

К теории упругих свойств двумерных гексагональных структур

© С.Ю. Давыдов^{1,2}, О.В. Посредник²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergei_Davydov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 сентября 2014 г.)

Для рассмотрения свойств графена и графеноподобных материалов (ГПМ) используется метод связывающих орбиталей Харрисона, в рамках которого проанализирована устойчивость ГПМ с высокой степенью ионности связи. Для чисто ковалентных кристаллов (графен, силицен и германен) и ГПМ с малой ионностью связей рассмотрены ангармонические упругие свойства (постоянная Грюнайзена, зависимости модуля всестороннего сжатия от давления и температуры). В рамках модели силовых констант Китинга определены упругие постоянные второго и третьего порядков и зависимость упругих постоянных второго порядка от давления. Определены параметры предложенного ранее эмпирического потенциала. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов.

1. Введение

Уникальные свойства графена привлекают пристальное внимание исследователей [1–5]. Хотя в первую очередь изучаются электронные свойства графена, его упругие характеристики также вызывают большой интерес. В теории для подобного рода исследований используются три основных подхода: 1) расчеты из первых принципов, базирующиеся, как правило, на формализме функционала плотности; 2) методы сильной связи; 3) эмпирические потенциалы (см. соответствующие ссылки в работе [3]). Подчеркнем, что первый подход безусловно превалирует. Отметим также, что в последнее время существенно возрос интерес к графеноподобным структурам, „сконструированным“ теоретиками.

В настоящей работе в качестве расчетной схемы, основанной на теории сильной связи, выбран метод связывающих орбиталей Харрисона, использованный здесь для определения устойчивости двумерных гексагональных структур, их гармонических и ангармонических характеристик. Тот же круг вопросов исследуется в рамках схемы силовых констант Китинга и предложенного ранее эмпирического потенциала.

Подчеркнем, что в работе рассматриваются только реакции двумерных гексагональных структур на деформации, лежащие в их плоскости.

2. Об устойчивости графеноподобных структур (метод Харрисона)

Высокие (~ 1 ТПа) значения упругих характеристик графена вызвали интерес к аналогичным двумерным (2D) структурам — графеноподобным материалам

(ГПМ). Среди них первое место по изученности занимает силицен [6–9], за которым следуют гексагональный нитрид бора (BN-*h*) [10–13] и другие бинарные 2D-соединения, такие как соединения групп IV–IV, III–V, II–VI, ZnO, BeO, MoS₂, MoSe₂, Mo₂C, Bi₂Te₃ [14–19]. Вообще говоря, чисто теоретически „построить и обсчитать“ ГПМ не слишком сложно. Однако зачастую вопрос об устойчивости таких структур остается открытым. Этот вопрос был поставлен в работе [20], где в рамках метода связывающих орбиталей Харрисона [21–23] рассматривались упругие характеристики ГПМ. Было показано, что двумерные соединения ZnS и ZnSe неустойчивы. В настоящей работе рассматривается, как на подобный результат влияет выбор таблицы атомных термов.

Как показано в работе [20], энергию связи E_b (в расчете на два электрона, приходящихся на σ -связь) для ГПМ можно представить в виде

$$E_b = -2\sqrt{V_2^2 + V_3^2} + 2SV_2 - \frac{4}{3}\alpha_c^3 \frac{V_1^2}{V_2}. \quad (1)$$

Здесь $V_2 = 3.26(\hbar^2/ma^2)$ — ковалентная энергия σ -связи sp^2 -орбиталей атомов A и B (\hbar — приведенная постоянная Планка, m — масса свободного электрона, a — расстояние между ближайшими соседями); $V_3 = (\epsilon_h^A - \epsilon_h^B)/2$ — полярная энергия ($\epsilon_h^{A,B} = (\epsilon_s^{A,B} + 2\epsilon_p^{A,B})/3$, где $\epsilon_{s(p)}^{A(B)}$ — энергия $s(p)$ -состояния атома $A(B)$, в дальнейшем A — катион, а B — анион, так что $V_3 > 0$); S — интеграл перекрытия; $\alpha_c = V_2/\sqrt{V_2^2 + V_3^2}$ — ковалентность связи; $V_1 = \sqrt{[(V_1^A)^2 + (V_1^B)^2]}/2$ — энергия металлизации, где $V_1^{A,B} = (\epsilon_p^{A,B} - \epsilon_s^{A,B})/4$. Отметим, что мы рассматриваем

