

Фононный спектр двухслойных углеродных нанотрубок

© Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев

Волгоградский государственный университет,
400062 Волгоград, Россия

E-mail: genaivanchenko@yandex.ru, nikolay.lebedev@volsu.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2006 г.)

Представлены результаты исследования фононных спектров углеродных нанотрубок в рамках модели периодического кластера. Особое внимание уделено спектру двухслойных нанотрубок. Показано, что он разделен на две подзоны: наблюдаются акустические и оптические ветви колебаний. Обнаружена особенность дисперсионных фононных кривых — „дублетный“ характер. В спектре наблюдается акустическая ветвь, соответствующая взаимным продольным колебаниям двух нанотрубок, из которых состоит двухслойная углеродная нанотрубка, друг относительно друга.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-03-96501).

PACS: 61.46.Fg, 63.22.+m

1. Введение

Фононные моды углеродных нанотрубок (НТ) [1,2] были определены с помощью методик, подобных применяемым при вычислении их электронных свойств [1–7]. Поскольку элементарная ячейка НТ содержит $2N$ атомов, общее число степеней свободы будет $6N$. Для определения, какие из мод являются активными в спектрах ИК-поглощения и рамановского рассеяния, используется теория групп [8,9]. Колебательное представление может быть разложено по неприводимым представлениям точечной группы, соответствующей данной НТ. Так, для (n, n) НТ D_{nh} симметрии (т. е. те, для которых n есть четное число, а $n/2$ нечетно) колебательное представление должно быть разложено по следующим неприводимым представлениям [1,3]:

$$\begin{aligned} \Gamma^{\text{vib}} = & 4A_{1g} + 2A_{1u} + 4A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + 4B_{1u} \\ & + 2B_{2g} + 4B_{2u} + 4E_{1g} + 8E_{1u} + 8E_{2g} + 4E_{2u} \\ & + \dots + 8E_{(n/2-1)g} + 4E_{(n/2-1)u}. \end{aligned} \quad (1)$$

(Если $n/2$ четно, то коэффициенты 8 и 4 во второй строке перед неприводимыми представлениями E -типа взаимно переставляются.)

Например, для (6,6) трубки $N = 12$ (число степеней свободы равно 72) формула (1) дает 48 различных нормальных мод, поскольку для $n/2 - 1 = 2$ последние два члена в Γ^{vib} отсутствуют. В центре зоны Бриллюэна одна A_{2u} , одна E_{1u} и одна A_{2g} моды имеют нулевые частоты, так как они соответствуют трансляциям вдоль оси трубы или перпендикулярно ей и вращениям вокруг этой оси.

Чтобы проанализировать, какие моды являются ИК-активными, а какие — раман-активными, можно использовать соответствующие характеристические таблицы [8,9]. Для D_{nh} группы A_{2u} и E_{1u} являются ИК-активными, тогда как A_{1g} , E_{1g} и E_{2g} будут раман-активными. Таким образом, в центре зоны Бриллюэна оказываются

8 частот ИК-активных мод ($A_{2u} + 7E_{1u}$) и 16-раман-активных частот ($4A_{1g} + 4E_{1g} + 8E_{2g}$). Важно отметить, что число ИК- и раман-активных мод не зависит от диаметра НТ. Это остается справедливым для других классов НТ. Однако частоты этих мод изменяются с диаметром.

В случае „arm-chair“ НТ с D_{nd} симметрией (n нечетно) аналогичные исследования приводят к тому, что будет существовать 7 ИК-активных и 15 раман-активных частот. „Zig-zag“ НТ D_{nh} - и D_{nd} -симметрией будут также иметь 7 ИК-активных и 15 раман-активных частот.

