

01;05.1

Применение эмпирических потенциалов для расчета упругих свойств графена

© А.С. Минкин¹, И.В. Лебедева², А.М. Попов³, А.А. Книжник^{1,4}¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия² Universidad del Pais Vasco UPV/EHU, San Sebastian, Spain³ Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк, Россия⁴ ООО „Кинтех Лаб“, Москва, Россия

E-mail: amink@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 февраля 2018 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2018 г.

Проведено сравнение упругих свойств плоского слоя графена, рассчитанных с использованием классических эмпирических потенциалов Терсоффа, Бреннера, AIREBO, PPBE-G и LCBOP. Показано, что, несмотря на то что при разработке популярных потенциалов Бреннера и AIREBO формально учитывались упругие характеристики графена, они дают существенные ошибки в значениях модуля Юнга и коэффициента Пуассона. Среди рассмотренных потенциалов наиболее близкие к экспериментальным данным и результатам расчетов из первых принципов значения этих параметров в пределе нулевого удлинения дает потенциал LCBOP. Для количественного моделирования механических явлений в системах на основе графена необходима подгонка параметров потенциала под воспроизведение упругих констант графена с полным учетом деформаций системы и зависимостей этих констант от растяжения.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.03.47275.17239

Методы классического атомистического моделирования дают уникальную возможность для теоретических исследований явлений в системах, содержащих до 10^6 атомов, на временах до 1 ns. Адекватность такого моделирования определяется выбором потенциала, описывающего межатомное взаимодействие, и подгонкой его параметров под свойства, важные для воспроизведения исследуемых явлений. Способность атомов углерода образовывать различные структуры с двумя, тремя и четырьмя связями между атомами определяет сложность создания адекватного межатомного потенциала для углерода. Были предложены различные потенциалы, параметры которых подогнаны под физические свойства небольших углеводородов и твердые фазы углерода. Наиболее популярные потенциалы, такие как потенциалы Бреннера [1,2] и AIREBO [3], позиционируются как реактивные, т.е. пригодные для описания процессов с разрывом и образованием связей. Однако в ряде задач, исследуемых с помощью атомистического моделирования, разрыва и образования связей не происходит, но важную роль играет точное воспроизведение используемым потенциалом упругих свойств графена. К таким задачам относятся, например, исследование диссипации энергии при относительных колебаниях [4] и движении [5] слоев графена, в том числе в наномеханических системах [6], исследование структуры дислокаций наложения слоев графена [7] и гетероструктуры графен/нитрид бора [8]. В настоящей работе проводится сравнение упругих констант слоя графена, модуля Юнга и коэффициента Пуассона, рассчитанных с использованием потенциалов Терсоффа [9], Бреннера [1,2], AIREBO [3], PPBE-G [10] и LCBOP [11].

Потенциал Терсоффа [9] подгонялся под экспериментальные данные по энергии связи графита, длине связи, энергии связи и объемному модулю упругости алмаза и результаты расчетов из первых принципов энергии связи некоторых других фаз углерода. Этот потенциал послужил основой для разработки серии реактивных потенциалов Бреннера [1,2] и AIREBO [3], которые были подогнаны под экспериментальные данные по длинам связи, энергиям связи и силовым константам небольших углеводородов, графита и алмаза, а также под энергии вакансий в графите и алмазе, рассчитанные методом сильной связи. В AIREBO [3] было добавлено описание межслойного взаимодействия в графите с помощью потенциала Леннарда-Джонса. При подгонке потенциалов [2] и [3] проверялись упругие константы C_{11} и C_{12} графита. LCBOP [11] представляет собой еще одну модификацию потенциала Бреннера с учетом межслойного взаимодействия графита, подогнанную под энергии связи, длины связи и силовые константы графита, алмаза и других фаз углерода по аналогии с потенциалом Терсоффа. В данном случае учитывалась только константа C_{11} графита. Потенциал PPBE-G [10] подгонялся под результаты расчетов из первых принципов межатомных сил для конфигураций графена, полученных в процессе моделирования методом молекулярной динамики.