здесь sp^2 -орбитали¹ и в отличие от [26] используем точное (а не упрощенное) выражение для энергии металлизации, а короткодействующую часть энергии отталкивания $\Delta E_{\text{тер}}$ опускаем. При таком подходе выражение для интеграла перекрытия S определяется условием равновесия $(\partial E_b / \partial a)_{\bar{a}} = 0$, где \bar{a} — равновесное значение расстояния между ближайшими соседями. Тогда с учетом того, что $V_2 \propto a^{-2}$ и $S \propto a^{-1}$, получим

$$\bar{S} = \frac{2}{3} \bar{\alpha}_c \left(1 - \frac{2}{3} \bar{\alpha}_c^2 (1 - 3\bar{\alpha}_p^2) \frac{V_1^2}{V_2^2} \right), \quad (2)$$

где $\bar{\alpha}_p = \bar{V}_3 / \sqrt{\bar{V}_2^2 + \bar{V}_3^2}$ — полярность связи, черта над символами означает, что электрическое поле отсутствует и расчет идет при равновесном значении \bar{a} . Подставляя (2) в (1), найдем энергию двухэлектронной σ -связи

$$\bar{E}_b = -\frac{2\bar{V}_2}{\bar{\alpha}_c} \left[1 - \frac{2}{3} \bar{\alpha}_c^2 + \frac{2}{9} \bar{\alpha}_c^4 (6\bar{\alpha}_c^2 - 1) \frac{V_1^2}{V_2^2} \right]. \quad (3)$$

В дальнейшем, если не оговорено обратное, черту над символом будем для простоты опускать.

Определим силовую константу центрального взаимодействия как $k_0 (\partial^2 E_b / \partial a^2)_{\bar{a}}$. Тогда получим

$$k_0 = \frac{4}{a^2} \alpha_c V_2 \times \left[1 - 2\alpha_p^2 - \frac{10}{3} \alpha_c^2 \left(1 - 6\alpha_c^2 \alpha_p^2 - \frac{6}{10} \alpha_p^2 \right) \frac{V_1^2}{V_2^2} \right]. \quad (4)$$

Константу нецентрального взаимодействия определим как $k_1 = a^{-2} (\partial^2 E_b / \partial \vartheta^2)_0$, где ϑ — угол разориентации соседних sp^2 -орбиталей, образующих σ -связь [20]. В случае отличной от нуля полярности связей получим

$$k_1 = \frac{4\lambda}{3a^2} \alpha_c V_2 \left[1 - 2\alpha_p^2 - \frac{2}{3} \alpha_c^2 (6\alpha_c^4 + 3\alpha_p^2 - 1) \frac{V_1^2}{V_2^2} \right]. \quad (5)$$

При $\alpha_c = 1$, $\alpha_p = 0$, значения k_0 и k_1 совпадают с полученными ранее в [19]. Отметим, что в случае пренебрежения металличностью связи ($V_1 = 0$) соотношение $k_1 = (\lambda/3)k_0$ выполняется при произвольных значениях α_p . Поскольку $V_2 \propto a^{-2}$, из выражений (4) и (5) следует, что силовые константы $k_{0,1} \propto a^{-4}$.

Запишем условие неустойчивости в виде $k_1 < 0$, откуда с учетом (5) получим

$$\psi \equiv \alpha_p^2 + \alpha_c^2 \left(2\alpha_c^4 + \alpha_p^2 - \frac{1}{3} \right) \frac{V_1^2}{V_2^2} > \frac{1}{2}. \quad (6)$$

Для чисто ковалентных соединений ($\alpha_c = 1$, $\alpha_p = 0$) это неравенство справедливо для $V_1/V_2 > \sqrt{3/10} \approx 0.55$. Для гипотетической чисто ионной структуры ($\alpha_c = 0$,

¹ Отметим, что для sp^3 -орбиталей численный множитель, входящий в выражение для V_2 , равен 3.22, причем это единственное отличие, вносимое в выражение (2) заменой типа гибридизации [24,25].

