

Дискретные бризеры в деформированном графене

Л. З. Хадеева*¹⁾, С. В. Дмитриев*, Ю. С. Кившарь⁺

* Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001 Уфа, Россия

⁺ Nonlinear Physics Centre, Research School of Physics and Engineering, Australian National University, Canberra ACT 0200, Australia

Поступила в редакцию 7 июля 2011 г.

Исследуется линейная и нелинейная динамика упруго деформированного графена. Представлена область устойчивости плоского листа графена в пространстве двумерной деформации $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy})$ с осями x и y , ориентированными, соответственно, вдоль направлений “зигзаг” и “кресло”. Показано, что щель в фоновом спектре появляется в графене при одноосной деформации вдоль направления “зигзаг” либо вдоль направления “кресло”, в то время как при гидростатическом нагружении щель не образуется. Обнаружено, что графен, деформированный одноосно вдоль направления “зигзаг”, поддерживает существование нелинейных пространственно локализованных мод в виде дискретных бризеров (ДБ), частота которых уменьшается с ростом амплитуды, что свидетельствует о мягком типе нелинейности в системе. Необычным для найденного ДБ является то, что его частота расположена в фоновом спектре графена. Это объясняется тем, что колебание ДБ поляризовано в плоскости листа графена, в то время как полоса фононного спектра, в которой расположена частота ДБ, содержит фононы, колеблющиеся из плоскости. Показана устойчивость ДБ по отношению к малому возмущению из плоскости листа графена.

1. Введение. Дискретные бризеры (ДБ) – это пространственно локализованные нелинейные колебательные моды в бездефектных решетках. В одной из первых работ по ДБ Такено предположил, что такие локализованные моды являются точными решениями нелинейных дискретных уравнений [1]. Эта работа инициировала многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, освещенные в ряде обзоров [2–7]. В работе [8] было получено экспериментальное подтверждение существования ДБ в кристалле NaI в условиях термодинамического равновесия.

Графен, являясь наноразмерным полиморфом углерода, привлекает повышенное внимание специалистов своими уникальными физическими свойствами, которые могут использоваться в электронике [9, 10], оптике [10], спинтронике [11], в области транспортировки и хранения водорода [12], в композитных материалах [13] и многих других отраслях.

Физические и механические свойства графена заметно меняются в зависимости от приложенной деформации [14–17], что дает возможность улучшения его полезных свойств [18].

В настоящей работе динамика графена исследуется на атомарном уровне с использованием многочастичного межатомного потенциала, ранее успешно применявшегося для изучения углеродных нанотрубок и графена [19–22]. В отличие от потенциа-

ла Бреннера [23], потенциал, рассматриваемый в работах [19–22], лучше воспроизводит дисперсионные кривые графена. Отметим работу [24], где проведен структурный анализ межатомных взаимодействий в графене. Обычно реалистичные межатомные потенциалы приводят к мягкому типу нелинейности [25–33], когда возможно существование только щелевых ДБ, т.е. ДБ с частотой, лежащей в запрещенной зоне фононного спектра.

Дискретные бризеры могут существовать как долгоживущие колебательные моды, поскольку они не возбуждают малоамплитудные фононы. Тем самым они сохраняют свою энергию вследствие того, что частота ДБ лежит либо выше фононного спектра, либо в его щели [6]. Однако при выполнении ряда весьма специфических условий существуют так называемые погруженные ДБ с частотами, лежащими в спектре фононных колебаний [34]. В данной работе мы обнаружили новые ДБ, частота которых расположена в спектре, но погруженными они не являются.

