

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА

*Л. А. Фальковский**

*Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
119334, Москва, Россия*

*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 25 марта 2012 г.

Ограничиваясь минимальным набором ближайших соседей в модели Борна – фон Кармана, мы рассматриваем фоновый спектр в графене с учетом электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий. Приведена оценка ширины фононов, как естественной, так и вследствие взаимодействия с дефектами. Принимаются во внимание симметричные ограничения, накладываемые на силовые константы. Благодаря соображениям симметрии, колебания с поляризацией, нормальной к плоскости слоя, не связаны с колебаниями в плоскости. Значения фоновых частот в симметричных точках и модули упругости выражены через силовые константы.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	560	4. Динамика решетки в приближении нескольких ближайших соседей	565
2. Дисперсия и ширина оптических фононов; качественные оценки	561	4.1. Дисперсия изгибных мод	567
2.1. Концепция адиабатического приближения	561	4.2. Дисперсия мод с колебаниями в плоскости слоя	568
2.2. Влияние дефектов на положение и ширину фононной моды	562	4.3. Дисперсия акустических мод	568
3. Электронный спектр графена	564	4.4. Обсуждение фононной дисперсии	569
3.1. Динамическая проводимость графена	564	5. Электрон-фононное взаимодействие в графене	571
3.2. Электрон-электронное взаимодействие в графене	565	6. Заключение	572
		Литература	572

1. ВВЕДЕНИЕ

Со времени первых экспериментальных работ на графене [1, 2] основное внимание привлекали электронные свойства этого бесщелевого полупроводника, из которого составлен графит в бернальской упаковке [3]. Относительно недавно начались

исследования оптических фононов в нем посредством рамановской спектроскопии [4]. Обнаружилось, что частота (1590 см^{-1}) совпадает с соответствующим значением в графите. Была найдена также и мода 2600 см^{-1} , видимая почти во всех углерод-содержащих материалах.

*E-mail: falk@landau.ac.ru

Несколько моделей [5–11] были предложены для описания дисперсии фононов в графене и графите с помощью силовых констант. Простейший способ связан с использованием силовой матрицы в диагональном виде для учета взаимодействия выделенного атома с любым другим соседом в n -й сфере — по одной константе на каждую степень свободы. Количество констант сильно возрастает при переходе от четырех ближайших сфер (12 констант) к пяти [12] и, наконец, к четырнадцати [13] (42 константы). Число констант удается уменьшить, привлекая модельные взаимодействия [14–16] или ограничиваясь выделенными направлениями в зоне Бриллюэна [17].

В ряде работ [12, 18–21] для определения фононных спектров графита и графена предпринимались расчеты *ab initio*. Сравнение их результатов (см. табл. 1) обнаруживает расхождения в частотах порядка 50 см^{-1} . Дисперсия акустических мод в графене до сих пор не измерена, и для их оценки используют сравнение с графитом. Данные по графиту позволяют оценить взаимодействие между слоями. Дело в том, что в элементарной ячейке графита имеются четыре атома и дополнительные по сравнению с графеном оптические моды появляются, отщепившись от акустических графеновых мод. Как видно из работы [20], расщепление в области низких частот составляет 130 см^{-1} . Это показывает к тому же, что частоты изгибных мод в графене могут отличаться от частот соответствующих колебаний в графите на величину этого расщепления.

Для оценки влияния электрон-фононного взаимодействия [22] необходимо знать электронный спектр и электронную проводимость. Зависящую от частоты проводимость обычно называют динамической. Уже на частотах порядка 0.01 эВ (100 К) в нее вносят существенный вклад межзонные переходы, поскольку электронный спектр в графене — бесщелевой, и в чистом веществе уровень Ферми проходит через коническую «дираковскую» точку. Характерные оптические частоты, порядка 0.1 эВ , существенно больше, они оказываются одного порядка с фермиевской энергией лишь в образцах, обогащенных носителями до концентрации 10^{12} см^{-2} с помощью напряжения на «затворе». Результаты соответствующих экспериментов [23] служат основанием для утверждений о нарушении адиабатического приближения в графене.

Данная статья посвящена описанию известных экспериментов. При изложении аналитических теоретических результатов [24] мы, с учетом изложенного выше, в интересах краткости и прозрачности принимаем во внимание взаимодействия с ми-

нимально возможным количеством ближайших соседей в рамках приближения Борна–фон Кармана. Для ограничения числа соседей учитываются соображения, вытекающие из симметрии решетки. В частности, благодаря плоскости симметрии, совпадающей с плоскостью графенового слоя, колебания с поляризациями, нормальной к плоскости, не связаны с колебаниями в плоскости. Отметим, что упругие модули графена C_{11} и C_{12} , связанные с колебаниями вдоль слоя, не должны заметно отличаться от соответствующих модулей графита в противоположность модулю C_{44} , определяемому изгибной модой.

2. ДИСПЕРСИЯ И ШИРИНА ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ; КАЧЕСТВЕННЫЕ ОЦЕНКИ

Современные исследования динамики решетки имеют долгую историю. В основе сложившихся представлений лежит адиабатическое приближение, которое предполагает, что быстрые электроны следят за медленными колебаниями ионов и колебания происходят в самосогласованном кулоновском потенциале.

2.1. Концепция адиабатического приближения

Для того чтобы можно было использовать адиабатическое приближение, фононная частота $\omega(\mathbf{q})$ с квазиимпульсом \mathbf{q} должна быть мала по сравнению с характерной электронной энергией

$$\varepsilon \sim e^2/a \sim \hbar^2/ma^2 \sim 5 \text{ эВ},$$

где a — параметр решетки, m — электронная масса. Оценка фононных частот и дисперсии получается с помощью гамильтониана

$$H \approx -\frac{M\omega^2 u^2}{2} + \frac{\varepsilon}{a^2} u^2 (1 \pm a^2 q^2) + \frac{\varepsilon}{a^3} u^3. \quad (1)$$

Первое слагаемое здесь представляет кинетическую энергию колебаний атомов $M\dot{u}^2/2$; второе слагаемое — потенциальная энергия колебаний в гармоническом приближении, т. е. вторая производная от характерной энергии, умноженная на квадрат смещения u . Этот член разложен также и по aq , только это последнее слагаемое присутствует в случае акустических мод. Сравнение двух первых членов в уравнении (1) дает порядок фононных частот

$$\omega \sim \varepsilon \sqrt{m/M}$$

и скорости звука

$$s \sim v \sqrt{m/M},$$

Таблица 1. Силовые константы в 10^5 см^{-2} (частота колебаний в см^{-1}): α , β и α_z для ближайших соседей; γ , δ и γ_z для вторых соседей; α' , β' и α'_z для третьих соседей

α	β	γ	δ	α'	β'	α_z	γ_z	α'_z
-4.095	-1.645	-0.209	0.690	-0.072	0.375	-1.424	0.163	0.102

где $v = \hbar/am \sim 10^8 \text{ см/с}$ — характерная скорость электронов в металлах. Параметр $\sqrt{m/M}$, дающий отношение фононных и электронных частот, характеризует неадиабатичность электрон-фононной системы. Для углерода $M/m \sim 10^4$, и мы получаем $\omega \sim 10^3 \text{ К}$ и $s \sim 10^6 \text{ см/с}$. Заметим, что дисперсионный параметр s для оптических фононов по порядку величины совпадает со скоростью звука.

