

01;05

Оценка ангармонических характеристик однолистного графена при высоких температурах

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 июля 2011 г.

В рамках метода связывающих орбиталей Харрисона для высоких температур получены аналитические выражения для температурного коэффициента линейного расширения кристаллов графена и алмаза и зависимости их модулей всестороннего сжатия от давления и температуры. Сопоставление с результатами численных расчетов других авторов и имеющимися экспериментальными данными показывает вполне удовлетворительное согласие. Обсуждаются особенности описания гармонических и ангармонических упругих характеристик.

Исследование ангармонических свойств графена только начинается. Простейшей, но весьма важной ангармонической характеристикой кристалла является его температурный коэффициент линейного расширения α . Для однолистного графена α изучалось в работах [1–5] (см. также ссылки, приведенные в этих работах). Для описания термодинамических характеристик алмаза, графита и графена в работе [1] использовались теория функционала плотности и квазигармоническое приближение. Было найдено, что постоянная решетки графена убывает с температурой во всей рассмотренной области (0–2250 К), а коэффициент линейного расширения в плоскости графена (in-plane) хотя и растет с ростом температуры, но всегда отрицателен. Такое поведение α связывается с отрицательным значением параметра Грюнайзена для акустических ветвей колебаний.

В работе [2] отмечалось, что графену, по-видимому, присущ сильный ангармонизм, проявляющийся в спонтанных изгибных деформациях свободного листа, приводящих к возникновению его гофрировки (ripples). Расчеты в [2] проводились методом Монте-Карло с использованием эмпирического потенциала в температурном интервале $T = 0–2500$ К.

Оказалось, что в области температур от 0 до 900 К постоянная решетки убывает и коэффициент теплового расширения оказывается отрицательным и равным $-(4.8 \pm 1.0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале 0–300 К. Экспериментальное значение для $T = 300 \text{ K}$ равно $-7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5]. По достижении температуры порядка 900 К коэффициент α меняет знак и при $T > 1000 \text{ K}$ принимает значение $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.¹

В работе [3] проанализированы данные различных авторов по тепловому расширению однолистного графена. Подчеркивается, что результаты весьма противоречивы: значения α отличаются не только по величине, но и по знаку. Так, например, для высокотемпературной области величина α по данным разных исследований составляет от $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (ссылки см. в [3]) до $\alpha > 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [6]. Для расчета в [3] применялось приближение неравновесной функции Грина. Для $T = 300 \text{ K}$ получено $\alpha = -6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; в высокотемпературной области значение α положительно, но очень мало. Показано также, что при переходе от свободного листа графена к графену эпитаксиальному даже малое взаимодействие листа графена с субстратом (порядка 0.06% от взаимодействия в плоскости графена) может существенно сузить область отрицательных значений коэффициента расширения и резко повысить его величину в положительной области (до $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

В работе [4] с помощью молекулярной динамики, построенной на первых принципах, показано, что даже в том случае, когда постоянная решетки графена a с ростом температуры уменьшается, среднее расстояние между ближайшими соседями (б.с.) d растет с температурой как для свободного, так и для эпитаксиального графена. Такое различие a и d связано с гофрировкой графенового листа. Для свободного графена на основе зависимости $d(T)$ получены значения линейного коэффициента теплового расширения $6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $8.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно для свободного графена и для слабосвязанной системы графен/Ir(111).

В данной работе мы найдем аналитические выражения температурного коэффициента расширения для двумерных и трехмерных структур с σ -связями, образованными sp^2 – sp^3 -орбиталями. Будут также определены зависимости всестороннего модуля сжатия от давления и температуры. За основу расчета принята схема, использованная нами в работах [7,8] для определения упругих характеристик двумерной гексагональной структуры и основанная на методе связывающих орбиталей

¹ Оценка автора настоящей работы по данным [2].

Харрисона [9–11]. В этой схеме рассматриваются только деформации, лежащие в плоскости листа графена (in-plane). Такой же подход будет использован и здесь.

Будем описывать приходящуюся на одну связь потенциальную энергию $E_{at.}^m$ для кристалла с размерностью $m (= 2, 3)$, как и в работе [7], в виде

$$E_b^m(d) = -|V_2| \left(1 - S + \beta_m \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (1)$$

Здесь V_2 — ковалентная энергия, V_1 — металлическая энергия, S — интеграл перекрытия, d — расстояние между б.с., $\beta_m = 2/3$ и $3/4$ для $m = 2$ и 3 . Мы здесь пренебрегаем короткодействующей поправкой на отталкивании $\Delta E_{rep} = R^{(m)}/d^{12}$ ($R^{(m)}$ — коэффициент), введенной в работе [8] для более корректного описания гармонических упругих постоянных. Причины такого упрощения обсуждаются ниже.