2. Описание компьютерного эксперимента. Прimitивная ячейка графена, определяемая векторами трансляции $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, содержит два атома, каждый из которых имеет три степени свободы – компоненты вектора перемещения (см. рис. 1а). На рис. 1б представлено обратное пространство графена, где векторами $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ показана первая зона Бриллюэна. Высокосимметричные точки и направления первой зоны Бриллюэна обозначены греческими буквами. Используемый в данной работе набор потен-

¹⁾ e-mail: liya.z.khadееva@gmail.com

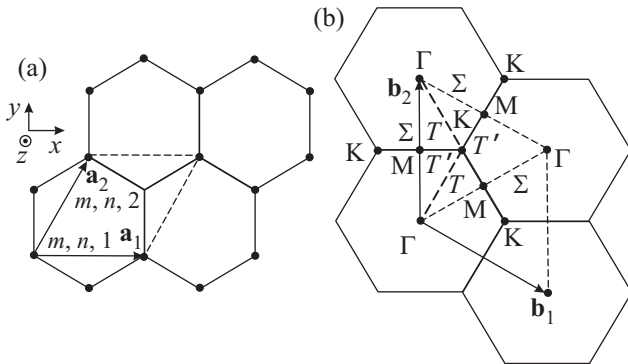


Рис. 1. (а) Прimitives ячейка графена, определенная векторами трансляции $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$. Содержит два атома углерода. (б) Обратная решетка графена с первой зоной Бриллюэна, определяемой векторами $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$. Высоко-симметричные точки и направления первой зоны Бриллюэна отмечены греческими буквами

циалов [19] дает длину валентной связи в недеформированном графене $\rho_0 = 1.418 \text{ \AA}$. Решетка графена подвергалась упругой деформации в своей плоскости с компонентами $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy}$, после чего определялось равновесное положение двух атомов в примитивной ячейке графена. Далее для однородно деформированного графена вычислялись частоты фононных мод, что позволило проверить графен на структурную устойчивость и построить плотность фононных состояний.

Для анализа устойчивости относительно фононных мод и для расчета плотности фононных состояний первая зона Бриллюэна сканировалась с шагом 0.01π в обоих направлениях. Плоский графен устойчив, если собственные значения ω_j^2 в фононном спектре всей первой зоны Бриллюэна неотрицательны.

Дискретные бризеры были исследованы путем численного интегрирования нелинейных уравнений движения атомов. На расчетный блок, состоящий из 32×32 примитивных ячеек, были наложены периодические граничные условия.

3. Результаты моделирования. Структурная устойчивость. На рис. 2а продемонстрированы дисперсионные кривые недеформированного графена для линий первой зоны Бриллюэна, Σ, T' и T , соединяющих точки $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ (см. рис. 1б). Спектр содержит три акустические и три оптические ветви. Акустические ветви с наибольшей (LA) и промежуточной (TA) частотами соответствуют продольным и поперечным волнам в плоскости графена. Нижняя по частоте акустическая ветвь (ZA) соответствует поперечным волнам из плоскости листа графена. Рис. 2а показывает фононные частоты только для линий Σ, T' и T первой зоны Бриллюэна.

