

# 单层黑磷弯曲变形的各向异性及其失稳现象

潘斗兴<sup>①②</sup>

① 中国科学院力学研究所, 北京 100190;

② 中国科学院大学, 北京 100049

\* 联系人, E-mail: pandx@lnm.imech.ac.cn

2014-11-19 收稿, 2014-12-17 接受, 2015-01-29 网络版发表

国家自然科学基金(11021262, 11172303, 11132011)和国家重点基础研究发展计划(2009CB930401)资助

**摘要** 利用密度泛函理论系统地研究了单层黑磷的纯弯变形特性, 揭示了单层黑磷沿锯齿型方向弯曲时的失稳现象, 并与石墨烯和单层二硫化钼的弯曲变形行为进行了比较. 在此基础上, 从连续介质力学的角度引入等效原子面积, 计算了3种材料的弯曲刚度, 并且与实测值和经验势的结果很好地符合. 结果表明, 单层黑磷的弯曲变形体现了明显的各向异性, 刚度过大的锯齿型弯曲是导致其失稳区过早出现的力学根源, 而单层黑磷孤电子对的排斥作用是弯曲变形呈现各向异性的主要物理机制.

## 关键词

单层黑磷  
等效原子面积  
弯曲刚度  
各向异性  
孤电子对

单层黑磷(SLBP)是2014年年初发现的新型二维晶体<sup>[1-4]</sup>. 由于SLBP在电子迁移率和开关比方面均显示出优异的特性, 所以被认为是继石墨烯和单层二硫化钼(SLMoS<sub>2</sub>)之后, 在薄膜电子学、光学器件以及对各向异性敏感的新型电子元件等方面最具应用前景的一种后石墨烯材料<sup>[3,4]</sup>.

由于SLBP具有显著的脆性, 其力学性质以及力电耦合特性对实际应用有重要影响, 因此该二维晶体在实验室制备出来后, 就已出现相关力学性质方面的报道<sup>[4-10]</sup>. Wei和Peng<sup>[5]</sup>以及Jiang和Park<sup>[6]</sup>几乎同时对弹性模量和极限应变进行了报道, 并且都对SLBP拉压应变的各向异性特征进行了较为细致的描述. 随后, Jiang和Park<sup>[7]</sup>又发现了SLBP沿厚度方向的负泊松效应, 即在沿2个基矢方向的应变加载条件下, 垂直于二维晶体方向上表现出应变增长的规律. 紧接着, Jiang等人<sup>[8]</sup>又用Stillinger-Weber势对该现象进行了描述. 力电耦合方面, Rodin等人<sup>[9]</sup>最先用密度泛函理论(DFT)和紧束缚理论(TB)对应变调制带隙的机制作了表征, 结果表明沿SLBP法向的应变可以减小其带隙宽度, 从而实现半导体到金属的物性转变. 与

此同时, Peng等人<sup>[10]</sup>对应变导致的直接带隙向间接带隙的转变做了定量的分析并且阐述了其机理, 也研究了应变对有效质量的影响.

本文利用DFT<sup>[11]</sup>, 通过对SLBP单壁纳米管(PNT)<sup>[12]</sup>进行结构弛豫, 结合经典的连续介质模型<sup>[13]</sup>, 来探讨SLBP的纯弯变形行为.

## 1 计算方法

弯曲变形的弛豫过程由VASP(Vienna *ab initio* simulation package)实现<sup>[14,15]</sup>. 交换关联势采用广义梯度近似中的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)形式<sup>[16]</sup>, 截断能设置为400 eV, 并以0.01 eV/Å作为收敛标准.

石墨烯和SLMoS<sub>2</sub>采用9×9×1的Gamma散点方式, SLBP则采用14×10×1的Monkhorst Pack方法. 所有二维材料的纳米管结构均采用1×1×12的Monkhorst Pack散点方案. 初始超胞的真空层均保持在15 Å以上.

弯曲应变能 $E_b$ 定义为平面构型与管状构型的能量差, 即

$$E_b = \frac{E_{mt} - nE_s}{N}, \quad (1)$$

**引用格式:** 潘斗兴. 单层黑磷弯曲变形的各向异性及其失稳现象. 科学通报, 2015, 60: 764-770

Pan D X. Anisotropic bending behaviors and bending induced buckling in single-layered black phosphorus (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 764-770, doi: 10.1360/N972014-01241

其中,  $E_b$ 和 $E_{nl}$ 分别表示平面结构和管状结构的构型能,  $N$ 和 $n$ 分别表示纳米管单胞所含的原子数和平面单胞数. 图1(a)给出了SLBP构型的基矢及其手性表征.