Последний член в уравнении (1) — третьего порядка по смещениям u . Он описывает превращение одного фонона в два других, что для оптических фононов почти всегда возможно даже при нуле температур. Эти ангармонические процессы приводят к так называемой естественной ширине фононов Γ^{nat} . Поскольку относительная величина ангармонических членов равна u/a , во втором порядке квантово-механической теории возмущений мы получаем ширину

$$\Gamma^{nat}/\omega_0 \sim (u/a)^2,$$

которую надо включать в дисперсионное уравнение:

$$\omega^2(\mathbf{q}) = \omega_0^2 \pm s^2 q^2 - i\omega\Gamma. \quad (2)$$

Чтобы оценить смещение u , запишем энергию колебаний, приходящуюся на атом:

$$M\omega_0^2 u^2 \sim \hbar\omega_0(n + 1/2),$$

где среднее число фононов $n \ll 1$, если температура мала ($T \ll \omega_0$), и $n = T/\omega_0$ для высоких температур $T \gg \omega_0$. Таким образом, например для низких температур, получаем

$$u^2 \sim a^2 \sqrt{m/M}, \quad \Gamma^{nat} \sim \omega_0 \sqrt{m/M}. \quad (3)$$

Несмотря на малое значение параметра $\sqrt{m/M} \sim 10^{-2}$, процессы распада фононов приводят к ширине линий Γ^{nat} , поддающейся исследованию в рамановском эксперименте, а также к конечной длине свободного пробега r_γ оптических фононов. Последнюю можно оценить с помощью уравнения (2), подставляя r_γ вместо $1/q$:

$$(s/r_\gamma)^2 \sim \omega\Gamma.$$

Получаем

$$r_\gamma \sim a\sqrt{\omega_0/\Gamma^{nat}} \sim 10a.$$

Поперечное сечение ангармонических процессов довольно слабо зависит от температуры, поскольку никакой сингулярности в плотности конечных состояний для таких процессов не существует. Поэтому естественную ширину Γ^{nat} можно вплоть до комнатных температур считать не зависящей ни от температуры (ее слабая температурная зависимость приведена, например, в работах [25, 26]), ни от частоты — в том достаточно узком частотном интервале шириной порядка Γ^{nat} в окрестности пика рамановской линии ω_0 , который представляет интерес для исследования зависимости ширины от различных факторов. В эксперименте такая линия имеет лоренцеву форму.

2.2. Влияние дефектов на положение и ширину фононной моды

Реальный кристалл всегда содержит некоторое количество дефектов. Изотопические дефекты являются наиболее простым примером подобного беспорядка. Их влияние на плотность состояний колебательного спектра кристаллов рассматривалось в обзорах [27–29], а на рамановское рассеяние — например, в работе [30]. В общем случае влияние дефектов на фононный спектр сводится к флуктуациям создаваемого ими напряжения. С другой стороны, удобно представить влияние беспорядка как суммарный эффект локализованных в точках \mathbf{r}_n дефектов:

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_n v_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = \sum_{n, \mathbf{q}} v_{ij}(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)]. \quad (4)$$

При конечных размерах пятна лазерного излучения, с помощью которого изучаются оптические ветви, результат усредняется по расположению дефектов, находящихся в пределах этого пятна. В первом порядке по взаимодействию V_{ij} мы приходим к секулярному уравнению, ранг которого определяется количеством вырожденных ветвей (три в случае графена в точке Γ), а коэффициенты даются средними значениями силовых констант. Например, для случая одной ветви смещение частоты фонона равно

$$\omega^2 - \omega^2(\mathbf{q}) = \langle V(\mathbf{r}) \rangle = n_{im}v(\mathbf{q} = 0), \quad (5)$$

где n_{im} — концентрация дефектов на единицу площади графенового слоя. Для линейных дефектов, например дислокаций, лежащих в плоскости слоя, величина $v(\mathbf{q})$ зависит от одномерного вектора \mathbf{q} , и поэтому концентрация дефектов рассчитывается на единицу длины. Заметим, что во всех наших формулах спектральный параметр пишется в виде ω^2 , поскольку именно так он входит в эффективный гамильтониан (1).

Выражение (5) дает смещение фононных частот в результате изменения среднего поля и ничего не говорит об их уширении. О причине наблюдаемого на опыте уширения иногда пишут [31], как о «релаксации закона сохранения импульса». Оценку его получают [32, 33], интегрируя лоренцеву форму линии с некоторым распределением сдвига рамановских частот, обусловленным локальными напряжениями. Легко увидеть, что для такого объяснения наблюдаемого уширения требуются слишком большие изменения напряжений (5). Заметим, однако, что обычное рассеяние фононов на дефектах должно приводить к их затуханию и соответствующему уширению рамановской линии.

Действительно, во втором порядке теории возмущений получаем [34]:

$$\Gamma(\mathbf{k}, \omega) - \Gamma^{nat} \sim \sim n_{im} \sum_{\mathbf{q}} |v(\mathbf{q} - \mathbf{k})|^2 \delta(\omega^2(\mathbf{q}) - \omega^2), \quad (6)$$

где \mathbf{k} и ω — начальные импульс и частота фонона, а \mathbf{q} и $\omega(\mathbf{q})$ — импульс и частота фонона в конечном состоянии; δ -функция Дирака обеспечивает сохранение энергии при рассеянии фонона на статическом беспорядке.

Для частот $|\omega - \omega_0| \sim \Gamma$ вблизи центра рамановской линии при интегрировании в уравнении (6) существенна область

$$q_{\Gamma} \sim \frac{\sqrt{\omega_0 \Gamma}}{s} \sim \frac{\sqrt{\Gamma/\omega_0}}{a}.$$

Поэтому результат зависит от соотношения между радиусом r_v потенциала взаимодействия $v(\mathbf{r})$ и $1/q_{\Gamma}$. Очевидно, что упругие напряжения около незаряженного дефекта убывают в основном на атомных расстояниях, т.е. $r_v \sim a$. Для таких дефектов $r_v q_{\Gamma} < 1$, т.е. они являются короткодействующими. В этом случае матричный элемент можно считать константой, $v(\mathbf{q} \rightarrow 0) = v_0$. Заведомо короткодействующими являются изотопические дефекты, и для них потенциал равен

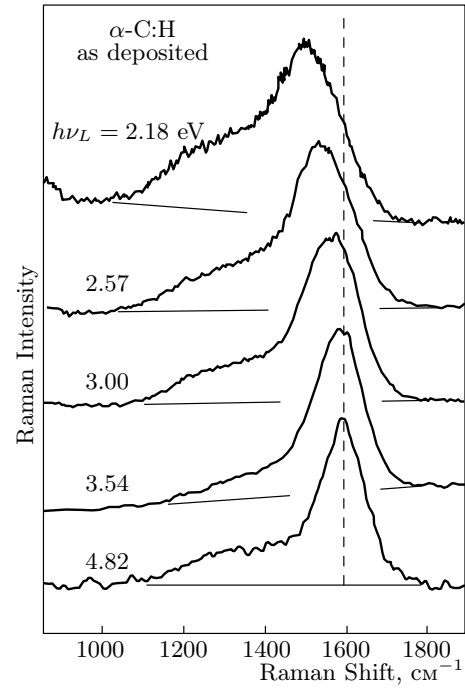


Рис. 1. Рамановская линия 1500 см^{-1} от графитоподобного материала из работы [35]

$$v_0 = (1 - M/M_0)a^2\omega^2,$$

где M и M_0 — массы дефекта и атома матрицы.

Для точечных дефектов суммирование (интегрирование) в уравнении (6) выполняется по двумерным векторам \mathbf{q} , а для линейных дефектов суммирование проводится по одномерным \mathbf{q} . Таким образом, вклад дефектов в ширину линии существенно зависит от плотности конечных фононных состояний: он содержит скачок $\theta|\omega_0 - \omega|$ для точечных дефектов и расходится как $|\omega_0 - \omega|^{-1/2}$ для линейных. Для определенности предполагаем, что при ω_0 у фононной ветви $\omega(\mathbf{q})$ имеется максимум. В отличие от естественной ширины, уширение, обусловленное дефектами, появляется только для частот $\omega < \omega_0$, где существуют конечные фононные состояния. Для случая минимума фононной ветви дополнительный вклад в уширение возникает с высокочастотной стороны $\omega > \omega_0$. Мы видим, что форма линии как функция переданной частоты оказывается асимметричной.

Интересна форма рамановской линии 1500 см^{-1} от графитоподобного материала из работы [35] (рис. 1). На рисунке более пологим является низкочастотное крыло, что является определенным аргументом в пользу существования минимума у соответствующей ветви в точке Γ .

3. ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ГРАФЕНА

Точки K зоны Бриллюэна обладают симметрией C_{3v} с осью третьего порядка и плоскостью симметрии. У этой группы имеется двумерное представление, базисом которого являются две функции, переходящие друг в друга при отражении, а при повороте получающие множители соответственно $\exp(\pm 2\pi i/3)$. Из компонент отклонения импульса от точек K можно составить линейные комбинации

$$p_{\pm} = \mp i p_x - p_y,$$

преобразующиеся так же, как и функции базиса. Электронный эффективный гамильтониан должен быть инвариантен относительно преобразований этой малой группы, и вблизи точки K в линейном приближении мы имеем единственную возможность:

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & v p_+ \\ v p_- & 0 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\sigma_{ij}(\omega, k) = 2ie^2 \sum_{\mathbf{p}, m > n} \left\{ \frac{v_{mm}^i v_{mm}^j \{f[\varepsilon_m(\mathbf{p}_-)] - f[\varepsilon_m(\mathbf{p}_+)]\}}{[\varepsilon_m(\mathbf{p}_+) - \varepsilon_m(\mathbf{p}_-)] [\omega - \varepsilon_m(\mathbf{p}_+) + \varepsilon_m(\mathbf{p}_-)]} + \frac{2\omega v_{mn}^i v_{nm}^j \{f[\varepsilon_m(\mathbf{p}_-)] - f[\varepsilon_n(\mathbf{p}_+)]\}}{[\varepsilon_n(\mathbf{p}_+) - \varepsilon_m(\mathbf{p}_-)] \{(\omega + i\delta)^2 - [\varepsilon_n(\mathbf{p}_+) - \varepsilon_m(\mathbf{p}_-)]^2\}} \right\}. \quad (8)$$

Помимо первого — внутризонного — слагаемого, которое в квазиклассическом пределе дает обычную проводимость Друде–Больцмана, формула содержит второе слагаемое, описывающее электронные переходы между зонами m и n , бесконечно малая величина δ определяет правило обхода полюса при суммировании (интегрировании) по электронному импульсу \mathbf{p} , $\mathbf{p}_{\pm} = \mathbf{p} \pm \mathbf{k}/2$. Само значение пороговой частоты при переходах определяется величиной запрещенной щели, а при большом легировании — концентрацией носителей, которая входит в формулу (8) посредством химического потенциала μ у функции Ферми f . В случае графена или графенового бислоя химический потенциал изменяется в эксперименте с помощью напряжения на «затворе».

Электронный спектр графена в низкоэнергетической области, для энергий, малых по сравнению с шириной зон, имеет бесщелевой вид

$$\varepsilon_{1,2} = \mp v p,$$

где p — величина двумерного импульса, а параметр скорости с хорошей точностью равен $v = 10^8$ см/с

где v — константа с размерностью скорости. Этот же гамильтониан возникает, естественно, и в приближении сильной связи.

Собственные значения этой матрицы дают двухзонный бесщелевой спектр

$$\varepsilon_{1,2} = \mp v \sqrt{p_x^2 + p_y^2} = \mp v p.$$

Таким образом, бесщелевой характер спектра является следствием симметрии, а тот факт, что уровень Ферми должен проходить через коническую точку K , вытекает просто из валентности углерода.

3.1. Динамическая проводимость графена

Одним из наиболее примечательных явлений в физике графена является универсальность, т. е. независимость от каких-либо материальных параметров его динамической проводимости. В области частот ω , больших частоты электронных столкновений, выражение для динамической проводимости имеет вид [36, 37]

в области не слишком малых концентраций носителей, где кулоновское взаимодействие не играет существенной роли. Интегрирование по направлению импульса в формуле (8) легко выполняется для частот в оптической области $\omega \gg kv$:

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2 \omega}{i\pi \hbar} \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{|\varepsilon|}{\omega^2} \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} - \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{f(-\varepsilon) - f(\varepsilon)}{(\omega + i\delta)^2 - 4\varepsilon^2} \right]. \quad (9)$$

Первое, внутризонное, слагаемое интегрируется и дальше:

$$\sigma^{intra}(\omega) = \frac{2ie^2 T}{\pi \hbar (\omega + i\tau^{-1})} \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{\mu}{2T} \right), \quad (10)$$

где вместо ω мы написали $\omega + i\tau^{-1}$, чтобы учесть электронное затухание. В таком виде внутризонное слагаемое совпадает с классическим выражением Друде–Больцмана для проводимости.

Межзонное слагаемое в проводимости (9) содержит как вещественную часть, которая возникает в результате обхода полюса и описывает поглощение, так и мнимую. При нулевой температуре соответствующий интеграл (9) легко берется:

$$\sigma^{inter}(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \left[\theta(\omega - 2\mu) - \frac{i}{2\pi} \ln \frac{(\omega + 2\mu)^2}{(\omega - 2\mu)^2} \right], \quad (11)$$

где θ -функция выражает условие межзонных электронных переходов с порогом при $\omega = 2\mu$. Логарифмическая особенность обрезается температурой (или релаксацией носителей), и при конечной, но малой по сравнению с химическим потенциалом температуре в выражении (11) следует сделать замены

$$\begin{aligned} \theta(\omega - 2\mu) &\rightarrow \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\omega - 2\mu}{2T}, \\ (\omega - 2\mu)^2 &\rightarrow (\omega - 2\mu)^2 + (2T)^2. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь следует сделать два основных вывода. Во-первых, на высоких частотах, $\omega \gg (T, \mu)$, главную роль играет межзонное поглощение — проводимость, в основном, оказывается вещественной и не зависит от каких-либо параметров:

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar}.$$

Это универсальное значение отличается лишь численно от значения, как обнаружилось, тоже универсального, которое принимает проводимость по постоянному току. Во-вторых, в случае, когда в графене имеются вырожденные носители, т. е. при допировании и достаточно низких температурах, мнимая часть проводимости содержит логарифмическую сингулярность на пороге межзонного поглощения $\omega = 2\mu$ (где вещественная часть испытывает конечный скачок) и убывает при удалении от порога. Эти особенности сглаживаются при повышении температуры, а также вследствие конечности длины свободного пробега носителей.

3.2. Электрон-электронное взаимодействие в графене

Устойчивость электронного спектра $\varepsilon = \mp v p$ с постоянной $v = 1 \cdot 10^8$ см/с относительно кулоновского взаимодействия исследовалась многими авторами. Первой в этом направлении была пионерская работа Абрикосова и Бенеславского [38], в которой рассматривался трехмерный случай. Выяснилось, что безразмерной константой, определяющей интенсивность взаимодействия, является $e^2/\pi\varepsilon_0\hbar v$,

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость. Стоит отметить, что само существование в природе проводящих материалов — металлов — обусловлено тем, что эта кулоновская константа у них меньше единицы, т. е. выполнено условие $v \geq 0.7 \cdot 10^8$ см/с при $\varepsilon_0 = 1$. В графене с подложкой диэлектрическая проницаемость зависит от свойств подложки и обычно составляет $\varepsilon_0 \approx 2-3$, а в чистом, свободно подвешенном образце она, естественно, равна единице, где и следует ожидать большого эффекта. Отсутствие щели в спектре навязывается симметрией точек K , так что измениться может лишь постоянная v , как и в трехмерном случае.

Ренормгрупповые исследования [39, 40] указывают на логарифмическую перенормировку скорости v , которая была обнаружена в эксперименте [41]. По осцилляциям Шубникова–де Гааза измерялась зависимость циклотронной массы от концентрации n носителей, которая в случае постоянной скорости v должна следовать зависимости

$$m_c = \hbar\sqrt{\pi n}/v.$$

Оказалось, что в области рекордно малых концентраций, $n = 10^9-10^{11}$ см⁻², когда дальнедействующее кулоновское взаимодействие наиболее эффективно, «константа» v существенно возрастает, до величины $3 \cdot 10^8$ см/с. При больших концентрациях скорость выходит на стандартное значение 10^8 см/с. Приблизительно перенормировку при относительно малых концентрациях можно записать в виде

$$v = v_0 \left(1 + \frac{e^2}{8\hbar v_0 \varepsilon_0} \ln \frac{n_0}{n} \right).$$

Следует отметить два результата экспериментальной работы [42]. Во-первых, при концентрации носителей в интервале $10^{11}-10^{14}$ см⁻² можно пользоваться коническим электронным спектром. Во-вторых, в области малых концентраций, $n < 10^9$ см⁻², не было обнаружено каких-либо электронных фазовых переходов в графене.

