

非简谐振动对石墨烯杨氏模量与声子频率的影响

程正富 郑瑞伦

Influence of the anharmonic vibration on the Young modulus and the phonon frequency of the graphene

Cheng Zheng-Fu Zheng Rui-Lun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 104701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.104701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.104701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I10>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 晶态合金的声子稳定性与磁性

Phonon stability and magnetism of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N crystalline state alloys at high pressure

物理学报.2015, 64(15): 156301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156301>

高压下有序晶态合金 Fe<sub>3</sub>Pt 的低能声子不稳定性及磁性反常

Low energy phonon instabilities and magnetic abnormalities in ordered crystalline state alloys of Fe<sub>3</sub>Pt at high pressure

物理学报.2015, 64(14): 146301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.146301>

氘、氦及其混合物状态方程第一原理研究

Study of the equation of states for deuterium helium and their mixture

物理学报.2015, 64(9): 094702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094702>

石墨烯的声子热学性质研究

Study on thermal characteristics of phonons in graphene

物理学报.2014, 63(15): 154704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154704>

## 非简谐振动对石墨烯杨氏模量与声子频率的影响\*

程正富 郑瑞伦†

(重庆文理学院电子电气工程学院, 重庆 402160)

(2016年1月5日收到; 2016年2月19日收到修改稿)

在哈里森键联轨道法框架下, 考虑到原子的短程相互作用和原子的非简谐振动, 应用固体物理理论和方法, 得到了石墨烯的力常数、杨氏模量、扭曲模量、泊松系数以及声子频率随温度的变化关系, 探讨了非简谐振动对它们的影响. 结果表明: 1) 杨氏模量与声子频率等随温度变化并遵从一定的规律, 其中力常数、杨氏模量、扭曲模量随温度升高而增大, 但变化较小; 声子频率随温度升高而增大但变化较快; 泊松系数随温度升高而较快地减小; 2) 石墨烯原子具有沿键长方向的纵振动和垂直键长方向的横振动, 但以纵振动为主, 纵振动的非简谐效应远大于横振动, 横振动的简谐系数  $\varepsilon'_0$  和第二非谐系数  $\varepsilon'_2$  均小于纵振动的相应值  $\varepsilon_0, \varepsilon_2$ ; 比值为  $\varepsilon_0/\varepsilon'_0 \approx 8.477, \varepsilon_2/\varepsilon'_2 \approx 156$ ; 3) 若不考虑非简谐振动项, 则石墨烯的力常数、杨氏模量和扭曲模量、泊松系数、声子频率均为常量, 与实验不符合; 同时考虑到原子的第一、二非简谐振动项后, 它们均随温度升高而变化, 而且温度愈高, 原子振动的非简谐效应愈显著. 本文的结果与文献的实验结果符合较好.

关键词: 石墨烯, 非简谐效应, 杨氏模量, 声子频率

PACS: 47.11.Mn, 63.20.-e, 63.22.Rc, 65.80.Ck

DOI: 10.7498/aps.65.104701

## 1 引言

自2004年Novoselov等首次用机械剥离法得到单原子厚的石墨烯以来, 由于它具有优异的电学、力学和热学性质以及广泛的应用前景, 已成为当今国际科技研究前沿之一, 目前已有不少文献对它的制备、性质等进行了研究<sup>[1-3]</sup>. 文献[4]用化学气相沉积制备了石墨烯并对电学性质进行了实验研究. 在理论上, 文献[5]用分子动力学研究了石墨烯的输运性质. 文献[6]利用第一性原理, 研究了掺杂六角形石墨烯电子输运性质, 发现负微分电阻现象. 文献[7]对SiC(0001)外延生长石墨烯的调制掺杂和界面磁性进行了研究. 文献[8]用分子动力学方法, 研究了不同堆积方式的多层石墨烯在不同温度下的表面起伏. 在吸附性能上, 文献[9]基于密度泛函理论的投影缀加波法研究了Au, Ag, Cu吸附在缺陷石墨烯单侧和双侧体系的吸附能和

电子结构. 2011年Davydov和Subinova<sup>[10]</sup>提出了一种石墨烯态密度简化模型(简称M-模型), 2015年他们又对无定形石墨烯的吸附和态密度做了论述<sup>[11]</sup>. 至今人们对石墨烯电学等性质研究较多, 而对它的热力学性质研究较少, 至于它的非简谐特征则才开始研究. 对明显非简谐特征的热膨胀现象, 文献[12-15]在简谐近似下, 分别利用密度泛函理论、蒙特卡罗方法、非平衡格林函数法、基于第一性原理的分子动力学, 对石墨烯的热膨胀现象进行研究, 求出线膨胀系数, 理论结果与文献[16]给的实验值有不同程度的误差. 为使理论更接近实验, 2011年文献[17]采用哈里森键联轨道法, 在只计及第一非简谐项和忽略短程原子互作用情况下, 对石墨烯的热膨胀系数作了计算, 结果得到的线膨胀系数不仅误差较大, 而且总为负值. 对另一个具有明显非简谐特征而有重要应用价值的弹性模量, 文献[17]的计算结果为常量. 上述研究给出了在某温度这些量的值, 反映不出这些量随温度变化的规律

\* 国家自然科学基金(批准号: 11574253)和重庆市基础与前沿研究项目(批准号: cstc2015jcyjA40054)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhengrui@swu.edu.cn

和原子振动的非简谐特征, 而且对杨氏模量与声子频率等这些具有重要理论和应用意义的量的变化规律未涉及. 鉴于石墨烯这些热力学量随温度变化规律和原子振动非简谐效应的重要性, 本文将在考虑到短程原子相互作用和原子振动的第一、二非简谐项的情况下, 研究石墨烯的力常数、杨氏模量和扭曲模量以及声子频率随温度的变化规律, 分析石墨烯形变特性和原子振动的非简谐效应.