当力矩垂直于弓型方向时称为弓型弯曲, 所卷成的纳米管称之为弓型单壁黑磷纳米管(aPNT); 当力矩垂直于锯齿型方向时称为锯齿型弯曲, 所卷成的纳米管称之为锯齿型单壁黑磷纳米管(zPNT). 图1(b)给出了这两种力矩加载方式的示意图.

## 2 计算结果及讨论

图2给出了石墨烯、SLBP及SLMoS<sub>2</sub>的 $E_b$ 随曲率半径 $r$ 的变化趋势, 可以看出其曲线形式符合典型的双曲规律<sup>[17-19]</sup>.

$$E_b = \frac{D}{r^2}, \quad (2)$$

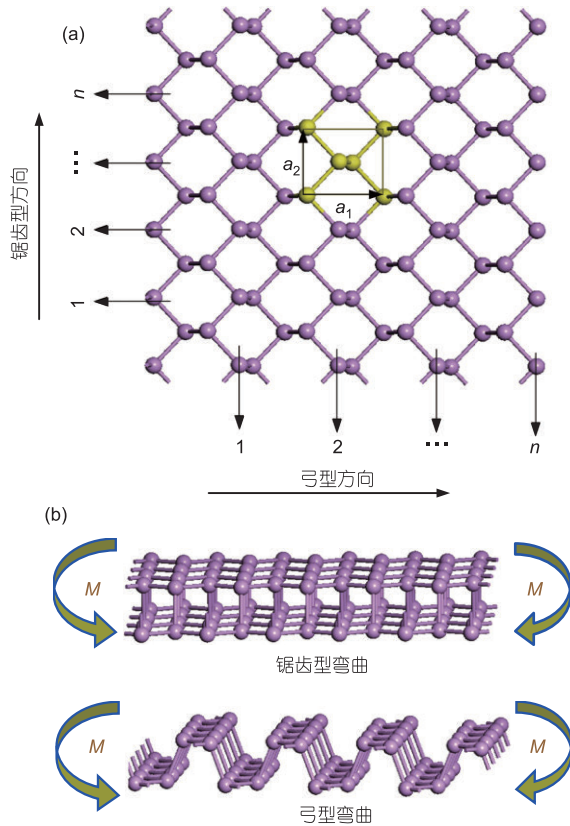


图1 (网络版彩色)SLBP的构型及其力矩加载方式. (a) SLBP的褶皱形平面结构、基矢(标以 $a_1$ 和 $a_2$ )及其手性表征; (b) 分别沿SLBP平面的锯齿型方向(锯齿型弯曲)和弓型方向(弓型弯曲)施加力矩 $M$

Figure 1 (Color online) Crystal structure in SLBP and two kinds of bending states. (a) Two-dimensional puckered structure, basis vectors (labeled with  $a_1$  and  $a_2$ ) and chirality in SLBP; (b) the bending moment  $M$  is perpendicular to zigzag (zigzag bending) and armchair directions (armchair bending) in SLBP, respectively

其中,  $D$ 表示弯曲系数. 与石墨烯、SLMoS<sub>2</sub>及SLBP的弓型弯曲变形进行比较可知, SLBP的锯齿型弯曲在其曲率半径小于5.3 Å的时候, 出现了能量骤降, 过大的弯曲曲率是导致锯齿型弯曲失稳的直接原因. 以zPNT(0,10)(锯齿型弯曲失稳的临界曲率半径 $r_{cr} = 5.3$  Å)所对应的曲率半径(图2(d))作为SLBP锯齿型弯曲失稳的临界条件, 可建立如下的失稳判据:

$$r \geq r_{cr} = \frac{1}{k_{cr}}. \quad (3)$$

式(3)表明, SLBP在锯齿型弯曲作用下,  $r$ 应大于 $r_{cr}$ (对应的临界曲率 $k_{cr} = 0.19$  Å<sup>-1</sup>), 否则SLBP将出现弯曲失稳现象.