4. ДИНАМИКА РЕШЕТКИ В ПРИБЛИЖЕНИИ НЕСКОЛЬКИХ БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ

В модели Борна–фон Кармана колебания решетки описываются уравнениями движения

$$\sum_{j,m,\kappa'} \Phi_{ij}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_m) u_j^{\kappa'}(\mathbf{a}_m) = \omega^2 u_i^{\kappa}(\mathbf{a}_n), \quad (13)$$

где векторы \mathbf{a}_n нумеруют элементарные ячейки, индексы κ, κ' обозначают два атома в ячейке, A или

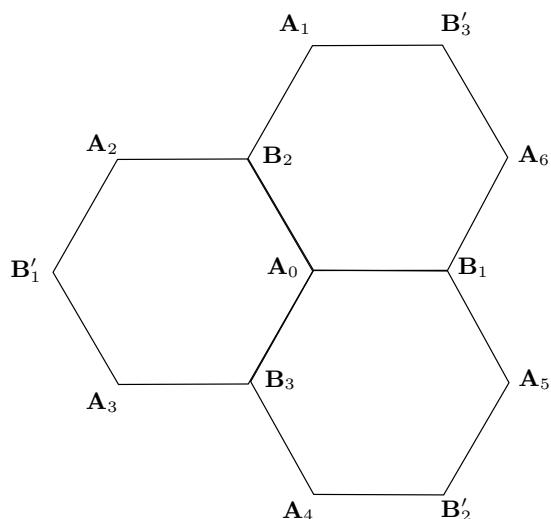


Рис. 2. Первые, вторые и третьи соседи атома A_0 в решетке графена

B , а координаты $i, j = x, y, z$ соответствуют трем пространственным смещениям атома. Так как потенциальная энергия представляет собой квадратичную форму смещений атома A , $u_i^A(\mathbf{a}_n)$, и атома B , $u_i^B(\mathbf{a}_n)$, силовая матрица может быть взята в симметричной форме,

$$\Phi_{ij}^{AB}(\mathbf{a}_n) = \Phi_{ji}^{BA}(-\mathbf{a}_n).$$

Совершив ее фурье-преобразование, получим динамическую матрицу, которая является эрмитовой.

В элементарной ячейке графена (рис. 2) имеются два атома; появляются всего шесть фоновых мод — три акустических и три оптических. Поскольку волновой вектор в двумерном случае должен лежать в плоскости слоя, которая служит плоскостью симметрии системы, изгибные колебания с поляризацией, нормальной к плоскости, не зацепляются с колебаниями в плоскости.

Существует несколько способов расчета силовой матрицы — *ab initio*, с помощью модели зарядов на связях, в приближении ближайших соседей. Последний метод позволяет получать достаточно простые аналитические выражения для фоновых частот и модулей упругости. При этом сами числовые значения силовых констант определяют сравнением с экспериментальными данными. Увеличивая число соседних сфер, можно улучшить согласие с экспериментом. Иногда учитывают соседей из четвертой, пятой и даже четырнадцатой координационных сфер. Признаком определенного превышения точности является то, что силовые константы

с более далекими соседями оказываются не меньше констант взаимодействия с близкими, что объясняют медленным убыванием упругих взаимодействий. Такая ситуация противоречит представлениям теории упругости. Скорее, это связано с асимптотическим характером соответствующего ряда, который, по-видимому, является расходящимся. В случае графена дело усложняется еще и тем, что нет экспериментальных данных по изгибным модам и при расчетах [42] подгоняют силовые константы так, чтобы акустическая ветвь изгибной моды в соответствии с теорией колебаний тонких пластин имела квадратичную, а не линейную дисперсию, несмотря на то что соответствующие константы не обязаны следовать макроскопическим требованиям. Стоит отметить, что квадратичная дисперсия должна приводить к сильным флуктуациям, пропорциональным квадрату размеров слоя, в отличие от относительно слабых логарифмических флуктуаций при линейной дисперсии. К тому же, как следует из выражений (3), расхождение в $10\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ с экспериментальными значениями оптических частот около 1600 см^{-1} для графена оказывается в пределах естественной ширины фононов. По изложенным причинам мы ограничимся тремя координационными сферами.

У атома A_0 (рис. 2) имеются три ближайших соседа в другой подрешетке B с относительными координатами

$$B_1 = a(1, 0), \quad B_{2,3} = a(-1, \pm\sqrt{3})/2,$$

где $a = 1.42 \text{ \AA}$ — расстояние между ближайшими атомами, и шесть следующих соседей в той же подрешетке A на расстоянии $\sqrt{3}a$ с координатами

$$A_{1,4} = \pm a(0, \sqrt{3}), \quad A_{2,5} = \pm a(-3, \sqrt{3})/2,$$

$$A_{3,6} = \mp a(3, \sqrt{3})/2.$$

Расстояние $2a$ до соседей в следующей сфере,

$$B'_{1,3} = a(2, 0), \quad B'_{2,3} = a(1, \mp\sqrt{3}),$$

возрастает относительно немного, но расстояние $\sqrt{7}a = 2.65a$ до четвертой сферы заметно больше. Как мы увидим, при переходе от первой координационной сферы ко второй силовые константы уменьшаются в пять раз (см. табл. 2). Естественно ожидать, что константы в четвертой сфере будут существенно меньше, чем в третьей. Поэтому имеет смысл ограничиться тремя координационными сферами.

Таблица 2. Модули упругости (в 10 ГПа = 10¹¹ дин/см²) и скорости звука (в км/с), вычисленные для графена (Theor.) и измеренные на графите (Exper.)

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	s_{LA}	s_{TA}	s_z
Exper.	106 ± 2 [43]	18 ± 2 [43]	0.45 ± .05 [43]	≈ 24 [44, 45]	14 [44, 45]	—
Theor.	86	18	0.45	19.5	12.2	1.8

В этом приближении динамическая матрица принимает вид [24]

$$\phi_{ij}^{AB}(\mathbf{q}) = \sum_{\kappa=1}^3 \Phi_{ij}^{AB}(\mathbf{B}_\kappa) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{B}_\kappa) + \Phi_{ij}^{AB}(\mathbf{B}'_\kappa) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{B}'_\kappa), \quad (14)$$

$$\phi_{ij}^{AA}(\mathbf{q}) = \Phi_{ij}^{AA}(\mathbf{A}_0) + \sum_{\kappa=1}^6 \Phi_{ij}^{AA}(\mathbf{A}_\kappa) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{A}_\kappa). \quad (15)$$

Атом \mathbf{A}_0 выбран в качестве начала координат, и его вклад в квадратичное разложение энергии по смещениям учитывается на равных основаниях с другими атомами.

Точечная группа решетки графена, D_{6h} , построена из преобразований $\{C_6, \sigma_v, \sigma_z\}$, где σ_z — отражение в плоскости слоя, C_6 — вращения вокруг оси z и σ_v — отражение в плоскости xz . Преобразования симметрии накладывают определенные ограничения на динамическую матрицу. Чтобы их получить, удобно вместо прямоугольных координат x, y выбрать переменные $\xi, \eta = x \pm iy$, которые преобразуются при поворотах вокруг оси третьего порядка как

$$(\xi, \eta) \rightarrow (\xi, \eta) \exp(\pm 2\pi i/3)$$

и переходят одна в другую при отражениях в плоскости симметрии. При поворотах, например, атомы переходят один в другой:

$$\mathbf{B}_1 \rightarrow \mathbf{B}_2 \rightarrow \mathbf{B}_3, \quad \mathbf{A}_1 \rightarrow \mathbf{A}_3 \rightarrow \mathbf{A}_5,$$

$$\mathbf{A}_4 \rightarrow \mathbf{A}_6 \rightarrow \mathbf{A}_2.$$

При этих преобразованиях силовые константы, будучи вторыми производными от инвариантной вещественной потенциальной энергии по координатам, преобразуются, как обратные координаты. Так, силовые константы с индексами zz и $\xi\eta$ не меняются, и в то же время

$$\begin{aligned} \Phi_{\xi\xi}^{AB}(\mathbf{B}_1) &= \Phi_{\xi\xi}^{AB}(\mathbf{B}_2) \exp(2\pi i/3) = \\ &= \Phi_{\xi\xi}^{AB}(\mathbf{B}_3) \exp\left(-\frac{2\pi i}{3}\right), \end{aligned}$$

и такие же соотношения имеются между константами, связывающими атомы как $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_3, \mathbf{A}_5$, так и $\mathbf{A}_4, \mathbf{A}_6, \mathbf{A}_2$. Кроме того, константы с индексами $zz, \xi\eta$ являются вещественными. Вещественными оказываются $\Phi_{\xi\xi}^{AB}(\mathbf{B}_1)$ и $\Phi_{\xi\xi}^{AB}(\mathbf{B}'_1)$, потому что отражение относительно оси, соединяющей атомы \mathbf{B}_1 и \mathbf{B}'_1 , эквивалентно комплексному сопряжению. Таким образом, у нас имеются следующие независимые силовые константы:

$$\alpha_z = \Phi_{zz}^{AB}(\mathbf{B}_1), \quad \gamma_z = \Phi_{zz}^{AA}(\mathbf{A}_1), \quad \alpha'_z = \Phi_{zz}^{AB}(\mathbf{B}'_1),$$

$$\alpha = \Phi_{\xi\eta}^{AB}(\mathbf{B}_1), \quad \gamma = \Phi_{\xi\eta}^{AA}(\mathbf{A}_1), \quad \alpha' = \Phi_{\xi\eta}^{AB}(\mathbf{B}'_1),$$

$$\beta = \Phi_{\xi\xi}^{AB}(\mathbf{B}_1), \quad \delta = \Phi_{\xi\xi}^{AA}(\mathbf{A}_1), \quad \beta' = \Phi_{\xi\xi}^{AB}(\mathbf{B}'_1),$$

причем δ — комплексная.