## 2 物理模型和简谐系数与非简谐系数

我们研究的石墨烯是由  $N$  个碳原子构成的二维六角格子平面系统, 设平面为  $OXY$  平面,  $Z$  轴垂直向上, 坐标系选取如图 1. 文献 [17] 用哈里森键连轨道法, 求出未考虑短程相互作用情况下, 一个原子的平均相互作用能. 文献 [18] 进一步考虑到原子短程相互作用, 将相互作用能写为

$$\varphi = -V_2 \left[ 1 + \frac{9R}{V_2 d^{12}} + 5\beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \quad (1)$$

式中的  $V_2$  为两原子的  $sp^2$  轨道  $\sigma$  键的共价能, 它与原子间距离  $d$  的平方成反比

$$V_2 = 3.26 \frac{\hbar^2}{m d^2} = \frac{B}{d^2},$$

这里  $m$  为自由电子的质量;  $V_1$  为金属化能,  $R = 0.154 \times 10^4 [\hbar^2/(2m)] a_0^{10}$ ,  $a_0$  为玻尔半径.

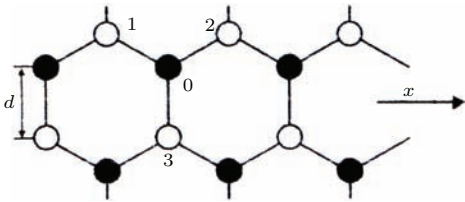


图 1 石墨烯的结构示意图

Fig. 1. The structural diagram of the graphene.

将  $\varphi(d)$  在平衡位置  $d_0$  附近展开, 偏离  $\delta = d - d_0$  很小时, 有

$$\varphi(\delta) = \varphi(d_0) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \delta^2 + \varepsilon_1 \delta^3 + \varepsilon_2 \delta^4 + \dots, \quad (2)$$

其中,  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$  分别是简谐系数、第一和第二非简谐系数. 由 (1) 式求得:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \frac{4}{d_0^2} V_2 \left[ 1 - \frac{10}{3} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \\ \varepsilon_1 &= -\frac{16V_2}{3d_0^3} \left[ 1 - \frac{5}{3} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \end{aligned}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{20V_2}{3d_0^4} \left[ 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

## 3 石墨烯的力常数

文献 [19] 在分析金刚石弹性势的基础上, 给出石墨烯的形变势  $\varphi_e$  为

$$\begin{aligned} \varphi_e &= 3|\phi_0| + |\varphi_0| \sum_{i=1}^3 F(\mathbf{R}_i) \sum_{i,j < i}^3 f(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j), \\ F(\mathbf{R}_i) &= e^{-2\gamma(R_i^2 - d^2)/d^2} - 2e^{-\gamma(R_i^2 - d^2)/d^2}, \\ f(\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j) &= \frac{1}{3} e^{-\eta(R_i R_j \cos \theta_{ij} + \frac{1}{2} d^2)/d^2}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中,  $\varphi_0$  是未形变时石墨烯一个键的键能,  $\mathbf{R}_i$  和  $\mathbf{r}_i$  分别是已形变和未形变时离原子 0 最近邻的第  $i$  个原子的位矢,  $\theta_{ij}$  是两键之夹角,  $\gamma$  和  $\eta$  为形变参量. 由力常数的定义并结合图 1, 求得力常数为 [19]:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{|\varphi_0|}{\sqrt{3}d^3} \left( 12\gamma^2 + \eta + \frac{54\gamma^2\eta}{12\gamma^2 + \eta} \right), \\ C_{12} &= \frac{|\varphi_0|}{\sqrt{3}d^3} \left( 12\gamma^2 + \eta - \frac{54\gamma^2\eta}{12\gamma^2 + \eta} \right), \\ C_{44} &= \frac{|\varphi_0|}{\sqrt{3}d^3} \left( \frac{54\gamma^2\eta}{12\gamma^2 + \eta} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

考虑到原子的非简谐振动后, 原子间距离  $d$  将不再是常数  $d_0$ , 变为  $d = d_0 + \bar{\zeta}$ . 温度不太高时的平均位移  $\bar{\zeta}$  与温度的关系为 [20]

$$\bar{\zeta} = -\frac{3\varepsilon_1 k_B T}{\varepsilon_0^2} \left[ 1 + \frac{3\varepsilon_2 k_B T}{\varepsilon_0^2} + \left( \frac{3\varepsilon_2 k_B T}{\varepsilon_0^2} \right)^2 \right]. \quad (6)$$

由 (6) 式可求得在温度不太低和不太高时的线膨胀系数  $\alpha_1$  为

$$\alpha_1 = \frac{1}{d_0} \left[ \frac{3\varepsilon_1 k_B}{\varepsilon_0^2 - 3\varepsilon_2 k_B T} - \frac{9\varepsilon_1 \varepsilon_2 k_B^2 T}{(\varepsilon_0^2 - 3\varepsilon_2 k_B T)^2} \right]. \quad (7)$$

