

# 18 Простой модельный потенциал для описания упругих свойств однослойного графена

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2012 г.)

Для описания упругих свойств однослойного графена предложен модельный потенциал, сводящийся при малых деформациях к двумерной модели Китинга, но пригодный также для описания реакции графена на конечные деформации, действующие в плоскости графенового листа.

Работа выполнена в рамках программ Президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“ и „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ и поддержана грантами РФФИ (проекты № 11-02-00662а и 12-02- 00165а).

1. В общем потоке публикаций по свойствам одно-листного графена работы, посвященные исследованию его упругих (включая фононы) и тепловых характеристик, хоть и не являются доминирующими, но занимают довольно заметное место [1,2]. Большинство таких работ основаны на методе функционала плотности. В цикле наших работ [3–5], а также [6], использовалась модель связывающих орбиталей Харрисона [7–10], представляющая собой несколько упрощенный вариант ЛКАО (линейной комбинации атомных орбиталей). Применяется также метод силовых констант [11–16], восходящий еще к ранним работам Борна [17,18]. Используются и модельные потенциалы [19,20]. Так, например, в работе [20] для описания реакции однослойного графена на изгиб был выбран потенциал Бреннера [21,22].

В работе [23] для описания упругих свойств алмаза, кремния и германия Вукцевичем был предложен достаточно простой потенциал вида

$$W \propto \sum_{i=1}^4 h(R_i) \sum_{i,j}^4 f(\vartheta_{ij}), \quad (1)$$

где

$$h(R_i) = -b^* \exp(-R_i/b) + d^* \exp(-R_i/d), \quad (2)$$

$$f(\vartheta_{ij}) = \frac{1}{6} \exp\left(-\frac{(\cos^2 \vartheta_{ij} - \cos^2 \vartheta_{ij}^0)}{c}\right). \quad (3)$$

Здесь  $R_i$  — расстояние от нулевого атома до ближайшего  $i$ -го соседа в деформированном состоянии,  $\vartheta_{ij}(\vartheta_{ij}^0)$  — угол между связями и в деформированном (недеформированном) состоянии,  $b^*$ ,  $d^*$ ,  $b$ ,  $d$  и  $c$  — коэффициенты. Исходя из условия равновесия первые два коэффициента могут быть выражены через последующие три ( $b$ ,  $d$  и  $c$ ) и энергию связи<sup>1</sup>. Расчеты показали, что

<sup>1</sup> В [23] говорится об энергии когезии, а не энергии связи. Это, на наш взгляд, не верно. Действительно, энергия когезии отличается от энергии связи на слагаемое  $\epsilon_p - \epsilon_s$ , описывающее энергии перевода электрона из  $s$ - в  $p$ -состояние для формирования  $sp^3$ -гибрида. Эта величина относится к изолированному атому и не имеет никакого отношения к реакции кристалла на деформацию.

потенциал (1)–(3) практически точно описывает упругие свойства алмаза и гораздо хуже упругость кремния и германия. Более того, потенциал Вукцевича в слегка скорректированном виде был использован для расчета температурной зависимости упругих модулей [24].

Так как гексагональная двумерная структура характеризуется лишь двумя независимыми упругими постоянными [25], то ясно, что непосредственно применять в этом случае потенциал Вукцевича, содержащий три подгоночных параметра, не имеет смысла. Более того, в [23] не учитывалось внутреннее смещение подрешеток. Поэтому мы здесь введем новый двухпараметрический потенциал, напоминающий, с одной стороны, потенциалы Вукцевича и Морса [26], а с другой стороны, учитывающий инвариантность параметров разложения в ряд потенциальной энергии в модели Китинга [27,28].

2. Представим упругую энергию однолистного графена в виде,

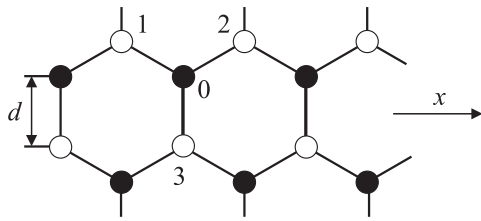
$$E_{el} = E_b \sum_{i=1}^3 F(R_i) \sum_{i,j<i}^3 f(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j) + 3E_b, \quad (4)$$

