

# Концентрационные зависимости упругих характеристик двумерной системы графен–силицен

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 июля 2011 г.)

Концентрационные зависимости упругих характеристик двумерной системы  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  исследовались методом связывающих орбиталей (МСО) Харрисона и в рамках модели Китинга. С помощью МСО рассматривались константы центрального и нецентрального взаимодействий и параметр Грюнайзена. Продемонстрировано нелинейное поведение всех рассмотренных характеристик при переходе от графена к силицену. Обсуждается нетривиальная роль короткодействующего отталкивания. В модели Китинга исследовались упругие постоянные второго и третьего порядков, зависимости упругих постоянных второго порядка от давления, коэффициент Пуассона и модуль Юнга. Выявлено, что при переходе от графена к силицену упругие постоянные и модуль Юнга меняются практически линейно, тогда как остальные рассмотренные характеристики проявляют нелинейность.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и ФАНИ (контракт № 02.740.11.0108 от 15.06.2009), ОФН РАН „Новые материалы“ и программы президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы 2009–2011“ Минобрнауки РФ № 2.1.1/10269 и поддержана грантом РФФИ (проект № 11-02-0662-а).

## 1. Введение

Исследованиям механических свойств углеродных систем [1], в особенности, графена [2], уделяется все возрастающее внимание, так как материал обладает чрезвычайно высокой упругостью ( $\sim 1$  ТПа). Сравнительно недавно был получен кремниевый аналог графена — силицен [3]. Не исключено, что в будущем системы графен–силицен окажутся перспективными.

В работе [4] был предложен единый подход к расчету упругих характеристик однолистных графена и силицена, основанный на модифицированном методе связывающих орбиталей Харрисона [5–7]. В частности, были вычислены константы центрального  $k_0$  и нецентрального  $k_1$  взаимодействий, а также параметр внутренних смещений Клейнмана  $\xi$ . В настоящей работе мы рассмотрим двумерную (однолистную) систему графен–силицен (СГС) и соответствующие концентрационные зависимости ее упругих характеристик.

## 2. Расчет характеристик системы графен–силицен по методу Харрисона

Хорошо известно, что расстояние между ближайшими соседями в графене  $d_g = 1.42 \text{ \AA}$ . В силицене же, по оценкам [8],  $d_s = 2.25 \text{ \AA}$ .<sup>1</sup> По аналогии с законом Вегарда [9]

<sup>1</sup> Уточним, однако, что это значение  $d_s$  приводится в [8] для углеродной нанотрубки.

положим расстояние  $d(x)$  между ближайшими соседями в СГС, равным

$$d(x) = (1 - x)d_g + xd_s, \quad (1)$$

где  $x$  — концентрация атомов кремния в СГС ( $0 \leq x \leq 1$ ). Здесь предполагается, что атом кремния заменяет атом углерода в узле гексагональной решетки, которая с ростом концентрации кремния  $x$  непрерывно расширяется. Среди параметров, определяющих константы центрального  $k_0$  и нецентрального  $k_1$  взаимодействий в СГС, от  $d(x)$  зависит только ковалентная энергия  $V_2 \propto d^{-2}$  [4]. Вводя  $d(x)$ , получим  $V_2(x)$ . В рамках предлагаемой схемы логично для СГС положить металлическую энергию  $V_1(x)$ , равной