Силовые константы, соответствующие атому \mathbf{A}_0 , можно исключить, воспользовавшись требованием устойчивости решетки относительно перемещения в пространстве всего слоя как целого. Это требование означает, что сила, действующая на любой атом со стороны остальных при поступательном перемещении решетки, должна обращаться в нуль. Полагая одинаковыми смещения всех атомов в левой части уравнения движения (13), получаем требуемое условие

$$\Phi_{ij}^{AA}(\mathbf{A}_0) + 6\Phi_{ij}^{AA}(\mathbf{A}_1) + 3\Phi_{ij}^{AB}(\mathbf{B}_1) + 3\Phi_{ij}^{AB}(\mathbf{B}'_1) = 0$$

при $i = j = z$ и $i = \xi, j = \eta$.

4.1. Дисперсия изгибных мод

Изгибные колебания u_z^A, u_z^B в z -направлении не связаны с колебаниями в плоскости, поскольку силовые константы типа Φ_{xz} и Φ_{yz} равны нулю вследствие отражения $z \rightarrow -z$. Динамическая матрица изгибных мод имеет вид

$$\begin{pmatrix} \phi_{zz}^{AA}(\mathbf{q}) & \phi_{zz}^{AB}(\mathbf{q}) \\ \phi_{zz}^{AB}(\mathbf{q})^* & \phi_{zz}^{AA}(\mathbf{q}) \end{pmatrix}, \quad (16)$$

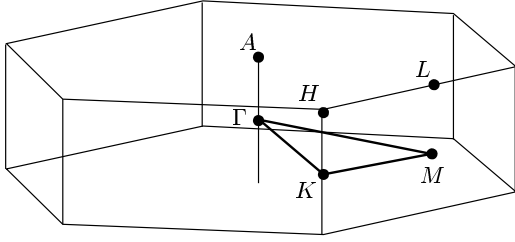


Рис. 3. Зона Бриллюэна графита

где

$$\begin{aligned} \phi_{zz}^{AA}(\mathbf{q}) &= -3(\alpha_z + \alpha'_z) + \\ &+ 2\gamma_z \left[\cos(\sqrt{3}q_y) + \right. \\ &+ \left. 2 \cos(3q_x/2) \cos(\sqrt{3}q_y/2) - 3 \right], \\ \phi_{zz}^{AB}(\mathbf{q}) &= \alpha_z \left[\exp(iq_x) + 2 \exp(-iq_x/2) \times \right. \\ &\times \left. \cos(\sqrt{3}q_y/2) \right] + \\ &+ \alpha'_z \left[\exp(-2iq_x) + 2 \exp(iq_x) \cos(\sqrt{3}q_y) \right] \end{aligned} \quad (17)$$

и волновой вектор измеряется в единицах a^{-1} . И так, получаются частоты оптической (ZO) и акустической (ZA) мод

$$\omega_{ZO,ZA}(\mathbf{q}) = \sqrt{\phi_{zz}^{AA}(\mathbf{q}) \pm |\phi_{zz}^{AB}(\mathbf{q})|}, \quad (18)$$

откуда находятся частоты в симметричных точках Γ , K и M зоны Бриллюэна (рис. 3):

$$\begin{aligned} \omega_{ZO}(\Gamma) &= [-6(\alpha_z + \alpha'_z)]^{1/2}, \\ \omega_{ZO,ZA}(K) &= [-3(\alpha_z + \alpha'_z) - 9\gamma_z]^{1/2}, \\ \omega_{ZO}(M) &= [-4\alpha_z - 8\gamma_z]^{1/2}, \\ \omega_{ZA}(M) &= [-2\alpha_z - 6\alpha'_z - 8\gamma_z]^{1/2}. \end{aligned}$$

4.2. Дисперсия мод с колебаниями в плоскости слоя

Динамическая матрица, описывающая колебания в плоскости слоя, имеет вид подобный (16), куда вместо функций $\phi_{zz}^{AA}(\mathbf{q})$ и $\phi_{zz}^{AB}(\mathbf{q})$ надо подставить соответственно матрицы

$$\begin{aligned} \Phi^{AA} &= \begin{pmatrix} \phi_{\xi\eta}^{AA}(\mathbf{q}) & \phi_{\xi\xi}^{AA}(\mathbf{q}) \\ \phi_{\xi\xi}^{AA}(\mathbf{q})^* & \phi_{\xi\eta}^{AA}(\mathbf{q}) \end{pmatrix}, \\ \Phi^{AB} &= \begin{pmatrix} \phi_{\xi\eta}^{AB}(\mathbf{q}) & \phi_{\xi\xi}^{AB}(\mathbf{q}) \\ \phi_{\eta\eta}^{AB}(\mathbf{q}) & \phi_{\xi\eta}^{AB}(\mathbf{q}) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (19)$$

Матричные элементы $\phi_{\xi\eta}^{AA}(\mathbf{q})$ и $\phi_{\xi\eta}^{AB}(\mathbf{q})$ получаются соответственно из $\phi_{zz}^{AA}(\mathbf{q})$ и $\phi_{zz}^{AB}(\mathbf{q})$ (17) заменой γ , α и α' вместо γ_z , α_z и α'_z . Недиagonальные элементы имеют вид

$$\begin{aligned} \phi_{\xi\xi}^{AA}(\mathbf{q}) &= \delta \left[\exp(i\sqrt{3}q_y) + 2 \cos\left(\frac{3q_x}{2} + \frac{2\pi}{3}\right) \times \right. \\ &\times \left. \exp\left(-\frac{i\sqrt{3}q_y}{2}\right) \right] + \delta^* \left[\exp(-i\sqrt{3}q_y) + \right. \\ &+ \left. 2 \cos\left(\frac{3q_x}{2} - \frac{2\pi}{3}\right) \exp\left(i\frac{\sqrt{3}q_y}{2}\right) \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{\xi\xi}^{AB}(\mathbf{q}) &= \beta \left[\exp(iq_x) + 2 \exp\left(-\frac{iq_x}{2}\right) \times \right. \\ &\times \left. \cos\left(\frac{\sqrt{3}q_y}{2} - \frac{2\pi}{3}\right) \right] + \\ &+ \beta' \left[\exp(-2iq_x) + 2 \exp(iq_x) \cos\left(\sqrt{3}q_y + \frac{2\pi}{3}\right) \right]. \end{aligned}$$

Матричные элементы для подрешетки В могут быть получены из элементов для подрешетки А с помощью поворота $(x, y) \rightarrow -(x, y)$ из группы симметрии решетки относительно середины расстояния A_0B_1 , а матричные элементы $\phi_{\eta\eta}^{AB}$ получаются из $\phi_{\xi\xi}^{AB}$ изменением знака фазы $2\pi/3$. Частоты колебаний в точках Γ и K находятся явно:

$$\begin{aligned} \omega_{1,2}^{in-pl}(\Gamma) &= [-6(\alpha + \alpha')]^{1/2}, \quad \text{дублет}, \\ \omega_{1,2}^{in-pl}(K) &= [-3(\alpha + \alpha') - 9\gamma]^{1/2}, \quad \text{дублет}, \\ \omega_{3,4}^{in-pl}(K) &= [-3(\alpha + \alpha') - 9\gamma \pm 3(\beta + \beta')]^{1/2}. \end{aligned} \quad (20)$$

Частоты для точки M , так же как и для точки общего положения, можно определить с помощью матрицы 4×4 .

