

О силовых константах графена

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 января 2010 г.)

Показано, что включение дополнительного короткодействующего потенциала в энергию отталкивания соседних атомов позволяет удовлетворительно описать частоту фононного дублета в точке Γ для колебаний в плоскости листа графена и вычислить соответствующий коэффициент Грюнайзена. Проведено сравнение полученных результатов с результатами других авторов.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“, ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (2009–2010) Минобрнауки РФ № 2.1.1/2503 и поддержана грантом РФФИ (проект № 07-0200636а).

1. В настоящее время общепринято, что исследования механических свойств углеродных систем являются перспективными как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения [1]. Особый интерес представляет изучение графена — не гипотетической, а реальной двумерной (2D) системы.

В работе [2] нами был предложен подход к расчету энергии связи атомов углерода в графене, основанный на модифицированном методе связывающих орбиталей Харрисона [3–5], а в [6] были вычислены силовые константы центрального k_0 и нецентрального k_1 взаимодействий. Появилось также сообщение [7] о создании кремниевого аналога графена, названного силицином, в котором атомы углерода заменены атомами кремния. В [8] теория, развитая в [6], была некоторым образом улучшена и применена к расчету силовых констант как графена, так и силицина, а также получено аналитическое выражение для параметра относительных смещений Клейнмана.

В работах [2,6,8], как и во многих работах Харрисона (см., например, [3–5]), при расчете было использовано упрощенное выражение для энергии отталкивания, приходящейся на одну σ -связь, образованную орбиталями соседних атомов: $E_{\text{тер}} = S|V_2|$ (V_2 — ковалентная энергия, S — интеграл перекрытия).¹ При этом $E_{\text{тер}} \propto d^{-3}$ (d — расстояние между ближайшими соседями), так как $V_2 \propto d^{-2}$ и $S \propto d^{-1}$. Такой достаточно пологий спад энергии отталкивания $E_{\text{тер}}$ с расстоянием d привел к тому, что полученная для графена центральная силовая константа $k_0 = 177 \text{ N/m}$ слишком мала, что приводит к соответствующему понижению как упругих модулей, так и фононных частот (см. далее). В работах [9,10] (см. также [11]) этот недостаток был компенсирован учетом введения в $E_{\text{тер}}$ (на связь) дополнительного,

быстро спадающего с d слагаемого $\Delta E_{\text{тер}}$:

$$E_{\text{тер}} = S|V_2| + \Delta E_{\text{тер}},$$

$$S = S_0(a_0/d),$$

$$\Delta E_{\text{тер}} = C(\hbar^2/2ma_0^2)(a_0/d)^{12}, \quad (1)$$

где \hbar — приведенная постоянная Планка, m — масса свободного электрона, $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ — боровский радиус, S_0 и C — безразмерные константы. В [9,10] константа S_0 определялась по подгонке равновесного значения расстояния между ближайшими соседями \bar{d} к его экспериментальному значению. Константа C находилась из подгонки вычисленного объемного модуля сжатия к его экспериментальному значению. Так как никакие упругие модули для графена до сих пор не измерены, мы пренебрегли вкладом $\Delta E_{\text{тер}}$ в [2,6,8]. В настоящей работе учтем вклад $\Delta E_{\text{тер}}$ в $E_{\text{тер}}$ следующим образом. Так как максимальные по величине упругие модули c_{11} для графита (1060 GPa [12]) и алмаза (1076.4 GPa [13]) почти одинаковы, мы, основываясь на предполагаемой близости c_{11} для графита и графена, предположим, что для оценки можно взять значения $\Delta E_{\text{тер}}$ одинаковыми для графена и алмаза. Тогда из [10] получим $\Delta E_{\text{тер}} = 0.150 \text{ eV}$. С учетом того обстоятельства, что для алмаза $\bar{d} = 1.54 \text{ \AA}$, а для графена $\bar{d} = 1.42 \text{ \AA}$, найдем для графена $C^{(2)} = 0.154 \cdot 10^4$ (для алмаза $C^{(3)} = 0.408 \cdot 10^4$ [10]).² Введем обозначение

$$\Delta E_{\text{тер}}(d) = \frac{R^{(m)}}{d^{12}}, \quad (2)$$

где $R^{(m)} = C^{(m)}(\hbar^2/2m)(a_0)^{10}$, т.е. $R^{(2)} = 10.08 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{12}$ и $R^{(3)} = 26.68 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{12}$. Множитель, определяющий отличие $R^{(3)}$ от $R^{(2)}$, равен $(\bar{d}^{(2)}/\bar{d}^{(3)})^{12}$, что дает $(1.42/1.54)^{12} \approx 0.378$.