$$V_1(x) = (1 - x)V_{1g} + xV_{1s}, \quad (2)$$

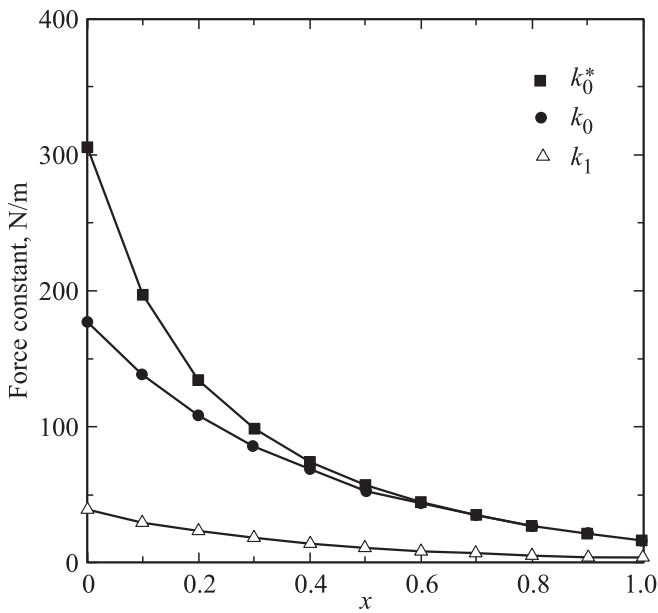
где  $V_{1g} = 2.08 \text{ eV}$ ,  $V_{1s} = 1.80 \text{ eV}$  [4]. Воспользовавшись выражениями

$$k_0 = \frac{2}{d^2} |V_2| \left( 1 - 5\beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right), \quad (3)$$

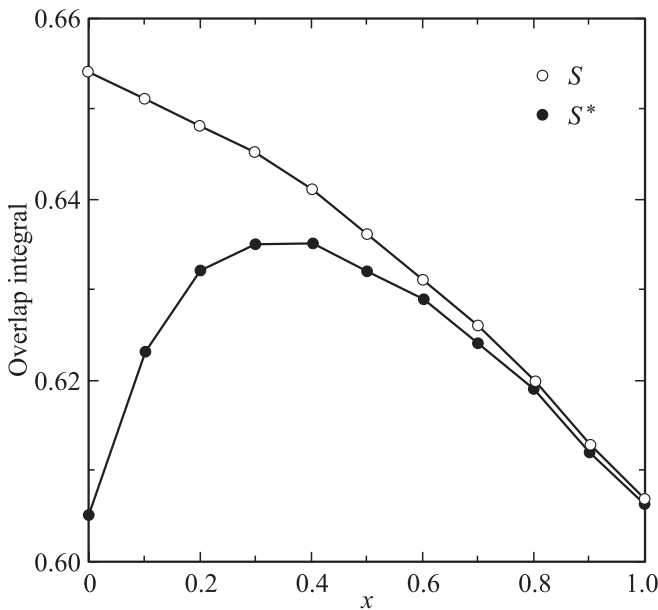
$$k_1 = \frac{2}{3d^2} \lambda |V_2| \left( 1 - 5\beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right), \quad (4)$$

где  $\beta_2 = 2/3$ ,  $\lambda = 0.66$  [4], мы рассчитали зависимости  $k_0(x)$  и  $k_1(x)$  (рис. 1, а), а также равновесного значения интеграла перекрытия  $S(x)$  (рис. 1, б), вычисляемого по формуле

$$S = \frac{2}{3} \left( 1 - \beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \quad (5)$$



**Рис. 1.** Зависимости центральных  $k_0$  и  $k_0^*$  (без учета и с учетом короткодействующего отталкивания соответственно) и нецентральной  $k_1$  силовых констант от концентрации  $x$  атомов кремния в СГС.



**Рис. 2.** Зависимости интегралов перекрытия  $S$  и  $S^*$  (без учета и с учетом короткодействующего отталкивания соответственно) от концентрации  $x$  атомов кремния в СГС.