Для колебательной составляющей F_{vib}^m (на связь) свободной энергии $F^m = E_{at.}^m + F_{vib}^m$ воспользуемся квазигармоническим приближением, в рамках которого (см. [12,13]) справедливо следующее выражение:

$$F_{vib}^m \approx \frac{3}{n_m} k_B T \ln \left(2sh \frac{\hbar \sqrt{\langle \omega_m^2 \rangle}}{k_B T} \right), \quad (2)$$

что при высоких температурах $T > T_D$, где температура Дебая $T_D \approx 1500$ К [4], приближенно равно

$$F_{vib}^m \approx \frac{3k_B T}{2n_m} \ln \left(\frac{\hbar^2 \langle \omega_m^2 \rangle}{k_B^2 T^2} \right). \quad (3)$$

Здесь n_m — число б.с. в структуре с размерностью m ($n_m = 3$ и 4 для $m = 2$ и 3), \hbar — приведенная постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана, $\langle \omega_m^2 \rangle$ — усредненное по фоновому спектру значение квадрата частоты. Замена реального спектра на $\langle \omega_m^2 \rangle$ восходит к ранним работам Борна (см. [13]) и основана на том обстоятельстве, что выражения $\langle \ln \omega \rangle$, $\ln \langle \omega \rangle$ и $(1/2) \ln \langle \omega^2 \rangle$ не слишком сильно различаются между собой (для дебаевского спектра это различие не превосходит 20%, для эйнштейновского спектра выражение (2) является точным [12]). Так как средний квадрат частоты, отвечающий центральному взаимодействию,

$\langle \omega_m^2 \rangle \propto \partial^2 E_b^m / \partial d^2$, можно показать, что коэффициент линейного расширения

$$\alpha_m = \frac{1}{d} \left(\frac{d(d(T))}{dT} \right)_{\bar{d}} = \frac{3mk_B}{n_m \bar{C}_0^m} \bar{\gamma}_m, \quad (4)$$

где $\bar{\gamma}_m$ — усредненное значение параметра Грюнайзена [8], $\bar{C}_0^m = \bar{d}^2 k_0^m$ — энергетический параметр центрального взаимодействия в расчете на одну связь (в расчете на один атом имеем $C_0^m = n_m \bar{C}_0^m$ [8]), $k_0^m = (\partial^2 E_b^m / \partial d^2)_{\bar{d}}$ — константа центрального взаимодействия, \bar{d} — равновесное значение расстояния между б.с. Усредненный параметр Грюнайзена дается выражением

$$\bar{\gamma}_m = -\frac{\bar{d}}{2m \langle \omega_m^2 \rangle} \left(\frac{\partial \langle \omega_m^2 \rangle}{\partial d} \right)_{\bar{d}}, \quad (5)$$

откуда легко показать [8], что

$$\bar{\gamma}_m = -\frac{\kappa_m}{2mk_0^m}, \quad (6)$$

где

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

и константа $\kappa_m = \bar{d}(\partial^3 E_b^m / \partial d^3)_{\bar{d}}$ есть

$$\kappa_m = -\frac{8|V_2|}{\bar{d}^2} \left(2 - 5\beta_m \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (8)$$

Отметим, что в формулах (7) и (8) и ниже значение ковалентной энергии V_2 вычисляется для \bar{d} . Таким образом, температурный коэффициент линейного расширения равен

$$\alpha_m = -\frac{3k_B}{2n_m \bar{C}_0^m} \frac{\kappa_m}{k_0^m}. \quad (9)$$

Перейдем к численным расчетам, учитывая, что $V_2 = \eta_2(\hbar^2/m_0\bar{d}^2)$ и $V_1 = (\varepsilon_p - \varepsilon_s)/4$, где $\eta_2 = -3.26$ и -3.22 для σ -связи C-C, построенной на sp^2 - и sp^3 -орбиталях соответственно [10], m_0 — масса свободного электрона, ε_s и ε_p — энергии s - и p -термов атома углерода (значения

термов берутся по таблицам Манна [11]). Результаты расчетов представлены в таблице. Полученное нами значение α для графена лежит между значениями $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2,6] и $6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [4]. То же можно сказать и про алмаз: для $T = 1000 \text{ K}$ коэффициент теплового расширения равен $4.32 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [14]. Отметим также хорошее согласие найденного нами параметра Грюнайзена для графена с вычисленным в [1] значением, равным 2 (для дублета LO- TO-ветвей в точке Γ). Здесь следует отметить, что с учетом короткодействующей поправки ΔE_{rep} наша схема расчета дает для графена $\bar{\gamma}_2 = 3.12$, что, по-видимому, является завышенным значением, поэтому в данной работе, посвященной ангармонизму, мы эту поправку отбрасываем.

Модуль всестороннего сжатия B_m определяется выражением $B_m = k_0^m \bar{d}^2 / \Omega_m$, где „объем“ элементарной ячейки $\Omega_m \propto (d)^m$ [12]. Тогда, учитывая, что $\partial d / \partial P = -d / m B_m$ (P — давление), получим

$$\frac{\partial B_m}{\partial P} = -\frac{\kappa_m}{m k_0^m}, \quad (10)$$

откуда следует, что $\partial B_m / \partial P = 2\bar{\gamma}_m$. Этот результат является обобщением полученного в [12] аналогичного соотношения для трехмерных тетраэдрических кристаллов.