4.3. Дисперсия акустических мод

Чтобы получить длинноволновый предел для акустической изгибной волны, достаточно разложить по степеням \mathbf{q} подкоренное выражение в (18). Находим, что частота линейно зависит от волнового вектора и скорость акустической изгибной моды равна

$$s_z = a(-0.75\alpha_z - 3\alpha'_z - 4.5\gamma_z)^{1/2}, \quad (21)$$

что противоречит макроскопической теории упругости, согласно которой дисперсия акустической изгибной моды в тонких пластинах является квадратичной. Однако атомные силовые константы ничего

«не знают» о макроскопическом пределе. Разумеется, можно подбором силовых констант добиться обращения в нуль величины s_z , и для этого достаточно включить в рассмотрение более далеких соседей. В то же время, поскольку взаимодействие слоев в графите является слабым, выражение (21) должно мало отличаться от соответствующей скорости звука в графите, $s_z = \sqrt{C_{44}/\rho}$, которая выражается через его модуль упругости C_{44} и плотность ρ .

Две акустические моды описывают колебания в плоскости, и чтобы их отделить от оптических, удобно в уравнениях движения с векторными переменными \mathbf{u}^A и \mathbf{u}^B и матрицами (19),

$$\begin{aligned} (\Phi^{AA} - \omega^2)\mathbf{u}^A + \Phi^{AB}\mathbf{u}^B &= 0, \\ \Phi^{BA}\mathbf{u}^A + (\Phi^{BB} - \omega^2)\mathbf{u}^B &= 0, \end{aligned} \quad (22)$$

ввести две новые величины, \mathbf{u}^{ac} и \mathbf{u}^{opt} :

$$\mathbf{u}^A = \mathbf{u}^{ac} + \mathbf{u}^{opt}, \quad \mathbf{u}^B = \mathbf{u}^{ac} - \mathbf{u}^{opt}.$$

В новых переменных уравнения движения имеют вид

$$\begin{aligned} (\Phi^{AA} + \Phi^{AB} - \omega^2)\mathbf{u}^{ac} + \\ + (\Phi^{AA} - \Phi^{AB} - \omega^2)\mathbf{u}^{opt} &= 0, \\ (\Phi^{BB} - \Phi^{BA} - \omega^2)\mathbf{u}^{opt} - \\ - (\Phi^{BB} + \Phi^{BA} - \omega^2)\mathbf{u}^{ac} &= 0 \end{aligned} \quad (23)$$

с условием $\Phi^{BB} = \Phi^{AA}$. При $q \rightarrow 0$ частота акустических мод $\omega \approx q$, а условие трансляционной инвариантности связывает члены нулевого порядка матриц,

$$\Phi_0^{AA} + \Phi_0^{AB} = 0.$$

Из уравнений (23) мы можем исключить амплитуду \mathbf{u}^{ac} , которая в акустических колебаниях имеет относительный порядок q , воспользовавшись соотношением, вытекающим из первого уравнения,

$$(\Phi_0^{AA} - \Phi_1^{AB}/2)^{-1} = \left[1 + (\Phi_0^{AA})^{-1} \frac{\Phi_1^{AB}}{2} \right] (\Phi_0^{AA})^{-1},$$

где достаточно удерживать члены первого порядка по q . Для акустических мод получаем два уравнения:

$$\begin{aligned} [(\Phi^{AA} + \Phi^{AB} + \Phi^{BB} + \Phi^{BA})/2 + \\ + \Phi_1^{AB}(\Phi_0^{AA})^{-1}\Phi_1^{AB} - \omega^2] \mathbf{u}^{ac} &= 0, \end{aligned} \quad (24)$$

где в круглых скобках надо сохранить члены второго порядка по q . Матрица перед \mathbf{u}^{ac} приобретает вид

$$\begin{pmatrix} s_1 q^2 - \omega^2 & s_2 q_+^2 \\ s_2^* q_-^2 & s_1 q^2 - \omega^2 \end{pmatrix},$$

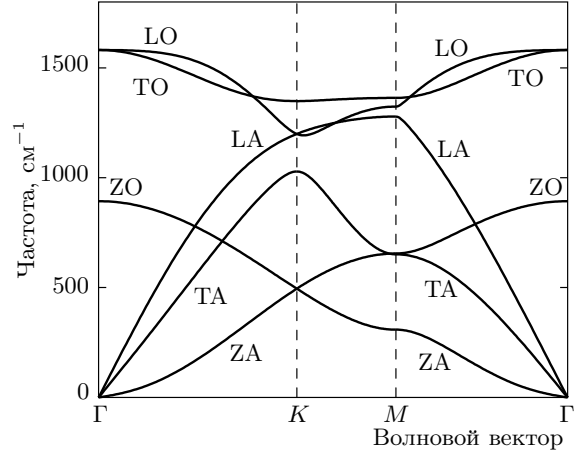


Рис. 4. Фононная дисперсия в графене в приближении трех ближайших сфер

где

$$\begin{aligned} s_1 &= -\frac{9}{2}\gamma - \frac{3}{4}\alpha - 3\alpha' + \frac{3}{8} \frac{(\beta - 2\beta')^2}{\alpha + \alpha'}, \\ s_2 &= \frac{9}{4} \text{Re}(\delta) - \frac{3}{8}\beta - \frac{3}{2}\beta'. \end{aligned}$$

Таким образом, мы находим скорости продольной (LA) и поперечной (TA) акустических волн с поляризацией в плоскости слоя:

$$s_{LA} = a\sqrt{s_1 + |s_2|}, \quad s_{TA} = a\sqrt{s_1 - |s_2|}. \quad (25)$$

Эти скорости можно сопоставить с упругими модулями и плотностью графита:

$$s_{LA} = \sqrt{C_{11}/\rho}, \quad s_{TA} = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/2\rho}.$$

4.4. Обсуждение фононной дисперсии

Рассчитанная фононная дисперсия показана на рис. 4. Отметим прежде всего, что скорости звука не зависят от направления в плоскости xy , как и должно быть для кристалла высокой симметрии. Во-вторых, имеется вырождение в точке Γ продольных и поперечных оптических колебаний с поляризацией в плоскости, а в точке K вырождены продольные оптическая LO и акустическая LA моды, а также акустическая ZA и оптическая ZO изгибные моды, поскольку графен является неполярным кристаллом — наблюдение расщепления таких мод было бы свидетельством нарушения C_{3v} -симметрии точки K .

Из-за отсутствия экспериментальных данных о графене приходится сравнивать наши расчеты с известными результатами по графиту. Вместе с расчетами [12] они показаны на рис. 5. Естественно

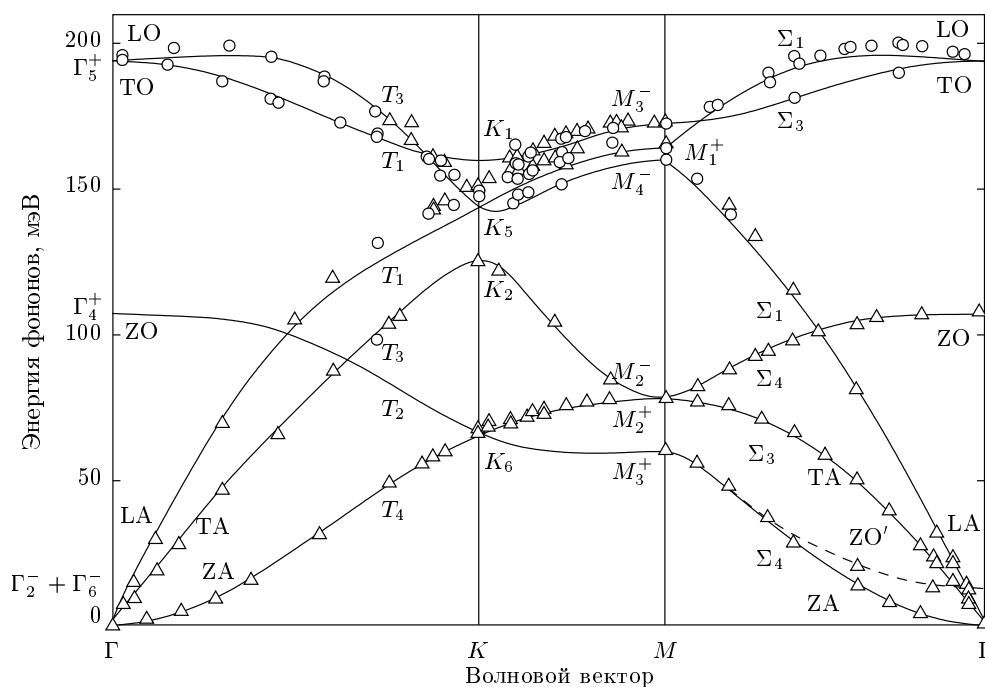


Рис. 5. Фононный спектр графита — эксперимент (точки) и теория [12] (кривые)