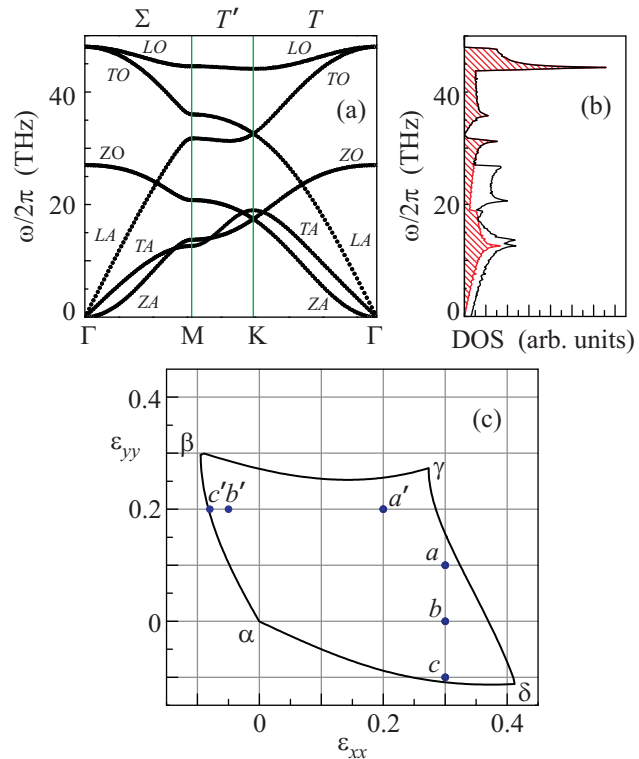


Рис. 2. (а) – Дисперсионные кривые недеформированного графена. Акустические моды LA и TA отвечают, соответственно, продольным и поперечным колебаниям в плоскости графена. Акустическая ветвь ZA описывает поперечные колебания нормальные листу графена. (б) – Плотность фононных состояний графена. Заштрихованная плотность состояний не включает моды, имеющие только z -компоненты смещения атомов (ZA и ZO). (с) – Область устойчивости ортотропного графена в деформированном состоянии $\varepsilon_{xx} \neq 0, \varepsilon_{yy} \neq 0, \varepsilon_{xy} = 0$

на. Более полная картина частот фононов приведена на рис. 2б, где плотность фононных состояний недеформированного графена дана для всей первой зоны Бриллюэна. Видно, что фононный спектр графена является сплошным. Также на рис. 2б штриховой линией показан фононный спектр, не включающий частоты фононов, колеблющихся из плоскости графена, т.е. моды ZA и ZO . Причина, по которой были отделены эти моды, объясняется ниже. Отметим лишь, что и заштрихованный спектр является сплошным для недеформированного графена.

Недеформированный графен изотропен. Это свойство сохраняется под действием гидростатического растяжения/сжатия, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq 0, \varepsilon_{xy} = 0$. В случае нулевой сдвиговой деформации, $\varepsilon_{xy} = 0$, и $\varepsilon_{xx} \neq \varepsilon_{yy} \neq 0$ графен ортотропен.

На рис. 2с представлена область устойчивости ортотропного графена (при $\varepsilon_{xy} = 0$) в двумерном пространстве деформаций (ε_{xx} , ε_{yy}). На линии $\alpha\beta$ ($\alpha\delta$) усилие T_x (T_y) равно нулю, т.е. эта линия соответствует одноосному нагружению вдоль направления “кресло” (“зигзаг”). Графен не может оставаться плоским под действием отрицательного (сжимающего) усилия из-за нулевой изгибной жесткости.