Таблица 1. Расчет по таблицам атомных термов Манна (см. [25])

Параметр	GaAs	GaP	AlAs	AIP	AlN	GaN	ZnSe	ZnS
V_3 , eV	2.33	2.57	2.46	2.70	5.30	5.17	4.72	5.22
V_1 , eV	2.04	2.00	1.97	1.93	2.36	2.42	2.26	2.31
α_c	0.90	0.89	0.88	0.87	0.83	0.82	0.73	0.70
α_p	0.44	0.46	0.47	0.49	0.56	0.57	0.68	0.71
ψ	0.37	0.36	0.38	0.38	0.37	0.39	0.54	0.55
f_i	0.27	0.30	0.32	0.34	0.43	0.45	0.61	0.66

Таблица 2. Расчет по таблицам атомных термов Хермана и Скиллмана (см. [23])

Параметр	GaAs	GaP	AlAs	AIP	AlN	GaN	ZnSe	ZnS
V_3 , eV	2.00	2.10	2.22	2.32	4.14	4.36	4.04	4.365
V_1 , eV	2.02	1.93	1.91	1.80	2.34	2.24	2.11	2.06
α_c	0.92	0.92	0.90	0.90	0.88	0.87	0.78	0.76
α_p	0.39	0.39	0.44	0.44	0.48	0.49	0.62	0.64
ψ	0.34	0.35	0.36	0.33	0.31	0.31	0.47	0.48
f_i	0.22	0.22	0.28	0.28	0.33	0.34	0.53	0.56

$\alpha_p = 1$) получаем очевидное неравенство $1 < 2$ для произвольных значений отношения V_1/V_2 . При $V_1^2/V_2^2 \ll 1$, пренебрегая вторым слагаемым в ψ , получаем условие неустойчивости в виде $\alpha_p > 1/\sqrt{2} \approx 0.71$ (см. подробнее [20]).

В работе [20] обсуждалась роль того или иного вида потенциала отталкивания (см. далее). Уже из физических соображений ясно, что зависящий только от расстояния (но не от угла между связями) потенциал не может повлиять на условие устойчивости вида (6). Однако на это условие оказывает влияние выбор таблиц атомных термов, по которым рассчитываются энергии V_1 , V_2 и характеристики связи α_c и α_p .

В табл. 1 представлены результаты расчета параметра ψ в зависимости от ионности связи по Филлипсу $f_i = 1 - \alpha_c^3$ [27,28] с использованием таблиц атомных термов Манна (см. [26]).² Именно эти таблицы применялись в расчетах работы [20]. Из табл. 1, в частности, следует, что неравенство (6) выполняется только для соединений ZnS и ZnSe. Следовательно, данные соединения неустойчивы или, другими словами, двумерная гексагональная структура для ZnS и ZnSe не реализуется. Однако расчеты, выполненные по таблицам атомных термов Хермана и Скиллмана [23], приведенные в табл. 2, показывают, что неравенство (6) не выполняется, хотя значения ψ для ZnS и ZnSe находятся на грани устойчивости.

Отметим следующее обстоятельство. Проведенный здесь расчет выполнен в гармоническом приближении. Учитывая ангармонизм, легко показать, что упругие

² Здесь мы отобрали только ГПМ с малыми значениями k_1 .

Таблица 3. Расчет упругих характеристик (таблицы атомных термов Манна)

Параметр	Графен	Силицен	Германен	GeSi	BAс	BP	SiC	GeC
$a, \text{Å}$	1.42	2.23	2.31	2.28	1.93	1.87	1.79	1.83
V_2, eV	12.32	5.00	4.66	4.78	6.67	7.10	7.75	7.42
V_1, eV	2.08	1.80	1.96	1.88	1.97	1.93	2.10	2.02
α_c	1	1	1	1	0.99	0.98	0.97	0.97
α_p	0	0	0	0	0.16	0.18	0.24	0.25
$k_0, \text{eV/Å}^2$	22.12	2.28	1.43	1.78	5.08	6.12	7.31	6.67
$\alpha_T, 10^{-5} \text{K}^{-1}$	0.81	4.21	7.78	5.71	2.20	1.87	1.71	1.80
$\partial B/\partial p$	4.20	5.53	6.89	6.13	4.82	4.65	4.65	4.66
$-B^{-1}(\partial B/\partial T), 10^{-4} \text{K}^{-1}$	0.75	5.98	15.12	9.35	2.53	2.04	1.86	1.97

характеристики уменьшаются с температурой (см. далее), что „продвигает“ приведенные в табл. 1 ГПМ по направлению к области неустойчивости.