Степень адекватности описания эмпирическими потенциалами упругих свойств графена можно оценить при сравнении модуля Юнга и коэффициента Пуассона с экспериментальными данными и результатами расчетов из первых принципов. Экспериментальные исследования упругих свойств графита [12,13] показали, что модуль Юнга графита при растяжении вдоль плоскости слоев

Равновесная длина связи l , коэффициент Пуассона ν_0 и модуль Юнга Y_0 при растяжении в кресельном направлении, рассчитанные различными методами для монослоя графена

Метод	l , Å	ν_0	Y_0 , ТПа
Бреннер, 1990 г. [1]	1.451	0.412	0.706
Бреннер, 2002 г. [2]	1.420	0.397	0.727
AIREVO [3]	1.397	0.367	0.828
Терсофф [9]	1.461	-0.158	1.220
PPBE-G [10]	1.447	0.336	0.837
LCBOR [11]	1.420	0.221	0.943
Эксперимент [12]		0.17 ± 0.02	1.03 ± 0.02
Эксперимент [13]	1.422	0.13 ± 0.03	1.09 ± 0.02
Эксперимент [14]			1.0 ± 0.1
ТФП [15]	1.432	0.149	1.03
ТФП [16]	1.415	0.186	1.05
ТФП [17]	1.430	0.174	0.99

близок к 1 ТПа (см. таблицу). Аналогичное значение было измерено для монослоя графена [14] с помощью атомного силового микроскопа в предположении, что эффективная толщина слоя графена равна межслойному расстоянию в графите $h = 0.334$ nm. Близкие значения модуля Юнга были получены и по теории функционала плотности (ТФП) [15–17]. Экспериментальные измерения [12,13] для графита показали, что коэффициент Пуассона лежит в интервале от 0.10 до 0.19, а расчеты из первых принципов [15–17] дали значения от 0.15 до 0.19.

В настоящей работе модуль Юнга и коэффициент Пуассона графена определялись из атомистических расчетов потенциальной энергии при нулевой температуре, в которых проводилась геометрическая оптимизация слоя графена при заданном относительном продольном удлинении ϵ_x . Расчеты с использованием потенциалов Бреннера [1,2] были выполнены с помощью программного пакета MD-kMC [4,5,7], а с использованием потенциалов Терсоффа [9], AIREVO [3], PPBE-G [10] и LCBOR [11] — с помощью программного пакета LAMMPS [18]. Рассматривалась прямоугольная ячейка графена с периодическими граничными условиями. Одна из сторон ячейки растягивалась с шагом 0.01%. Одновременно проводилось сжатие ячейки в поперечном направлении с шагом, который меньше шага для продольного удлинения. Для каждого размера ячейки геометрия слоя оптимизировалась методом сопряженных градиентов до тех пор, пока изменение энергии в последовательных итерациях не составляло менее 10^{-13} eV на атом. Относительное сжатие ячейки ($-\epsilon_y$) в поперечном направлении, минимизирующее потенциальную энергию с учетом релаксации структуры, при каждом заданном продольном удлинении ϵ_x дало зависимость коэффициента Пуассона $\nu = -\epsilon_y/\epsilon_x$ от продольного удлинения (см. рисунок). В таблице приведен коэффициент Пуассона ν_0 , полученный экстраполяцией к нулевому продольному удлинению. Для того чтобы определить модуль Юнга, вторая производная $d^2U/d\epsilon_x^2$ минимальной потенциальной энергии U на атом графена по отношению

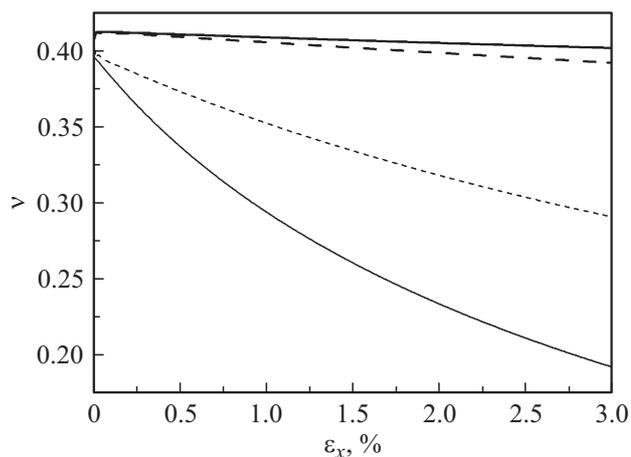
к продольному удлинению ϵ_x рассчитывалась методом конечных разностей. Значение модуля Юнга рассчитывалось экстраполяцией второй производной к нулю:

$Y_0 = \frac{1}{\sigma h} \left. \frac{d^2U}{d\epsilon_x^2} \right|_{\epsilon_x=0}$ (см. таблицу), где $\sigma = 3\sqrt{3}l^2/4$ — площадь, приходящаяся на один атом в слое графена при равновесной длине связи l . Использование для экстраполяции аппроксимаций полиномами первого-четвертого порядка для удлинений до 0.1% приводит к одинаковым результатам для коэффициента Пуассона и модуля Юнга с точностью до третьего знака после запятой.

Необходимость учета смещений атомов внутри периодической ячейки от их положений в равновесной гексагональной структуре при изменении размера ячейки графена видна из сравнения результатов, полученных с оптимизацией и без нее. Так, для потенциала Бреннера 2002 г. [2] учет релаксации структуры слоя приводит к увеличению коэффициента Пуассона в 3 раза (с 0.139 до 0.397), при этом модуль Юнга, наоборот, уменьшается с 1.038 до 0.727 ТПа. Аналогично для потенциала Бреннера 1990 г. [1] коэффициент Пуассона увеличивается с 0.158 до 0.412, а модуль Юнга уменьшается с 1.011 до 0.706 ТПа при оптимизации положений атомов. Таким образом, учет релаксации структуры при деформации ячейки моделирования важен для адекватного расчета упругих свойств. Также следует отметить, что размер ячейки моделирования должен хотя бы в 2 раза превышать радиус обрезания потенциала межатомного взаимодействия. При выполнении этого требования значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона в наших расчетах менялись при изменении размера ячейки не более чем на 0.001%.

Как видно из таблицы, значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона при нулевом удлинении, полученные с помощью разных эмпирических потенциалов, заметно различаются. Хотя все потенциалы предсказывают модуль Юнга для графена порядка 1 ТПа, наиболее близкие к экспериментальным данным и результатам расчетов из первых принципов значения достигаются с использованием потенциалов PPBE-G [10] и LCBOR [11]. Результаты, полученные с помощью потенциалов Бреннера [1,2] и Терсоффа [9], отличаются от экспериментальных данных и значений, полученных из первых принципов, на 30% и более. За исключением потенциала Терсоффа, для которого получено отрицательное значение коэффициента Пуассона, остальные потенциалы дают коэффициенты Пуассона в интервале 0.2–0.4. Наиболее близок к экспериментальным результатам и значениям, полученным на основе расчетов из первых принципов, в данном случае LCBOR.

Отметим также различное поведение потенциалов при увеличении растяжения. Так, для потенциала Бреннера 2002 г. [2] коэффициент Пуассона при удлинении до 3% в кресельном направлении падает в 2 раза (см. рисунок). Аналогично ведет себя потенциал AIREVO [3]. Для сравнения в случае потенциала Бреннера 1990 г. [1] изменение коэффициента Пуассона составляет толь-



Зависимости коэффициента Пуассона ν от продольного удлинения слоя графена ε_x , полученные с помощью потенциалов Бреннера 1990 г. [1] (жирные линии) и 2002 г. [2] (тонкие линии) для растяжений вдоль кресельного (сплошные линии) и зигзагообразного (штриховые линии) направлений.