4. Влияние деформации на фононный спектр графена. На рис. 3 приведены плотности

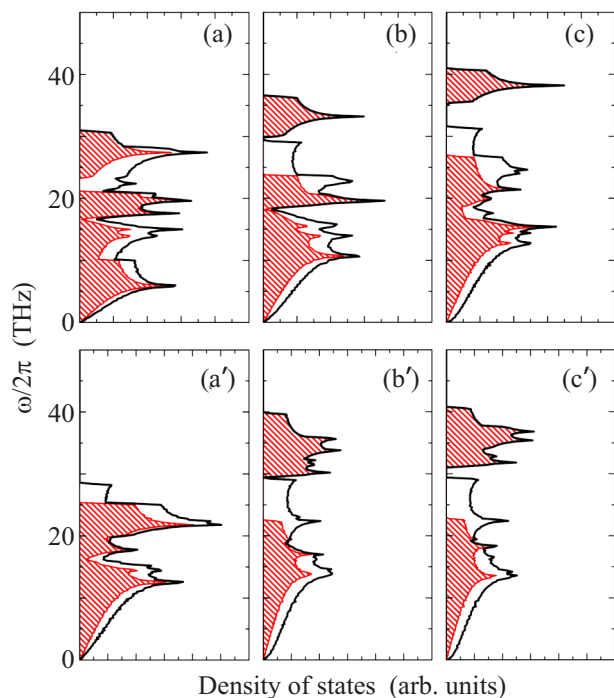


Рис. 3. Влияние упругой деформации на плотность фононных состояний графена; $\varepsilon_{yy} = 0.1$ (a), $\varepsilon_{yy} = 0$ (b); $\varepsilon_{yy} = -0.1$ (c) при заданных $\varepsilon_{xx} = 0.3$, $\varepsilon_{xy} = 0$; $\varepsilon_{xx} = 0.2$ (a'), $\varepsilon_{xx} = -0.05$ (b'), $\varepsilon_{xx} = -0.08$ (c') при заданных $\varepsilon_{yy} = 0.2$, $\varepsilon_{xy} = 0$. Рисунок с (a) по (c) соответствуют деформациям, отмеченным на рис. 2с точками с a по c, а с (a') по (c') – точками с a' по c' соответственно. Заштрихованные плотности фононных состояний не включают в себя частоты фононов, колеблющихся вне плоскости листа графена, т.е. частоты мод ZA и ZO

фононных состояний графена для различных значений деформации. Результаты, представленные на панелях (a)–(c), были вычислены для точек a–c рис. 2с. Аналогично, панели (a')–(c') соответствуют точкам a'–c' рис. 2с. Таким образом, было зафиксировано $\varepsilon_{xx} = 0.3$, $\varepsilon_{xy} = 0$ и рассмотрены значения $\varepsilon_{yy} = 0.1$ (a), $\varepsilon_{yy} = 0$ (b), $\varepsilon_{yy} = -0.1$ (c). Кроме того, было зафиксировано $\varepsilon_{yy} = 0.2$, $\varepsilon_{xy} = 0$ и рассмотрено $\varepsilon_{xx} = 0.2$ (a'), $\varepsilon_{xx} = -0.05$ (b'), $\varepsilon_{xx} = -0.08$ (c').

Заштрихованные плотности фононных состояний на рис. 3 не включают в себя частоты фононов, колеблющихся из плоскости листа графена, т.е. частоты мод ZA и ZO.

Анализ результатов, представленных на рис. 3, показывает, что вдали от линий $\alpha\beta$ и $\alpha\delta$ на рис. 2с фононный спектр деформированного графена не имеет щели, но она появляется при приближении к этим линиям. Напомним, что линии $\alpha\beta$ и $\alpha\delta$ соответствуют одноосному нагружению. Следует отметить, что щель в заштрихованном фононном спектре на панелях (c) и (c') рис. 3 значительно шире, чем в плотности фононных состояний, включающей все частоты.

5. Дискретные бризеры. Появление щели в фононном спектре одноосно деформированного графена определяет возможность существования ДБ. Действительно, нам удалось возбудить ДБ в графене, растянутом вдоль направления “зигзаг”. Пример ДБ при $\varepsilon_{xx} = 0.35$, $\varepsilon_{yy} = -0.1$ и $\varepsilon_{xy} = 0$ приведен на рис. 4а. Стробоскопическая картина показывает сме-

