Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 5, с. 311 – 317

Новые аспекты увеличения емкости графена путем внедрения дефектов в водных электролитах и ионных жидкостях

В. А. Кисленко[+*1)], *С. В. Павлов*[+*], *М. В. Федоров*[+], *С. А. Кисленко*[*1)]

[+]*Центр по научным и инженерным вычислительным технологиям для задач с большими массивами данных, Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия*

[*]*Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 июля 2021 г.
После переработки 24 июля 2021 г.
Принята к публикации 25 июля 2021 г.

В рамках теории функционала электронной плотности было исследовано влияние дефектов в графене на интегральную емкость двойного слоя в водных электролитах и ионной жидкости. Обнаружено, что в водных электролитах внутренние дефекты, такие как моно- и двойные вакансии, более эффективны с точки зрения увеличения емкости двойного слоя, чем используемые на практике внешние дефекты, такие как азотная примесь и кислородные функциональные группы. Показано, что при использовании в суперконденсаторах ионных жидкостей с большим электрохимическим окном стабильности стратегия увеличения емкости за счет создания дефектов графеновой поверхности неэффективна.

DOI: 10.31857/S1234567821170043

I. Введение. Двухслойные электрохимические конденсаторы (ДЭК) или суперконденсаторы являются устройствами для хранения энергии и обладают рядом преимуществ, таких как высокая мощность, отсутствие эффекта памяти и большое количество циклов зарядки-разрядки [1]. Однако относительно низкая по сравнению с батареями плотность энергии – существенный недостаток, который ограничевает их использование. Поскольку плотность запасенной энергии зависит от удельной емкости электрода и рабочего напряжения, то существуют две основые стратегии по преодолению данного недостатка: 1) разработка новых электродных материалов, демонстрирующих высокую удельную емкость и 2) применение новых электролитов с более широким окном электрохимической стабильности.

Значительное количество работ в данной области посвещено первому подходу и связано с поиском рационального дизайна электрода с улучшенными свойствами. В данном аспекте примечательны работы группы Гоготси, в которых было показано аномальное увеличение емкости двойного слоя при приближении размера пор углеродного электрода к размеру ионов [2, 3]. Однако попытки использовать высокопористые углеродные электроды с тонкими стенками, состоящими из одного или нескольких слоев графена, приводили к достаточно низким значениям емкости ~ 5 мкФ/см^2 [4, 5], что в несколько раз меньше, чем емкость на поверхности стеклоуглерода или металла. В работах [4, 6] утверждается, что данный эффект имеет квантовую природу и ассоциирован с низкой плотностью состояний в графене. Жанг и соавторы показали, что модификация электронных свойств графена путем допирования атомами азота увеличивает квантовую емкость (C_Q) и объясняет улучшенные характеристики ДЭК, основанных на N-допированных углеродных электродах [3]. Это привело к многочисленным экспериментальным исследованиям и расчетам методом DFT (*Density Functional Theory*) квантовой емкости химически модифицированных графенов. Подавляющее большинство исследований сосредоточено на допировании углерода атомами N/S/B/P [7–10], а также на внедрении нескольких примесных атомов одновременно [10–12]. В некоторых статьях описан метод управления электронными свойствами графена с помощью ковалентной или нековалентной химической функционализации [13]. Однако, как было показано ранее, увеличение плотности состояний в графене также возможно путем внедрения внутренних дефектов, таких как вакансии, дефект Стоуна–Уэльса или наноотверстие в двухслойном графене [14–17]. Их влияние на квантовую емкость графена подробно не исследовалось [18, 19]. В этой статье мы рассматриваем набор внутренних дефектов, включая моновакансию (MV), несколько типов двойных вакансий (DV)

1)e-mail: vitaliy.kislenko@skoltech.ru; kislenko@ihed.ras.ru

и дефект Стоуна–Уэльса (SW), в сравнении с атомами азота и кислородсодержащими функциональными группами. Более того, в нашем исследовании мы фокусируемся не только на квантовой емкости, но и на полной емкости интерфейса, которая зависит от соотношения квантовой емкости и емкости двойного слоя (C_{DL}) [14, 20, 21].

Вторым вариантом увеличения количества запасенной энергии является увеличение напряжения ячейки, которое ограничивается электрохимическим окном стабильности (ЭОС). Широко используемые водные электролиты (например, растворы серной кислоты и гидроксида калия) обычно демонстрируют электрохимическое окно около 1.0–1.3 В, в то время как ионные жидкости (ИЖ) обычно демонстрируют окна потенциалов от 3.5 до 4.0 В [22]. Использование ионных жидкостей обеспечивает увеличение плотности энергии суперконденсаторов [23]. Связь между емкостью двойного слоя и его структурой в ИЖ была подробно изучена [24–26]. Существенное влияние квантовой емкости графена на общую емкость интерфейса графен/ИЖ было также показано ранее [27–30]. Однако, насколько нам известно, влияние дефектов на емкость границы раздела графен/ионная жидкость еще должным образом не изучено. Таким образом, в данной работе мы рассчитываем полную интегральную емкость $C_{\Sigma}^{\mathrm{int}}$ как для водных электролитов, так и для ИЖ и демонстрируем влияние ширины электрохимического окна стабильности на $C_{\Sigma}^{\mathrm{int}}$.