где

$$F(R_i) = \exp\left(-2\gamma \frac{R_i^2 - d^2}{d^2}\right) - 2 \exp\left(-\gamma \frac{R_i^2 - d^2}{d^2}\right), \quad (5)$$

$$f(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j) = \frac{1}{3} \exp\left(-\eta \frac{(R_i R_j \cos \vartheta_{ij} + \frac{1}{2} d^2)}{d^4}\right). \quad (6)$$

Здесь  $E_b$  — энергия связи недеформированного графена (на одну связь);  $\mathbf{R}_i(\mathbf{r}_i)$  — радиус-вектор, определяющий положение  $i$ -го ближайшего соседа „нулевого“ атома в деформированном (недеформированном) однолистном графене,  $R_i = |\mathbf{R}_i|$ ,  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ ,  $d = r_i = |\mathbf{r}_i| = 1.42 \text{ \AA}$ ,  $\vartheta_{ij}^0 = 2\pi/3$ ;  $\gamma$  и  $\eta$  — безразмерные константы. При выводе выражения (6) учтено, что  $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = -\frac{1}{2} d^2$ . Последнее слагаемое в правой части выражения (4)



Структура графена.

возникает из-за того, что в положении равновесия

$$E_b \sum_{i=1}^3 F(d) \sum_{i,j < i}^3 f(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j) = -3E_b.$$

Легко видеть, что функции  $R(r_i)$  и  $f(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j)$  удовлетворяют условиям

$$\left( \frac{dF(R_i)}{dR_i} \right)_0 = 0, \quad \left( \frac{df(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j)}{dR_i} \right)_0 = 0, \\ \left( \frac{df(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j)}{d\vartheta_{ij}} \right)_0 = 0, \quad (7)$$

где нижний индекс 0 означает, что производные в (7) вычисляются при  $R_i = d$ ,  $\vartheta_{ij} = \vartheta_{ij}^0$ , т.е. для недеформированного состояния. Отметим, что по терминологии Китинга функция [27] описывает взаимодействие вторых соседей. Отметим, что в отсутствии деформации

$$\sum_{i,j < i}^3 f(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j) = 1.$$

Положим, как и в [28],  $\mathbf{R}_i = \mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r}_i$ ,  $\delta\mathbf{r}_i = (u_i, v_i)$ . Тогда  $\mathbf{R}_i^2 - \mathbf{r}_i^2 = 2\mathbf{r}_i \delta\mathbf{r}_i + (\delta\mathbf{r}_i)^2$ . Раскладывая  $F(R_i)$  в ряд до вторых членов по малому параметру  $2\mathbf{r}_i \delta\mathbf{r}_i$ , получим

$$F(R_i) \approx -1 + 4\gamma^2 \frac{(\mathbf{r}_i \delta\mathbf{r}_i)^2}{d^4}. \quad (8)$$

Для функции  $f(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j)$  аналогично получим

$$f(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j) \approx \frac{1}{3} \left( 1 - \eta \frac{(\mathbf{r}_i \delta\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_j \delta\mathbf{r}_i)^2}{d^4} \right). \quad (9)$$

Таким образом,

$$E_{el}/E_b = \frac{4\gamma^2}{d^4} \sum_{i=1}^3 (\mathbf{r}_i \delta\mathbf{r}_i)^2 + \frac{\eta}{3d^4} \sum_{i,j}^3 (\mathbf{r}_i \delta\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_j \delta\mathbf{r}_i)^2. \quad (10)$$

Координаты атомов 0, 1, 2 и 3, изображенных на рис. 1, равны соответственно  $d(0, 0)$ ,  $d(-\sqrt{3}/2, 1/2)$ ,  $d(\sqrt{3}/2, 1/2)$  и  $d(0, -1)$ . Тогда

$$\mathbf{r}_1 \delta\mathbf{r}_1 = d \left( -\frac{\sqrt{3}}{2} u_1 + \frac{1}{2} v_1 \right), \\ \mathbf{r}_2 \delta\mathbf{r}_2 = d \left( \frac{\sqrt{3}}{2} u_2 + \frac{1}{2} v_2 \right), \\ \mathbf{r}_3 \delta\mathbf{r}_3 = -d v_3; \quad (11)$$

$$\mathbf{r}_1 \delta\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_2 \delta\mathbf{r}_1 = d \left( -\frac{\sqrt{3}}{2} u_2 + \frac{1}{2} v_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} u_1 + \frac{1}{2} v_1 \right), \\ \mathbf{r}_1 \delta\mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_3 \delta\mathbf{r}_1 = d \left( -\frac{\sqrt{3}}{2} u_3 + \frac{1}{2} v_3 - v_1 \right), \quad (12) \\ \mathbf{r}_2 \delta\mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_3 \delta\mathbf{r}_2 = d \left( \frac{\sqrt{3}}{2} u_3 + \frac{1}{2} v_3 - v_2 \right).$$