纵向比较图2(b), (d)和(f)的结果显示, 不能简单地认为是SLBP晶体结构的复杂性导致了失稳现象; 横向比较图2(a)和(b), 图2(c)和(d)以及图2(e)和(f)的结果显示, 不应该将SLBP过早的锯齿型失稳与其手性方向简单地联系起来. 深入探讨SLBP的锯齿型失稳, 应从定量计算其弯曲刚度的角度来说明. 本文之后的讨论将会表明手性方向只是SLBP锯齿型失稳的必要条件, 只有结合其电子密度分布才能对该现象给出较为合理的解释.

由于连续介质力学的弯曲应变能密度 $u_b$ <sup>[13]</sup>可表示为

$$u_b = \iint_A \sigma_x \varepsilon_x dA = \frac{B_{El}}{2r^2}, \quad (4)$$

其中,  $A$ 为垂直于弯曲方向的横截面面积,  $\sigma_x$ 与 $\varepsilon_x$ 分别为沿横截面法向的应力和应变,  $B_{El}$ 为弯曲刚度. 由式(2), (4)可知, 两者量纲<sup>[14]</sup>的区别仅为 $m^2$ , 这是因为式(1)计算弯曲应变能时已经考虑了每个原子所占据二维晶体的表面积, 并包含在式(2)的弯曲系数中. 为了计算式(2)所表示的占据面积, 可以定义等效原子面积 $S_0$ :

$$S_0 = \frac{a_1 \times a_2}{n_0}, \quad (5)$$

其中,  $a_1$ 和 $a_2$ 表示二维晶体的原胞基矢,  $n_0$ 则表示原胞内所含原子的数目. 式(5)将式(2)和(4)联系起来, 从而二维晶体的弯曲刚度可表示为

$$B_{El} = 2D / S_0. \quad (6)$$

利用式(2)和 $E_b$ 可算出 $D$ (图3), 将 $D$ 和 $S_0$ 代入式(6), 即可得到3种二维材料的弓型弯曲和锯齿型弯曲的弯曲刚度.