II. Детали моделирования. Первопринципные расчеты были проведены с использованием DFT и программного пакета Quantum Espresso [31, 32]. Для описания электрон-ионного взаимодействия был использован метод проектно-присоединенных волн (PAW) [33]. Для расчета обменно-корреляционной энергии использовался метод обобщенного градиента (GGA) с переработанной версией обменно-корреляционного функционала Пердью–Берка–Эрнзерхофа (PBEsol) [34]. Сетка размером $9 \times 9 \times 1$ и $31 \times 31 \times 1$ к-точек в зоне Бриллюэна, сгенерированная методом Монхорста–Пака, использовалась во время оптимизации геометрии и расчета плотности электронных состояний (ПЭС) соответственно. Энергии обрезания кинетической энергии волновой функции и электронной плотности были 40 и 350 Ry соответственно. Критерий сходимости энергии был равен 10^{-5} Ry/ячейку. Для моделирования графена использовалась суперячейка размером 10×10 с областью вакуума протяженностью 15 Å. Это дает эффективную концентрацию дефектов 1.9×10^{13} см$^{-2}$ для всех исследуемых систем.

Суммарная дифференциальная емкость (C_{Σ}) интерфейса графен/электролит может быть разделена на две части: квантовую емкость C_Q, которая зависит от электронных свойств графена, и емкость двойного слоя C_{DL}, которая зависит от структуры двойного слоя [21]:

$$\frac{1}{C_{\Sigma}} = \frac{1}{C_Q} + \frac{1}{C_{DL}}. \tag{1}$$

Согласно данной модели, мы можем разделить суммарное падение напряжения на интерфейсе V_{Σ} на два слагаемых: падение напряжения на двойном слое V_{DL} и локальное падение напряжения на графене V_Q – тогда $V_{\Sigma} = V_Q + V_{DL}$.

Локальное падение напряжения V_Q отражает сдвиг уровня Ферми в графене относительно его зонной структуры $-|e|V_Q$ и ассоциировано с зарядом на графене согласно выражению [19, 21]:

$$\sigma = \frac{|e|}{A} \int \mathrm{DOS}(E)\,(f(E) - f(E + |e|V_Q))\,dE, \tag{2}$$

где $\mathrm{DOS}(E)$ – плотность электронных состояний, $f(E)$ – распределение Ферми–Дирака, e – элементарный заряд, A – площадь поверхности графена. Квантовая дифференциальная емкость:

$$C_Q = \frac{d\sigma}{dV_Q}. \tag{3}$$

Дифференциальная емкость двойного слоя определяется аналогично:

$$C_{DL} = \frac{d\sigma}{dV_{DL}}. \tag{4}$$

В общем случае, C_{DL} зависит от потенциала графена. Однако, в данной работе для простоты была использована модель идельного конденсатора. Для водных растворов $C_{DL} = 24$ мкФ/см^2, что является средним значением дифференциальной емкости в 1М водных растворах калия на поверхности электрода из стеклоуглерода [35, 36]. Для ионных жидкостей $C_{DL} = 14$ мкФ/см^2, что является средним значением дифференциальной емкости в имидазольных ИЖ на стеклоуглеродном электроде [37–39].

Интегральная емкость интерфейса является более важной величиной для практического использования, так как она пропорциональна плотности энергии ДЭК. Мы рассчитывали ее как интеграл суммарной дифференциальной емкости C_{Σ} на интервале потенциалов, соответствующих электрохимическому окну стабильности электролита:

$$C_{\Sigma}^{\mathrm{int}} = \frac{1}{V_{\mathrm{EPW}}} \int_{-V_{\mathrm{EPW}}/2}^{V_{\mathrm{EPW}}/2} C_{\Sigma}(V_{\Sigma})dV_{\Sigma}. \tag{5}$$