Таблица 3. Фононные частоты (в см^{-1}) в симметричных точках зоны Бриллюэна. Экспериментальные значения приведены для графита; индексами «z» и «||» обозначены соответственно изгибная мода и мода с колебаниями в плоскости слоя

	Γ [00]		M [$1\sqrt{3}$] $\pi/3a$						K [01] $4\pi/3\sqrt{3}a$			
	ω^{\parallel}	ω^z	ω_1^{\parallel}	ω_2^{\parallel}	ω_3^{\parallel}	ω_4^{\parallel}	ω_1^z	ω_2^z	ω_1^{\parallel}	$\omega_{2,3}^{\parallel}$	ω_4^{\parallel}	$\omega_{1,2}^z$
Exper.	1590 ^a	861 ^a	1389 ^a			630 ^d	670 ^a	471 ^c	1313 ^d	1184 ^b		482 ^d
	1583 ^b	868 ^c	1390 ^b	1323 ^b	1290 ^b			451 ^d	1265 ^b	1194 ^b		517 ^d
	1565 ^b	868 ^e				625 ^e	625 ^e	480 ^e	1285 ^e		1021 ^e	537 ^e
Theor. ^f	1595	890	1442	1380	1339	636	618	475	1371	1246	994	535
Theor. ^b	1581		1425	1350	1315				1300	1220		
Theor.	1581	891	1363	1324	1279	651	662	305	1349	1199	1028	500

Примечание: ^a [17], ^b [12a], ^c [6], ^d [46], ^e [12b], ^f [18].

предположить, что фононные частоты должны быть близки для колебаний, поляризованных в плоскости, вследствие относительно слабой связи слоев в графите, а частоты изгибных мод в графене могут быть меньше, чем соответствующие частоты в графите. Из табл. 1 и 3 видно, что с помощью трех силовых констант можно удовлетворительно согласовать четыре частоты изгибных мод в точках Γ , M и K . Величину взаимодействия порядка 130 см^{-1}

соседних слоев можно оценить по малому расщеплению $\text{ZA-ZO}'$ между акустической и появившейся в графите оптической модой, которое видно в нижней правой части рис. 5. Соответственно, такого же различия достигает расхождение между вычисленным значением частоты $\omega_{\text{ZA}}(M)$ и соответствующей частотой в графите.

Силовые константы изгибных мод определяют модуль упругости C_{44} и скорость звука s_z . Из вы-

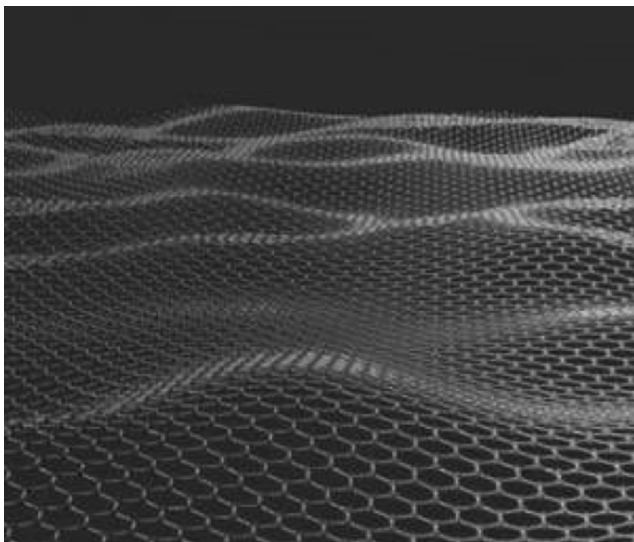


Рис. 6. Риплоны на графене

ражения (21) видно, что эта скорость обращается в нуль только при определенном соотношении между силовыми константами, что противоречит макроскопической теории упругости, согласно которой изгибные колебания тонких пластин всегда имеют квадратичную дисперсию, которую обычно стараются получить в микроскопических расчетах [42]. Стоит отметить, что квадратичная дисперсия должна приводить к сильным флуктуациям, пропорциональным квадрату размеров слоя, в отличие от относительно слабых логарифмических флуктуаций при линейной дисперсии, которые исследовались Ландау и Пайерлсом. По-видимому, тот факт, что акустическая изгибная мода довольно чувствительна к малым вариациям константы γ_z , указывает на неустойчивость решетки графена относительно фазового перехода в менее симметричную рифленую фазу, показанную на рис. 6.

Этот сценарий недавно был рассмотрен в работе [47] (см. также [48, 49]). С помощью расчета *ab initio* была вычислена скорость $s_z = 1.05$ км/с, что неплохо согласуется с нашим значением (см. табл. 2). Авторы рассмотрели также трехмерную, но достаточно тонкую пластинку в сжимающем напряжении ε и увидели, что при $\varepsilon = 0$ пластинка устойчива относительно неоднородного вспучивания. Однако при относительно малом напряжении происходит переход в рифленое состояние, о чем свидетельствует появление комплексных частот у изгибной акустической моды в окрестности Γ -точки. В том же направлении, как показано в [50], действует и элек-

трон-дырочное взаимодействие, которое может вызывать квантовый критический переход в рифленое состояние.

Для колебаний в плоскости слоя у нас имеются шесть констант (спектр мало чувствителен к мнимой части δ и эта константа выбрана вещественной), которые определяют восемь частот в симметричных точках и два модуля упругости. Влияние размера графеновых хлопьев на упругие модули рассматривалось в работе [51] с помощью функционала плотности. Приведем параметры, характеризующие решетку графита: расстояние между ближайшими соседями в плоскости слоя $a = 1.42$ Å, площадь элементарной ячейки в плоскости слоя $S = 3\sqrt{3}a^2/2$, параметр решетки в направлении главной оси $c_0 = 6.71$ Å, плотность $\rho = 2.284$ г/см³. В табл. 1 силовые константы приведены в см⁻², как и величины s_1, s_2 в выражениях (25). Чтобы получить скорости звука в км/с, надо правые части формул (21), (25) разделить на $2\pi 10^3 c$, где c — скорость света.

5. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГРАФЕНЕ

Обратимся теперь к выяснению роли электрон-фононного взаимодействия. Взаимодействие с оптическими фононами учитывается с помощью деформационного потенциала, представляющего разложение энергии взаимодействия ближайших соседей по смещениям:

$$V \sim Du,$$

где D имеет порядок $\varepsilon/a \sim 1$ эВ/Å. Для того чтобы оценить сдвиг частот, надо вычислить фононную собственную энергию, т. е. по существу такое же произведение электронных гриновских функций, которое уже встречалось нам при вычислении проводимости (8). Результат зависит от соотношения между фононной частотой ω и химическим потенциалом μ . При относительно малой концентрации носителей, $2\mu \leq \omega$, главный вклад вносят межзонные электронные переходы. Перенормировка частоты в соответствии с (11) появляется на пороге $\omega = 2\mu$ и определяется соотношением

$$\omega_0(\omega - \omega_0) \sim \omega_0 D^2 / \rho v^2,$$

где плотность ρ рассчитана на единицу площади графенового слоя. Принимая во внимание приведенную выше оценку деформационного потенциала, находим

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \sim \sqrt{\frac{m}{M}},$$

встречая таким образом тот же параметр неадиабатичности. В этой же области уширение фононной линии максимально на пороге и убывает по мере удаления от него.