Интересно отметить, что в силу одинаковых зависимостей силовых констант  $k_0$  и  $k_1$  от концентрации  $x$ , соотношение  $k_1(x)/k_0(x) = \lambda/3$  является константой. Независимым от концентрации остается и параметр внутренней деформации Клейнмана  $\xi = (1 - \lambda)/(1 + \lambda)$  [4]. Так обстоит дело с теорией, развитой в работе [4] в предположении, что энергия отталкивания может быть

представлена в виде  $E_{\text{rep}}^0 = S|V_2|$ . Если, однако, учесть короткодействующую часть отталкивания, положив

$$E_{\text{rep}} = S|V_2| + \Delta E_{\text{rep}}, \tag{6}$$

где  $\Delta E_{\text{rep}} = R^{(2)}/d^{12}$  ( $R^{(2)} = 10.08 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{12}$ ), то для константы центрального взаимодействия  $k_0$  и интеграла перекрытия  $S$  получим соответственно выражения [10]<sup>2</sup>

$$k_0^* = \frac{2}{d^2} |V_2| \left( 1 + \frac{54R^{(2)}}{|V_2|d^{12}} - 5\beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right), \tag{7}$$

$$S^* = \frac{2}{3} \left( 1 - \frac{6R^{(2)}}{|V_2|d^{12}} - \beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right), \tag{8}$$

тогда как для константы нецентрального взаимодействия  $k_1^*(x)$  по-прежнему справедливо выражение (4). Как следует из выражения (7) и рис. 1, учет короткодействующей части энергии отталкивания приводит к достаточно резкому усилению зависимости  $k_0^*(x)$  в области  $x < 0.2$ . Еще более впечатляющие изменения испытывает концентрационная зависимость интеграла перекрытия  $S^*(x)$ , становящаяся немонотонной (рис. 2). Здесь уже область влияния короткодействующего отталкивания простирается до  $x \approx 0.7$ .

Отметим, что „удельный вес“ вклада короткодействующего отталкивания усиливается при переходе от гармонических к ангармоническим характеристикам. В качестве последней в работе [10] сделана оценка параметра Грюнайзена  $\gamma_0$  для частоты  $\omega_0 = 1598 \text{ cm}^{-1}$  (дублет ЛО- и ТО-ветвей в точке Г), определяемой константой центрального взаимодействия  $k_0$ . В соответствии с [10] имеем

$$\gamma_0^* = -\frac{\kappa^*}{4k_0^*},$$

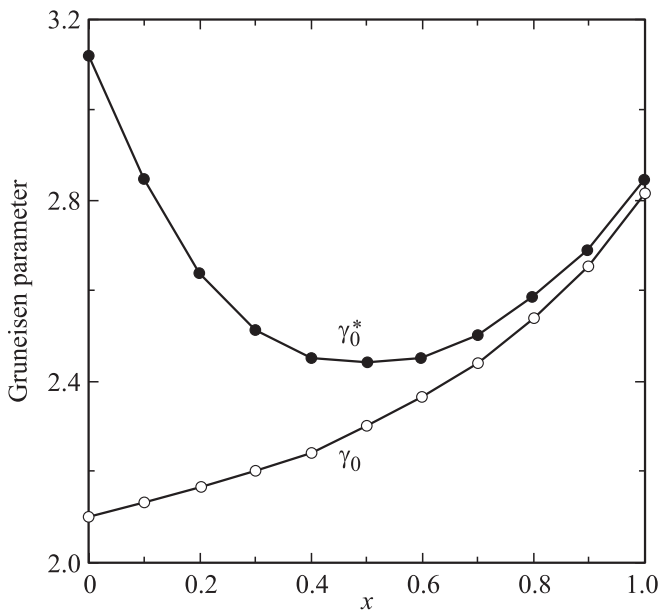
$$\kappa^* = -\frac{8|V_2|}{d^2} \left( 2 + \frac{243R^{(2)}}{|V_2|d^{12}} - 5\beta_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right). \tag{9}$$

Результаты расчетов параметра Грюнайзена представлены на рис. 3, который демонстрирует, как и в случае интегралов перекрытия (рис. 2), что учет короткодействующей части энергии отталкивания приводит к немонотонной зависимости  $\gamma_0^*$  от  $x$ .