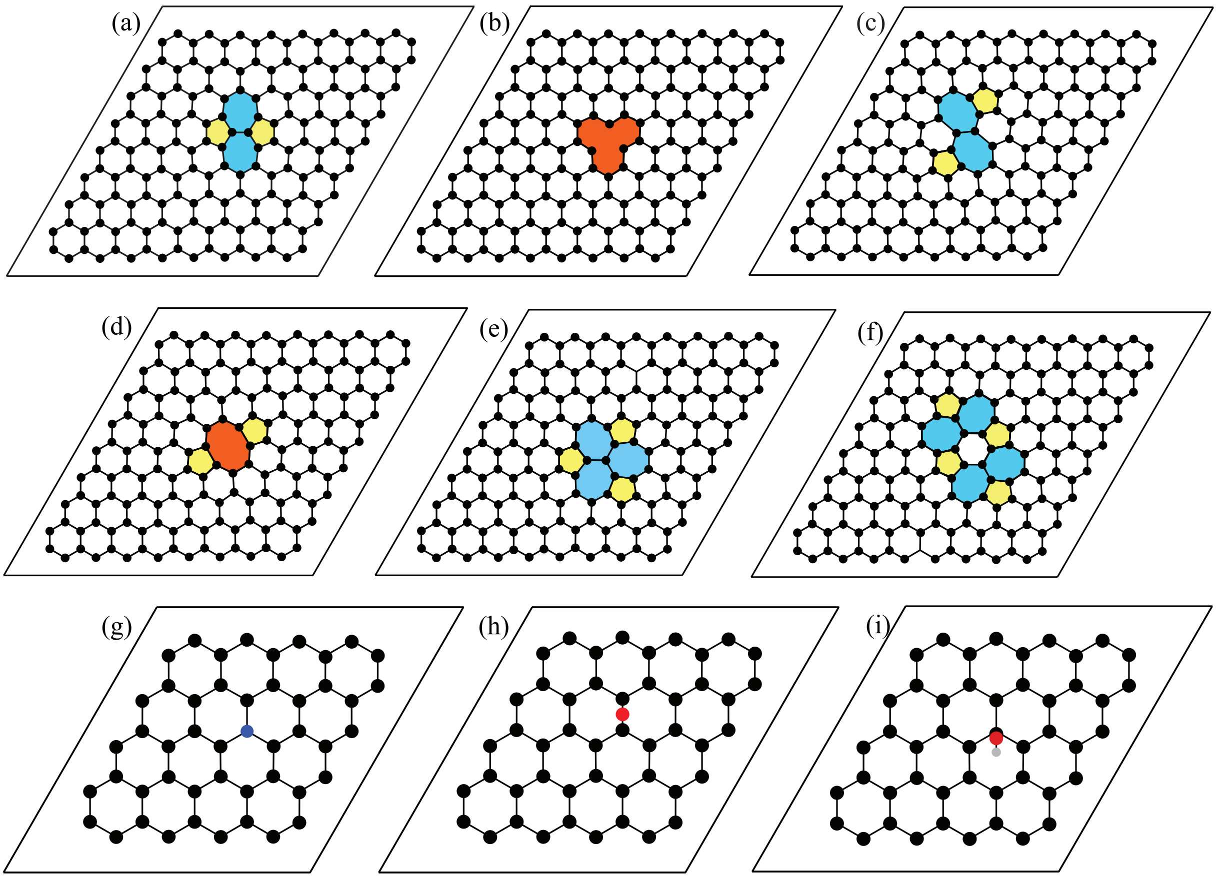

Рис. 1. (Цветной онлайн) Оптимизированная структура дефектов в графене: (a) – дефект Стоуна–Уэльса; (b) – моновакансия; (c) – DV 55-77; (d) – DV 585; (e) – DV 555-777; (f) – DV 5555-6-7777; (g) – замещение атома C на N; (h) – эпоксидная (–O–) группа; (i) – гидроксильная (OH–) группа

Важно отметить, что мы пренебрегаем возможным взаимным влиянием между двумя емкостями, и объединяем их вместе, используя модель последовательно соединенных конденсаторов с учетом схемы уравновешивания зарядов.

III. Результаты и обсуждение. Мы рассмотрели как внутренние дефекты (моновакансию, несколько типов двойных вакансий (585, 55-77, 555-777, 5555-6-7777), дефект Стоуна–Уэльса), так и дефекты, образованные примесными атомами (дефект замещения атома углерода атомом азота, эпокси- и гидроксильная функциональная группы), оптимизированные структуры которых изображены на рис. 1. Каждая из рассмотренных структурных модификаций графена влияет на его электронную структуру [14] и, следовательно, на квантовую емкость.

На рисунке 2a и b изображен график C_Q дефектов, имеющих наиболее выраженные особенности. Например, бездефектный графен демонстрирует практически симметричную V-форму зависимости C_Q, которая имеет локальный минимум, равный 1.47 мкФ/см^2 в окрестности нулевого потенциала. Экспериментальные измерения демонстрируют значение C_Q, приблизительно равное 2.5 мкФ/см^2, однако это происходит из-за того, что в экспериментальных образцах графена присутствуют нарушения идеальной атомной структуры [4]. Квантовая емкость при наличии моновакансии демонстрирует другую зависимость. Она имеет пик, равный 63 мкФ/см^2 вблизи 0 В, причиной которого является высокий и узкий пик плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми [14]. Дефект Стоуна–Уэльса демонстрирует зависимость C_Q, похожую на V-форму, но с пиком при -0.7 В. Внедрение атома азота, являющегося электрон-донорной примесью, сдвигает зависимость C_Q на 0.5 В в область более высоких V_Σ. Это показывает, что N-допированный графен может быть подходящим для асимметричных ДЭК, поскольку он демонстрирует лучшие характеристики в качестве отрицательного электрода, чем в качестве положительного.

