

Упругие свойства графена: модель Китинга

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

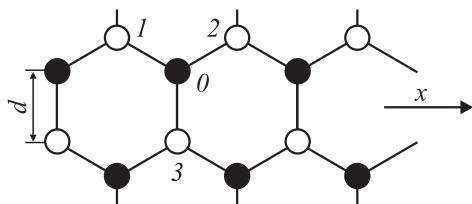
E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 сентября 2009 г.)

Модель Китинга применена для описания упругих свойств графена. Показано, что двумерная структура графена описывается двумя независимыми упругими постоянными, как и изотропное твердое тело. Определены модуль Юнга и коэффициент Пуассона. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными для графита.

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

Механические свойства углеродных наноструктур [1], как и наноструктур другой химической природы [2], изучены гораздо слабее, чем, например, их электрофизические характеристики. В работах [3–5] на основании метода связывающих орбиталей Харрисона, представляющего собой вариант приближения сильной связи, было начато последовательное построение теории упругих свойств графена. В настоящей работе использован альтернативный подход — феноменологическая модель Китинга [6,7]. Эта модель, содержащая всего две силовые постоянные — центрального (α) и нецентрального (β) взаимодействий, позволила вполне успешно описать упругие постоянные алмаза, кремния и германия [7]. Впоследствии модель Китинга была обобщена Мартином [8] на случай гетерополярных связей, что позволило описать упругие свойства всего ряда кристаллов $A_N B_{8-N}$ (см. [7] и ссылки, приведенные там). Более того, модель Китинга–Мартина удалось обобщить на щелочно-галогидные кристаллы [7], а модель Китинга применить к полуметаллам группы V и их сплавам [9]. Таким образом, модель Китинга прошла хорошую апробацию.



Структура графена

Структура графена представлена на рисунке. Помещая начало координат в „нулевой“ атом, можно представить упругую энергию W в виде суммы вкладов центрального

W_C и нецентрального W_{NC} взаимодействий вида [6,7]

$$W_C = \frac{\alpha}{d^2} \sum_{i=1}^3 (\mathbf{R}_{0i}^2 - \mathbf{r}_{0i}^2)^2, \quad (1)$$

$$W_{NC} = \frac{\beta}{d^2} \sum_{i,j>i}^3 (\mathbf{R}_{0i} \mathbf{R}_{0j} - \mathbf{r}_{0i} \mathbf{r}_{0j})^2.$$

Здесь \mathbf{r}_{0i} — равновесное положение i -го атома, $d = |\mathbf{r}_{0i}|$; $\mathbf{R}_{0i} = \mathbf{r}_{0i} + \delta \mathbf{r}_{0i}$ — положение i -го атома при наличии деформации $\delta \mathbf{r}_{0i} = d(u_{0i}, v_{0i})$, где $\delta \mathbf{r}_{0i} = (u_{0i}, v_{0i})$, u_{0i} и v_{0i} — смещения по осям x и y соответственно (ось y направлена вдоль связи 03): α и β — константы центрального и нецентрального взаимодействия соответственно. Так как в недеформированном состоянии угол между связями равен $2\pi/3$, то $\mathbf{r}_{0i} \mathbf{r}_{0j} = -d^2/2$.

Раскладывая выражение (1) в ряд по смещениям u_{0i} и v_{0i} до второго порядка включительно и учитывая, что

$$\begin{aligned} u_{01} &= u' - \frac{\sqrt{3}}{2} de_{xx} + \frac{1}{4} de_{xy}, \\ u_{02} &= u' + \frac{\sqrt{3}}{2} de_{xx} + \frac{1}{4} de_{xy}, \\ u_{03} &= u' - \frac{1}{2} de_{xy}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} v_{01} &= v' - \frac{\sqrt{3}}{4} de_{yx} + \frac{1}{2} de_{yy}, \\ v_{02} &= v' + \frac{\sqrt{3}}{4} de_{yx} + \frac{1}{2} de_{yy}, \\ v_{03} &= v' - de_{yy}, \end{aligned} \quad (3)$$

найдем W_C и W_{NC} в функции от внутренних смещений u' и v' и компонентов тензора деформации $e_{xx} = \partial u / \partial x$, $e_{yy} = \partial v / \partial y$, $e_{xy} = e_{yx} = \frac{1}{2} (\partial u / \partial y + \partial v / \partial x)$ [10].