Оценки ангармонических свойств графена в рамках метода связывающих орбиталей проводились в работах [29,30].³ Для усредненного параметра Грюнайзена имеем

$$\tilde{\gamma} = -\frac{\kappa}{4k_0}, \quad (7)$$

где

$$\kappa = a \left(\frac{d^3 E_b}{da^3} \right)_0 = -\frac{32V_2}{a^2} \left(1 - \frac{5V_1^2}{3V_2^2} \right). \quad (8)$$

Поскольку для графена $V_2 = 12.32 \text{ eV}$, $V_1 = 2.08 \text{ eV}$ и $k_0 \approx 22.12 \text{ eV/Å}^2$ (или 354 N/m) и $\kappa \approx -186 \text{ eV/Å}^2$ (или 2980 N/m), получим $\tilde{\gamma} \approx 2.1$. Заметим, что вычисленный методом функционала плотности в [31] параметр Грюнайзена приблизительно равен 2.

Как показано в [29], в высокотемпературном пределе, т.е. для температур T , значительно превышающих температуру Дебая T_D , коэффициент линейного расширения равен

$$\alpha_T = 2k_B \frac{\tilde{\gamma}}{a^2 k_0}, \quad (9)$$

где k_B — постоянная Больцмана, откуда получаем $\alpha_T \approx 8.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Отметим, что в [32] в рамках метода молекулярной динамики получены значения $6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $8.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно для свободного графена и для слабосвязанного эпитаксиального графена, сформированного на поверхности (111) иридия.

Для зависимости модуля всестороннего сжатия B от давления p имеем [29]

$$\frac{\partial B}{\partial p} = 2\tilde{\gamma}, \quad (10)$$

откуда получаем $\partial B/\partial p \approx 4.2$.

При $T \gg T_D$ температурная зависимость модуля сжатия $\partial B/\partial T$, полученная в [29], дается выражением

$$\frac{1}{B} \frac{dB}{dT} = k_0^{-1} \left(\kappa \alpha_T - \frac{k_B}{2a^2 k_0} \left(\frac{\kappa^2}{k_0} - \xi \right) \right), \quad (11)$$

³ В работах [29,30] энергия связи нормирована на один электрон, в настоящей работе — на связь, содержащую два электрона.

где

$$\xi = 240 \frac{V_2}{a^2} \left(1 - \frac{4V_1^2}{3V_2^2} \right). \quad (12)$$

Расчет дает $B^{-1}(\partial B/\partial T) \approx -0.75 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Наши оценки, сделанные на основе результатов расчета [33], дают для диапазона 900–2100 К среднее значение коэффициента температурной зависимости адиабатического модуля сжатия \tilde{b} ,⁴ равное $\tilde{b}^{-1}(\Delta \tilde{b}/\Delta T) \approx -0.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, что удовлетворительно согласуется с результатом, полученным в настоящей работе (более того в интервале 2000–2100 К имеем $-0.7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$).

Полученные здесь формулы могут быть применены непосредственно к силицену и германену. С некоторой погрешностью, учитывая оценочный характер настоящей работы, эти же формулы можно использовать для ГПМ с малой долей ионности связи (точнее, при $\alpha_p^2 < 0.1$). Согласно [20], к таким соединениям можно отнести ГПМ, представленные в табл. 3.

3. Упругие постоянные графена (модель Китинга)

В данном разделе использована модель, введенная Китингом для описания упругих свойств алмаза, кремния и германия [34,35] и примененная нами к графену [36,37]. В гармоническом приближении было показано [36], что две независимые упругие постоянные второго порядка равны

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

$$c_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(4\alpha + \beta - 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right), \quad (13)$$

где α и β константы центрального и нецентрального взаимодействия соответственно. Поскольку структура графена описывается всего двумя независимыми упругими постоянными c_{11} и c_{12} (модули сдвига c_{44}

⁴ См. определение \tilde{b} в [33].