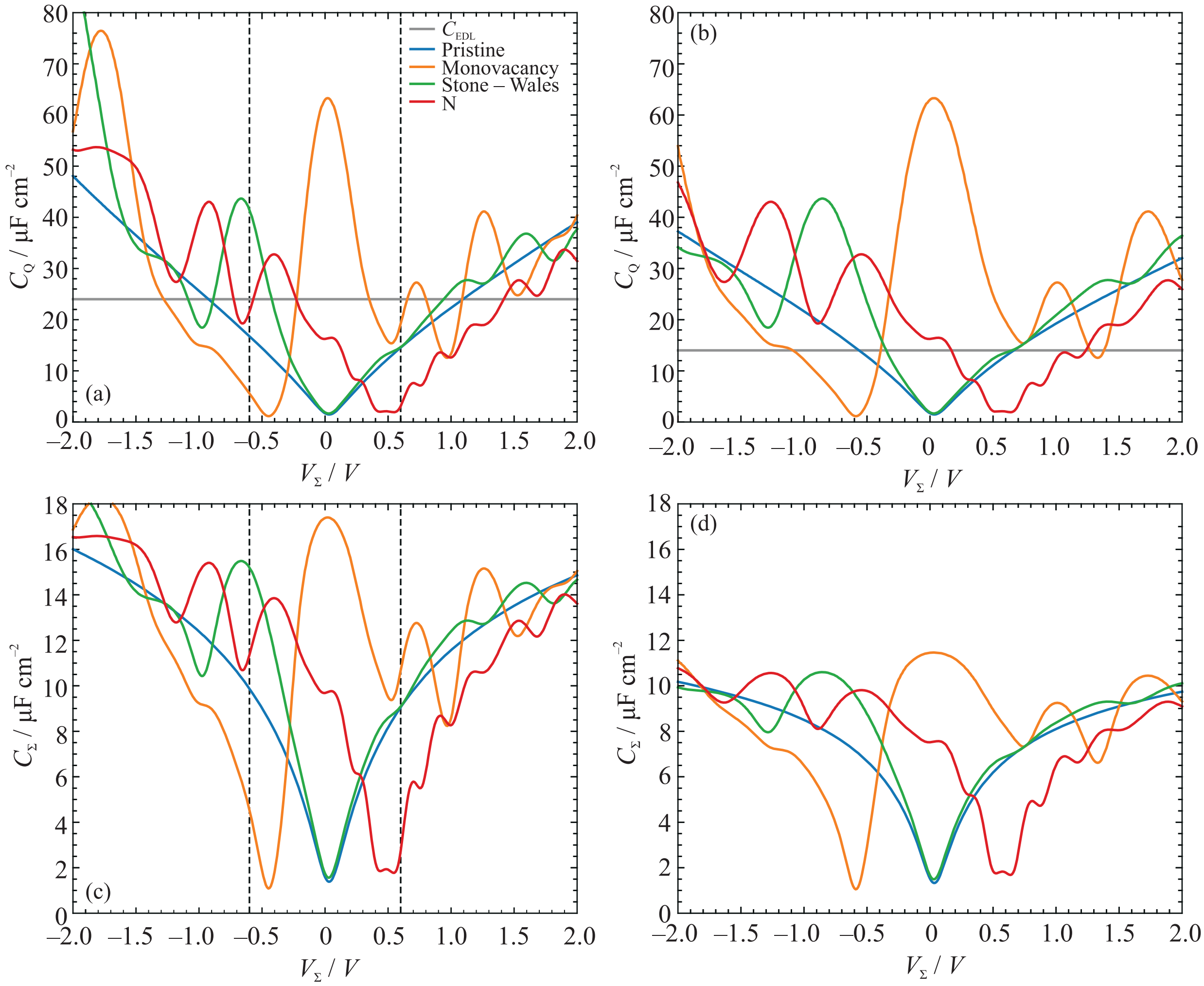

Рис. 2. (Цветной онлайн) Квантовая (a), (b) и суммарная (c), (d) дифференциальная емкость в водных электролитах (a), (c) и ИЖ (b), (d). Черной прерывистой вертикальной линией показано ЭОС воды (a), (c)

Согласно модели, используемой в данной работе, суммарное падение напряжения V_Σ является суммой квантового и классического вкладов и суммарная емкость может быть рассчитана как емкость последовательно соединенных конденсаторов с емкостями C_{DL} и C_Q. Следовательно, чем больше емкость двойного слоя, тем больший вклад имеет C_Q. Это приводит к перераспределению вкладов V_{DL} и V_Q в сторону увеличения значимости V_Q. Данный эффект отражается в варьировании ширины пиков и может быть проиллюстрирован попарным сравнением графиков на рис. 2a–d. Также важно заметить, что в случае ИЖ разница между значениями C_Q (рис. 2b) и C_Σ (рис. 2d) для различных дефектов на границе ЭОС (± 2.0 В) гораздо менее выражена, так как существенное относительное изменение плотности электронных состояний может быть обеспечено только при относительно низких значениях потенциала.