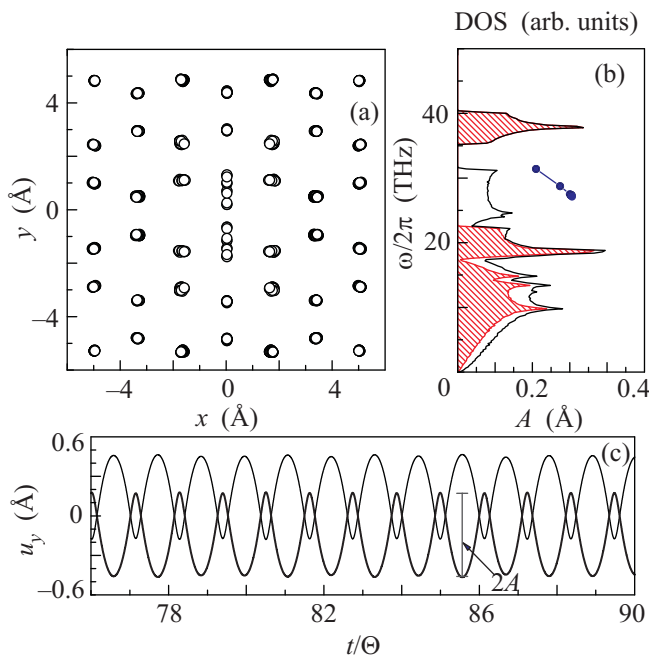


Рис. 4. (a) – Стробоскопическая картина движения атомов в окрестности ДБ в графене, подвергнутом упругой деформации $\varepsilon_{xx} = 0.35$, $\varepsilon_{yy} = -0.1$, $\varepsilon_{xy} = 0$. (b) – Плотность фононных состояний, включающая и не включающая моды ZA и ZO (заштриховано). Частота ДБ как функция его амплитуды A. (c) – y-компонента перемещения двух атомов ДБ как функция времени t/Θ , где Θ – период колебания ДБ

щения атомов, увеличенные в 2 раза. Дискретный бризер представляет собой два соседних атома углерода, колеблющихся в противофазе вдоль оси y, т.е.

вдоль направления “кресло”. На рис. 4с показана y -компонента смещений атомов как функция безразмерного времени t/Θ , где $\Theta = 0.033$ пс – период колебания ДБ. Мы также указали амплитуду ДБ, A .

Для возбуждения ДБ задавалось небольшое начальное отклонение, примерно $10^{-3}\rho_0$, двух соседних атомов углерода вдоль оси y в противоположных направлениях. Начальные скорости всех атомов были равны нулю. Затем к этим двум атомам прикладывалась внешняя сила для увеличения амплитуды колебания. Сила действовала на атомы только тогда, когда они двигались к равновесным положениям. Амплитуда силы является регулируемым параметром. Задавалась она так, чтобы увеличение амплитуды колебания не происходило слишком быстро. Действие внешней силы прекращалось при достижении желаемого значения амплитуды ДБ.

Фононный спектр графена для рассмотренной деформации показан на рис. 4б. Там же представлен и заштрихованный спектр, не включающий моды ZA и ZO . Кроме того, на рис. 4б приведена зависимость частоты ДБ от его амплитуды A . Численные результаты показаны точками, соединенными линией. Отметим, что частота ДБ падает с ростом его амплитуды. Это говорит о мягком типе нелинейности рассматриваемой системы. Интересно, что частота ДБ находится в пределах от 27 до 32 ТГц и лежит в фононном спектре, как видно из рис. 4б. С другой стороны, частота ДБ лежит в щели заштрихованного спектра. Можно сделать вывод, что ДБ, колеблющийся вдоль оси y , не возбуждает фононные моды ZO , хотя и имеет ту же частоту. Это легко объяснить отсутствием связи даже больших колебаний в плоскости графена с колебаниями из его плоскости.

Численно была проверена устойчивость ДБ относительно малых возмущений (порядка $10^{-6}\rho_0$), заданных вдоль осей x и z . На рис. 5 даны три компоненты смещения одного из атомов ДБ, колеблющегося с большой амплитудой, как функции безразмерного времени t/Θ : $u_x(t)$ (а), $u_y(t)$ (б), $u_z(t)$ (с). Кроме того, на рис. 5д в логарифмическом масштабе показаны $|u_x(t)|$ и $|u_z(t)|$. Из рис. 5д видно, что малые начальные возмущения, внесенные в $u_x(t)$ и $u_z(t)$ в нулевой момент времени, экспоненциально растут, причем $u_x(t)$ растет значительно медленнее. Однако рост $u_z(t)$ прекращается при достижении определенного значения, достаточного для включения изгибных мод из плоскости листа графена, которые стабилизируют бризер. Ненулевые колебания из плоскости листа графена приводят к взаимодействию с соответствующими фононными модами. В результате ДБ излучает энергию, но