利用式(6)计算SLBP锯齿型弯曲的 $B_{El}$ 为5.336 eV,

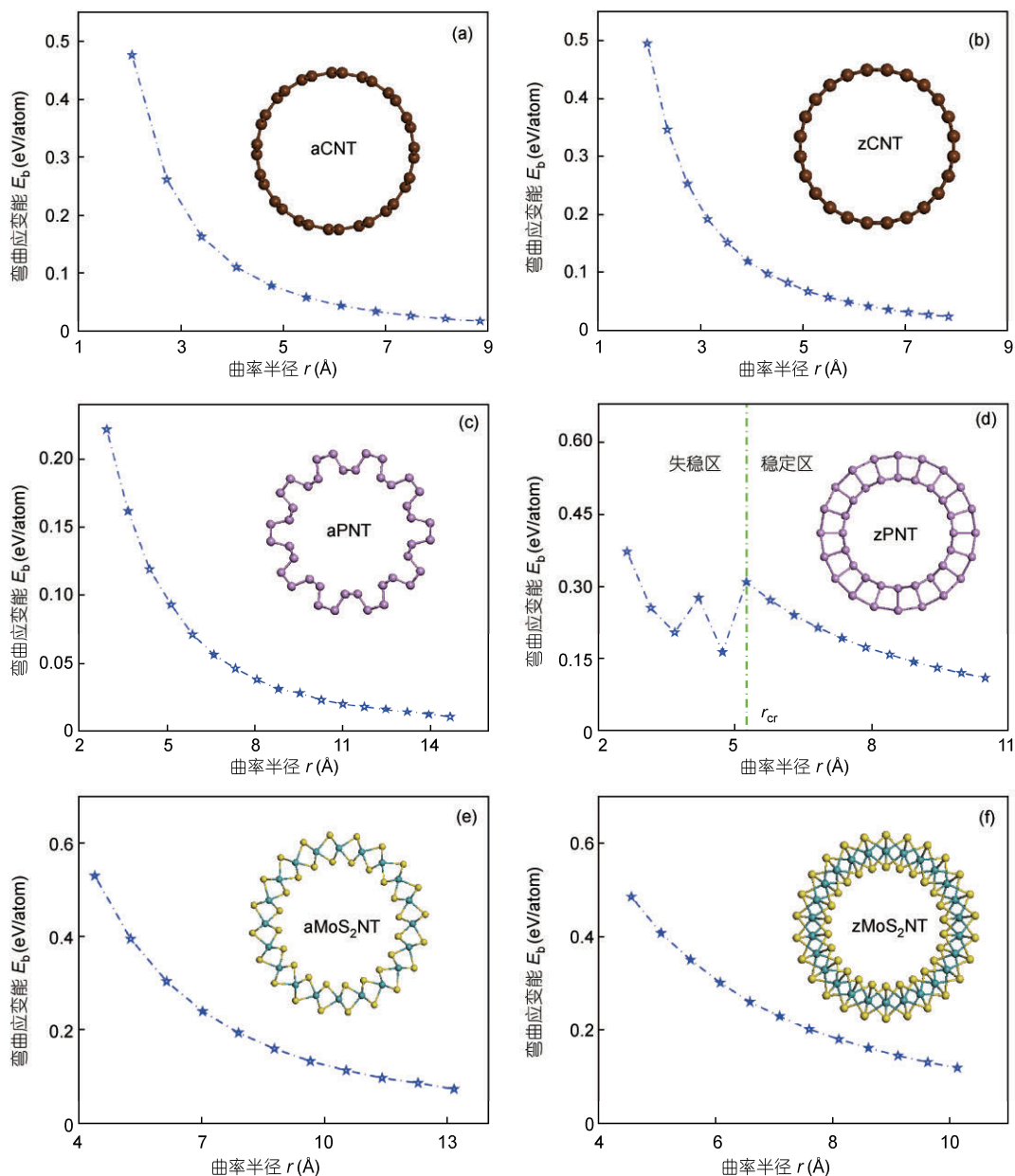


图2 (网络版彩色)不同二维晶体材料卷成纳米管时  $E_b$  随  $r$  的变化。(a), (b) 石墨烯; (c), (d) SLBP, 竖直的点划线为失稳区和稳定区分界线; (e), (f) SLMoS<sub>2</sub>. aCNT: 弓型碳纳米管; zCNT: 锯齿型碳纳米管; aMoS<sub>2</sub>NT: 弓型二硫化钼纳米管; zMoS<sub>2</sub>NT: 锯齿型二硫化钼纳米管

Figure 2 (Color online)  $E_b$  changes with  $r$  of curvature for (a), (b) graphene; (c), (d) SLBP (the vertical dot dash line separates buckling zone from non buckling zone); (e), (f) SLMoS<sub>2</sub>. aCNT: armchair carbon nanotube; zCNT: zigzag carbon nanotube; aMoS<sub>2</sub>NT: armchair molybdenum disulfide nanotube; zMoS<sub>2</sub>NT: zigzag molybdenum disulfide nanotube

弓型弯曲的  $B_{EI}$  为 1.251 eV, 前者是后者的 5 倍, 这就从连续介质理论的角度说明了过大的弯曲刚度是锯齿型弯曲过早出现失稳区的重要原因, 同时也说明了 SLBP 的弯曲变形体现了明显的各向异性特征。

作为对比, 利用弹性力学的梁弯曲公式(式(7))计算了 2 个方向的弯曲刚度(表 1), 其中,  $Y$  表示杨氏模量,  $\nu$  为泊松比<sup>[5]</sup>,  $h$  表示厚度, 为 2.104 或 5 Å<sup>[3]</sup>。

$$B_{EI} = \frac{Yh^3}{12(1-\nu^2)} \quad (7)$$

比较式(6)和(7)可知, 式(6)在弯曲应变能的基础上直接计算弯曲刚度, 既未涉及到任何材料常数, 也与层厚无关, 因此没有丢失任何物理力学方面的信息。而传统方法则需要通过拉压变形提取杨氏模量与泊松比之后再代入式(7)进行计算, 是一种经验性

