

Оценки упругих характеристик графенов

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 января 2009 г.)

В рамках предложенной ранее модели энергии связи атомов углерода в графене, основанной на методе связывающих орбиталей Харрисона, рассчитаны константы центральных и нецентральных сил. На основании полученных результатов сделаны оценки характерных фононных частот и упругих модулей для графеновых материалов.

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

PACS: 61.46.Hk, 62.25.+g

Исследования механических свойств углеродных систем (в отличие от их электрических характеристик) только начинаются и представляются весьма перспективными. Так, например, эксперименты показывают, что углеродные нанотрубки являются материалом с аномально высоким значением модуля Юнга, составляющим величину порядка терапаскаля [1]. В работе [2] был предложен подход к расчету энергии связи атомов углерода в графене, основанный на модифицированном методе связывающих орбиталей Харрисона (см. соответствующие ссылки в [2]). Здесь на основании той же схемы расчета даны оценки констант центрального и нецентрального взаимодействия.

В работе [2] было показано, что для двумерного слоя атомов энергия связи, приходящаяся на один атом, есть

$$E_{\text{atom}}^{2D} = -3|V_2| \left(1 - S + \frac{3}{4} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right), \quad (1)$$

где V_2 — ковалентная энергия σ — взаимодействия sp^2 -орбиталей соседних атомов, V_1 — металлическая энергия, S — интеграл перекрытия.

Определим силовую константу центрального взаимодействия k_0 в виде

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

где \bar{d} есть равновесное значение расстояния d между ближайшими соседями. Воспользовавшись выражением (1) и тем обстоятельством, что $V_2 \propto d^{-2}$ и $S \propto d^{-1}$ (см. [2]), получим

$$k_0 = \frac{3}{2} |V_2| \left(-4 + 9S - \frac{3}{2} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (3)$$

Принимая для графена в соответствии в [2] значения $\bar{d} = 1.42 \text{ \AA}$, $|V_2| = 12.32 \text{ eV}$, $|V_1| = 2.08 \text{ eV}$, $S = 0.65$, получим $k_0 = 530 \text{ N/m}$. Удобно вслед за Харрисоном [3] ввести силовую центральную константу $C_0 = k_0 \bar{d}^2$, значение которой в данном случае $C_0 = 66.8 \text{ eV}$. Как показано в [2], для перехода к структуре алмаза выражение

для энергии на один атом (1) нужно умножить на $4/3$. Аналогичное правило действует, естественно, и относительно формулы (3). Учтем, что для алмаза $\bar{d}' = 1.54 \text{ \AA}$ и $|V_2'| = 10.47 \text{ eV}$, значения $|V_1|$ и S те же, что и для графена. Тогда $k_0' = 506 \text{ N/m}$, $C_0' = k_0' \bar{d}'^2 = 75.0 \text{ eV}$.

Перейдем теперь к определению нецентральной константы взаимодействия. Представим гибризованную орбиталь $|h\rangle$ в следующей виде [4]:

$$|h\rangle = \cos \gamma |s\rangle + \sin \gamma |p\rangle, \quad (4)$$

где $|s\rangle$ и $|p\rangle$ — соответствующие атомные волновые функции, а тригонометрические функции определяют коэффициенты гибридизации. Так, при sp^2 -орбиталях имеем $\cos \gamma = \frac{1}{\sqrt{3}}$ и $\sin \gamma = \sqrt{\frac{2}{3}}$ (см., например, [5]). Матричный элемент V_2 тогда может быть представлен как [4]

$$\begin{aligned} V_2 &= \cos^2 \gamma \cdot V_{ss\sigma} - 2 \sin \gamma \cos \gamma \cdot V_{sp\sigma} - \sin^2 \gamma \cdot V_{pp\sigma} \\ &= \eta_2 (\hbar^2 / md^2), \end{aligned} \quad (5)$$

где m — масса свободного электрона, \hbar — приведенная постоянная Планка. Индекс σ отвечает σ -связи, $V_{ss\sigma} = \langle s | \tilde{V}_2 | s \rangle$, $V_{sp\sigma} = \langle s | \tilde{V}_2 | p \rangle$, $V_{pp\sigma} = \langle p | \tilde{V}_2 | p \rangle$ — матричные элементы оператора ковалентной энергии \tilde{V}_2 между соответствующими атомными функциями. Для sp^2 -гибридизации коэффициент $\eta_2 = -3.26$.

Введем теперь возмущение, повернув каждую из входящих в σ -связь орбиталей, расположенных в плоскости листа графена ($x, y, 0$), на угол ϑ (ось вращения совпадает с осью z). Тогда атомные функции $|p_y\rangle$ перейдут в функции $|\tilde{p}_y\rangle = |p_y\rangle \cos \vartheta$. При этом изменяются и матричные элементы: $\tilde{V}_{sp\sigma} = V_{sp\sigma} \cos \vartheta$, $\tilde{V}_{pp\sigma} = V_{pp\sigma} \cos^2 \vartheta$. Полагая $\vartheta \ll 1$, получим

$$\delta \tilde{V}_2 = \sin \gamma (\cos \gamma \cdot V_{sp\sigma} + \sin \gamma \cdot V_{pp\sigma}) \vartheta^2 \quad (6)$$

или $\delta \tilde{V}_2 = \frac{\sqrt{2}}{3} (V_{sp\sigma} + \sqrt{2} V_{pp\sigma}) \vartheta^2$. Введем безразмерный коэффициент λ (см. [3,6]), положив

$$\delta \tilde{V}_2 = -\lambda V_2 \vartheta^2. \quad (7)$$

Сравнивая выражения (6) и (7), получим

$$\lambda = -\sqrt{2} \frac{V_{sp\sigma} + \sqrt{2}V_{pp\sigma}}{V_{ss\sigma} - 2\sqrt{2}V_{sp\sigma} - 2V_{pp\sigma}}. \quad (8)$$