### 3. Расчет характеристик системы графен–силицен в модели Китинга

В работе [11] для описания упругих постоянных второго порядка  $c_{ij}$  была использована модель Китин-

<sup>2</sup> К сожалению, в формулах (4) и (7) работы [10], соответствующих формулам (8) и (7) настоящей работы, пропущены численные коэффициенты 6 и 54, стоящие перед множителем  $R^2$ , что является авторской погрешностью. Однако все численные результаты работы [10] справедливы.



**Рис. 3.** Зависимости параметров Грюнайзена  $\gamma_0$  и  $\gamma_0^*$  (без учета и с учетом короткодействующего отталкивания соответственно) от концентрации  $x$  атомов кремния в СГС.

га [12,13], в рамках которой для двух упругих постоянных  $c_{11}$  и  $c_{12}$  были найдены следующие выражения:

$$c_{11} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( 4\alpha + \beta + 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right),$$

$$c_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( 4\alpha + \beta - 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right), \quad (10)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — константы центрального и нецентрального взаимодействий соответственно.

При использовании метода силовых констант их величина определяется путем подгонки теоретических значений  $c_{ij}$  к их экспериментальным значениям. Именно таким путем для однолистного графена было найдено  $\alpha_g = 216$ ,  $\beta_g = 211$  ГПа [10]. При этом использовались значения  $c_{11}^g = 1060$  и  $c_{12}^g = 180$  ГПа. Однако осуществить подобную процедуру подгонки теории к эксперименту для силицена не удастся в силу отсутствия соответствующей экспериментальной информации. Поэтому для того чтобы получить хотя бы полуколичественные оценки, поступим по-другому: будем считать, что отношения силовых констант для графена и силицена, т.е.  $\alpha_g/\alpha_s$  и  $\beta_g/\beta_s$ , такие же как для объемных алмаза и кремния. По данным [12] (см. также [13]) имеем  $\alpha(C)/\alpha(Si) = 2.66$ ,  $\beta(C)/\beta(Si) = 6.16$ , откуда  $\alpha_s = 81$ ,  $\beta_s = 34$  ГПа. Тогда для силицена получим  $c_{11}^s = 287$ ,  $c_{12}^s = 127$  ГПа.

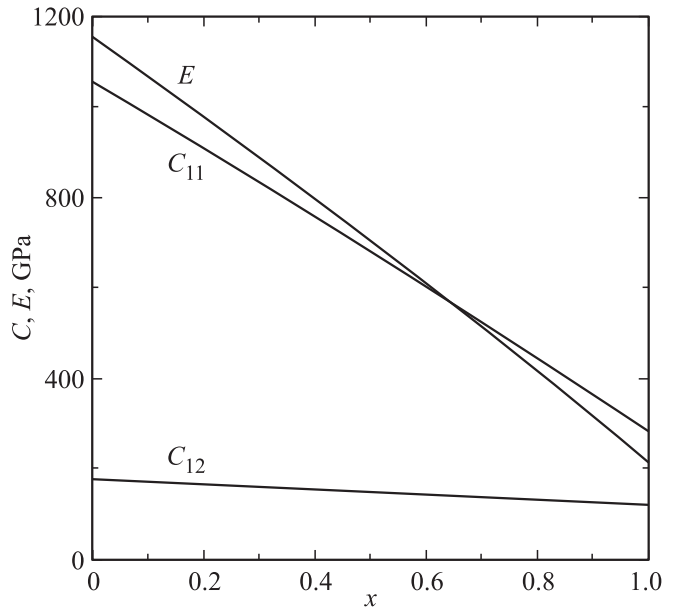
Перейдем теперь к оценкам концентрационных зависимостей упругих постоянных  $c_{11}(x)$  и  $c_{12}(x)$  для СГС.