Хиральные НТ принадлежащие к группам симметрии C_n -типа, для которых колебательное представление содержит следующие неприводимые представления [1,3]:

$$\Gamma^{\text{vib}} = 6A + 6B + 6E_1 + 6E_2 + \dots + 6E_{(N/2-1)g}. \quad (2)$$

В этом случае моды A и E_1 оказываются ИК-активными, а моды A , E_1 и E_2 — раман-активными. Имеется существенная разница между (n, n) и $(n, 0)$ НТ, с одной стороны, и хиральными — с другой. В первом случае свертывание зоны приводит к переносу точки M в центр зоны Бриллюэна (точка Γ), тогда как для хиральных труб точка M никогда не накладывается на точку Γ . Это предполагает, что для (n, n) и $(n, 0)$ НТ должен быть больший разброс в ИК- и раман-частотах, чем для хиральных труб.

Частоты колебательных мод однослойных НТ могут быть вычислены из спектра двумерного графенового слоя с помощью уравнения [1,3]

$$\omega_{1D}(\mathbf{k}) = \omega_{2D}(k\mathbf{K}_2 + \mu\mathbf{K}_1), \quad \mu = 0, 1, 2, \dots, N - 1,$$

где ω_{1D} — частота колебательной моды для одномерной трубы, ω_{2D} — частота для двумерного графенового слоя, k — волновой вектор в направлении \mathbf{K}_2 в обратном пространстве (т. е. вдоль оси трубы) и μ есть целое число волновых векторов вдоль направления \mathbf{K}_1 перпендикулярно оси трубы.

Это выражение используется для вычисления изменения ИК- и раман-активных мод от НТ радиуса. Частоты вычисляются в центре зоны Бриллюэна, поскольку только моды, близкие к этой точке, являются раман- и ИК-активными. В спектрах первого порядка.

2. Фононный спектр однослойных углеродных нанотрубок

Фононный спектр однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) был рассчитан методами классической механики (Гамильтонов формализм) в приближении графитового слоя [10]. Геометрическая модель ОУНТ наглядно изображена на рис. 1. При этом соседние атомы кристаллической решетки изначально считаются неидентичными (узлы A соединены только с узлами B , и наоборот), Тогда радиус-векторы узлов подрешеток A и B можно представить в виде

$$\mathbf{r}_{ij}^A = i\Delta_1 + j\Delta_2, \quad \mathbf{r}_{ij}^B = i\Delta_1 + j\Delta_2, \quad \mathbf{r}_{ij}^B = \mathbf{r}_{ij}^A = \Delta_3,$$

где векторы Δ_s — базисные векторы трансляций графитового слоя ($s = 1, 2, 3$).

Запишем обобщенные импульсы атомов обоих типов

$$\mathbf{p}_{ij}^A = \mathbf{p}_{ij}^A m, \quad \mathbf{p}_{ij}^B = \mathbf{p}_{ij}^B m.$$

Гамильтониан ОУНТ в гармоническом приближении можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i,j} \left(\frac{(p_{ij}^A)^2}{2m} + \frac{(p_{ij}^B)^2}{2m} \right) + \frac{\mathcal{N}}{2} \sum_{i,j} \left[(\mathbf{r}_{ij}^A - \mathbf{r}_{i-1,j}^B)^2 \right. \\ & + (\mathbf{r}_{ij}^A - \mathbf{r}_{i-1,j+1}^B)^2 + (\mathbf{r}_{ij}^A - \mathbf{r}_{ij}^B)^2 + (\mathbf{r}_{ij}^B - \mathbf{r}_{i+1,j}^A)^2 \\ & \left. + (\mathbf{r}_{ij}^B - \mathbf{r}_{i+1,j-1}^A)^2 + (\mathbf{r}_{ij}^B - \mathbf{r}_{ij}^A)^2 \right], \end{aligned} \quad (3)$$

где m — масса атома углерода, \mathcal{N} — константа связи соседних атомов углерода.

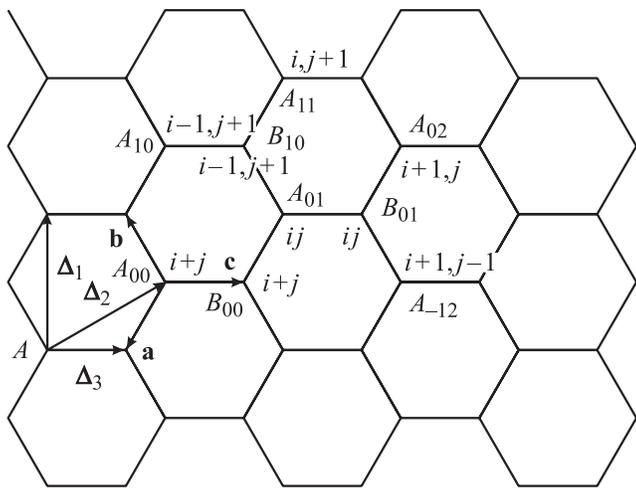


Рис. 1. Геометрическая модель ОУНТ.