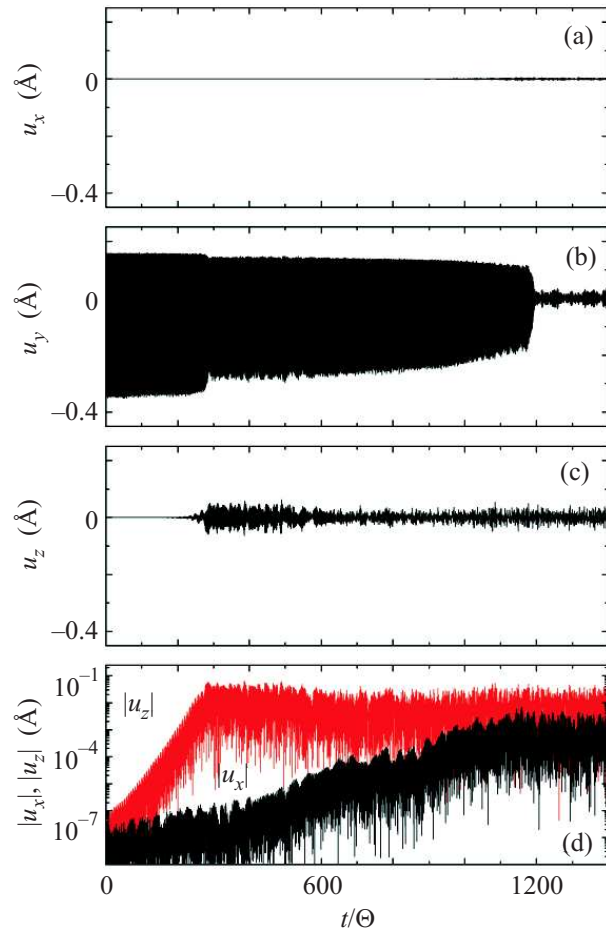


Рис. 5. Динамика атома с большой амплитудой для ДБ, возмущенного в момент времени $t = 0$ путем введения малых возмущений (порядка $10^{-6}\rho_0$) вдоль осей x и z : (а) – $u_x(t)$, (б) – $u_y(t)$, (с) – $u_z(t)$, (д) – $|u_x(t)|$ и $|u_z(t)|$, в логарифмическом масштабе

весьма медленно, поскольку колебания из плоскости имеют амплитуду, на порядок меньшую, чем колебания вдоль оси y . Таким образом, ДБ в присутствии возмущений хоть и излучает энергию, однако имеет весьма продолжительное время жизни – примерно 900 периодов колебаний.

6. Заключение. Методом молекулярной динамики исследовались фононные состояния графена при двумерной деформации $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy})$.

Была найдена область структурной устойчивости графена, см. рис. 2с. На границе области устойчивости $\alpha\beta$ ($\alpha\delta$) усилие T_x (T_y) равно нулю, т.е. эта линия соответствует одноосному нагружению вдоль направления “кресло” (“зигзаг”).

Плотность фононных состояний недеформированного графена не имеет щели, как и фононный спектр графена под действием гидростатической деформации. Щель в фононном спектре появляется при одно-

осной деформации вдоль направления “кресло” или “зигзаг”. Щель становится шире, если не учитывать частоты мод ZA и ZO . В этих модах атомы имеют смещения только вдоль направления оси z , т.е. нормально к листу графена.

Было показано, что ДБ может быть легко возбужден в графене, одноосно деформированном вдоль направления “зигзаг”. Он образуется в виде пары ближайших атомов, колеблющихся в противофазе вдоль оси y с частотами, лежащими в фононном спектре графена. Однако частота ДБ лежит в щели фононного спектра, в котором удалены моды ZA и ZO . При введении малых возмущений вдоль осей x и z сначала происходит рост амплитуды возмущения, но при включении изгибных колебательных мод этот рост останавливается. В установившемся режиме колебаний перемещения вдоль осей x и z остаются на порядок меньше амплитуды колебания атомов в направлении y . Поэтому излучение энергии ДБ происходит весьма медленно и он показывает значительное время жизни, составляющее сотни периодов его колебания. Существование долгоживущего ДБ с частотами, лежащими в фононном спектре графена, является следствием двумерной природы графена, где колебания атомов в плоскости и вне плоскости листа графена слабо связаны.