ко 2.6%. В расчетах из первых принципов [16] при растяжениях 5% и более коэффициент Пуассона снижался на 3% на каждый процент удлинения. Кроме того, если в пределах нулевого удлинения коэффициент Пуассона не зависит от направления растяжения, то при конечных удлинениях может наблюдаться заметное различие коэффициентов Пуассона для растяжений в кресельном и зигзагообразном направлениях. Для потенциала Бреннера 2002 г. коэффициент Пуассона при удлинении до 3% в кресельном направлении оказывается меньше коэффициента Пуассона при аналогичном растяжении в зигзагообразном направлении более чем в 1.5 раза (см. рисунок). Для потенциала Бреннера 1990 г. коэффициент Пуассона несколько ниже при растяжении вдоль зигзагообразного направления. Различие коэффициентов Пуассона при удлинении 3% в кресельном и зигзагообразном направлениях составляет только 2.4%. Такое поведение ближе к расчетам из первых принципов [16], где коэффициент Пуассона оказался ниже для зигзагообразного направления и различие коэффициентов Пуассона для растяжения в кресельном и зигзагообразном направлениях составляло около 7% при удлинении 5%.

Таким образом, расчет упругих свойств показывает, что из рассматриваемых потенциалов лучшие результаты в пределах нулевого удлинения достигаются для РРВЕ-G [10] и ЛСВОР [11]. Тем не менее в случае РРВЕ-G коэффициент Пуассона получается заметно выше, а модуль Юнга ниже экспериментальных значений и результатов расчетов на основе ТФП. Кроме того, для этих потенциалов требуются дополнительные исследования зависимостей упругих свойств от растяжения. Хотя формально коэффициент Пуассона и модуль Юнга учтены в подгонке потенциалов Бреннера [1,2] и АИРЕВО [3], можно предположить, что подгонка проводилась без релаксации структуры при растяжении.

Те же параметры, рассчитанные с учетом такой релаксации, далеки от экспериментальных значений. Поэтому необходим полный учет деформаций структуры при подгонке упругих свойств. Использование нелинейных характеристик, таких как экспериментальные данные и результаты, полученные на основе расчетов из первых принципов, для зависимости коэффициента Пуассона от растяжения, при подгонке эмпирических потенциалов могут позволить дополнительно улучшить их точность.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (18-02-00985), Grupos Consolidados UPV/EHU del Gobierno Vasco (IT578-13), EU-H2020 „MOSTOPHOS“ (646259) и с использованием оборудования центра коллективного пользования „Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса“ НИЦ „Курчатовский институт“ (<http://ckp.nrcki.ru>).

Список литературы

- [1] Brenner D.W. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 9458–9471.
- [2] Brenner D.W., Shenderova O.A., Harrison J.A., Stuart S.J., Ni B., Sinnott S.B. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 783–802.
- [3] Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472–6486.
- [4] Lebedeva I.V., Knizhnik A.A., Popov A.M., Lozovik Y.E., Potapkin B.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 5687–5695.
- [5] Popov A.M., Lebedeva I.V., Knizhnik A.A., Lozovik Y.E., Potapkin B.V. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 245437 (1–8).
- [6] Kang J.W., Lee K.W. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. P. 4895–4899.
- [7] Popov A.M., Lebedeva I.V., Knizhnik A.A., Lozovik Y.E., Potapkin B.V. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 045404 (1–6).
- [8] Argentero G., Mittelberger A., Monazam M.R.A., Cao Y., Pennycook T.J., Mangler C., Kramberger C., Kotakoski J., Geim A.K., Meyer J.C. // Nano Lett. 2017. V. 17. P. 1409–1416.
- [9] Tersoff J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 61. P. 2879–2882.
- [10] Wei D., Song Y., Wang F. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 184704 (1–5).
- [11] Los L.H., Fasolino A. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 024107 (1–14).
- [12] Blakslee O.L., Proctor D.G., Seldin E.J., Spence G.B., Weng T. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 3373–3382.
- [13] Bosak A., Krisch M., Mohr M., Maultzsch J., Thomsen C. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 153408 (1–4).
- [14] Lee C., Wei X.D., Kysar J.W., Hone J. // Science. 2008. V. 321. P. 385–388.
- [15] Kudin K.N., Scuseria G.E., Yakobson B.I. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 235406 (1–10).
- [16] Liu F., Ming P., Li J. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 064120 (1–7).
- [17] Lebedeva I.V., Lebedev A.V., Popov A.M., Knizhnik A.A. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 235414 (1–13).
- [18] Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1–42.