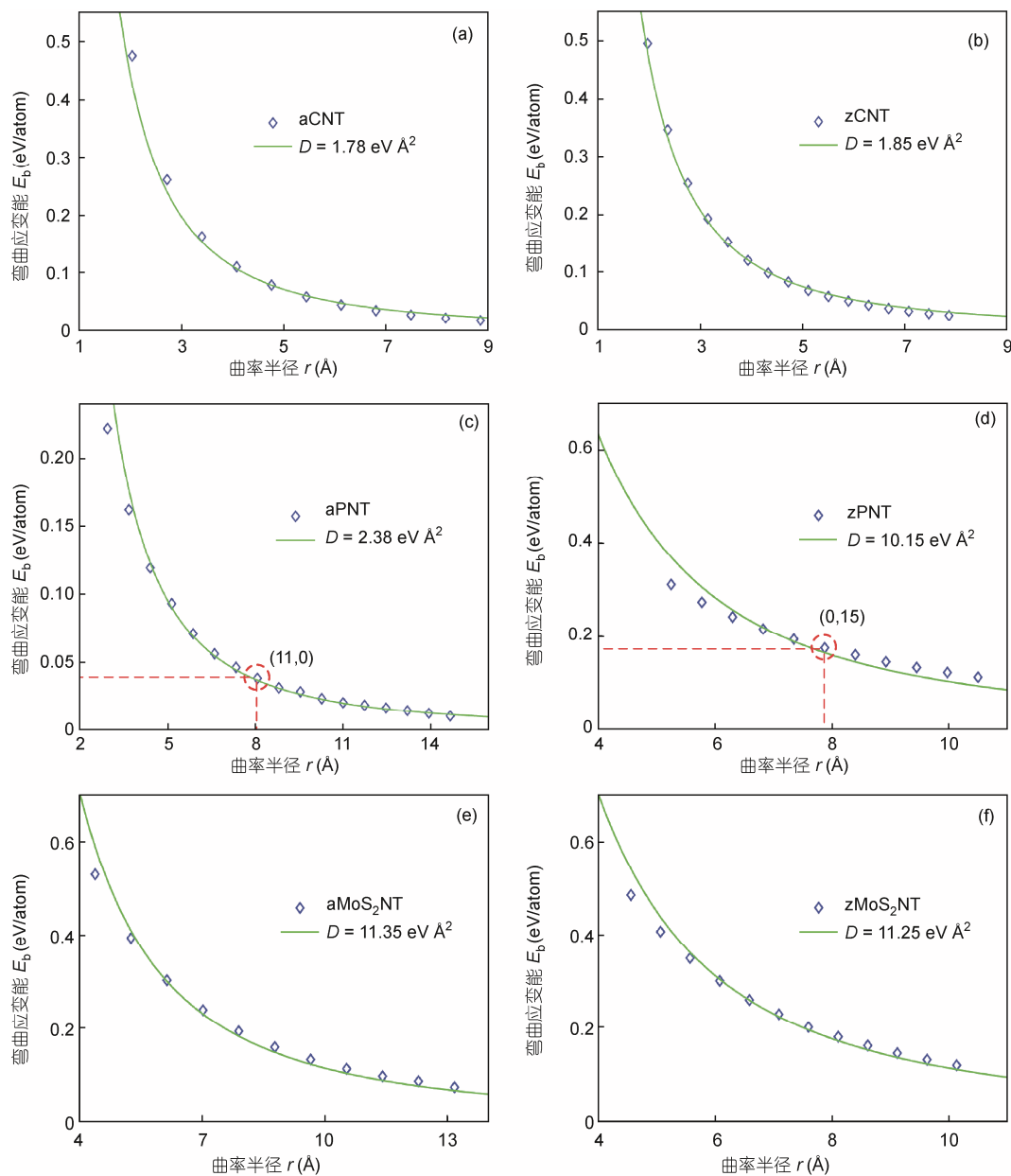


图3 (网络版彩色)依据  $E_b$  与  $r$  的变化关系得到的弯曲变形曲线及相应的弯曲系数  $D$ 。(a), (b) 石墨烯; (c), (d) SLBP, aPNT(11,0)与 zPNT(0,15) 是  $r$  相近的磷纳米管; (e), (f) SLMoS<sub>2</sub>。图中实线表示理论值, 菱形表示第一性原理的计算值

Figure 3 (Color online) Bending deformation curve and the corresponding bending coefficients  $D$  according to the relationship between  $E_b$  and  $r$  for graphene (a), (b); SLBP (c), (d) aPNT(11,0) and zPNT(0,15) are the black phosphorus nanotubes with the similar radius of curvature; SLMoS<sub>2</sub> (e), (f). The solid line is the theoretical curve, the rhombus is the data from first-principles calculations

的公式, 并且厚度大小一直存有争议<sup>[21-23]</sup>。表1详细给出了石墨烯, SLBP和SLMoS<sub>2</sub>在2种弯曲形式下的弯曲刚度, 并与经验势以及实测值进行了比较。从中可以看出石墨烯和SLMoS<sub>2</sub>的弯曲刚度基本上各向同性的, 而SLBP的弯曲刚度则与这2种材料存在明显的差异, 对弯矩的方向性更为敏感。