Используя гамильтониан, можно записать уравнения движения атомов

$$\dot{p}_{ij} = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial q_{ij}},$$

решение которых будем искать в виде плоских волн

$$r_{ij}^A = A \exp(i\omega t - ik r_{ij}^A), \quad r_{ij}^B = B \exp(i\omega t - ik r_{ij}^B).$$

После подстановки решений в уравнения колебаний получается система линейных алгебраических уравнений, из условия разрешимости которой следует дисперсионное уравнение

$$\begin{aligned} (\omega^2 - 6\omega_0^2)^2 - 4\omega_0^4 \left[3 + 2 \cos(\sqrt{3} a_c k_x) \right. \\ \left. + 2 \cos\left(\frac{3}{2} a_c k_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a_c k_y\right) \right. \\ \left. + 2 \cos\left(\frac{3}{2} a_c k_x - \frac{\sqrt{3}}{2} a_c k_y\right) \right] = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Решения уравнения имеют вид

$$\omega_{1,2}^2 = 6\omega_0^2 \pm 2\sqrt{\mu}, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} \mu = & 1 + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_c k_y\right) \\ & + 4 \cos\left(\frac{3}{2} a_c k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_c k_y\right). \end{aligned}$$

Для того чтобы перейти к дисперсионным соотношениям для НТ, рассмотрим циклические граничные условия. Пусть N — число гексагонов по периметру НТ, тогда

$$r_{ij}^A = r_{i+N,j}^A,$$

окончательный вид граничных условий принимает вид

$$\frac{3}{2} k_x a_c + \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a_c = 2\pi \frac{n}{N}. \quad (6)$$

Аналогичны граничные условия вдоль длины НТ. Пусть M — число гексагонов вдоль оси НТ, тогда циклические граничные условия будут иметь вид

$$\frac{3}{2} k_x a - \frac{3\sqrt{3}}{2} k_y a = 2\pi \frac{m}{M}. \quad (7)$$

Из граничных условий можно выразить k_x и k_y

$$k_x = \frac{\pi}{a} \left(\frac{n}{N} + \frac{m}{3M} \right), \quad k_y = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\pi}{a} \left(\frac{n}{N} - \frac{m}{M} \right). \quad (8)$$

На рис. 2–4 изображены дисперсионные кривые фононов в различных ОУНТ. На графиках видны акустические и оптические ветви колебаний, фононный спектр разделен на две подзоны. Для полупроводниковых НТ (рис. 2) наблюдается запрещенная щель в фононном спектре шириной около 0.02 eV. Проводящие УНТ (рис. 3, 4) такой щели в фононном спектре не имеют.

Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися данными по фононным спектрам ОУНТ [11].

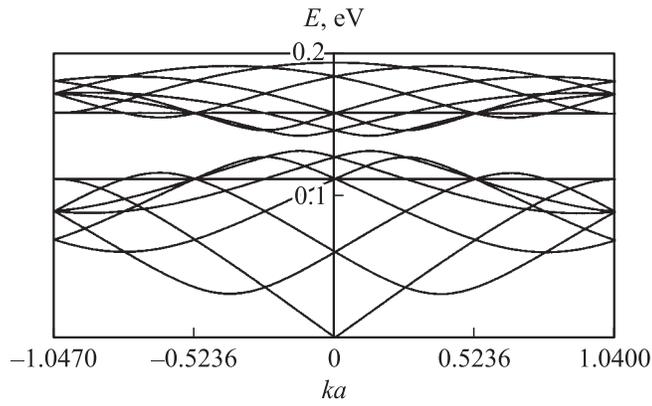


Рис. 2. Фононный спектр углеродной (8,0) ОНТ.