Для того, чтобы более явно проиллюстрировать влияние дефектов на характеристики ДЭК, мы рассчитали зависимость суммарной интегральной емкости от ширины ЭОС V_{EPW} путем интегрирования C_Σ в области потенциалов от $-V_{\mathrm{EPW}}/2$ до $V_{\mathrm{EPW}}/2$. На рисунке 3a и b изображена зависимость C_Σ^{int} от различных значений ЭОС в случае водных растворов и ИЖ соответственно. Черной прерывистой вертикальной линией на рис. 3a изображено ЭОС воды. Соответственно, зависимость C_Σ^{int}, лежащая правее 1.2 В, изображена для иллюстрации и теоретического исследования. Из графика видно, что наиболее существенные различия в кривых наблюдаются для V_{EPW}, значение которых меньше ~ 2 В. Это происходит из-за того, что рассматриваемые точечные дефекты способны относительно сильно модифицировать ПЭС только вблизи энергии Ферми.

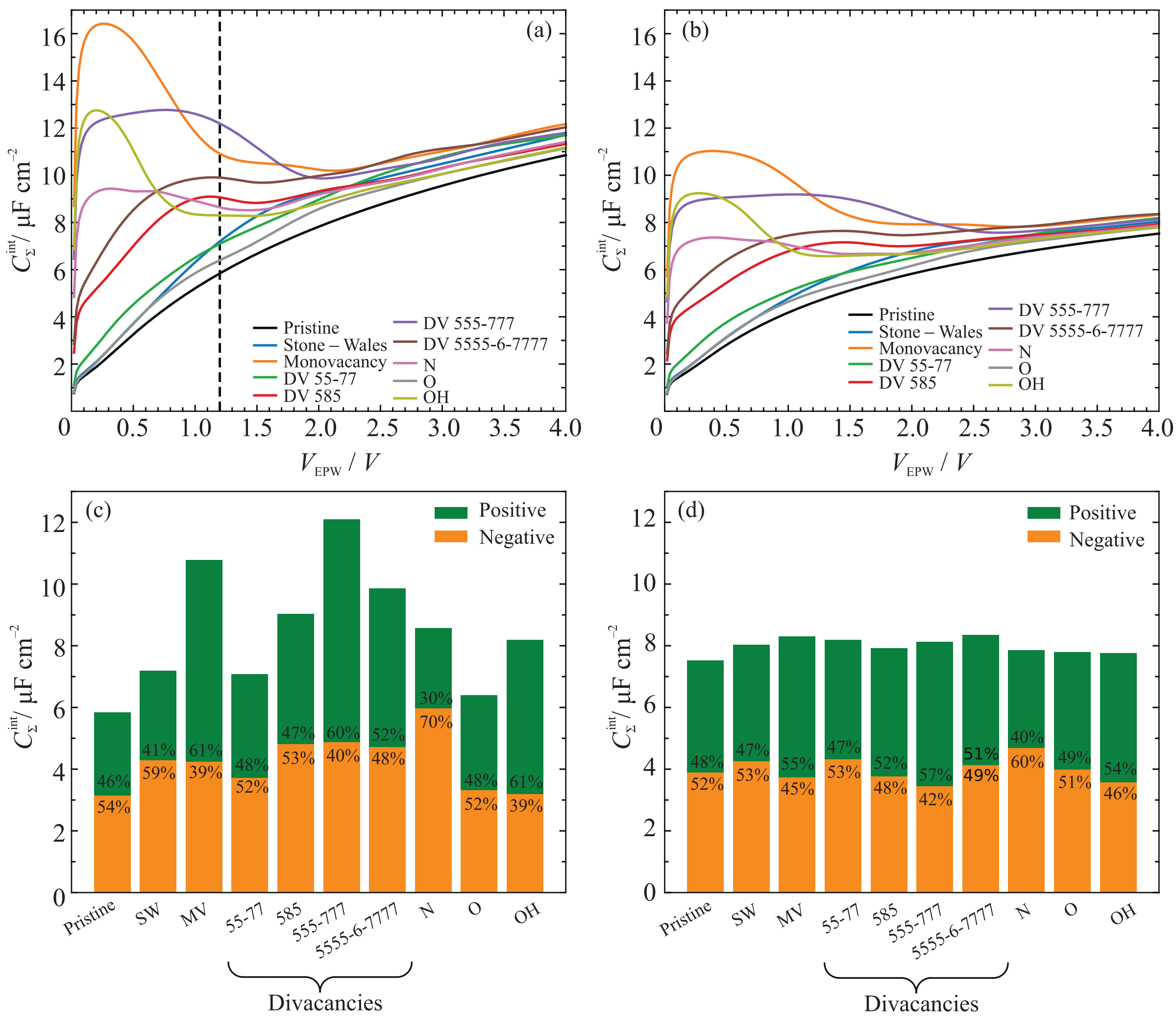

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a), (b) – Зависимость суммарной интегральной емкости от ширины ЭОС. (c), (d) – Высота столбцов равна суммарной интегральной емкости при диапазоне приложенного потенциала от −0.6 до 0.6 В (c) и от −2.0 до 2.0 В (d) соответственно. Относительный вклад в суммарную интегральную емкость от интегрирования по положительному и отрицательному участкам потенциала показан цветом столбцов и процентами

Используя такой же подход, мы можем ранжировать графеновые дефекты относительно суммарной емкости для выбранного ЭОС. На рисунке 3c и d продемонстрирована суммарная интегральная емкость рассматриваемых систем и относительный вклад в $C_\Sigma^{\rm int}$ от интегрирования по отрицательным и положительным отрезкам приложенного потенциала.