Аналогично [27,28], запишем

$$u_i = u' + e_{xx} x_i + \frac{1}{2} e_{xy} y_i, \\ v_i = v' + \frac{1}{2} e_{xy} x_i + e_{yy} y_i, \quad (13)$$

где компоненты тензора деформаций равны  $e_{xx} = \partial u / \partial x$ ,  $e_{yy} = \partial v / \partial y$  и  $e_{xy} = e_{yx} = \partial u / \partial y + \partial v / \partial x$  [29]. Подставляя (11)–(13) в (10) и минимизируя упругую энергию по компонентам внутренних смещений  $u'$  и  $v'$ , получим

$$u'/d = -\xi e_{xy}, \quad v'/d = -\xi (e_{xx} - e_{yy}), \quad (14)$$

где параметр внутренних смещений Клейнмана  $\xi$  есть

$$\xi = \frac{6\gamma^2 - \eta}{12\gamma^2 + \eta}. \quad (15)$$

Отметим, что в [28] также имеют место соотношения (14)<sup>2</sup> и параметр Клейнмана

$$\xi = (2\alpha - \beta)/(4\alpha + \beta) \quad (16)$$

(см. выражение (4) в [30]), где  $\alpha$  и  $\beta$  являются соответственно константами центрального и нецентрального взаимодействия. Тогда из выражений (10), (14)–(16) и формулы (1) работы [28] получим соответствие силовых констант  $E_b \gamma^2 = \alpha d^3/3$  и  $\eta = \beta d^3$ , если силовые константы  $\alpha$  и  $\beta$  заданы в Па [13,14]. Установив эти соотношения и воспользовавшись выражениями (7) из [28], мы можем записать упругие постоянные в виде

$$c_{11} = \frac{E_b}{d^3 \sqrt{3}} \left( 12\gamma^2 + \eta + 54 \frac{\gamma^2 \eta}{12\gamma^2 + \eta} \right), \\ c_{12} = \frac{E_b}{d^3 \sqrt{3}} \left( 12\gamma^2 + \eta - 54 \frac{\gamma^2 \eta}{12\gamma^2 + \eta} \right). \quad (17)$$

Отметим, что модуль Юнга  $E = 9c_{11}c_{44}/(3c_{11} + c_{44})$  и коэффициент Пуассона  $\sigma = (3c_{11} - 2c_{44})/3(3c_{11} + c_{44})$ , где  $c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2$  [28].

Воспользовавшись значениями упругих постоянных для графита ( $c_{11} = 1060$  ГПа,  $c_{12} = 180$  ГПа,  $\alpha = 216$  ГПа,  $\beta = 211$  ГПа [31,14]), найдем  $\gamma \approx 0.50$ ,  $\eta \approx 0.74$  (значение энергии  $E_b \approx 5.1$  эВ (на связь) вычислено по формуле (8) работы [5]).

<sup>2</sup> В работе [28] в формуле (4) допущена опечатка: должно быть  $u'/d = -\xi e_{xy}$ .

3. Обратимся теперь к модулю изгиба  $D$ , который, как показано в работах [20,32], можно представить в виде

$$D = \left( \frac{\partial^2 E_{el}}{\partial \kappa^2} \right)_0, \quad (18)$$

где  $\kappa$  — кривизна изогнутого листа графена. Используя то обстоятельство, что  $(\partial R_i / \partial \kappa)_0 = (\partial \vartheta_{ij} / \partial \kappa)_0 = 0$  [20,32], легко показать, что для упругой энергии (4)–(6) модуль  $D = 0$ . Таким образом, введенный нами потенциал предназначен для описания реакции графена на деформацию, действующую в плоскости графенового листа.

Интересно отметить следующее обстоятельство. Как известно, модуль изгиба  $D$  тонкой пластины определяется в классической (континуальной) теории упругости как

$$D = \frac{Eh^3}{12(1 - \sigma^2)}, \quad (19)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $h$  — толщина пластины [25]. Толщина пластины хоть и считается малой, но является величиной макроскопической: при выводе выражения (19) предполагается, что величина деформации плавно изменяется по толщине пластины и меняет знак при  $h/2$  (внешние слои испытывают деформацию растяжения, а внутренние — деформацию сжатия). Ясно поэтому, что непосредственное применение выражения (19) к графену, строго говоря, сомнительно.