и $c_s = (c_{11} - c_{12})/2$ равны между собой, модуль всестороннего сжатия $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$, можем представить характерные для теории упругости модуль Юнга E и коэффициент Пуассона σ в виде⁵

$$E = 9 \frac{Bc_{44}}{3B + c_{44}}, \quad (14)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{3B - 2c_{44}}{3B + c_{44}}. \quad (15)$$

Как удельная упругая энергия графена, из которой получены выражения (14), (15), так и упругие характеристики c_{ij} и E и силовые константы α и β имеют размерность N/m, характерную для 2D-структур. Определим константы α и β , воспользовавшись результатами работ [3,38–40]. Примем $E = 340 \pm 50$ N/m и $\sigma = 0.165$ [38]. Отсюда получим $B \approx 169$ N/m и $c_{11} \approx 364$ N/m, $c_{12} = 72$ N/m, $c_{44} \approx 146$ N/m. Следовательно, $\alpha \approx 77$ N/m и $\beta \approx 69$ N/m. Отметим, что для алмаза в [34] были найдены $\alpha^* \approx 129$ N/m и $\beta^* \approx 85$ N/m [34], звездочки здесь и далее отвечают 3D-структуре. Поскольку упругие постоянные c_{ij}^* имеют размерность давления и описываются комбинацией силовых констант, деленных на некоторую характерную длину h , понимаемую как толщина однолистного графена, непосредственное сопоставление α^* и β^* с α и β особого смысла не имеет. Можно, однако, сопоставить отношения нецентральной силовой константы к центральной, являющиеся мерой ковалентности связи [34]. Тогда получим $\beta^*/\alpha^* \approx 0.66$ и $\beta/\alpha \approx 0.90$. Таким образом, в рамках модели Китинга ковалентность C–C-связей в графене выше, чем в алмазе.

Влияние ангармонизма на упругие характеристики графена в рамках модели Китинга [35] было учтено в [37]. При этом к гармоническим силовым константам α и β была добавлена ангармоническая константа центрального взаимодействия γ . Для трех независимых упругих постоянных третьего порядка были получены следующие выражения:

$$c_{111} = (16\gamma/\sqrt{3}) \left[(1.5 - \xi)^3 + 4\xi^3 \right],$$

$$c_{222} = (16\gamma/\sqrt{3}) \left[(0.5 + \xi)^3 + 4(1 - \xi)^3 \right],$$

$$c_{112} = (16\gamma/3\sqrt{3}) \left[(1.5 - \xi)^2(0.5 + \xi) + 4\xi^2(1 - \xi) \right], \quad (16)$$

где параметр внутренних смещений Клейнмана ξ есть

$$\xi = \frac{2\alpha - \beta}{4\alpha + \beta}. \quad (17)$$

Поскольку $\xi \approx 0.23$, получим из (16) $c_{111} \approx 19.25\gamma$, $c_{222} \approx 20.72\gamma$, $c_{112} \approx 4.11\gamma$. В работе [39] были вычислены следующие значения упругих постоянных

⁵ В работах [36,37] содержится опечатка: в формулах для E и σ вместо модуля сжатия B стоит упругая постоянная c_{11} .

третьего порядка (в единицах N/m): $c_{111} \approx -1689$, $c_{222} \approx -1488$, $c_{112} \approx -484$. Следовательно, мы получили $c_{222}/c_{111} \approx 1.08$, $c_{112}/c_{111} \approx 0.21$ (вариант 1) и 1.04, 0.23 (вариант 2), тогда как, согласно [39], $c_{222}/c_{111} \approx 0.88$, $c_{112}/c_{111} \approx 0.29$. Приравнивание найденных нами значений c_{ijk} к соответствующим упругим постоянным работы [39] дает (в единицах N/m): $-\gamma \approx 87.7$, 71.8 и 117.8 (вариант 1) и ≈ 92.5 , 78.2 и 115.0 (вариант 2), так что среднее значение есть $\langle \gamma \rangle \approx -94$ N/m.

В работе [37] на основании теории для трехмерных структур получены зависимости упругих постоянных второго порядка \tilde{c}_{ij}^* от гидростатического давления p^*

$$\tilde{c}_{11}^* = c_{11}^* - (c_{111}^* + c_{112}^*) \frac{1 - \sigma^*}{E^*} p^*,$$

$$\tilde{c}_{22}^* = c_{22}^* - c_{222}^* \frac{1 - \sigma^*}{E^*} p^*,$$

$$\tilde{c}_{12}^* = c_{12}^* - c_{112}^* \frac{1 - \sigma^*}{E^*} p^*. \quad (18)$$

Выражение (18) можно переписать для двумерного случая, опуская звездочки у упругих характеристик и заменяя гидростатическое давление p^* на двумерное давление p^{2D} с размерностью N/m, так как $c_{ij}^* = c_{ij}/h$, где под толщиной однолистного графена h понимается, как правило, межплоскостное расстояние в графите, равное 3.35 Å.⁶ Рассчитаем $\partial B/\partial p$ по формулам (18). Тогда

$$\partial B/\partial p = -(c_{111} + 3c_{112})(1 - \sigma)/3E. \quad (19)$$

Взяв c_{ijk} , $E = 312$ N/m и $\sigma = 0.31$ из [39], получим $\partial B/\partial p \approx 2.3$, что приблизительно в 2 раза меньше значения, найденного нами в рамках метода связывающих орбиталей.