Будем предполагать, что

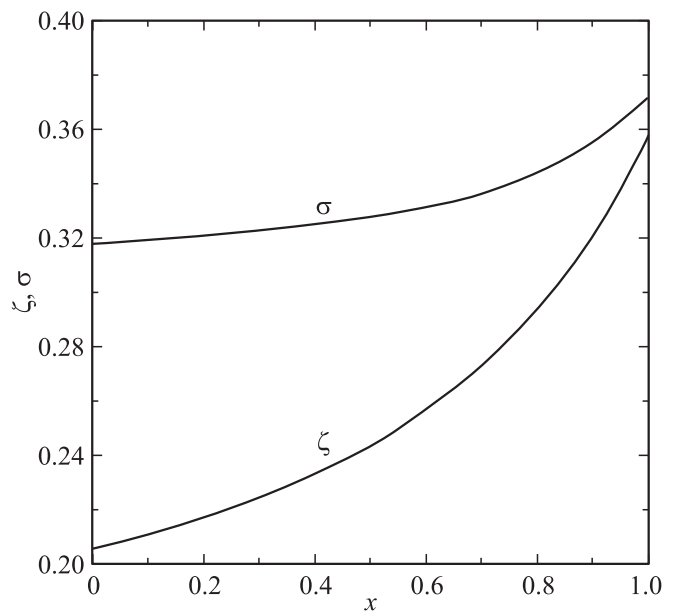
$$\alpha(x) = (1 - x)\alpha_g + x\alpha_s,$$

$$\beta(x) = (1 - x)\beta_g + x\beta_s. \quad (11)$$

Результаты расчетов  $c_{11}(x)$  и  $c_{12}(x)$  представлены на рис. 4 и оказались практически прямыми линиями, несмотря на наличие третьего нелинейного члена в формулах (10). Дело, однако, в том, что  $4\alpha \gg \beta$ , откуда



**Рис. 4.** Зависимости упругих постоянных  $c_{ij}$  и модуля Юнга  $E$  от концентрации  $x$  атомов кремния в СГС.



**Рис. 5.** Зависимости параметра внутренних смещений Клеймана  $\xi$  и коэффициента Пуассона  $\sigma$  от концентрации  $x$  атомов кремния в СГС.

третий член становится приближенно равным  $9\beta/2$ . На рис. 5 представлена концентрационная зависимость параметра внутренних смещений Клейнмана

$$\xi = \frac{2\alpha - \beta}{4\alpha + \beta}, \quad (12)$$

см. [14]. Здесь уже наблюдается существенная нелинейность.

Приведем также зависимости от концентрации модуля Юнга  $E$  и коэффициента Пуассона  $\sigma$ , которые в нашем случае имеют вид [14]:

$$E = 9 \frac{c_{11}c_{44}}{3c_{11} + c_{44}}, \quad (13)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{3c_{11} - 2c_{44}}{3c_{11} + c_{44}}, \quad (14)$$

где  $c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2$ . Зависимости  $E(x)$  и  $\sigma(x)$  представлены на рис. 4 и 5 соответственно. Вновь зависимость  $E(x)$  практически линейна, тогда как  $\sigma(x)$  существенно нелинейна.

Ангармонические характеристики графена рассматривались нами в работе [14]. В частности, были получены выражения для упругих постоянных третьего порядка  $c_{ijk}$  в рамках ангармонической модели Китинга [15]: для трех независимых упругих постоянных  $c_{111}$ ,  $c_{222}$  и  $c_{112}$ , получим

$$\begin{aligned} c_{111} &= (16\gamma/\sqrt{3})[(1.5 - \xi)^3 + 4\xi^3], \\ c_{222} &= (16\gamma/\sqrt{3})[(0.5 + \xi)^3 + 4(1 - \xi)^3], \\ c_{112} &= (16\gamma/3\sqrt{3})[(1.5 - \xi)^2(0.5 + \xi) + 4\xi^2(1 - \xi)], \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\gamma$  — единственная силовая константа центрального взаимодействия, которой в [14] описывается ангармонизм,  $\xi$  задается выражением (12). Вновь для определения значения константы  $\gamma$  требуется соответствующая экспериментальная информация, отсутствующая для графена, не говоря о силиcene. В чисто иллюстративных целях предположим, что отношение  $\gamma_g/\gamma_s \sim \alpha(C)/\alpha(\text{Si}) = 2.66$ . Тогда, полагая