Перейдем теперь к определению температурной зависимости всестороннего модуля сжатия. Учтем, что вклад в эту зависимость дает как упругая составляющая свободной энергии (за счет теплового расширения), так и колебательная составляющая. Тогда можно показать, что

$$\frac{dB_m}{dT} = \frac{\bar{d}^2}{\Omega_m} \left(\kappa_m \alpha_m - \frac{3k_B}{2n_m C_0^m} \left(\frac{\kappa_m^2}{k_0^m} - \xi_m \right) \right), \quad (11)$$

где $\xi_m = \bar{d}^2 (\partial^4 E_b^m / \partial d^4) \bar{d}$ дается выражением

$$\xi_m = 120 \frac{|V_2|}{\bar{d}^2} \left(1 - 2\beta_m \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (12)$$

Результаты расчета представлены в таблице. При расчете модуля B_m под Ω_m для графена понимали площадь элементарной ячейки (на 2 атома), равную $\Omega_2 = \sqrt{3} \bar{d}^2 / 2$, для алмаза элементарный куб содержит 8 атомов в объеме $\Omega_3 = 16 \bar{d}^3 / 3\sqrt{3}$. Для алмаза экспериментальное

Исходные параметры и линейный коэффициент теплового расширения графена и алмаза

Value	Graphene	Diamond
\bar{d} , Å	1.42	1.54
V_1 , eV	2.08	2.08
V_2 , eV	12.32	10.35
k_0 , N/m	177	119
$C_0 = n_m \bar{C}_0$, eV	66.9	70.3
$\bar{\gamma}$	2.10	1.45
κ , N/m	-1490	-1033
α , 10^{-6}K^{-1}	5.41	4.00
B	204 N/m	251 GPa
ξ , N/m	11285	7872
dB/dT	$-1.21 \cdot 10^{-2} \text{ N/m} \cdot \text{K}$	$-1.29 \cdot 10^{-2} \text{ GPa/K}$
$(dB/dT)_{therm}/(dB/dT)_{vib}$	3.32	2.05

значение объемного модуля сжатия есть 442 GPa [15], что значительно выше полученного нами (именно для того, чтобы добиться лучшего согласия с данными эксперимента, в работе [8] вводилось дополнительное коротко действующее отталкивание ΔE_{rep}). Нам, к сожалению, неизвестна экспериментальная температурная зависимость объемного модуля сжатия для алмаза. Для кремния $dB/dT \sim -10^{-2} \text{ GPa/K}$ (равно как и для других модулей c_{ij} [15]), что практически совпадает с полученным нами результатом. Приведенные в таблице для графена значения B и dB/dT практически точно совпадают с найденными в [2] величинами 203 N/m и $-1.11 \cdot 10^{-2} \text{ N/m} \cdot \text{K}$ (см. сноску 1). В последней строке таблицы для температурной зависимости модуля всестороннего сжатия приведено отношение вкладов от теплового расширения $(dB/dT)_{therm}$ и от колебательной энергии $(dB/dT)_{vib}$.

Таким образом, в рамках простого подхода, основанного на методе связывающих орбиталей Харрисона, позволяющего получить простые аналитические выражения и избежать машинных расчетов, нам удалось достаточно адекватно описать ангармонические характеристики графена. Однако для окончательных выводов требуются дополнительные экспериментальные данные.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и ФАНИ (Контракт № 02.740.11.0108 от 15.06.2009), ОФН РАН „Новые материалы“ и программы президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы 2009–2011“, Минобрнауки РФ № 2.1.1/10269 и поддержана грантом РФФИ (проект № 11-02-0662-а).

Список литературы

- [1] *Mounet N., Marzari N.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 205214.
- [2] *Zakharchenko K.V., Katsnelson M.I., Fasolino A.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 046808.
- [3] *Jiang J.-W., Wang J.-S., Li B.* // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 205429.
- [4] *Pozzo M., Alfe D., Lacovig P., Hofmann P., Lizzit S., Baraldi A.* // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. P. 135501.
- [5] *Bao W., Miao F., Chen Z., Zhang H., Jang W., Dames C., Lau N.* // *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. N 9. P. 562–566.
- [6] *Kwon Y.K., Berber S., Tomanek D.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 015901.
- [7] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2010. Т. 52. В. 1. С. 172–174.
- [8] *Давыдов С.Ю.* // *ФТТ.* 2010. Т. 52. В. 9. С. 1815–1818.
- [9] *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 1. 381 с.
- [10] *Harrison W.A.* // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. N 6. P. 3592–3604.
- [11] *Harrison W.A.* // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 31. N 4. P. 2121–2132.
- [12] *Давыдов С.Ю., Тихонов С.К.* // *ФТТ.* 1996. Т. 30. В. 6. С. 968–973.
- [13] *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.: Л.: ГИФМЛ. 1963. 312 с.
- [14] *Физические величины: Справочник / Под ред. Е.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [15] *Никаноров С.П., Кардашев Б.К.* Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 250 с.