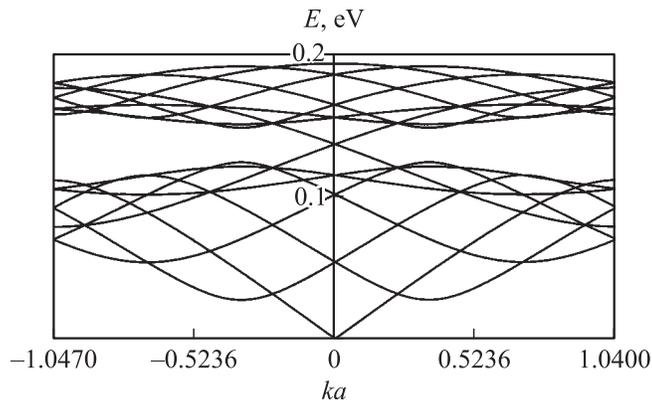


Рис. 3. Фононный спектр углеродной (9,0) ОНТ.

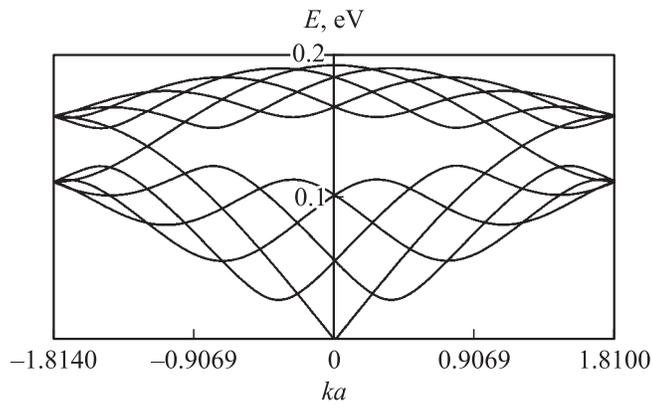


Рис. 4. Фононный спектр углеродной (5,5) ОНТ.

3. Фононный спектр двухслойных нанотрубок

Фононный спектр двухслойных углеродных нанотрубок (ДУНТ) был рассчитан методом, продемонстрированным выше [12]. Геометрическая модель ДУНТ наглядно изображена на рис. 5. При этом соседние атомы кристаллической решетки изначально считаются неидентичными (узлы *A* соединены только с узлами *B*,

и наоборот). Соседние слои ДУНТ считаем расположенными по типу упаковки *ABAB* (рис. 5, *a*). Тогда радиус-векторы узлов подрешеток *A* и *B* одной ОУНТ и *C* и *D* другой ОУНТ можно представить в виде

$$r_{ij}^a = i\Delta_1 + j\Delta_2, \quad r_{ij}^b = r_{ij}^a + \Delta_3,$$

$$r_{ij}^c = r_{ij}^b + \Delta_4, \quad r_{ij}^d = r_{ij}^c + \Delta_3.$$

Обобщенные импульсы атомов обоих типов

$$p_{ij}^a = \dot{q}_{ij}^a m, \quad p_{ij}^b = \dot{q}_{ij}^b m, \quad p_{ij}^c = \dot{q}_{ij}^c m, \quad p_{ij}^d = \dot{q}_{ij}^d m.$$

Гамильтониан ДУНТ в гармоническом приближении можно записать в следующем виде:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i,j} [(p_{ij}^a)^2 + (p_{ij}^b)^2 + (p_{ij}^c)^2 + (p_{ij}^d)^2]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left\{ \mathcal{N}_0 [(r_{ij}^a - r_{ij}^b)^2 + (r_{ij}^a - r_{ij-1}^b)^2 + (r_{ij}^a - r_{i+1,j-1}^b)^2 + (r_{ij}^c - r_{ij}^d)^2 + (r_{ij}^c - r_{ij-1}^d)^2 + (r_{ij}^c - r_{i+1,j-1}^d)^2] + \mathcal{N}_1 (r_{ij}^c - r_{ij}^b)^2 + \mathcal{N}_2 [(r_{ij}^d - r_{ij+1}^a)^2 + (r_{ij}^d - r_{i-1,j+1}^a)^2 + (r_{ij}^d - r_{i-1,j+2}^a) + (r_{ij}^d - r_{ij}^b)^2 + (r_{ij}^d - r_{ij+1}^b)^2 + (r_{ij}^d - r_{i-1,j+1}^b)^2] \right\}, \quad (9)$$