Для дальнейших оценок (в лучшем случае полуколичественных) используем следующую процедуру. Заметим, что с точки зрения полуколичественных оценок можно полагать $\alpha \sim \beta$. Введем поэтому константу $\bar{\alpha} = (\alpha + \beta)/2$. Тогда $\bar{\alpha} = 77$ N/m по вариантам 1 и 2. Теперь имеем $\bar{c}_{11} \approx 383$ N/m, $\bar{c}_{12} \approx 62$ N/m, $\bar{c}_{44} \approx 160$ N/m, $\bar{B} \approx 169$ N/m, $\bar{E} \approx 380$ N/m и $\bar{\xi} = 0.2$, где черта над символом означает, что в расчете использовалась константа $\bar{\alpha} = (\alpha + \beta)/2$. При этом (с учетом $\langle \gamma \rangle \approx -94$ N/m) получаем $\bar{c}_{111} \approx -1931$ N/m, $\bar{c}_{222} \approx -2072$ N/m, $\bar{c}_{112} \approx -379$ N/m.

Переведем теперь полученные результаты в трехмерную форму, поделив все упругие характеристики на $h = 3.35$ Å: $\bar{c}_{11}^* \approx 1143$ GPa, $\bar{c}_{12}^* \approx 185$ GPa, $\bar{c}_{44}^* \approx 478$ GPa, $\bar{B}^* \approx 504$ GPa, $\bar{E}^* \approx 1134$ GPa, $\bar{c}_{111}^* \approx -5.76$ TPa, $\bar{c}_{222}^* \approx -6.19$ TPa, $\bar{c}_{112}^* \approx -1.13$ TPa.

Полученные в данном разделе результаты могут быть непосредственно применены к силицину и германену.

⁶ В работах [29,37,41] мы принимали $h = 2r_C$, где $r_C = 0.77$ Å — атомный радиус углерода.

Однако поскольку экспериментальные данные по упругим постоянным таких кристаллов отсутствуют (насколько нам известно), нет возможности определить соответствующие силовые константы. В принципе нетрудно обобщить полученные здесь выражения на ГПМ с ковалентно-ионными связями, как это было проделано Мартином [41] для модели Китинга, что потребует дополнительной экспериментальной информации для определения эффективного динамического заряда ионов.

4. Аналитический модельный потенциал

В работе [42] для описания упругих свойств графена был предложен модельный потенциал вида

$$E_{cl} = |E_b| \sum_{i=1}^3 F(R_i) \sum_{i,j<1}^3 f(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j) + 3|E_b|, \quad (20)$$

где

$$F(R_i) = \exp\left(-2\delta \frac{R_i^2 - a^2}{a^2}\right) - 2 \exp\left(-\delta \frac{R_i^2 - a^2}{d^2}\right),$$

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

Здесь E_b — энергия связи недеформированного графена (на связь); $\mathbf{R}_i(\mathbf{r}_i)$ — радиус-вектор, определяющий положение i -го ближайшего соседа „нулевого“ атома в деформированном (недеформированном) однолистном графене, $R_i = |\mathbf{R}_i|$, $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$, $a = |\mathbf{r}_i| = 1.42 \text{ \AA}$, $\vartheta_{ij}^0 = 2\pi/3$; δ и η — безразмерные константы. При выводе выражения (20) учтено, что $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = -\frac{1}{2}a^2$. Последнее слагаемое в правой части выражения (20) возникает из-за того, что в положении равновесия

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

Это значение энергии, отвечающее двум атомам в элементарной ячейке.

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

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

$$\left(\frac{df(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j)}{d\vartheta_{ij}}\right)_0 = 0, \quad (21)$$

где нижний индекс 0 означает, что производные в (21) вычисляются при $R_i = a$, $\vartheta_{ij} = \vartheta_{ij}^0$, т.е. для недеформированного состояния. Отметим, что в отсутствие деформации $\sum_{i,j<1}^3 f(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j) = 1$.