## 4 石墨烯的杨氏模量和扭曲模量

文献 [17] 给出石墨烯的弹性模量  $B$  与原胞面积  $\Omega = (\sqrt{3}/2)d^2$  的关系为  $B = \varepsilon_0 d^2 / \Omega$ , 其中原子间距  $d = d_0(1 + \alpha_1 T)$ , 由此得到弹性模量随温度的变化为

$$B(T) = \frac{\varepsilon_0}{\Omega} [d_0(1 + \alpha_1 T)]^2. \quad (8)$$

杨氏模量  $E$ 、扭曲模量  $D$ 、泊松系数  $\sigma$  与力常数  $C_{11}, C_{44}$  的关系由下式表示 [21,19]:

$$E = \frac{9BC_{44}}{3B + C_{44}},$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{(3B - 2C_{44})}{(3B + C_{44})},$$

$$D = \frac{Eh^3}{12(1 - \sigma^2)}, \quad (9)$$

式中的  $h$  为单层石墨烯的厚度, 理想情况下等于碳原子的直径  $2r_0$ . 将 (5), (7), (8) 式代入 (9) 式, 得到  $E, D, \sigma$  随温度的变化关系. 可看出: 简谐近似下, ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ ),  $\alpha_1 = 0$ , 弹性模量、杨氏模量、扭曲模量均为常量, 非简谐效应使它们随温度而变.

## 5 石墨烯的声子频率

石墨烯的原子除沿键联方向作纵振动外, 还会沿垂直键联方向作横振动. 前者表示键长的改变, 后者表示石墨烯绕垂直平面轴转动 (图 2). 所以石墨烯的形变既有沿键长方向的微小变化, 又有绕垂直轴的微小转动. 描述纵振动的纵声子频率由描述沿键长方向变化的简谐系数  $\varepsilon_0$  决定, 而描述横振动的横声子频率由绕轴旋转的简谐系数  $\varepsilon'_0$  决定, 比值描述了两种振动和形变的大小关系. 当只有键长变化时,  $\varepsilon'_0 = 0, \varepsilon_0/\varepsilon'_0 = \infty$ ; 若  $\varepsilon_0 > \varepsilon'_0$ , 属于键长变化为主的形变; 若  $\varepsilon_0 < \varepsilon'_0$ , 属于旋转为主的形变.

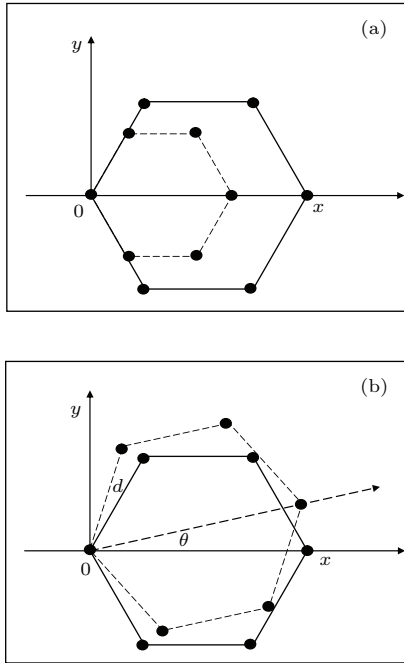


图 2 石墨烯原子的纵振动 (a) 和横振动 (b)

Fig. 2. The longitudinal vibration (a) and the transverse vibration (b) of the graphene.

为了计算描述旋转的简谐系数  $\varepsilon'_0$  以及非简谐系数  $\varepsilon'_1, \varepsilon'_2$ , 设系统绕轴旋转一微小角度  $\theta$ ,

将它视为扰动. 文献 [22] 计算系统绕轴转一很小角度  $\theta$  时  $V_2$  的变化  $\delta V_2$ , 在将  $\cos \theta$  展开取近似时, 取至前两项, 计算了  $\varepsilon'_0$ , 由此得到的声子频率比文献 [23] 给的实验值小 1—1.5 倍. 为了克服其不足, 这里将  $\cos \theta$  展开取近似取至第 3 项, 即  $\cos \theta \approx 1 - \theta^2/2 + \theta^4/24$ , 求得

$$\delta V_2 = \left( \frac{\sqrt{2}}{3} V_{sp\sigma} + \frac{2}{3} V_{pp\sigma} \right) \theta^2 - \left( \frac{\sqrt{2}}{36} V_{sp\sigma} + \frac{1}{6} V_{pp\sigma} \right) \theta^4, \quad (10)$$

这里的  $V_{sp\sigma} = \langle s|V_2|p \rangle$ ,  $V_{pp\sigma} = \langle p|V_2|p \rangle$ ,  $V_{ss\sigma} = \langle s|V_2|s \rangle$  分别是  $V_2$  在相应的原子波函数  $|s \rangle$  和  $|p \rangle$  中的矩阵元, 值为:  $V_{ss\sigma} = -4.9885$  eV,  $V_{sp\sigma} = 5.3663$  eV,  $V_{pp\sigma} = 8.3896$  eV. 将 (1) 式中的  $V_2$  换为  $V'_2 = V_2(d) + \delta V_2(\theta)$ , 得到考虑转动后原子的平均作用能  $\varphi'$ , 进而求得描述旋转的简谐系数

$$\varepsilon'_0 = \frac{1}{d_0^2} \left( \frac{\partial^2 \varphi'}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=0},$$

第一非简谐系数

$$\varepsilon'_1 = \frac{1}{6d_0^3} \left( \frac{\partial^3 \varphi'}{\partial \theta^3} \right)_{\theta=0},$$