为了考察SLBP弯曲变形各向异性产生的物理机

制进而解释其过早的锯齿型失稳现象, 对SLBP平面结构、曲率半径相近的aPNT(11,0)( $r = 8.12 \text{ \AA}$ )和zPNT(0,15)( $r = 7.83 \text{ \AA}$ ) 2种纳米管构型的电荷密度图进行了分析(图4)。由于弯曲变形是一种曲率相关的变形, 因此考察该过程的初末态电荷密度图时, 应从垂直于力矩方向的切面来分析; 而zPNT(0,15)因其外侧磷原子是在弯曲变形中相互远离的, 相邻原子之



表 1 3种二维晶体的弯曲刚度值比较

Table 1  $B_{EI}$  for bending deformation in three kinds of two-dimensional crystals with different calculated methods or experiments

二维晶体名称	晶格基矢(Å)	$h(\text{Å})$	$S_0(\text{Å}^2/\text{atom})$	$B_{EI}(\text{eV})$	计算方法
石墨烯	$a_1=2.469$ $a_2=2.469$	0.66 <sup>[21,22]</sup>	2.639	1.2	实验测定 <sup>[24]</sup>
				1.349(弓型) 1.402(锯齿型)	密度泛函 经验势 <sup>[25]</sup>
SLBP	$a_1=4.613$ $a_2=3.299$	2.104或5 <sup>[3]</sup>	3.804	1.4	密度泛函
				1.251(弓型)	式(7)
				0.220(2.946)(弓型) 5.336(锯齿型)	密度泛函 式(7)
SLMoS <sub>2</sub>	$a_1=3.182$ $a_2=3.182$	3.129	2.923	1.306(17.532)(锯齿型)	密度泛函
				6.591~13.183	实验测定 <sup>[26]</sup>
				7.766(弓型) 7.697(锯齿型)	密度泛函 经验势 <sup>[27]</sup>
				9.61	