¹ Подчеркнем, что недиагональные компоненты тензора деформации часто определяют в виде $e_{xy} = \frac{1}{2} e_{yx}$ (см., например, [10]).

Минимизируя упругую энергию $W = W_C + W_{NC}$ по внутренним смещениям, т.е. полагая $\partial W / \partial u' = \partial W / \partial v' = 0$, получим

$$u'/d = \xi e_{xy}, v'/d = -\xi(e_{xx} - e_{yy}), \quad (4)$$

где ξ — параметр внутренних смещений Клейнмана. Теперь, подставив в выражения для $W_C(u', v', e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}; \alpha, \beta)$ и $W_{NC}(u', v', e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}; \alpha, \beta)$ смещения (4), найдем упругую энергию W только в функции компонент тензора деформации и силовых констант.

Воспользовавшись, например, [11], можно записать плотность упругой энергии² для двумерной (2D) гексагональной структуры в виде

$$w = W/S = 2\lambda_{\xi\eta\xi\eta}(e_{xx} + e_{yy})^2 + \lambda_{\xi\xi\eta\eta}[(e_{xx} - e_{yy})^2 + e_{xy}^2], \quad (5)$$

где $\xi = x + iy$ и $\eta = x - iy$ — комплексные координаты, $S = 3\sqrt{3}d^2/4$ — площадь, приходящаяся на один атом. Таким образом, упругость такой структуры описывается всего двумя упругими модулями, как и для изотропного тела.

Сопоставляя выражения (5) с найденным нами выражением для $W(e_{xx}, e_{yy}, e_{xy}; \alpha, \beta)$, получим

$$\lambda_{\xi\eta\xi\eta} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(4\alpha + \beta), \quad \lambda_{\xi\xi\eta\eta} = 3\sqrt{3} \frac{\alpha\beta}{(4\alpha + \beta)}. \quad (6)$$

Перейдем от комплексных координат ξ и η к декартовым координатам (см. [11]) и используем обычные для кубических кристаллов обозначения $c_{11} = \lambda_{xxxx}$, $c_{12} = \lambda_{xxyy}$, $c_{44} = \lambda_{xyxy}$. Тогда

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(4\alpha + \beta + 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right), \\ c_{12} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(4\alpha + \beta - 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right), \\ c_{44} &= \frac{18}{\sqrt{3}} \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta}. \end{aligned} \quad (7)$$

Из (7), в частности, следует, что модуль сдвига $c_s = (c_{11} - c_{12})/2$ равен модулю сдвига c_{44} , что как раз и свидетельствует об изотропности структуры. Подчеркнем, что соотношения (7) справедливы, естественно, и для силицена. Отметим, что для тетраэдрической 3D-структуры Китингом [6] получены упругие постоянные в виде

$$C_{11} = \frac{\alpha + 3\beta}{4\alpha_0}, \quad C_{12} = \frac{\alpha - \beta}{4\alpha_0}, \quad C_{44} = \frac{\alpha\beta}{\alpha_0(\alpha + \beta)}, \quad (8)$$

где $4\alpha_0$ — постоянная решетки тетраэдрической 3D-структуры.

² Несмотря на то что величина F в [11] именуется свободной энергией деформации, под ней понимается именно плотность свободной энергии на единицу объема. Имея дело с 2D-структурой, энергию необходимо нормировать на единицу площади.

При сопоставлении формул (8) и (7) не следует обращать особого внимания на численные коэффициенты, так как определения упругой энергии (а следовательно, и масштаб силовых постоянных) здесь и в [6] различаются. Следует также иметь в виду, что упругие постоянные C_{mn} для 3D-структуры имеют размерность давления (Pa), тогда как c_{mn} для 2D-структуры — размерность N/m. Такое различие связано с тем обстоятельством, что упругие постоянные 3D-структуры нормированы на единицу объема, тогда как в случае 2D — на единицу площади. Подчеркнем, что одной из особенностей модели Китинга является зависимость модулей сдвига c_{44} и C_{44} не только от константы нецентрального взаимодействия β , но и от константы центрального взаимодействия α . Это связано с разложением упругой энергии W в специфический ряд вида (1).