第二非简谐系数

$$\varepsilon'_2 = \frac{1}{24d_0^4} \left( \frac{\partial^4 \varphi'}{\partial \theta^4} \right)_{\theta=0}$$

为:

$$\varepsilon'_0 = -\frac{2}{3d_0^2} \left( \frac{\sqrt{2}}{3} V_{sp\sigma} + \frac{2}{3} V_{pp\sigma} \right) \left[ 1 - \frac{10}{3} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right],$$

$$\varepsilon'_1 = 0,$$

$$\varepsilon'_2 = \frac{1}{3d_0^4} \left( \frac{\sqrt{2}}{36} V_{sp\sigma} + \frac{1}{6} V_{pp\sigma} \right) \left[ 1 - \frac{10}{3} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \quad (11)$$

由 (3) 和 (11) 式看出: 石墨烯原子横振动和纵振动的非简谐效应不同, 描述这两种振动的非简谐效应的强弱的系数比值  $\varepsilon_2/\varepsilon'_2$  取决于共价能等.

在波矢  $q = 0$  时纵声子 (LO) 和横声子 (TO) 频率以及  $q = 2\pi/d$  处的声子频率由下式决定 [22]:

$$\nu_{\text{LO}}(0) = \nu_{\text{TO}}(0) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{8(\varepsilon_0 + 8\varepsilon'_0)}{3M}},$$

$$\nu_{\text{TA}}(2\pi/d_0) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{12\varepsilon'_0}{M}},$$

$$\nu_{\text{TO}}(2\pi/d_0) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{8(\varepsilon_0 + \varepsilon'_0/2)}{3M}}, \quad (12)$$

考虑到非简谐效应后, 原子振动的角频率  $\omega$  与温度  $T$  有关<sup>[24]</sup>:

$$\omega(T) = \omega_0 \left[ 1 + \left( \frac{15\varepsilon_1^2}{\varepsilon_0^3} - \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_0^2} \right) k_B T \right], \quad (13)$$

由此得到, 考虑到非简谐振动后声子频率与温度  $T$  的关系为

$$\begin{aligned} \nu_{LO}(0) &= \nu_{TO}(0) \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{8(\varepsilon_0 + 8\varepsilon'_0)}{3M}} \\ &\quad \times \left[ 1 + \left( \frac{15\varepsilon_1^2}{\varepsilon_0^3} - \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_0^2} \right) k_B T \right], \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \nu_{TA}(2\pi/d_0) \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{12\varepsilon'_0}{M}} \left[ 1 + \left( \frac{15\varepsilon_1^2}{\varepsilon_0^3} - \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_0^2} \right) k_B T \right], \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \nu_{TO}(2\pi/d_0) \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{8(\varepsilon_0 + \varepsilon'_0/2)}{3M}} \\ &\quad \times \left[ 1 + \left( \frac{15\varepsilon_1^2}{\varepsilon_0^3} - \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_0^2} \right) k_B T \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

## 6 非简谐振动对石墨烯杨氏模量和声子频率的影响

现讨论原子非简谐振动对石墨烯杨氏模量等热力学性质的影响并求出声子频率. 文献<sup>[17]</sup>给出: 平衡时键长  $d_0 = 1.42 \times 10^{-10}$  m,  $V_2 = 12.32$  eV,  $V_1 = 2.08$  eV, 而  $R = 10.08$  eV·( $10^{-10}$  m)<sup>12</sup>. 将这些数据代入<sup>(3)</sup>式求得  $\varepsilon_0 = 3.5388 \times 10^2$  J·m<sup>-2</sup>,  $\varepsilon_1 = -3.49725 \times 10^{12}$  J·m<sup>-3</sup>,  $\varepsilon_2 = 3.20140 \times 10^{22}$  J·m<sup>-4</sup>.

石墨烯原胞面积  $\Omega = (\sqrt{3}/2)d_0^2 = 1.746254 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup>, 注意到  $\alpha_1$  随  $T$  变化不大, 以第一非谐和第一、二非谐时的平均值  $\bar{\alpha}_1$  代入<sup>(8)</sup>式, 得到弹性模量  $B$  随温度的变化见表<sup>1</sup>. 表中的“本文<sup>(1)</sup>”为只计及到第一非谐项, “本文<sup>(2)</sup>”为同时计及到第一、二非谐项. 可看出: 弹性模量  $B$  随温度升高而

减小.

文献<sup>[19]</sup>给出形变参量  $\gamma = 0.50$ ,  $\eta = 0.74$ , 未形变时石墨烯一个键的平均能量  $|\varphi_0| = 5.1$  eV. 由<sup>(5)</sup>和<sup>(6)</sup>式求得力常数  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  随温度的变化见表<sup>2</sup>. 又  $h = 2r_a = 1.54 \times 10^{-10}$  m, 将  $h$  和  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  以及不同温度的  $B(T)$  数据代入<sup>(9)</sup>式, 求得杨氏模量  $E$  和扭曲模量  $D$  以及泊松系数  $\sigma$  随温度的变化数据见表<sup>2</sup>. 其中的“本文<sup>(1)</sup>”是只计及到第一非简谐项的结果, “本文<sup>(2)</sup>”是同时计及到第一、第二非简谐项的结果. 为了比较, 表中还给出了文献<sup>[21]</sup>的计算结果和文献<sup>[25]</sup>给出的实验结果、文献<sup>[26]</sup>用第一性原理的计算结果、文献<sup>[27]</sup>在 Bulinger 势框架下的计算结果以及文献<sup>[28]</sup>的计算结果. 可看出, 本文得到的结果与实验结果较接近.