¹ Работая с теорией Харрисона, нужно внимательно следить, положительной или отрицательной принимается ковалентная энергия V_2 . В [2,6,8] и в настоящей работе считается, что $V_2 < 0$. Следует, однако, отметить, что в первой из формул (8) и [2] вместо $E_{\text{тер}} = SV_2$ должно стоять $E_{\text{тер}} = -SV_2$.

² Здесь мы вводим для константы C обозначение $C^{(m)}$, где индекс m указывает на размерность системы: $m = 2$ соответствует 2D, $m = 3$ — 3D.

2. Перейдем теперь к расчетам. В дальнейшем будем по возможности сохранять обозначения и последовательность действий работы [8]. Тогда для энергии связи, приходящейся на один атом в системе с размерностью mD , имеем

$$E_{\text{atom}}^m(d) = -n_m |V_2| \left(1 - S + \frac{R^{(m)}}{|V_2|d^{12}} + \beta_m \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right), \quad (3)$$

где n_m — число ближайших соседей ($n_2 = 3$, $n_3 = 4$), $\beta_2 = 2/3$, $\beta_3 = 3/4$. Определяя величину интеграла перекрытия S из условия равновесия $(\partial E_{\text{atom}}^m / \partial d)_{\bar{d}} = 0$, получим

$$S(\bar{d}) \equiv \bar{S} = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{R^{(m)}}{|V_2|\bar{d}^{12}} - \beta_m \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3), найдем энергию связи на один атом в положении равновесия

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\text{atom}}^m &\equiv E_{\text{atom}}^m(\bar{d}) \\ &= -\frac{1}{3} n_m |V_2| \left(1 + \frac{9R^{(m)}}{|V_2|\bar{d}^{12}} + 5\beta_m \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Определим силовую константу центрального взаимодействия k_0^m , описывающую реакцию одной связи на изменение ее длины,

$$k_0^m = \left(\frac{\partial^2 E_{\text{bond}}^m}{\partial d^2} \right)_{\bar{d}}, \quad (6)$$

где $E_{\text{bond}}^m = E_{\text{atom}}^m / n_m$ — энергия, приходящаяся на одну связь. Воспользовавшись выражениями (3) и (4), получим

$$k_0^m = \frac{2}{\bar{d}^2} |V_2| \left(1 + \frac{R^{(m)}}{|V_2|\bar{d}^{12}} - 5\beta_m \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (7)$$

Введем также энергетическую центральную константу

$$C_0^m = \bar{d}^2 \left(\frac{\partial^2 E_{\text{atom}}^m}{\partial d^2} \right)_{\bar{d}}, \quad (8)$$

описывающую реакцию атома на изменение длины его n_m связей [3,8]. Так, если длины всех связей изменились на величину δd , упругая энергия W_0 , приходящаяся на один атом, равна $C_0^m (\delta d / \bar{d})^2$. Нетрудно видеть, что $C_0^m = n_m \bar{d}^2 k_0^m$.

Для дальнейшего учтем, что $\bar{d} = 1.42 \text{ \AA}$, $V_1 = 2.08 \text{ eV}$ и $|V_2| = 12.32 \text{ eV}$ [8]. Результаты расчетов энергии связи (5), интеграла перекрытия (4) и центральной силовой константы (7) приведены в табл. 1. Из этой таблицы следует, что учет короткодействующей части энергии отталкивания ΔE_{rep} существенно увеличивает значение k_0 (так как расчет проводится только для графена, верхний индекс у константы опущен). При этом значения ΔE_{atom} и S меняются значительно меньше. Это неудивительно,

Таблица 1. Результаты расчетов энергии связи (5), интеграла перекрытия (4) и центральной силовой константы (7) для графена

Величина	Без учета ΔE_{rep}	С учетом ΔE_{rep}
ΔE_{atom} , eV	-11.34	-12.74
S	0.65	0.61
k_0 , N/m	177	305

Таблица 2. Сопоставление полученного нами значения силовых констант центрального k_0 и нецентрального k_1 взаимодействий (в N/m) с результатами других авторов

Литературная ссылка	k_0	k_1
Наст. раб.	305	39
[14]	307	281
[15]	313	267
[16]	290	79

так как чем выше порядок производной энергии ΔE_{atom} по d , тем больший „удельный вес“ приобретает добавка ΔE_{rep} . Таким образом, при исследовании ангармонических характеристик (параметр Грюнайсена, коэффициент теплового расширения, зависимость упругих модулей от давления и температуры, упругие постоянные третьего порядка) роль короткодействующего отталкивания возрастает.