В водных растворах все рассмотренные дефекты приводят к увеличению интегральной емкости (рис. 3c). Наиболее эффективными являются моновакансия и двойная вакансия 555-777, которые демонструют суммарную емкость, равную ~ 11 и ~ 12 мкФ/см^2, что практически в два раза выше емкости бездефектного графена. Важно отметить, что азотные примеси и кислородсодержащие функциональные группы, применяемые на практике, показывают заметно более низкие значения. Таким образом, наши результаты свидетельствуют о наличии преимуществ у внутренних дефектов при использовании в суперконденсаторах. В ИЖ мы наблюдаем значения $C_\Sigma^{\rm int}$ (рис. 3d), которые практически не зависят от типа рассматриваемого дефекта, что объясняется интегрированием по гораздо более широкому диапазону ЭОС.

Также наши расчеты показывают, что для некоторых дефектов существуют более подходящие диапазоны ЭОС в водных растворах. Например, относительный вклад интегрирования по положительному отрезку приложенного потенциала составляет 61 % в случае MV, в то время как азотная примесь демонстрирует противоположное поведение с относительным вкладом интегрирования по отрицательному диапазону потенциалов в 70 %. Следовательно, мы можем изменять C_{Σ}^{int} путем внедрения разных дефектов в катод и анод для того, чтобы достичь оптимальных значений суммарной емкости.

Важно отметить, что мы исследовали только системы с фиксированной концентрацией дефектов и сравнивали различные дефекты друг с другом. Однако варьирование концентрации дефектов способно достаточно сильно влиять на характеристики ДЭК. Например, увеличение концентрации моновакансий от 0.8 до 5.9 ат. % приводит к увеличению квантовой емкости в пять раз [19]. Эксперименты с однослойным графеном в условиях контролируемого изменения концентрации топологических дефектов демонстрируют увеличение суммарной емкости интерфейса при увеличении концентрации дефектов в диапазоне от 0.1×10^{11} см$^{-2}$ до 3.0×10^{11} см$^{-2}$ [40]. Однако структурные модификации могут служить центрами рассеяния носителей заряда, что приводит к снижению проводимости графена [41, 42]. Эксперименты по гетерогенному переносу электрона в похожей системе показывают существенное уменьшение проводимости графена при концентрациях дефектов более $\sim 8 \times 10^{12}$ см$^{-2}$ [43]. Теоретические расчеты предсказывают немонотонную зависимость сопротивления однослойного графена при варьировании концентрации дефектов [44]. В результате, наряду с увеличением C_Q, высокая дефектная концентрация может приводить к ухудшениям характеристик устройств, основанных на графене, из-за увеличения сопротивления. Таким образом, вопрос достижения баланса между увеличением емкости и снижением проводимости требует дальнейшего исследования.

IV. Выводы. Используя расчеты в рамках DFT, было исследовано влияние внутренних и внешних дефектов на емкость межфазной границы графен/электролит. Было показано, что различные модификации атомной структуры графена приводят к различным изменениям суммарной емкости интерфейса. Наиболее эффективными в водных растворах являются моновакансия и двойная вакансия 555-777, которые демонстрируют практически двукратное увеличение суммарной емкости по сравнению с бездефектным графеном. В то же время, было показано, что характеристики электрода зависят от ширины электрохимического окна стабильности. Это приводит к отсутствию зависимости значений C_{Σ}^{int} от типа дефекта в случае использования ИЖ для всего набора исследованных дефектов. Также было продемонстрировано, что некоторые дефекты, например, моновакансии больше подходят для внедрения в положительный электрод, в то время как N-допированный графен демонстрирует большую производительность в отрицательном электроде.

Данная работа была поддержана государственным заданием ОИВТ РАН (# АААА-А19-119022190058-2).

Для получения результатов, представленных в данной статье, были использованы вычислительные мощности Жореса, суперкомпьютера Центра Сколтеха по научным и инженерным вычислительным технологиям для задач с большими массивами данных [45], и Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН).