由表<sup>2</sup>的数据得到石墨烯的力常数和泊松系数随温度的变化如图<sup>3</sup>所示, 图中虚线是简谐近似(线0)和只考虑到第一非简谐项(线1)的结果, 实线是同时考虑到第一、第二非简谐项(线2)的结果. 由图<sup>3</sup>可以看出, 石墨烯的力常数随温度升高而增大, 但变化很小, 而泊松系数随温度升高而减小. 其原因在于: 石墨烯的热膨胀系数为负值, 温度升高时原子间距离要减小, 因而力常数增大; 又力常数主要取决于结构和相互作用势等性质, 因而受温度影响很小. 泊松系数受弹性模量  $B$  影响很大, 而  $B$  随温度升高而减小, 因此泊松系数随温度升高而减小.

由表<sup>2</sup>的数据得到杨氏模量和扭曲模量随温度的变化如图<sup>4</sup>所示, 图中虚线是简谐近似(线0)和只考虑到第一非简谐项(线1)的结果, 实线是同时考虑到第一、第二非简谐项(线2)的结果.

由图<sup>4</sup>可以看出: 1) 考虑到原子振动非简谐效应后, 石墨烯的杨氏模量和扭曲模量不再是常数, 均随温度升高而增大, 而且温度愈高, 变化愈慢, 例如,  $T = 300$  K 附近, 温度每升高 300 度,  $D$  增大 0.50%,  $E$  增大 0.53%; 而在温度  $T = 1000$  K 附近,

表1 石墨烯的弹性模量随温度的变化

Table 1. The variation of elastic modulus of the graphene with the temperature.

T/K		0	300	600	1000	1100	1200	1300
B/N·m <sup>-1</sup>	本文(1)	408.64	406.79	405.00	402.56	402.00	401.35	400.95
	本文(2)	408.64	407.72	406.87	405.73	405.44	405.16	404.83



表2 石墨烯在不同温度下的力常数  $C_{ij}$ 、杨氏模量  $E$ 、扭曲模量  $D$  和泊松系数  $\sigma$

Table 2. The force constant ( $C_{ij}$ ), the Young's modulus ( $E$ ), the torsional modulus ( $D$ ) and the Poisson's coefficient ( $\sigma$ ) at different temperatures.

$T/K$		0	300	600	1000	1100	1200	1300
$C_{11}/N\cdot m^{-1}$	文献 [21]	383.2						
	文献 [25]	355.44						
	本文	353.72	355.96	358.22	361.253	362.02	362.78	363.55
$C_{12}/N\cdot m^{-1}$	文献 [21]	62.0						
	文献 [25]	60.36						
	本文	58.97	59.34	59.72	60.22	60.35	60.48	60.61
$C_{44}/N\cdot m^{-1}$	文献 [21]	163.3						
	文献 [25]	145.86						
	本文	147.38	148.31	149.25	150.52	150.83	151.15	151.48
$E/N\cdot m^{-1}$	本文 (1)	394.70	396.86	399.00	401.96	402.69	403.43	404.16
	本文 (2)	394.70	396.74	398.80	401.56	402.25	402.94	403.64
	文献 [21]	380						
	文献 [28]	350.01						
	文献 [25]	340						
$D/nN\cdot nm$	本文 (1)	0.3899	0.3916	0.3932	0.3955	0.3960	0.3966	0.3971
	本文 (2)	0.3899	0.3915	0.3930	0.3951	0.3957	0.3962	0.3967
	文献 [19]	0.39						
	文献 [26]	0.24						
	文献 [27]	0.23						
$\sigma$	本文 (1)	0.3390	0.3375	0.3361	0.3338	0.3332	0.3324	0.3322
	本文 (2)	0.3390	0.3378	0.3366	0.3349	0.3345	0.3341	0.3337
	文献 [28]	0.31						

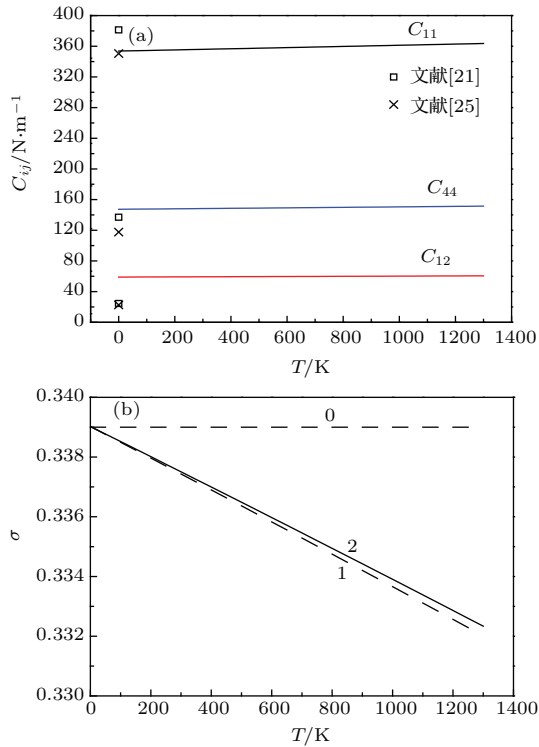


图3 石墨烯的力常数 (a) 和泊松系数 (b) 随温度的变化  
Fig. 3. The variation of the force constant (a) and the Poisson's coefficient (b) of the graphene with the temperature.