В табл. 2 наше значение силовой константы k_0 сопоставлено с некоторыми данными других авторов [14–16]. Отметим, что в работах [14,15] рассматривался графит, в [16] — графен. Следует признать хорошее согласие всех результатов. При этом нужно отметить следующее обстоятельство. В работах [14–16] значения силовых констант k_0 находились путем подгонки по упругим постоянным (как правило) для графита, причем число силовых констант было довольно значительным (от 5 в [16] до 20 в [15]). Мы же рассчитывали k_0 непосредственно.

Перейдем теперь к расчету силовой константы нецентрального взаимодействия k_1 , определяемой как

$$k_1^m = \frac{1}{\bar{d}^2} \left(\frac{\partial^2 E_{\text{bond}}^m}{\partial \vartheta^2} \right)_{\vartheta=0}, \quad (9)$$

где ϑ — угол отклонения орбитали (sp^2 для графена и sp^3 для алмаза) от положения равновесия, т. е. от прямой, соединяющей два соседних атома. Аналогично (8) положим

$$C_1^m = \bar{d}^2 k_1^m.$$

Исходя из вида добавки ΔE_{rep} , определяемой выражением (2), нет видимых оснований считать ее зависящей

от угла ϑ .³ Тогда учет $\Delta E_{\text{тер}}$ вообще не будет влиять на силовую константу k_1 . Следовательно, как и ранее [8], имеем

$$k_1^m = \frac{2}{3\bar{d}^2} \lambda |V_2| \left(1 - 5\beta_m \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right), \quad (10)$$

где λ — коэффициент, возникающий вследствие разориентации участвующих в σ -связи орбиталей соседних атомов и равный 0.66 для графена и 0.85 для алмаза. Как следует из табл. 2, полученное нами значение k_1 гораздо ниже результатов других авторов. Здесь, однако, следует подчеркнуть, что нами использована модель „жестких орбиталей“, в рамках которой нецентральное взаимодействие связывается с поворотом всех орбиталей, принадлежащих данному атому, под действием деформации без изменения углов между этими орбитальями. В традиционных же моделях „угловых жесткостей“, использованных в работах [14–16], нецентральные силы, наоборот, связаны с изменением углов между орбитальями, принадлежащими данному атому. Поэтому непосредственное сравнение констант k_1 (в отличие от k_0) не вполне корректно.

3. В работе [17] для исследования упругих свойств графена нами был предложен двумерный вариант модели Китинга [18,19], разработанный изначально для тетраэдрических полупроводников. В рамках этой модели деформации в плоскости графена описываются упругими постоянными

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(4\alpha + \beta + 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right), \\ c_{12} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(4\alpha + \beta - 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где α и β — константы центрального и нецентрального взаимодействий соответственно. Заметим, что здесь уже константа β отвечает угловой жесткости. Воспользовавшись экспериментальными значениями упругих постоянных для графита [12] ($c_{11} = 1060$ ГПа, $c_{12} = 180$ ГПа), получим $\alpha = 216$ ГПа и $\beta = 211$ ГПа. Заметим, что такая размерность силовых констант объясняется двумерностью структуры вследствие нормировки на единицу площади, а не на единицу объема (см. подробнее [17]). Таким образом, мы получили отношение $\beta/\alpha \approx 1$, что весьма близко к отношению $k_1/k_0 \approx 0.9$, полученному в [14,15] (табл. 2). Здесь, однако, тоже необходимо некоторое уточнение: силовая константа β включает в себя не только нецентральное, но и центральное взаимодействие, что вообще свойственно модели Китинга [18].

Можно довольно легко привести силовые константы α и β к „нормальному виду“, когда они будут измеряться в единицах N/m , а не давления. Для этого нужно

³ Здесь следует отметить, что исходя из вида интеграла перекрытия S , приведенного в формуле (1), также, казалось бы, не следует ожидать его зависимости от угла разориентации ϑ . Однако с физической точки зрения ясно, что при наличии такой разориентации перекрытие орбиталей соседних атомов уменьшается. Поэтому такую зависимость мы учитываем (см. подробнее [8]).

ввести „объем“ элементарной ячейки графена Ω . Для того чтобы сделать это наиболее естественным образом, достаточно площадь $(3)^{3/2}\bar{d}^2/4$, приходящуюся на один атом, умножить на „толщину“ графенового листа, равную $2r_a$, где радиус атома углерода $r_a = 0.77$ Å [20]. Тогда новые („правильные“) силовые константы $\bar{\alpha} = 2r_a\alpha$ и $\bar{\beta} = 2r_a\beta$ будут равны соответственно 33.3 и 32.5 N/m. Более того, если в выражении для упругой энергии (1) в [17] ввести в знаменатели перед суммами коэффициент 10 (что можно делать совершенно произвольно, так как при этом просто меняется масштаб), то константы $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$ станут в 10 раз больше и их величины начнут соответствовать значениям силовых констант, приведенным в табл. 2 для данных [14,15].