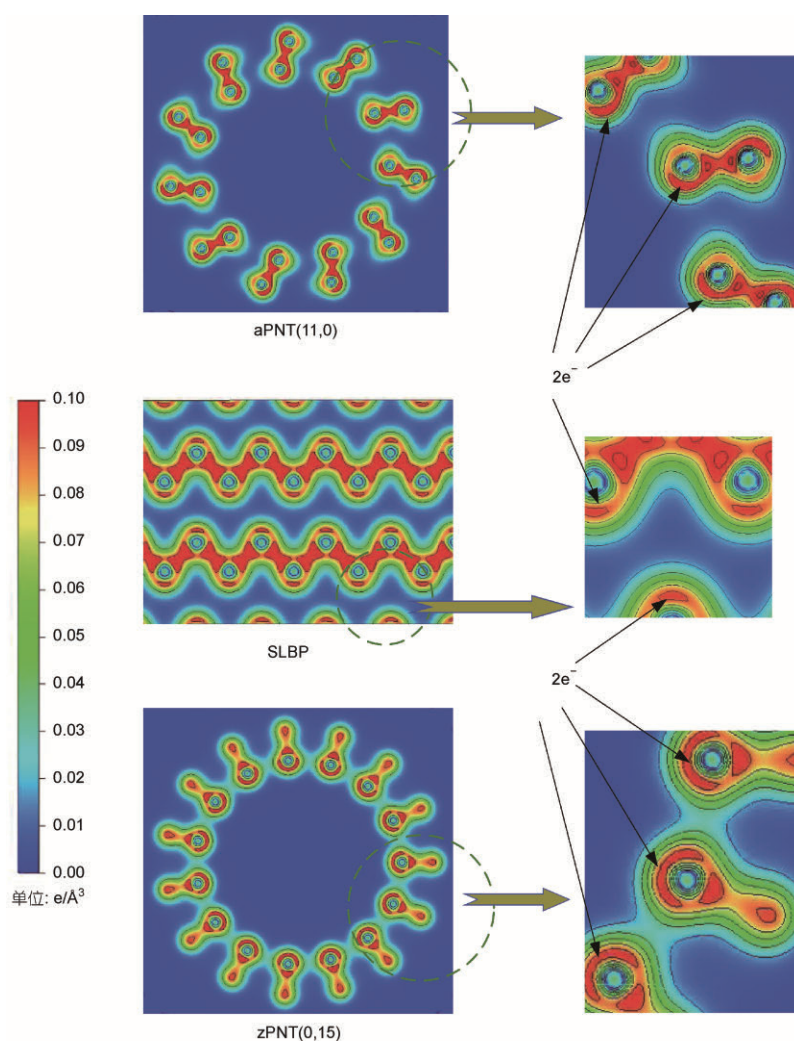


图 4 (网络版彩色)SLBP, aPNT(11,0), zPNT (0,15)的切面电荷密度图. 其中  $2e^-$ 表示磷原子上未成键的孤电子对

Figure 4 (Color online) Electronic density diagram (sectional view) in SLBP and the corresponding nanotubes aPNT(11,0) and zPNT(0,15). Lone pairs of phosphorus contain two electrons  $2e^-$  in all sectional drawings

间的电荷密度基本保持不变,故只应取其内侧切面进行分析。

从图4可以清楚看到,每种结构的磷原子上都有1对未参与成键的孤电子对,Boufelfel等人<sup>[28]</sup>对这一孤电子对在块体黑磷的相变问题中所起的关键性作用做了细致的研究。而SLBP弯曲成磷纳米管的过程也与各原子上孤电子对的排斥作用密切相关,这与Seifert和Hernández<sup>[19]</sup>在研究其同素异形体的纳米管能量升高所阐述的机理是一致的。对比图4中的aPNT(11,0)与zPNT(0,15)可以看出,zPNT(0,15)各原子的孤电子距离更近,从而导致了锯齿型弯曲比相近曲率半径的弓型弯曲具有更高的构型能(图3(c)和(d))。由此可见,孤电子对在抵抗弯曲变形方面起着不可估量的作用并最终导致了SLBP纯弯行为的各向异性。

当锯齿型弯曲的曲率半径达到它的临界值 $r_c$ 时,由Pauli不相容原理<sup>[29,30]</sup>可知,孤电子对在其所占据轨道上的饱和性必然会破坏其局域平衡,并进一步干扰SLPB的 $sp^3$ 杂化轨道,从而导致锯齿型弯曲的过早失稳。

目前已有文献[31]从分子力学的角度探讨了

SLBP的弯曲刚度,所计算的弓型弯曲和锯齿型弯曲的弯曲刚度分别为106和112 eV,与本文计算结果以及传统梁理论公式所得到的粗略结果相差约2个数量级。究其原因,与石墨烯和SLMoS<sub>2</sub>等二维材料相比,SLBP的晶体特征及其力学性质更加依赖其本身的电子特性,而分子力学只能在经典力学的框架下来表征其力学行为。

### 3 结论

将弯曲应变能的双曲规律同连续介质力学的应变能密度紧密结合,系统地研究了单层黑磷的纯弯曲变形行为,揭示了单层黑磷沿锯齿型方向弯曲时的失稳现象,并与石墨烯和SLMoS<sub>2</sub>的弯曲变形行为进行了比较。在此基础上,从连续介质力学的角度引入等效原子面积,计算了3种材料的弯曲刚度且与实测值和经验势的结果符合良好。结果表明单层黑磷的弯曲变形体现了明显的各向异性,刚度过大的锯齿型弯曲是导致其失稳区过早出现的力学根源,而单层黑磷孤电子对的排斥作用是弯曲变形呈现各向异性的主要物理机制,并结合Pauli不相容原理给出了失稳现象的细节描述。

### 参考文献

- 1 Xia F N, Wang H, Jia Y C, et al. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat Commun*, 2014, 5: 4458
- 2 Koenig S, Doganov R, Schmidt H, et al. Electric field effect in ultrathin black phosphorus. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 103106
- 3 Li L K, Yu Y J, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 372–377
- 4 Lu W L, Nan H Y, Hong J H, et al. Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization. *Nano Res*, 2014, 7: 853–859
- 5 Wei Q, Peng X H. Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 251915
- 6 Jiang J W, Park H S. Mechanical properties of single-layer black phosphorus. *J Phys D Appl Phys*, 2014, 47: 385304
- 7 Jiang J W, Park H S. Negative poisson's ratio in single-layer black phosphorus. *Nat Commun*, 2014, 5: 4727
- 8 Jiang J W, Rabczuk T, Park H S. A Stillinger-Weber potential for single-layer black phosphorus, and the importance of cross-Pucker interactions for negative poisson's ratio and edge stress-induced bending. arXiv: 1409.5297
- 9 Rodin A S, Carvalho A, Castro Neto A H. Strain-induced gap modification in black phosphorus. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 176801
- 10 Peng X H, Wei Q, Copple A. Strain-engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in two-dimensional phosphorene. *Phys Rev B*, 2014, 90: 085402
- 11 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev*, 1965, 140: 1133
- 12 Guo H Y, Lu N, Dai J, et al. Phosphorene nanoribbons, nanotubes and van der Waals multilayers. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 14051
- 13 Reddy J N. *Theory and Analysis of Elastic Plates and Shells*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006
- 14 Kresse G, Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 15 Kresse G, Furthmuller J. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci*, 1996, 6: 15–50