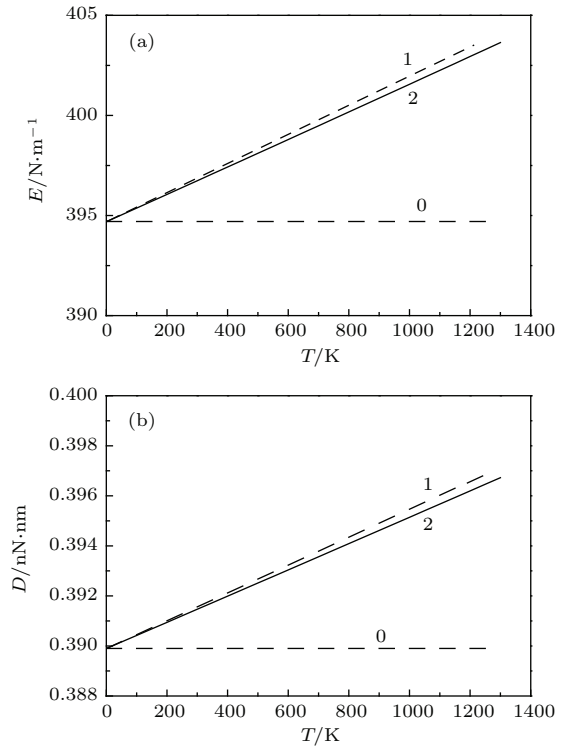


图4 石墨烯的杨氏模量 (a) 和扭曲模量 (b) 随温度的变化  
Fig. 4. The variation of the Young's modulus (a) and the torsional modulus (b) of the graphene with the temperature.

温度每升高300度时,  $D$  增大0.33%,  $E$  增大0.36%;  
 2) 同时考虑到第一、二非简谐振动项后, 杨氏模量和扭曲模量均比只考虑到第一非简谐项的值要稍小, 而且温度愈高, 两者的差异愈大, 非简谐效应

愈显著, 例如,  $T = 300$  K时, 同时考虑到第一、二非简谐振动项的值和只考虑到第一非简谐项的值的差异为0.02%, 而  $T = 1000$  K时, 两者的差异为0.09%.

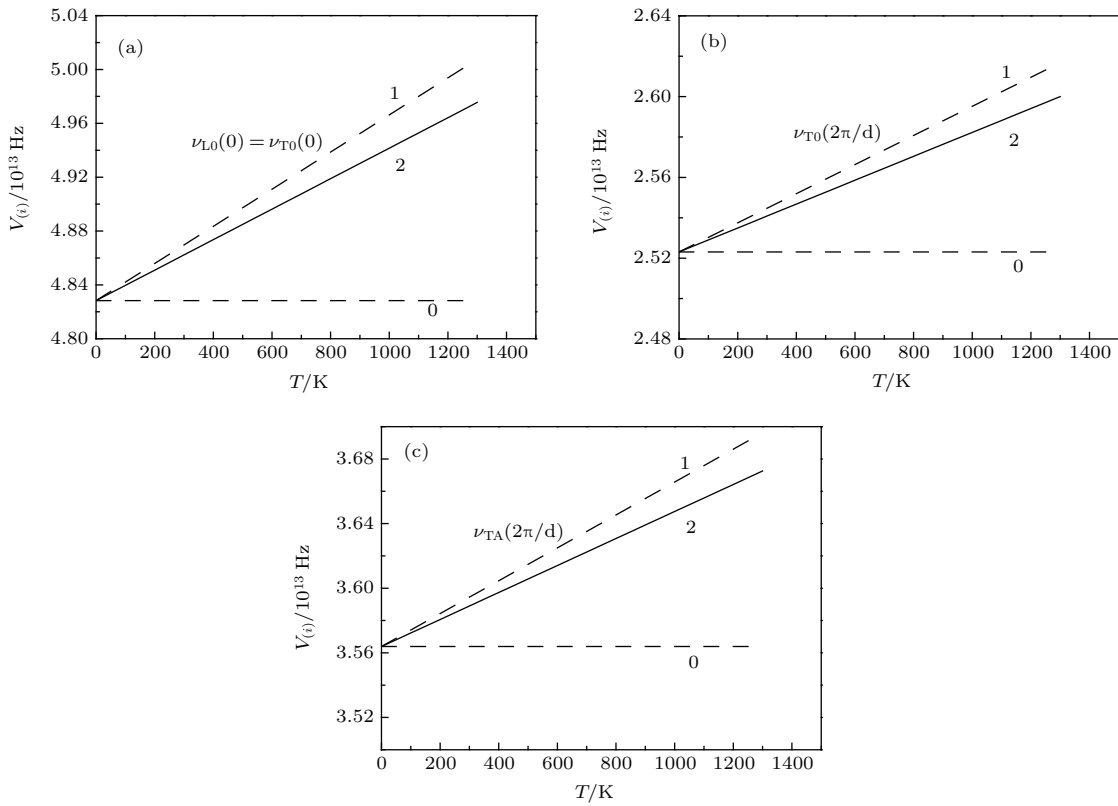


图5 石墨烯声子频率随温度的变化 (a)  $\nu_{L0}(0) = \nu_{T0}(0)$ ; (b)  $\nu_{T0}(2\pi/d)$ ; (c)  $\nu_{TA}(2\pi/d)$

Fig.5. The variation of the phonon frequency of the graphene with the temperature: (a)  $\nu_{L0}(0) = \nu_{T0}(0)$ ; (b)  $\nu_{T0}(2\pi/d)$ ; (c)  $\nu_{TA}(2\pi/d)$ .