Можно показать, что при малых деформациях получим

$$E_{cl}/|E_b| = \frac{4\delta^2}{a^4} \sum_{i=1}^3 (\mathbf{r}_i \delta \mathbf{r}_i)^2 + \frac{\eta}{3a^4} \sum_{i,j}^3 (\mathbf{r}_i \delta \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_j \delta \mathbf{r}_i)^2. \quad (22)$$

Тогда

$$c_{11} = \frac{|E_b|}{a^3 \sqrt{3}} \left(12\delta^2 + \eta + 54 \frac{\delta^2 \eta}{12\delta^2 + \eta}\right),$$

$$c_{12} = \frac{|E_b|}{a^3 \sqrt{3}} \left(12\delta^2 + \eta - 54 \frac{\delta^2 \eta}{12\delta^2 + \eta}\right), \quad (23)$$

$$\xi = \frac{6\delta^2 - \eta}{12\delta^2 + \eta} \quad (24)$$

(относительно модуля Юнга и коэффициента Пуассона, приведенных в [42], см. сноску 5). Из сопоставления с результатами модели Китинга (13) и (17) получим $|E_b|\delta^2 = \alpha a^3/3$ и $|E_b|\eta = \beta a^3$. Поскольку $|E_b| = 8.06 \text{ eV}$ (на связь), $\delta \approx 0.75$, $\eta \approx 1.53$.

Подчеркнем, что в отличие от модели Китинга потенциал (20) может быть использован и для описания реакции графена на конечные деформации.

5. Заключение

Модуль всестороннего сжатия, отвечающий энергии (1), равен $B = k_0/2\sqrt{3}$, что для графена дает 102 N/m , тогда как, согласно [38], имеем $B \approx 169 \text{ N/m}$. Аналогичным образом занижение значений объемных модулей сжатия трехмерных полупроводниковых кристаллов заставило Харрисона и др. [43,44] представить энергию отталкивания E_{rep} в виде

$$E_{rep} = 2(SV_2 + \Delta E_{rep}), \quad (25)$$

где $\Delta E_{rep} \propto a^{-12}$ — короткодействующая добавка, равновесную величину которой с достаточной точностью можно принять равной 0.2 eV [44]. Тогда для центральной силовой константы чисто ковалентной связи вместо (4) найдем

$$k_0 = \frac{4}{a^2} V_2 \left(1 + 54 \frac{\Delta E_{rep}}{V_2} - \frac{10}{3} \frac{V_1^2}{V_2^2}\right). \quad (26)$$

В результате получаем $k_0 \approx 43.54 \text{ eV}$ и $B \approx 201 \text{ N/m}$, что существенно ближе к результату [38]. Проблема, однако, состоит в том, что при расчете ангармонических характеристик зависимость $\Delta E_{rep} \propto a^{-12}$ приводит к сильно завышенным результатам. Действительно, выражение (8) для κ следует заменить на

$$\kappa = a \left(\frac{d^3 E_b}{da^3}\right)_0$$

$$= -\frac{32V_2}{a^2} \left(1 + \frac{243}{2} \frac{\Delta E_{rep}}{V_2} - \frac{5}{3} \frac{V_1^2}{V_2^2}\right). \quad (27)$$

Отсюда с учетом (7) найдем $\tilde{\gamma} \approx 3.28$, что заметно больше полученной нами выше величины $\tilde{\gamma} \approx 2.10$ и вычисленного в [31] значения, равного 2. Отсюда $\partial B/\partial p \approx 6.57$, тогда как в рамках модели Китинга (с использованием данных работы [39]) мы получили выше 2.3.

Таким образом, для последовательного и непротиворечивого описания упругих свойств ковалентных и ионно-ковалентных кристаллов (не только двумерных) в рамках метода связывающих орбиталей требуются уточнения отталкивательного потенциала.

Что касается описания упругости методом силовых констант и/или аналитических потенциалов, то здесь необходимо иметь большой массив экспериментальных данных, так как только при этом указанные константы и/или параметры потенциалов могут быть надежно определены.

Отметим, что между двумя рассмотренными схемами имеется существенное различие в описании нецентрального взаимодействия. Так, в методе связывающих орбиталей угол между sp^2 - и sp^3 -орбиталями, центрированными на данном атоме, не меняется, а происходит разориентация орбиталей, центрированных на ближайших соседях и входящих в одну и ту же σ -связь. В схеме силовых констант и эмпирических потенциалов изменяется угол между σ -связями. На наш взгляд, с физической точки зрения предпочтителен первый сценарий.