- 16 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 17 Hernández E, Goze C, Bernier P, et al. Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 4502–4505
- 18 Seifert G, Köhler T, Tenne R. Stability of metal chalcogenide nanotubes. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 2497–2501
- 19 Seifert G, Hernández E. Theoretical prediction of phosphorus nanotubes. *Chem Phys Lett*, 2000, 318: 355–360
- 20 Tan Q M. *Dimensional Analysis: With Case Studies in Mechanics*. Berlin: Springer, 2011
- 21 Yakobson B I, Brabec C J, Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 2511–2514
- 22 Ru C Q. Effective bending stiffness of carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2000, 62: 9973–9976
- 23 Huang Y, Wu J, Hwang K C. Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2006, 74: 033524
- 24 Nicklow R, Wakabayashi N, Smith H G. Lattice dynamics of pyrolytic graphite. *Phys Rev B*, 1972, 5: 4951
- 25 Lu Q, Arroyo M, Huang R. Elastic bending modulus of monolayer graphene. *J Phys D Appl Phys*, 2009, 42: 102002
- 26 Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano*, 2011, 5: 9703–9709
- 27 Jiang J W, Qi Z, Park H. Elastic bending modulus of single-layer molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>): Finite thickness effect. *Nanotechnology*, 2013, 24: 435705
- 28 Boufelfel S E, Seifert G, Grin Y, et al. Squeezing lone pairs: The A17 to A7 pressure-induced phase transition in black phosphorus. *Phys Rev B*, 2012, 85: 014110
- 29 Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. New Jersey: Wiley, 2004
- 30 Griffiths D J. *Introduction to Quantum Mechanics*. 2nd ed. New Jersey: Addison-Wesley, 2004
- 31 Jiang J W. Elastic bending modulus for single-layer black phosphorus. arXiv: 1410.3545

## Anisotropic bending behaviors and bending induced buckling in single-layered black phosphorus

PAN DouXing<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

<sup>2</sup> *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

The bending behavior of single-layered black phosphorus was systematically studied using density functional theory. Graphene, containing a single layer of molybdenum disulfide, was studied by considering changes in the bending strain energies as a function of the radius of the curvature. Bending-induced buckling in single-layered black phosphorus and its bent states were found along a zigzag direction as shown by the critical radius of the curvature. Combining the bending strain energies from first-principle calculations of the corresponding single-wall nanotubes of graphene, single-layered black phosphorus and single-layered molybdenum disulfide with the strain energy densities using pure bending plate theory and by the introduction of a simple equivalent atomic area, the bending stiffnesses of three kinds of two-dimensional crystals were calculated and found to be in good agreement with experimental and empirical results. We also show that the bending stiffness is 5.336 eV under zigzag bending and 1.251 eV under armchair bending in single-layered black phosphorus. Apparent anisotropic bending behavior was found where high bending stiffness under zigzag bending leads to a buckling phenomenon. With insight into the physical mechanism of the anisotropic bending behavior, electron density distributions in the single-layered black phosphorus and the corresponding armchair (11,0) and zigzag (0,15) black phosphorus nanotubes with a similar curvature radius were further analyzed. We show that the anisotropic bending behavior can be attributed to repulsive phosphorus lone pair interactions, which are stronger under zigzag bending compared with armchair bending. When a critical curvature radius is attained, the hybridized sp<sup>3</sup> orbitals in single-layered black phosphorus will be affected by the lone pairs according to Pauli's exclusion principle. The local equilibrium conditions of the electron clouds are thus disrupted and bending-induced buckling finally occurs.

**single-layered black phosphorus (SLBP), equivalent atomic area, bending stiffness, anisotropic, lone pairs**

doi: 10.1360/N972014-01241