表3 石墨烯声子频率随温度的变化

Table 3. The variation of the phonon frequency of the graphene with the temperature.

$T/K$		0	300	600	1000	1100	1200	1300
$\nu_{L0} = \nu_{T0}(0)/10^{13}$ Hz	本文 (1)	4.8283	4.9110	4.9938	5.1041	5.1317	5.1593	5.1869
	本文 (2)	4.8283	4.8956	4.9631	5.0531	5.0753	5.0980	5.1205
	文献 [22]	2.0						
	文献 [23]	4.0						
$\nu_{TA}(2\pi/d)/10^{13}$ Hz	本文 (1)	3.5639	3.6250	3.6861	3.7675	3.7878	3.8082	3.8286
	本文 (2)	3.5639	3.6137	3.6634	3.7298	3.7464	3.7630	3.7796
	文献 [22]	1.0						
	文献 [23]	2.0						
$\nu_{T0}(2\pi/d)/10^{13}$ Hz	本文 (1)	2.5231	2.5663	2.6096	2.6672	2.6816	2.6961	2.7105
	本文 (2)	2.5231	2.5583	2.5935	2.6405	2.6523	2.6640	2.6757
	文献 [22]	1.5						
	文献 [23]	3.0						

将碳原子的质量  $M = 1.995017 \times 10^{-26}$  kg 以及  $d_0$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  以及  $V_{sp\sigma}$  等代入 (11) 式, 求得  $\varepsilon'_0 = 0.41744 \times 10^2$  J·m<sup>-2</sup>,  $\varepsilon'_1 = 0$ ,  $\varepsilon'_2 = 0.00205 \times 10^{23}$  J·m<sup>-4</sup>. 与描述键长变化的中心相互作用的系数  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  相比,  $\varepsilon'_0$  远小于  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon'_2$  也远小于  $\varepsilon_2$ , 比值为  $\varepsilon_0/\varepsilon'_0 \approx 8.477$ ,  $\varepsilon_2/\varepsilon'_2 \approx 1.56$ . 这表明石墨烯热膨胀过程中, 以键长变化的形变为主, 而且原子以键长方向的纵振动的非简谐效应占绝对优势.

将  $\varepsilon_0$  和  $\varepsilon'_0$  以及  $M$  代入 (14)—(16) 式, 求得波矢  $q = 0$  处, 石墨烯纵声子 (LO) 和横声子 (TO) 频率  $\nu_{LO}(0)$ ,  $\nu_{TO}(0)$  以及  $q = 2\pi/d$  处声子频率随温度的变化见表 3. 为了比较, 表中还给出了文献 [22] 的计算结果和文献 [23] 的实验结果. 由表 3 做出其变化曲线见图 5, 图中虚线是简谐近似 (线 0) 和只考虑到第一非简谐项 (线 1) 的结果, 实线是同时考虑到第一、第二非简谐项 (线 2) 的结果.

由图 5 可以看出, 考虑到原子短程相互作用和原子振动的第一、二非简谐项, 得到的石墨烯的声子频率不仅比文献 [22] 不考虑原子短程相互作用计算的值更接近文献 [23] 给的实验值, 而且还给出声子频率随温度的变化, 即石墨烯的声子频率随着温度的升高而增大. 这与温度升高, 粒子振动加快, 频率增大这一规律相符. 图 5 还表明: 若不考虑非简谐项, 则声子频率为常量; 同时考虑到第一、二非简谐项后的声子频率比只考虑到第一非简谐项的值稍小. 温度愈高, 非简谐效应愈显著.

## 7 结 论

本文对石墨烯的杨氏模量和声子频率等的研究表明: 1) 考虑到原子短程相互作用和原子振动的第一、二非简谐项后, 得到石墨烯的力常数、杨氏模量、扭曲模量、泊松系数以及声子频率等, 不再是一个常量, 而是随温度变化并遵从一定的规律, 与文献给出的实验结果较接近; 2) 若不考虑原子的非简谐振动, 则石墨烯的力常数、杨氏模量、扭曲模量、泊松系数以及声子频率等为常量; 同时考虑到第一、第二非简谐项, 它们均随温度而变, 其中力常数、杨氏模量、扭曲模量随温度升高而增大, 但变化较小; 声子频率随温度升高而增大, 但变化较快, 几乎成正比关系; 泊松系数随温度升高而较快减小; 3) 石墨烯热膨胀过程中, 原子有沿键长方向的纵振动和绕垂直平面轴的横振动两种, 但以键的