4. Приведем еще некоторые результаты, которые можно получить, включив в энергию отталкивания короткодействующую добавку. Воспользовавшись результатами работы [16] и взяв из табл. 2 полученное нами значение k_0 , для частоты колебаний в плоскости графенового листа в точке Γ (дублет LO- и TO-ветвей) получим $\omega_0 = 1598$ см⁻¹. Так как собранные в [16] экспериментальные значения этих частот для графита лежат в интервале от 1565 до 1590 см⁻¹, согласие следует признать хорошим.

В качестве теста на применимость нашей модели к описанию ангармонических свойств графена рассмотрим простую оценку параметра Грюнайзена γ_0 для вычисленной нами частоты ω_0 . Как и в работе [21], определим γ_0 в виде

$$\gamma_0 = -\frac{\bar{d}}{2\omega_0} \left(\frac{\partial \omega_0}{\partial \bar{d}} \right)_{\bar{d}}. \quad (12)$$

Так как $\omega_0 \propto \sqrt{k_0}$, выражение (12) можно преобразовать к виду

$$\gamma_0 = -\frac{\kappa}{4k_0}, \quad (13)$$

где

$$\kappa = \bar{d} \left(\frac{\partial k_0}{\partial \bar{d}} \right)_{\bar{d}}. \quad (14)$$

Отметим, что производная в выражении (14) берется от значения $k_0(d) = (\partial^2 E_{\text{bond}}/\partial d^2)$, а не от $k_0(\bar{d})$, приведенного в выражении (7). В результате вычислений найдем

$$\kappa = -\frac{8|V_2|}{\bar{d}^2} \left(\frac{243R^{(2)}}{|V_2|\bar{d}^{12}} + 2 - 5(2/3) \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (15)$$

Расчет дает $\kappa = -3803$ N/m, откуда $\gamma_0 = 3.12$. Расчет, проведенный в [21] методом функционала плотности, дает значение $\gamma_0 \approx 2$. Если принять это значение за истинное, нужно сделать вывод о том, что короткодействующая часть потенциала отталкивания $\Delta E_{\text{тер}}$ приводит к завышению значений ангармонических параметров. Интересно отметить, что, положив в (15) параметр $R^{(2)} = 0$, т.е. в отсутствие короткодействующей поправки, получим $\kappa = -1490$ N/m и $\gamma_0 = 2.10$.

Таким образом, введение короткодействующей поправки в энергию отталкивания в виде (2) позволяет существенно повысить величину константы центрального взаимодействия и добиться соответствия вычисленного значения оптических частот в точке Γ их экспериментальным значениям. По-видимому, такой подход вполне пригоден для описания гармонических упругих свойств графена. Однако при переходе к описанию ангармонических характеристик поправка (2) ведет к существенному завышению полученных результатов.

Список литературы

- [1] А.В. Елецкий. УФН **177**, 233 (2007).
- [2] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, Н.Ю. Смирнова. ФТТ **51**, 452 (2009).
- [3] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1. 381 с.
- [4] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 3592 (1983).
- [5] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **31**, 2121 (1985).
- [6] С.Ю. Давыдов. ФТТ **51**, 2041 (2009).
- [7] A. Kara, C. Léandri, M.E. Dávila, P. de Padova, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray, G. Le Lay. ArXiv: 0811.2611 (2008).
- [8] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 172 (2010).
- [9] W.A. Harrison, E.A. Kraut. Phys. Rev. B **37**, 8244 (1988).
- [10] F. Bechstedt, W.A. Harrison. Phys. Rev. B **39**, 5041 (1989).
- [11] С.Ю. Давыдов. ФТТ **46**, 235 (2004).
- [12] O.L. Blaksly, D.G. Proctor, E.J. Seldin, G.B. Spence, T. Weng. J. Appl. Phys. **41**, 3373 (1970).
- [13] M.H. Grimsditch, A.K. Ramdas. Phys. Rev. B **11**, 3139 (1975).
- [14] M. Maeda, Y. Kuramoto, C. Horie. J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 337 (1979).
- [15] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus. Phys. Rev. B **26**, 4514 (1982).
- [16] L.A. Falkovsky. ЖЭТФ **132**, 446 (2007).
- [17] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 756 (2010).
- [18] P.N. Keating. Phys. Rev. **145**, 637 (1965).
- [19] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 250 с.
- [20] Физические величины. Справочник / Под ред. Е.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [21] N. Mounet, N. Marzari. Phys. Rev. B **71**, 205 214 (2005).