Однако, если положить  $E = 1160$  GPa [14] и  $h = 2r_a = 1.54$  Å, где  $r_a = 0.77$  Å [33] — атомный радиус углерода, получим  $D = 0.39$  nN · nm. В работе [20] в рамках потенциала Бреннера получено значение  $D$ , равное  $0.23$  nN · nm, а в [34], где проводился расчет из первых принципов, было найдено  $D \approx 0.24$  nN · nm. Следовательно, расчет по формуле (19) дает, во всяком случае, правильный порядок величины упругого модуля изгиба. По-видимому, именно это обстоятельство позволило авторам работы [35], использовавшим континуальную теорию упругости, получить разумное описание изгибных волн в графене.

Итак, в настоящей работе нами предложен эмпирический потенциал, который может быть сведен к модели Китинга. Подчеркнем, однако, что в отличие от модели Китинга такой потенциал может быть использован и для описания реакции графена на конечные деформации.

## Список литературы

- [1] А.В. Елецкий, И.М. Искандерова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков. УФН **181**,3, 233 (2011).
- [2] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Narack, M. Hilke, A. North, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu. arXiv: 1110.6557.
- [3] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 9, 1815 (2010).
- [4] С.Ю. Давыдов. ФТТ **54**, 3, 609 (2012).
- [5] С.Ю. Давыдов. ФТТ **54**, 4, 821 (2012).
- [6] Р.А. Браже, А.А. Каренин, А.И. Кочасев, Р.М. Мефтахутдинов. ФТТ **53**, 7, 1406 (2011).
- [7] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. Т. 1. (1983). 383 с.
- [8] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 6, 3592 (1983).
- [9] W.A. Harrison, E.A. Kraut. Phys. Rev. B **37**, 14, 8244 (1988).
- [10] F. Bechstedt, W.A. Harrison. Phys. Rev. B **39**, 8, 5041 (1989).
- [11] L.A. Falkovsky. ЖЭТФ **132**, 2, 446 (2007).
- [12] V.M. Adomyan, V.V. Zavalniuk. arXiv: 1009.5328.
- [13] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 4, 756 (2010).
- [14] С.Ю. Давыдов. ФТТ **53**, 3, 617 (2011).
- [15] Р.А. Браже, А.И. Кочасев, Р.М. Мефтахутдинов. ФТТ **53**, 8, 1614 (2011).
- [16] H. Karamitaheri, N. Neophiton, M. Poufath, H. Kosina. arXiv: 1202.1988.
- [17] М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИИЛ, М. (1958). 488 с.
- [18] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. ГИФМЛ, М.–Л. (1963). 312 с.
- [19] J.-W. Jiang, J.-S. Wang, B. Li. arXiv: 1001.4112.
- [20] Q. Lu, M. Arroyo, R. Huang. J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 102002 (2009).
- [21] D.W. Brenner. Phys. Rev. B **42**, 15, 9458 (1990).
- [22] D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison, S.J. Stuart, B. Ni, S.B. Sinnott. J. Phys. C **14**, 4, 783 (2002).
- [23] M.R. Vukcevic. Phys. Status Solidi **40**, 1, 193 (1970).
- [24] А.И. Губанов, С.Ю. Давыдов. ФТТ **14**, 2, 448 (1972).
- [25] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987). 248 с.
- [26] З. Флюге. Задачи по квантовой механике. Мир, М. Т. 1. (1974). 341 с.
- [27] P.N. Keating. Phys. Rev. **152**, 2, 774 (1966).
- [28] С.Ю. Давыдов. ФТТ **52**, 4, 756 (2010).
- [29] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [30] С.Ю. Давыдов. ФТТ **53**, 3, 617 (2011).
- [31] O.L. Blaksly, D.G. Proctor, E.J. Seldin, G.B. Spence, T. Weng. J. Appl. Phys. **41**, 8, 3373 (1970).
- [32] M. Arroyo, T. Belytschro. Phys. Rev. B **69**, 115415 (2004).
- [33] Физические величины. Справочник / Под ред. В.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [34] K.N. Kudin, G.E. Scuseria, B.I. Yakobson. Phys. Rev. B **64**, 23, 235406 (2001).
- [35] Р.А. Браже, А.И. Кочасев. ФТТ **54**, 8, 1512 (2012).