长短变化的纵振动为主; 横振动的简谐系数  $\varepsilon'_0$  和第二非谐系数  $\varepsilon'_2$  均小于纵振动的相应值  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_2$ , 比值为  $\varepsilon_0/\varepsilon'_0 \approx 8.477$ ,  $\varepsilon_2/\varepsilon'_2 \approx 1.56$ ; 纵振动的非简谐效应占绝对优势; 石墨烯热膨胀时会发生大小的微小变化和绕垂直轴的微小转动, 但以大小变化的形变为主; 4) 温度愈高, 石墨烯原子振动的非简谐效应愈显著.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Ceim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I V 2004 *Science* **306** 666
- [2] Katsnelson M I 2007 *Materials Today* **10** 20
- [3] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Eudenberg G, Hone J, Stormer H L 2008 *Sol. Sta. Com.* **146** 351
- [4] Wang L, Feng W, Yang L Q, Zhang J H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 176801 (in Chinese) [王浪, 冯伟, 杨连乔, 张建华 2014 物理学报 **63** 176801]
- [5] Yang Y L, Lu Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 106501
- [6] Tian W, Yuan P F, Yu Z L, Tao B B, Hou S Y, Ye C, Zhang Z H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 046102 (in Chinese) [田文, 袁鹏飞, 禹卓良, 陶斌斌, 侯森耀, 叶聪, 张振华 2015 物理学报 **64** 046102]
- [7] Zhou P, He D W 2016 *Chin. Phys. B* **25** 017302
- [8] Chang X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 086102 (in Chinese) [常旭 2014 物理学报 **63** 086102]
- [9] Mi C G, Liu G P, Wang J J, Guo X L, Wu S X, Yu J 2014 *Acta Phys. Chem. Sin.* **30** 1230 (in Chinese) [米传国, 刘国平, 王家佳, 郭新立, 吴三械, 于金 2014 物理化学学报 **30** 1230]
- [10] Davydov S Y, Subinova G Y 2011 *Phys. Stat. Sol.* **53** 608 (in Russian)
- [11] Davydov S Y, Subinova G Y 2015 *Phys. Stat. Sol.* **57** 1017 (in Russian)
- [12] Mounet N, Marzari N 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205214
- [13] Zakharchenko K V, Katsnelson M I, Fasolino A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 046808
- [14] Jiang J W, Wang J S, Li B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 205429
- [15] Pozzo M, Alfe D, Lacovig P, Hofmann P, Lizzit S, Baraldi A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 135501
- [16] Bao W, Miao F, Chen Z, Zhang H, Jang W, Dames C, Lau N 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 562
- [17] Davydov S Y 2011 *Tech. Phys. Lett.* **37** 42 (in Russian)
- [18] Davydov S Y 2012 *Phys. Solid State* **54** 875
- [19] Davydov S Y 2013 *Phys. Stat. Sol.* **55** 813 (in Russian)
- [20] Zheng R L, Hu X Q 1994 *College Physics* **13** 15 (in Chinese) [郑瑞伦, 胡先权 1994 大学物理 **13** 15]
- [21] Davydov S Yu, Bosledlik O W 2015 *Phys. Stat. Sol.* **57** 819 (in Russian)
- [22] Davidov S Yu. 2009 *Phys. Stat. Sol.* **51** 2041 (in Russian)
- [23] Solin S A, Ramdas A K 1970 *Phys. Rev. B* **1** 1687
- [24] Zheng R L, Hu X Q 1996 *Solid Theory and Application* (Chongqing: southwest normal university press) pp267–271 (in Chinese) [郑瑞伦, 胡先权 1996 固体理论及其应用 (重庆: 西南师范大学出版社) 第 267—271 页]
- [25] Blakely O L, Proctor D G, Seldin E J, Spence G B, Weng T 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 3373



- [26] Kudin K N, Scuseria G E, Yakobson B I 2001 *Phys. Rev. B* **64** 235406  
 [27] Lu Q, Arroyo M, Huang R 2009 *J. Appl. Phys.* **42** 102002

- [28] Cadelano E C, Palla P L, Giordano S, Colombo L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 235502

# Influence of the anharmonic vibration on the Young modulus and the phonon frequency of the graphene\*

Cheng Zheng-Fu Zheng Rui-Lun<sup>†</sup>

(College of Electronic and Electrical Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

( Received 5 January 2016; revised manuscript received 19 February 2016 )

## Abstract

In the frame of the Harrison bonded-orbital method, the variations of the force constant, the Young modulus, the torsional modulus and the phonon frequency with temperature are given through the relevant theory or method of the solid state physics with considering the non-harmonic effect and the short-range interaction of atoms. Results show that the force constant, the Young modulus, the torsional modulus, the phonon frequency and the Poisson's coefficient all vary with temperature. The results show that the first three quantities increase with temperature but not very much; the phonon frequency increases with temperature rapidly; the Poisson's coefficient decreases fast with the increase of temperature. There are transverse vibrations along the direction perpendicular to the bond-length direction and the longitudinal vibrations along the bond-length direction, in which the longitudinal vibrations are dominant. The nonharmonic effect of the longitudinal vibration is much larger than that of the transverse vibration. The first and the second non-harmonic coefficient of the transverse vibration are both much less than those of the longitudinal vibration, where  $\varepsilon_0/\varepsilon'_0 \approx 8.477$  and  $\varepsilon_2/\varepsilon'_2 \approx 156$ . The above five physical quantities are constant at different temperatures if the first and second nonhamonic effects are omitted, which does not conform to the experimental results. After the first and second nonhamonic effects are considered, they all increase with temperature and results are in good agreement with experimental data. The anharmonic effect increases with temperature.

**Keywords:** graphene, non-harmonic effect, Young modulus, phonon frequency

**PACS:** 47.11.Mn, 63.20.-e, 63.22.Rc, 65.80.Ck

**DOI:** 10.7498/aps.65.104701

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574253) and the Fund for Basic and Advanced Research Program of Chongqing, China (Grant No. cstc2015jcyjA40054).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhengrui@swu.edu.cn