$$\gamma = (1 - x)\gamma_g + x\gamma_s, \quad (16)$$

найдем  $\gamma \approx \gamma_g(1 - 0.62x)$ . Для исследования концентрационных зависимостей  $c_{ijk}$  удобно ввести приведенные (безразмерные) функции вида

$$f_{ijk} \approx (1 - 0.62x)(\sqrt{3}/16\gamma_g)c_{ijk}. \quad (17)$$

Зависимости  $f_{ijk}(x)$  представлены на рис. 6, где вновь наблюдается линейная зависимость от  $x$ .

Еще одной ангармонической характеристикой, рассмотренной в [14], является зависимость упругих постоянных второго порядка  $\tilde{c}_{ij} \equiv c_{ij}(p)$  от давления  $p$ .

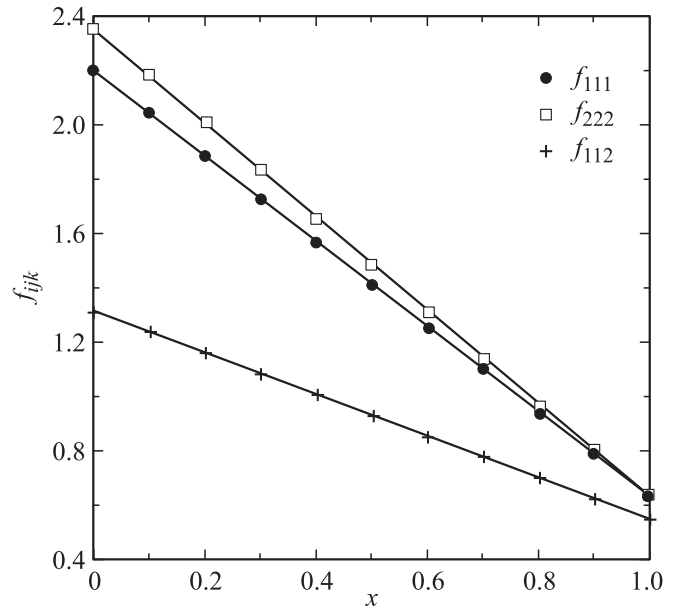


Рис. 6. Зависимости приведенных упругих постоянных третьего порядка  $f_{ijk}$  от концентрации  $x$  атомов кремния в СГС.

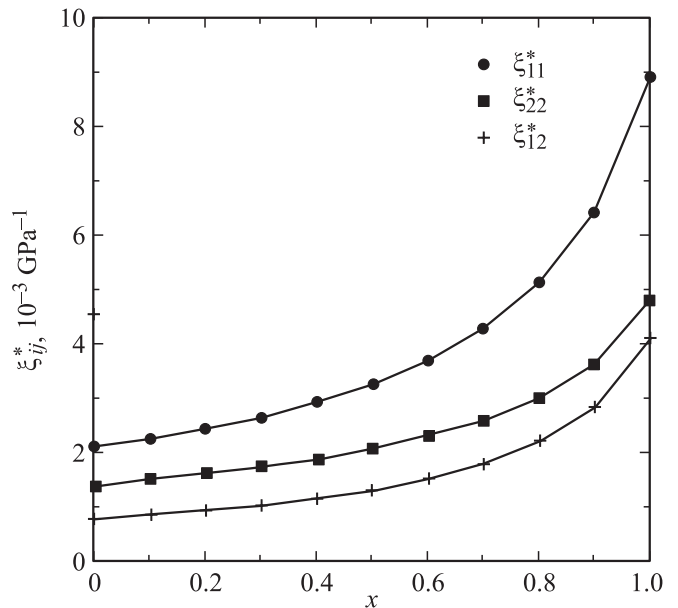


Рис. 7. Зависимости приведенных значений производных упругих постоянных второго порядка по давлению  $\xi_{ij}^*$  от концентрации  $x$  атомов кремния в СГС.