С учетом того факта, что $\eta_{ss\sigma} = -1.32$, $\eta_{sp\sigma} = 1.42$, $\eta_{ss\sigma} = 2.22$ [7], $\lambda = 0.66$. Вычислим теперь константу нецентрального взаимодействия

$$C_1 = \left(\frac{\partial^2 E_{\text{atom}}^{2D}}{\partial \vartheta^2} \right)_{\vartheta=0}, \quad (9)$$

откуда

$$C_1 = 6\lambda|V_2| \left(1 - S - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (10)$$

Расчет дает $C_1 = 15.7$ eV. Можно ввести также константу $k_1 = C_1/d^2$, равную 124 N/m.

Для перехода к алмазу нужно умножить приведенное выше выражение для C_1 на $4/3$ и учесть, что для структуры алмаза $\lambda' = 0.85$ [6]. Тогда $C_1' = 22.1$ eV. Нецентральная константа $k_1' = C_1'/d'^2 = 182$ N/m.

Как показано в [3], для структуры алмаза характерные фоннные частоты $\nu_i(\mathbf{q})$, где \mathbf{q} — волновой вектор, а индекс i обозначает поляризацию, могут быть вычислены по формулам

$$\nu_{\text{LO(TO)}}(0) = (2\pi)^{-1} \sqrt{\frac{8(k_0' + 8k_1')}{3M}}, \quad (11)$$

$$\nu_{\text{TA}}(2\pi/a) = (2\pi)^{-1} \sqrt{\frac{12k_1'}{M}}, \quad (12)$$

$$\nu_{\text{TO}}(2\pi/a) = (2\pi)^{-1} \sqrt{\frac{8(k_0' + k_1'/2)}{3M}}, \quad (13)$$

где M — масса атома углерода, a — постоянная решетки. Расчет дает $\nu_{\text{LO(TO)}}(0) \sim 2 \cdot 10^{13}$, $\nu_{\text{TA}}(2\pi/a) \sim 10^{13}$, $\nu_{\text{TO}} \sim 1.5 \cdot 10^{13}$ Hz. Сравнение с экспериментальными данными [7] показало, что полученные здесь значения частот в среднем в 1.5–2 раза ниже. Такая точность, однако, приемлема при оценках, проводимых в настоящей работе. Следовательно, так как $k_0/k_0' \sim k_1/k_1' \sim 1.6$, характерные частоты колебаний атомов графена должны быть в среднем в 1.3 раза выше, чем у алмаза.

Обсудим роль нецентральных сил немного подробнее. Начиная с феноменологической модели Китинга [8,9], описывающей упругие свойства кристаллов группы IV с помощью двух силовых констант (центральной α и нецентральной β), принято характеризовать „вес“ нецентральных сил посредством отношения β/α . Было установлено [8], что отношение β/α максимально для алмаза: так, в ряду C, Si, Ge имеем $\beta/\alpha = 0.66, 0.31, 0.32$ соответственно.

В случае расчетов по Харрисону относительную роль нецентральных сил удобно характеризовать аналогичным параметром $\kappa = C_1/C_0$. Для алмаза это отношение равно $\kappa' = 0.29$, для графена $\kappa = 0.24$. Таким образом, относительная роль нецентральных сил в графене и алмазе приблизительно одинакова.

Отметим, что между силовыми константами нецентрального взаимодействия, полученными в рамках тех или иных моделей силового поля (таких, например, как модель Китинга [8]), и константой k_1 , рассчитываемой в модели Харрисона (см. также [10]), существует принципиальная разница. В первом случае константа типа β описывает реакцию кристалла на изменение углов между орбиталями, центрированными на одном и том же атоме. Это так называемая модель с „угловыми жесткостями“ [11]. В случае же квантово-механических расчетов [5,7,10] нецентральная силовая константа k_1 описывает взаимную разориентацию участвующих в σ -связи орбиталей соседних атомов, характеризуемую углом ϑ . При этом углы между орбиталями, принадлежащими одному и тому же атому, не меняются. Это модель „валентных связей“ [11].

Мы покажем, что $k_0/k_0' \sim k_1/k_1' \sim 1.5$. Так как объемный модуль сжатия $B \propto k_0$, а его экспериментальное значение для алмаза равно 442 GPa [9], величина модуля сжатия для материала, построенного из графеновых листов, может достигать 0.7 TPa. С другой стороны, нецентральная силовая константа k_1 в объемных кристаллах пропорциональна модулю сдвига $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$, где C_{ij} — упругие постоянные второго порядка. Так как для алмаза $C_s \approx 48$ GPa [9], сдвиговая жесткость „графеновых материалов“ должна быть порядка 80 GPa. Это весьма высокие жесткости. Таким образом, материалы, построенные из комбинации графеновых листов и углеродных нанотрубок, являются весьма перспективными.

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] В.И. Гавриленко, А.М. Грезов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наук. думка. Киев (1987). 608 с.
- [6] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **24**, 5835 (1981).
- [7] S.A. Solin, A.K. Ramdas. Phys. Rev. B **1**, 1687 (1970).
- [8] P.N. Keating. Phys. Rev. **145**, 637 (1966).
- [9] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 250 с.
- [10] С.Ю. Давыдов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **37**, 2392 (1973).
- [11] Л.Н. Васильев, Ю.А. Логачев, Б.Я. Мойжес. ФТТ **13**, 450 (1971).