет косвенного виртуального обмена электронами

через подложку. Таким образом, измерение  $\Delta_{\text{G-peak}}$  дает информацию об относительной величине косвенного обмена по отношению к прямому обмену  $|t_{\text{инд}}|/t$ , а не о напряжении, возникающем в графене в результате контакта с подложкой (см. ссылки на такие работы в [11]). В настоящей работе мы ограничились довольно грубыми зонными моделями и экстраполяциями (6) и (9), так как стремились только к качественным результатам, а именно: к выяснению, какой именно фактор определяет знак и величину  $\Delta_{\text{G-peak}}$ . Основной вывод настоящей работы состоит в том, что именно косвенный обмен адатомов графена отвечает за смещение  $\Delta\omega_{\text{LO}}(\Gamma)$  частоты  $\omega_{\text{LO}}(\Gamma)$ . В случае графена на политипе карбида кремния теория вполне адекватно описывает как направление, так и величину  $\Delta\omega_{\text{LO}}(\Gamma)$  (красное смещение G-пика). В случае графена на  $d$ -металлах удалось продемонстрировать, что  $\Delta\omega_{\text{LO}}(\Gamma) < 0$  (голубое смещение) возможно только для металлов с узкими  $d$ -зонами, или большими эффективными массами, т.е. металлами конца  $3d$ -ряда. Величина  $|\Delta\omega_{\text{LO}}(\Gamma)|$ , однако, в несколько раз меньше, чем наблюдается в эксперименте. Это не удивительно, так как модель связывающих орбиталей Харрисона изначально разрабатывалась именно для полупроводников. Подводя итог, отметим, что нам удалось достаточно убедительно показать, что именно косвенный обмен ответствен за основные черты отличий фононных спектров FSG и EPG.

## Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем. Лань, СПб (2014).
- [2] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 4, 631 (1989). [O.M. Braun, V.K. Medvedev. Sov. Phys. Usp. **32**, 4, 328 (1989)].
- [3] M. Sang, J. Shin, K. Kim, K.J. Yu. Nanomater. **9**, 3, 374 (2019).
- [4] A.C. Ferrari, D.M. Basko. Nature Nanotechnol. **8**, 4, 235 (2013).
- [5] V. Meunier, A.G. Souza Filho, E.B. Barros, M.S. Dresselhaus. Rev. Mod. Phys. **88**, 2, 025005 (2016).
- [6] M.S. Tivanov, E.A. Kolesov, O.V. Korolik, A.M. Saad, I.V. Komissarov. J. Low Temp. Phys. **190**, 1–2, 20 (2018).
- [7] W. Bao, Z. Wang, G. Chen. Int. J. Heat. Mass Transfer **173**, 121266 (2021).
- [8] X. Guo, Y. Wang, S. You, D. Yang, G. Jia, F. Song, W. Dou, H. Huang. Carbon Lett. **33**, 5, 1359 (2023). <https://doi.org/10.1007/s42823-022-00400-3>
- [9] R.M. Tromer, I.M. Felix, L.F.C. Pereira, M.G.E. da Luz, L.A. Ribeiro Jr, D.S. Galvão. arXiv: 2307.01167
- [10] С.Ю. Давыдов. ФТТ **59**, 5, 610 (2017). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **59**, 5, 623 (2017)].
- [11] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. ФТТ **63**, 4, 550 (2021). [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik. Phys. Solid State **63**, 4, 530 (2021)] <https://doi.org/10.1134/S1063783421040053>

- [12] A. Al Taleb, D. Faróas. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 10, 103005 (2016).
- [13] S. Alexander, P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **133**, 6A, A1594 (1964).
- [14] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **54**, 8, 1619 (2012). [S.Yu. Davydov. *Phys. Solid State* **54**, 8, 1728 (2012)].
- [15] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **54**, 11, 2193 (2012). [S.Yu. Davydov. *Phys. Solid State* **54**, 11, 2329 (2012)].
- [16] Ю.А. Изюмов, М.В. Медведев. Теория магнитоупорядоченных кристаллов с примесями. Наука, М. (1970).
- [17] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наук. думка, Киев (1987).
- [18] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). [W.A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Dover Publications, Inc., N.Y. (1980)].
- [19] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 6, 3592 (1983).
- [20] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. *ФТТ* **57**, 4, 819 (2015). [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik. *Phys. Solid State* **57**, 4, 837 (2015)].
- [21] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова. Письма в *ЖТФ* **37**, 11, 51 (2011). [S.Yu. Davydov, G.I. Sabirova. *Tech. Phys. Lett.* **37**, 6, 515 (2011)].
- [22] Л.А. Фальковский. *ЖЭТФ* **132**, 2, 446 (2007). [L.A. Falkovsky. *JETP* **105**, 2, 397 (2007)].
- [23] Z.H. Ni, W. Chen, X.F. Fan, J.L. Kuo, T. Yu, A.T.S. Wee, Z.X. Shen. *Phys. Rev. B* **77**, 11, 115416 (2008).
- [24] J.W. Gadzuk. *Phys. Rev. B* **1**, 5, 2110 (1970).
- [25] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **46**, 2, 204 (2012). [S.Yu. Davydov. *Semiconductors* **46**, 2, 193 (2012)].
- [26] J.P. Hobson, W.A. Nierenberg. *Phys. Rev.* **89**, 3, 662 (1953).
- [27] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, R.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1, 109 (2009).
- [28] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [29] *Properties of Advanced Semiconductor Materials* / Eds S.L. Ruyantsev, M.E. Levinshtein, M.S. Shur. Wiley, N.Y. (2001).
- [30] С.Ю. Давыдов. Письма в *ЖТФ* **37**, 24, 42 (2011). [S.Yu. Davydov. *Tech. Phys. Lett.* **37**, 12, 1161 (2011)].
- [31] U.J. Kim, J.S. Kim, N. Park, S. Lee, U.E. Lee, Y. Park, J. Seok, S. Hwang, H. Son, Y.H. Lee. *ACS Nano* **12**, 12, 12733 (2018).
- [32] W.A. Harrison, G.K. Straub. *Phys. Rev. B* **36**, 5, 2695 (1987).
- [33] H.B. Kolodziej. *Acta Phys. Polonica A* **88**, 1, 171 (1995).
- [34] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. УрО РАН, Екатеринбург (2004).
- [35] T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, H. Hirano, T. Yamada, K.-I. Tanaka, C. Oshima. *Surf. Sci.* **237**, 1-3, 194 (1990).
- [36] A.M. Shikin, D. Farias, V.K. Adamchuk, K.-H. Rieder. *Surf. Sci.* **424**, 1, 155 (1999).
- [37] A.A. Allard, L. Wirtz. *Nano Lett.* **10**, 11, 4335 (2010).

Редактор Е.В. Толстякова