Так как структура графена описывается всего двумя упругими модулями c_{11} и $c_{12} = c_{44}$, связанными с коэффициентами Ламэ λ и μ [11] соотношениями $c_{11} = \lambda + 2\mu$ и $c_{12} = \lambda$ (отсюда следует, что модуль сдвига $c_s = c_{44} = \mu$), мы можем представить характерные для теории упругости модуль Юнга E и коэффициент Пуассона σ в виде

$$E = 9 \frac{c_{11}c_{44}}{3c_{11} + c_{44}}, \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{3c_{11} - 2c_{44}}{3c_{11} + c_{44}}. \quad (10)$$

Объемный модуль всестороннего сжатия $B = (\lambda + 2\mu/3)$ [10]. Тогда, выражая коэффициенты Ламэ через упругие постоянные c_{11} и c_{12} , получим $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$, т.е. то же выражение, что и для объемной кубической структуры. Воспользовавшись выражениями (7), имеем $B = c_{11}$. То обстоятельство, что в выражение для объемного модуля сжатия B входит константа нецентрального взаимодействия β , является особенностью модели Китинга, связанной с разложением упругой энергии W в ряд (1).

Таким образом, для анализа упругих свойств графена можно использовать два набора характеристик: модуль Юнга и коэффициент Пуассона (9) и модули объемного сжатия $B = c_{11}$ и сдвига $c_s = c_{44}$.

Обычно силовые константы определяются путем подгонки упругих постоянных или характерных фоновых частот к их экспериментальным значениям. К сожалению, насколько нам известно, упругие и фоновые характеристики графена экспериментально не исследовались и не вычислялись другими атомами. Поэтому мы вынуждены прибегнуть к косвенным оценкам.

Как показано в работе [5], отношение нецентральной силовой константы k_1 к центральной силовой константе k_0 для графена равно 0.22. Положим, что отношение $\beta/\alpha = 0.22$. Тогда получим $c_{11} = 2.98\alpha$, $c_{12} = 1.89\alpha$, $c_{44} = 0.54\alpha$. Отсюда следует, что для графена (и силицена [5]) выполняется неравенство $c_{11} > c_{12} > c_{44}$. Такое же неравенство наблюдается и для упругих постоянных

графита [13]. Отметим, что для объемных образцов C, Si и Ge имеем $c_{11} > c_{44} > c_{12}$ [6,7].

Воспользовавшись выражениями (9) и (10) и вычисленными выше значениями c_{11} и c_{44} , найдем $E = 1.5\alpha$, $\lambda = 1.9\alpha$ и $\mu = 0.54\alpha$, $\sigma = 0.41$. Для базовой плоскости графита, перпендикулярной гексагональной оси c , коэффициент Пуассона $\sigma \approx 0.16$ [1,14].

Полученные нами упругие постоянные c_{ij} имеют по определению размерность³ силовых констант (N/m). Поэтому их нельзя непосредственно сопоставлять с упругими постоянными алмаза или графита, имеющими размерность N/m². Можно, однако, сравнить отношения модуля сдвига к модулю Юнга. Для базовой плоскости графита по данным работы [13] такое отношение равно 0.43 [1,14], тогда как по нашим данным получаем 0.35. Отметим, что для алмаза имеем 0.54 [1,14]. Более подробный анализ можно будет предпринять только после появления экспериментальных данных по упругости графена и/или силицена.

Список литературы

- [1] А.В. Елецкий. УФН **177**, 233 (2007).
- [2] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. УФН **179**, 337 (2009).
- [3] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, Н.Ю. Смирнова. ФТТ **51**, 452 (2009).
- [4] С.Ю. Давыдов. ФТТ **51**, 2041 (2009).
- [5] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 172 (2010).
- [6] P.N. Keating. Phys. Rev. **145**, 637 (1965).
- [7] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М., (1985). 250 с.
- [8] R.M. Martin. Phys. Rev. B **1**, 4005 (1970).
- [9] В.М. Грабов, С.Ю. Давыдов, Ю.П. Миронов, А.М. Джумиго. ФТТ **27**, 2017 (1985).
- [10] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987). 248 с.
- [12] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. Мир, М. (1967). 386 с.
- [13] O.L. Blakslay, D.G. Proctor, E.J. Selden, G.B. Spence, T. Weng. J.Appl. Phys. **41**, 3373 (1970).
- [14] J.P. Lu. Phys. Rev. Lett. **79**, 1297 (1997).

³ В принципе упругим постоянным c_{ij} можно приписать обычную размерность N/m². Тогда, однако, выражения (6) и (7) необходимо поделить, например, на d .