Вводя обозначения  $\xi_{ij} = -d\tilde{c}_{ij}/dp$  и воспользовавшись результатами [14], можно записать

$$\begin{aligned} \xi_{11} &= (c_{111} + c_{112})\eta, & \xi_{22} &= c_{222}\eta, & \xi_{12} &= c_{112}\eta, \\ \eta &= \frac{1 - \sigma}{E}. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь удобно перейти к величинам  $\xi_{ij}^* = \xi_{ij}(\sqrt{3}/16\gamma_g)$ , что, с учетом (17), позволяет привести выражения (16)

к виду

$$\begin{aligned}\xi_{11}^* &= (f_{111} + f_{112}) \frac{\eta}{1 - 0.62x}, \\ \xi_{22}^* &= f_{222} \frac{\eta}{1 - 0.62x}, \\ \xi_{12}^* &= f_{112} \frac{\eta}{1 - 0.62x}.\end{aligned}\quad (19)$$

Результаты расчета представлены на рис. 7, из которого следует, что зависимость  $\xi_{ij}^*(x)$  нелинейна: реакция на давление достаточно резко возрастает при переходе от графена к силицену.

#### 4. Обсуждение результатов и заключительные замечания

Итак, в настоящей работе задача о двумерной структуре  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  рассматривалась в рамках двух различных подходов: метода связывающих орбиталей — МСО — (вариант метода сильной связи [16]) и модели Китинга (метод силовых констант, восходящий к ранним работам Борна [17]). Оба эти подхода не новы и успели достаточно хорошо себя зарекомендовать при рассмотрении целого ряда задач для широкого круга материалов и структур.

Начнем с обсуждения результатов, полученных в методе МСО. Рис. 1–3 демонстрируют, что все рассмотренные нами характеристики меняются с концентрацией  $x$  нелинейно. Это неудивительно, так как  $S \propto d^{-1}$  и  $V_2 \propto d^{-2}$ , а величина  $d$  линейно связана с  $x$  (см. (1)). Отметим, что из нелинейности функций  $k_0(x)$  и  $k_1(x)$  (рис. 1) следует, что и упругие постоянные при переходе от графена к силицену будут вести себя нелинейно.

Отдельный вопрос, возникающий при использовании МСО, — энергия отталкивания. Рис. 2 и 3 показывают, что учет короткодействующей части отталкивательного потенциала  $\Delta E_{\text{тер}}$  приводит к кардинальным изменениям зависимостей интеграла перекрытия и постоянной Грюнайзена от концентрации  $x$ . Напомним (см. [10] и ссылки, приведенные там), что добавка  $\Delta E_{\text{тер}}$  вводилась Харрисоном с целью правильного описания всестороннего модуля сжатия  $B$  объемных кристаллов, так как отталкивание вида  $E_{\text{тер}}^0 = S|V_2|$  давало чересчур заниженные значения  $B$ . С другой стороны, при описании ангармонических характеристик учет  $\Delta E_{\text{тер}}$ , наоборот, приводил к слишком завышенным значениям рассчитываемых характеристик (см. [10]). Так что проблема описания отталкивания является общей и отнюдь не присуща лишь углеродным системам. Результаты, представленные на рис. 3, дают интересную возможность экспериментальной проверки теории. Для этого нужно для СГС исследовать  $x$ -зависимость постоянной Грюнайзена на немонотонность.