При большой концентрации носителей, $2\mu \gg \omega$, проводимость носит друде-больцмановский характер и можно воспользоваться квазиклассическим кинетическим уравнением для функции распределения f носителей:

$$(-i\omega + \tau^{-1})f = i\omega u D \frac{df_0}{d\varepsilon}, \quad (26)$$

где f_0 — равновесная функция распределения. Затем находим вклад электрон-фононного взаимодействия в уравнение движения фононов (см. уравнение (14) в работе [52])

$$\omega_0(\omega - \omega_0) = \frac{\omega T D^2}{\pi \rho v^2 (\omega + i\tau^{-1})} \ln \left(2 \operatorname{ch} \frac{\mu}{2T} \right). \quad (27)$$

Теперь при низких температурах $2T \ll \mu$ в сдвиг фононной частоты

$$\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \sim \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{\mu}{\omega_0} \quad (28)$$

явно входит химический потенциал, который дает концентрацию носителей $n = \mu^2 / \pi \hbar^2 v^2$. Эта ситуация и была названа в работе [23] «нарушением адиабатичности». Измерялось смещение рамановской частоты $\omega_0 = 1585 \text{ см}^{-1}$ при изменении концентрации носителей в интервале $10^{11} - 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Это смещение (около 5 см^{-1}) оказалось в основном пропорциональным химическому потенциалу с коэффициентом пропорциональности $4.39 \cdot 10^{-3}$, что соответствует оценке (28). Заметим, что при концентрации носителей 10^{12} см^{-2} удвоенный химический потенциал 2μ совпадает со значением частоты ω_0 исследованной рамановской моды.

Еще одно явление, в котором наблюдалось электрон-фононное взаимодействие в графите, — так называемая коновская аномалия, т. е. влияние электронного перехода на поведение оптических ветвей. Как видно на рис. 4, дисперсия оптических ветвей в точках Γ и K не проявляет каких-либо особенностей, поскольку динамическая матрица не имеет здесь особенностей. Однако при включении электрон-фононного взаимодействия такие особенности появляются. Они наблюдались и были рассчитаны в работе [53], причем матричный элемент деформационного потенциала вычислялся в рамках функционала плотности. Оказалось, что в окрестности указанных точек у фононных ветвей появляется особенность в виде кинка — линейного поведения с обеих

сторон от каждой из точек Γ и K , а также выпуклость (overbanding) вдоль линии $\Gamma-K$.

Влияние электрон-фононного взаимодействия на температурную зависимость сопротивления графена и графенового бислоя (пропорциональную температуре) рассматривалось в работах [54–56] с помощью квазиклассического кинетического уравнения.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени получена обширная информация о фононном спектре графена. Имеющиеся трудности связаны, однако, с отсутствием экспериментальных данных о поведении изгибных мод, и как раз они должны измениться заметным образом при переходе от графита к графену. Эти низкочастотные моды играют основную роль в описании транспортных свойств и возможных фазовых переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-00193-а) и Программы SCOPES (грант IZ73ZO_128026).

ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Science* **306**, 666 (2004); *Nature* **438**, 197 (2005).
2. Y. Zhang, J. P. Small, M. E. S. Amory, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 176803 (2005).
3. J. W. McClure, *Phys. Rev.* **108**, 612 (1957); J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958).
4. C. C. Ferari, J. C. Meyer, V. Scardaci et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
5. J. De Launay, *Sol. St. Phys.* **3**, 203 (1957).
6. R. Nicklow, W. Wakabayashi, and H. G. Smith, *Phys. Rev. B* **5**, 4951 (1972).
7. A. A. Ahmadih and H. A. Rafizadeh, *Phys. Rev. B* **7**, 4527 (1973).
8. A. P. P. Nicholson and D. J. Bacon, *J. Phys. C* **10**, 2295 (1977).
9. M. Maeda, Y. Kuramoto, and C. Horie, *J. Phys. Soc. Jpn. Lett.* **47**, 337 (1979).
10. R. Al-Jishi and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **26**, 4514 (1982).
11. H. Gupta, J. Malhotra, N. Rani, and B. Tripathi, *Phys. Rev. B* **33**, 7285 (1986).

12. a) J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 075501 (2004); b) M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardžić et al., *Phys. Rev. B* **76**, 035439 (2007).
13. M. Furukawa, Master's thesis, Tohoku University (2010).
14. L. Lang, S. Doyen-Lang, A. Charlier, and M. F. Charlier, *Phys. Rev. B* **49**, 5672 (1994).
15. G. Benedek and G. Onida, *Phys. Rev. B* **47**, 16471 (1992).
16. C. Mapelli, C. Castiglioni, G. Zerbi, and K. Müllen, *Phys. Rev. B* **60**, 12710 (1999).
17. T. Aizava, R. Souda, S. Otani et al., *Phys. Rev. B* **42**, 11469 (1990).
18. O. Dubay and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **67**, 035401 (2003).
19. L. Wirtz and A. Rubio, *Sol. St. Comm.* **131**, 141 (2004).
20. N. Mounet and N. Marzari, *Phys. Rev. B* **71**, 205214 (2005).
21. V. N. Popov and P. Lambin, *Phys. Rev. B* **73**, 085407 (2006).
22. A. H. Castro Neto and F. Guinea, *Phys. Rev. B* **75**, 045404 (2007).
23. S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casraghi et al., *Nat. Materials* **6**, 197 (2007).
24. L. A. Falkovsky, *ЖЭТФ* **132**, 446 (2007); L. A. Falkovsky, *Phys. Lett. A* **372**, 5189 (2008).
25. P. G. Klemens, *Phys. Rev.* **148**, 845 (1966).
26. A. Debernardi, S. Baroni, and E. Molinari, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1819 (1995).
27. A. S. Barker and A. J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.* **47**, Suppl. 2, S1 (1975).
28. D. W. Taylor, in *Dynamical Properties of Solids*, ed. by G. K. Horton and A. A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam (1975), Vol. 2, pp. 285–384.
29. M. V. Klein, in *Dynamical Properties of Solids*, ed. by G. K. Horton and A. A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam (1990), Vol. 6, pp. 65–127.
30. M. Cardona and T. Ruf, *Sol. St. Comm.* **117**, 201 (2001).
31. K. K. Tiong, P. M. Amirharaj, F. H. Polak, and D. E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 122 (1984).
32. H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, *Sol. St. Comm.* **39**, 625 (1981).
33. I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Sol. St. Comm.* **58**, 739 (1986).
34. S.-I. Tamura, *Phys. Rev. B* **30**, 849 (1984).
35. J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild, and P. Koidl, *Phys. Rev. B* **40**, 1817 (1989).
36. L. A. Falkovsky and A. A. Varlamov, *Eur. Phys. J. B* **56**, 281 (2007).
37. V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, and J. P. Carbotte, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 256802 (2006); *Phys. Rev. B* **75**, 165407 (2007).
38. A. A. Абрикосов, С. Д. Бенеславский, *ЖЭТФ* **59**, 1280 (1970).
39. E. G. Mishchenko, *Phys. Rev. Letts.* **98**, 216801 (2007).
40. M. A. H. Vozmediano and F. Guinea, arXiv: 1108.0580v1.
41. D. C. Elias, R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov et al., *Nat. Phys.* **7**, 701 (2011).
42. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, in *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (2003), p. 170.
43. *Graphite and Precursors*, ed. by P. Delhaes, Gordon and Breach, Australia (2001), Ch. 6.
44. D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler et al., *Phys. Rev. B* **59**, 12678 (1999).
45. C. Oshima, T. Aizava, R. Souda et al., *Sol. St. Comm.* **65**, 1601 (1988).
46. H. Yanagisawa, T. Tanaka, Y. Ishida et al., *Surf. Interface Anal.* **37**, 133 (2005).
47. Sandeep Kumar, K. P. S. S. Hembram, and Umesh V. Waghmare, *Phys. Rev. B* **82**, 115411 (2010).
48. B. Rakshit and P. Mahadevan, *Phys. Rev. B* **82**, 153407 (2010).
49. L. H. Lui, L. Lui, K. F. Mak et al., *Nature (London)* **462**, 339 (2009).
50. P. San-Jose, J. González, and F. Guinea, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 045502 (2011).
51. S. Bera, A. Arnold, F. Evers et al., *Phys. Rev. B* **82**, 195445 (2010).
52. L. A. Falkovsky, *ЖЭТФ* **124**, 886 (2003); L. A. Falkovsky, *Phys. Rev. B* **66**, 020302 (2002).
53. S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 185503 (2004).
54. E. Mariani and F. von Oppen, *Phys. Rev. B* **82**, 195403 (2010).
55. E. V. Castro, H. Ochoa, M. I. Katsnelson et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266601 (2010).
56. H. Ochoa, E. V. Castro, M. I. Katsnelson, and F. Guinea, *Phys. Rev. B* **83**, 235416 (2011).