---

1. J. R. Miller and P. Simon, Electrochem. Soc. Interface **17**, 31 (2008).
2. P. Simon and Y. Gogotsi, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **368**, 3457 (2010).
3. C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, J. Am. Chem. Soc. **130**, 2730 (2008).
4. L. L. Zhang, X. Zhao, and H. Ji, Energy Environ. Sci. **5**, 9618 (2012).
5. T. M. Arruda, M. Heon, V. Presser, P. C. Hillesheim, S. Dai, Y. Gogotsi, S. V. Kalinin, and N. Balke, Energy Environ. Sci. **6**, 225 (2013).
6. J. Xia, F. Chen, J. Li, and N. Tao, Nature Nanotech. **4**, 505 (2009).
7. E. Paek, A. J. Pak, K. E. Kweon, and G. S. Hwang, J. Phys. Chem. C **117**, 5610 (2013).
8. C. Zhan, Y. Zhang, P. T. Cummings, and D. Jiang, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 4668 (2016).
9. K. Gopalsamy, J. Balamurugan, T. D. Thanh, N. H. Kim, and J. H. Lee, Chem. Eng. J. **312**, 180 (2017).
10. Q. Xu, G. Yang, X. Fan, and W. Zheng, ACS Omega **4**, 13209 (2019).
11. Z. Song, H. Duan, L. Li, D. Zhu, T. Cao, Y. Lv, W. Xiong, Z. Wang, M. Liu, and L. Gan, Chem. Eng. J. **372**, 1216 (2019).
12. R. Liu, Y. Wang, and X. Wu, Microporous Mesoporous Mater. **295**, 109954 (2020).
13. V. Y. Aristov, A. N. Chaika, O. V. Molodtsova, I. M. Aristova, and D. V. Potorochin, JETP Lett. **113**, 176 (2021).
14. V. A. Kislenko, S. V. Pavlov, and S. A. Kislenko, Electrochim. Acta **341**, 136011 (2020).
15. S. V. Pavlov, V. A. Kislenko, and S. A. Kislenko, J. Phys. Chem. C **124**, 18147 (2020).
16. M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, and J. M. Gómez-Rodríguez, Phys. Rev. Lett. **104**, 96804 (2010).
17. V. A. Demin, D. G. Kvashnin, P. Vancsó, G. I. Márk, and L. A. Chernozatonskii, JETP Lett. **112**, 305 (2020).

18. D. A. C. da Silva, A. J. P. Neto, A. M. Pascon, E. E. Fileti, L. R. C. Fonseca, and H. G. Zanin, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 3906 (2020).
19. Q. Zhou, W. Ju, Y. Liu, J. Li, and Q. Zhang, Appl. Surf. Sci. **510**, 145448 (2020).
20. I. Heller, J. Kong, K. A. Williams, C. Dekker, and S. G. Lemay, J. Am. Chem. Soc. **128**, 7353 (2006).
21. C. Zhan, J. Neal, J. Wu, and D. Jiang, J. Phys. Chem. C **119**, 22297 (2015).
22. C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, Chem. Soc. Rev. **44**, 7484 (2015).
23. A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, and I. Stepniak, J. Power Sources **195**, 5814 (2010).
24. M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, Chem. Rev. **114**, 2978 (2014).
25. N. Georgi, A. A. Kornyshev, and M. V. Fedorov, J. Electroanal. Chem. **649**, 261 (2010).
26. V. Ivaništšev, K. Kirchner, T. Kirchner, and M. V. Fedorov, J. Phys. Condens. Matter **27**, 102101 (2015).
27. A. J. Pak, E. Paek, and G. S. Hwang, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 19741 (2013).
28. E. Paek, A. J. Pak, and G. S. Hwang, J. Electrochem. Soc. **160**, A1 (2012).
29. E. Uesugi, H. Goto, R. Eguchi, A. Fujiwara, and Y. Kubozono, Sci. Rep. **3**, 1 (2013).
30. H. Ers, M. Lembinen, M. Misin, A. P. Seitsonen, M. V. Fedorov, and V. B. Ivaništšev, J. Phys. Chem. C **124**, 19548 (2020).
31. K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, Comput. Mater. Sci. **81**, 446 (2014).
32. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), J. Phys. Condens. Matter. **21**, 395502 (2009).
33. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
34. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
35. H. Maeda, M. Itami, Y. Yamauchi, and H. Ohmori, Chem. Pharm. Bull. **44**, 2294 (1996).
36. M. S. Islam, S. Lamperski, M. M. Islam, D. Henderson, and L. B. Bhuiyan, J. Chem. Phys. **152**, 204702 (2020).
37. V. Lockett, R. Sedev, S. Harmer, J. Ralston, M. Horne, and T. Rodopoulos, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 13816 (2010).
38. F. Silva, C. Gomes, M. Figueiredo, R. Costa, A. Martins, and C. M. Pereira, J. Electroanal. Chem. **622**, 153 (2008).
39. M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima, and T. Ohsaka, J. Phys. Chem. C **112**, 16600 (2008).
40. J. Chen, Y. Han, X. Kong, X. Deng, H. J. Park, Y. Guo, S. Jin, Z. Qi, Z. Lee, Z. Qiao, R. S. Ruoff, and H. Ji, Angew. Chemie Int. **55**, 13822 (2016).
41. J.-Y. Hwang, C.-C. Kuo, L.-C. Chen, and K.-H. Chen, Nanotechnology **21**, 465705 (2010).
42. A. Lherbier, S. M.-M. Dubois, X. Declerck, S. Roche, Y.-M. Niquet, and J.-C. Charlier, Phys. Rev. Lett. **106**, 46803 (2011).
43. J.-H. Zhong, J. Zhang, X. Jin, J.-Y. Liu, Q. Li, M.-H. Li, W. Cai, D.-Y. Wu, D. Zhan, and B. Ren, J. Am. Chem. Soc. **136**, 16609 (2014).
44. S. H. M. Jafri, K. Carva, E. Widenkvist, T. Blom, B. Sanyal, J. Fransson, O. Eriksson, U. Jansson, H. Grennberg, O. Karis, R. A. Quinlan, B. C. Holloway, and K. Leifer, J. Phys. D. Appl. Phys. **43**, 45404 (2010).
45. I. Zacharov, R. Arslanov, M. Gunin, D. Stefonishin, A. Bykov, S. Pavlov, O. Panarin, A. Maliutin, S. Rykovanov, and M. Fedorov, Open Eng. **9**, 512 (2019).

Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 5, с. 318 – 322

Спиновые флуктуации и отрицательная теплоемкость (Миниобзор)

С. М. Стишов[1], А. Е. Петрова

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 июля 2021 г.
После переработки 27 июля 2021 г.
Принята к публикации 27 июля 2021 г.

Рассматривается проблема отрицательной теплоемкости, обсуждаемая в ряде теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию слабых зонных магнетиков. Детальный анализ теплоемкости геликоидального зонного магнетика MnSi, по-видимому, демонстрирует, что в данном случае отрицательная теплоемкость представляет собой псевдоэффект. Последнее обусловлено игнорированием взаимодействия спиновой подсистемы с другими степенями свободы системы при анализе парциальных вкладов в теплоемкость системы. Отрицательная теплоемкость, полученная путем вычитания электронной и фононной составляющих из общей теплоемкости ситемы, очевидно, представляет собой эффективный магнитный вклад, включающий эффекты спин-фононного взаимодействия.

DOI: 10.31857/S1234567821170055

В 1972 г. Мурата и Дониах [1] в рамках классического подхода с использованием гамильтониана типа Гинзбурга–Ландау построили теорию, описывающую термодинамические свойства и фазовый переход в слабых ферромагнетиках. Согласно [1] фазовый переход в этих системах определяется ангармоническим членом в гамильтониане, обуславливающим взаимодействие мод возбуждения (*mode-mode coupling*). Именно с этим обстоятельством связано возникновение мощных флуктуаций магнитного момента.

Авторы [1] заключили, что главное физическое следствие теории флуктуирующих мод в применении к спиновой подсистеме состоит в отрицательном вкладе в теплоемкость при температурах выше температуры фазового перехода. Последнее возникает в результате увеличения жесткости (*stiffening*) флуктуирующих мод при возрастании среднеквадратичной флуктуации параметра порядка (магнитного момента) с температурой. Этот эффект также предсказан в работе [2] на основе расчетов в рамках высокотемпературного вириального разложения. Отождествляя константы гамильтониана с параметрами взаимодействующего электронного газа, авторы смогли рассчитать кривую теплоемкости в области магнитного фазового перехода для своей модели и сопоставить ее с экспериментальными данными для соединения Sc_3In при использовании всего лишь одного подгоночного параметра (рис. 1).

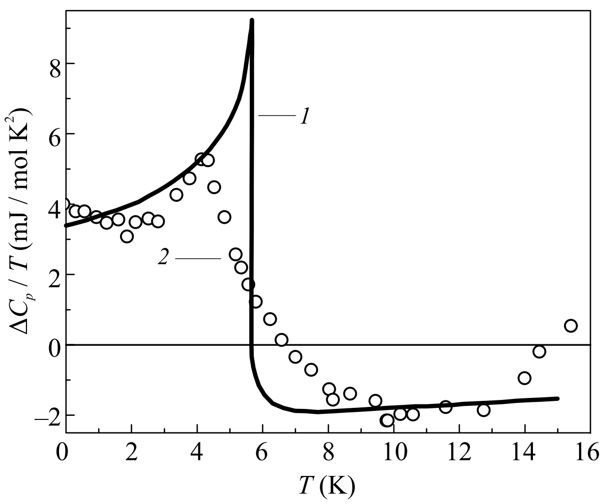

Рис. 1. Магнитная аномалия теплоемкости, предсказанная теорией Мураты и Дониаха (*1*), для случая слабого зонного ферромагнетика в сравнении с экспериментальными данными для Sc_3In за вычетом немагнитного вклада (*2*). Построено по данным [1]

В последующей работе Мурата [3] обосновал справедливость модели Мураты и Дониаха [1]. Макоши и Мория [4] (см. также [5]) исследовали влияние спиновых флуктуаций на теплоемкость слабых зонных ферромагнетиков, используя теорию Мории и Кавабаты [6], учитывающую самосогласованным образом взаимодействие флуктуирующих спиновых мод. В этой работе подтверждено существование

[1]e-mail: stishovsm@lebedev.ru