Перейдем теперь к обсуждению результатов, полученных в модели Китинга. В первую очередь, отметим ли-

нейность зависимостей упругих модулей второго порядка  $c_{ij}$  (рис. 4) и третьего  $c_{ijk}$  (рис. 6) порядков, а также модуля Юнга  $E$  (рис. 4). Что касается  $c_{ij}$  и  $E$ , такая зависимость реализуется как в силу задания силовых констант в линеаризованном виде (см. (11) и (16)), так и выполнения неравенств  $4\alpha \gg \beta$  и  $c_{11} \gg c_{44}$ . В случае  $c_{ijk}$  линейность определяет первый сомножитель в выражениях (16), пропорциональный  $\gamma$ .

В то же время нелинейные  $x$ -зависимости демонстрируют параметр внутренних смещений Клейнмана  $\xi$  и коэффициента Пуассона  $\sigma$  (рис. 5). Нелинейность проявляется также в зависимостях приведенных значений производных упругих постоянных второго порядка по давлению  $\xi_{ij}^*$  (рис. 7), где она задается множителем  $(1-\sigma)$ .

Для проверки сделанных в данной работе утверждений требуются соответствующие эксперименты и, прежде всего, наличие двумерной системы графен–силицен. Надежду на создание такой системы внушает недавно синтезированная структура, включающая в графен гексагональный нитрид бора [18]. Упругие свойства такой системы теоретически исследовались в работе [19]. Оказалось, что концентрационная зависимость постоянной решетки такой структуры не слишком сильно отличается от линейной, что может служить некоторым подтверждением принятого нами соотношения (1). Таковы же концентрационные зависимости упругой постоянной  $c_{11}$  и модуля Юнга. Однако отношение Пуассона и упругая постоянная  $c_{12}$  меняются немонотонно. Эта „неоднозначность“ зависимостей упругих характеристик от концентрации также качественно совпадает с полученными нами результатами. Следует, по-видимому, также упомянуть проблему  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -структур [20–23], отчасти сходную с рассмотренной нами задачей.

#### Список литературы

- [1] А.В. Елецкий. УФН **177**, 3, 233 (2007).
- [2] А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков. УФН **181**, 3, 233 (2011).
- [3] A. Kara, C. Léandri, M.E. Dávila, P. de Padova, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray, G. Le Lay, ArXiv: 0811.2611.
- [4] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 1, 172 (2010).
- [5] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983). Т. 1. 381 с.
- [6] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 3592 (1983).
- [7] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **24**, 5835 (1981).
- [8] S.B. Fagan, R.J. Baierle, R. Mota. Phys. Rev. B **61**, 9994 (2000).
- [9] Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Выш. шк., М. (1968). 488 с.
- [10] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 9, 1815 (2010).
- [11] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 4, 756 (2010).
- [12] P.N. Keating. Phys. Rev. **145**, 2, 637 (1965).
- [13] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 250 с.

- [14] С.Ю. Давыдов. ФТТ **53**, 3, 617 (2011).
- [15] P.N. Keating. Phys. Rev. **149**, 2, 674 (1966).
- [16] Дж. Каллуэй. Теория энергетической зонной структуры. Мир, М. (1969). 360 с.
- [17] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. ГИФМЛ, М.-Л. (1963). 312 с.
- [18] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z.F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, P.M. Ajayan. Nature mater. **9**, 5, 430 (2010).
- [19] Q. Peng, A.R. Zamiri, S. De. arXiv: 1107.1448.
- [20] P.C. Kelires, F. Kaxiras. Phys. Rev. Lett. **78**, 18, 3479 (1997).
- [21] D. Mura, L. Colombo, R. Bertoni, G. Mula. Phys. Rev. **58**, 16, 10 357 (1998).
- [22] S.H. Ka, T. Uda. Phys. Rev. B **59**, 23, 15 013 (1999).
- [23] W. Qin, C. Wu, G. Qin, J. Zhang, D. Zhao. Phys. Rev. Lett. **90**, 24, 245 503 (2003).