Список литературы

- [1] A.H. CastroNeto, F. Guinea, N.M.R. Peres, R.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] V.N. Kotov, B. Uchoa, V.M. Pereira, A.H. Castro Neto, F. Guinea. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1067 (2012).
- [3] G. Kolaskas, N.N. Lathiotakis, C. Galiotis, K. Papagelis. *J. Appl. Phys.* **113**, 134307 (2014).
- [4] K. Min, N.R. Aluru. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 013113 (2014).
- [5] M.A.N. Denapria, A.S. Phani, R.K.N.D. Rajapakse. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **22**, 035016 (2014).
- [6] A. Kara, H. Enriquez, A.P. Seitsonen, L.C. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray, H. Oughaddou. *Surf. Sci. Rep.* **67**, 1 (2012).
- [7] S. Kokott, P.P. Pflugradt, L. Matthesm, F. Bechstedt. *J. Phys.: Cond. Matter* **26**, 185002 (2014).
- [8] V. Zolyomi, J.R. Wallbank, V.I. Fal'ko. *2D materials* **1**, 011005 (2014).
- [9] E. Salmon, R.El. Ajjouri, T. Angot. *J. Phys.: Cond. Matter* **26**, 185003 (2014).
- [10] X. Zhao, L. Li, M. Zhao. *J. Phys.: Cond. Matter* **26**, 095002 (2014).
- [11] T. Han, Y. Luo, C. Wang. *J. Phys. D* **47**, 025303 (2014).
- [12] X. Li, J. Zhou, W. Gao. *Nanotechnology* **25**, 105701 (2014).
- [13] M.J.S. Matos, M.S.C. Mazzoni, H. Chacham. *Nanotechnology* **25**, 165705 (2014).
- [14] A.H. Castro Neto, K. Novoselov. *Rep. Prog. Phys.* **74**, 082501 (2011).
- [15] C.L. Freeman, F. Cleyessens, N.L. Allen, J.H. Harding. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 066102 (2006).
- [16] T. Suzuki, Y. Yokomizo. arXiv: 1004.3638.
- [17] Z.C. Tu. arXiv: 0901.1112.
- [18] G. Mukhopadhyay, H. Behera. arXiv: 1210.3308.
- [19] M. Khazaci, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, Y. Sakka. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, 014208 (2014).
- [20] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **47**, 1065 (2013).
- [21] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **24**, 4487 (1981); *Phys. Rev. B* **74**, 205101 (2006).
- [22] W.A. Harrison, J.E. Klepeis. *Phys. Rev. B* **37**, 864 (1988).
- [23] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел*. М.: Мир, 1983.
- [24] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 3592 (1983).
- [25] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **31**, 2121 (1985).
- [26] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **54**, 821 (2012).
- [27] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **8**, 4487 (1973).
- [28] J.C. Phillips. *Rev. Mod. Phys.* **42**, 317 (1970).
- [29] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **52**, 1815 (2010).
- [30] С.Ю. Давыдов. *Письма в ЖТФ* **37**, 24, 42 (2011).
- [31] N. Mounet, N. Marzari. *Phys. Rev. B* **71**, 205214 (2005).
- [32] M. Pazzo, D. Alfe, P. Lacovig, P. Hofmann, S. Lizzit, A. Baraldi. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 135501 (2011).
- [33] K.V. Zakharcheno, M.I. Katsnelson, A. Fasolino. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046808 (2009).
- [34] P.N. Keating. *Phys. Rev.* **145**, 637 (1965).
- [35] P.N. Keating. *Phys. Rev.* **149**, 674 (1966).
- [36] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **52**, 756 (2010).
- [37] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **53**, 617 (2011).
- [38] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Science* **321**, 385 (2008).
- [39] E.C. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, L. Colombo. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 235502 (2009).
- [40] F. Liu, P. Ming, J. Li. *Phys. Rev. B* **76**, 064120 (2007).
- [41] R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **1**, 4005 (1970).
- [42] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **55**, 813 (2013).
- [43] W.A. Harrison, E. Kraut. *Phys. Rev. B* **37**, 8244 (1988).
- [44] F. Bechstedt, W. Harrison. *Phys. Rev. B* **39**, 5041 (1989).