Авторы благодарят за плодотворное обсуждение А.В. Савина. Работа была поддержана грантом РФФИ # 11-08-97057-р-поволжье-а. Один из авторов (Ю.К.) благодарит за поддержку Австралийский исследовательский совет.

1. A. J. Sievers and S. Takeno, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 970 (1988).
2. S. Flach and C. R. Willis, *Phys. Rep.* **295**, 181 (1998).
3. D. Hennig and G. Tsironis, *Phys. Rep.* **307**, 333 (1999).
4. P. G. Kevrekidis, K. O. Rasmussen, and A. R. Bishop, *Int. J. Mod. Phys. B* **15** 2833 (2001).
5. D. K. Campbell, S. Flach, and Yu. S. Kivshar, *Phys. Today* **57**, 43 (2004).
6. S. Flach and A. V. Gorbach, *Phys. Rep.* **467**, 1 (2008).
7. M. E. Manley, *Acta Mater.* **58**, 2926 (2010).
8. M. E. Manley, A. J. Sievers, J. W. Lynn et al., *Phys. Rev. B* **79**, 134304 (2009).
9. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183 (2007).
10. C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, *Carbon* **48**, 2127 (2010).
11. N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc et al., *Nature* **448**, 571 (2007).
12. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin et al., *Science* **323**, 610 (2009).
13. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett et al., *Nature* **442**, 282 (2006).
14. M. Huang, H. Yan, C. Chen et al., *PNAS* **106**, 7304 (2009).
15. R. M. Ribeiro, V. M. Pereira, N. M. R. Peres et al., *New J. of Phys.* **11**, 115002 (2009).
16. X. Li, K. Maute, M. L. Dunn, and R. Yang, *Phys. Rev. B* **81**, 245318 (2010).
17. F. M. D. Pellegrino, G. G. N. Angilella, and R. Pucci, *Phys. Rev. B* **81**, 035411 (2010).
18. T. Zhu and J. Li, *Progr. Mater. Sci.* **55**, 710 (2010).
19. A. V. Savin and Yu. S. Kivshar, *EPL* **82**, 66002 (2008).
20. A. V. Savin, B. Hu, and Yu. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **80**, 195423 (2009).
21. A. V. Savin and Yu. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **81**, 165418 (2010).
22. A. V. Savin, Yu. S. Kivshar, and B. Hu, *Phys. Rev. B* **82**, 195422 (2010).
23. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
24. I. E. Berinskiy, A. M. Krivtsov, and A. M. Kudaraova, *Proc. of XXXVI Summer School “Advanced Problems in Mechanics”*, St.-Petersburg, Russia, 122 (2008).
25. S. A. Kiselev and A. J. Sievers, *Phys. Rev. B* **55**, 5755 (1997).
26. S. V. Dmitriev, N. N. Medvedev, R. R. Mulyukov et al., *Изв. вузов. Физика*, **51**, 73 (2008).
27. S. V. Dmitriev, A. A. Sukhorukov, A. I. Pshenichnyuk et al., *Phys. Rev. B* **80**, 094302 (2009).
28. S. V. Dmitriev, A. A. Nazarov, A. I. Potekaev et al., *Изв. вузов. Физика* **52**, 21 (2009).
29. L. Z. Khadeeva and S. V. Dmitriev, *Phys. Rev. B* **81**, 214306 (2010).
30. S. V. Dmitriev, L. Z. Khadeeva, A. I. Pshenichnyuk et al., *ФТТ* **52**, 1398 (2010).
31. S. V. Dmitriev and Yu. A. Baimova, *Письма в ЖТФ*, **37**, 13 (2011).
32. N. N. Medvedev, M. D. Starostenkov, P. V. Zakharov et al., *Письма в ЖТФ*, **37**, 7 (2011).
33. S. V. Dmitriev, *Письма о материалах*, **1**, 78 (2011).
34. Ю. С. Кившарь, Г. П. Агравал, *Оптические солитоны. От волоконных световодов до фотонных кристаллов*, М.: Издательство “Физматлит”, 2005, С. 648.