где *m* — масса атома углерода; $\mathcal{N}_0, \mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2$ — константы различных связей атомов углерода в отдельных графитовых слоях и между слоями.

Аналогично случаю ОУНТ можно записать уравнения движения атомов с учетом гамильтониана, решение которых также выбирается в виде плоских волн. Далее также получается система однородных линейных алгебраических уравнений. Решая эту систему, получаем

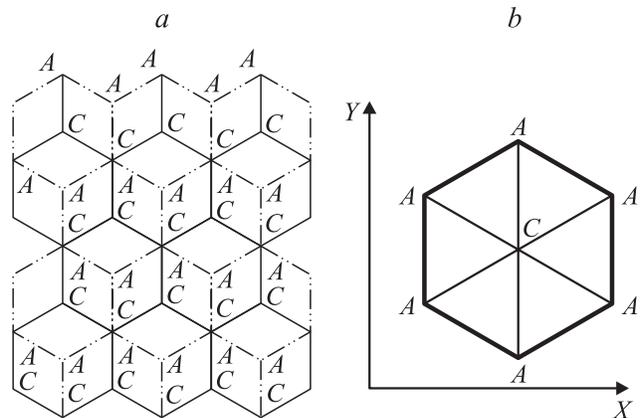


Рис. 5. Геометрическая структура модели ДУНТ: *a* — расположение графитовых плоскостей со структурой упаковки типа *ABAB*; *b* — схема диагональных переходов между трубками.

дисперсионное уравнение для нахождения фононного спектра ДУНТ,

$$\begin{aligned}
 & 2(\omega_0^6 - \omega_2^2(3\omega_2^2 + \omega_1^2)\omega_0^2 + \omega_2^4(-\omega_1^2 + \omega^2))\omega_0^2 \\
 & \times \left(2 \cos\left(\frac{3}{2}k_x a_0\right) \left(\cos\left(\frac{3}{2}k_x a_0\right) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \cos\left(\frac{3}{2}\sqrt{3}k_y a_0\right) \right) - 1 \right) \\
 & + 2\omega_0^8 \left(2 \cos(\sqrt{3}k_y a_0) (\cos(3k_x a_0) + \cos(\sqrt{3}k_y a_0)) - 1 \right) \\
 & + \left(20\omega_0^8 + 12(-6\omega_2^2 - \omega_1^2 + 2\omega^2)\omega_0^6 \right. \\
 & \left. + (-90\omega_2^4 + 6(4\omega^2 - 7\omega_1^2)\omega_2^2 - 4\omega^2(-\omega_1^2 + \omega^2))\omega_0^4 \right. \\
 & \left. + 2(-18\omega_2^4 + (18\omega^2 - 21\omega_1^2)\omega_2^2 + 2\omega^2\omega_1^2)\omega_2^2\omega_0^2 \right. \\
 & \left. - 2(6(\omega_1^2 - \omega^2)\omega_2^2 + (2\omega^2 - 3\omega_1^2)\omega^2)\omega_2^4 \right) \\
 & \times \left(2 \cos\left(\frac{1}{2}\sqrt{3}k_y a_0\right) \left(\cos\left(\frac{3}{2}k_x a_0\right) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \cos\left(\frac{1}{2}\sqrt{3}k_y a_0\right) \right) - 1 \right) + 42\omega_0^8 + 36(\omega_1^2 - 2\omega^2 \\
 & + 6\omega_2^2)\omega_0^6 + 12(24\omega_2^4 + (-24\omega^2 + 11\omega_1^2)\omega_2^2 \\
 & + 4\omega^2(-\omega_1^2 + \omega^2))\omega_0^4 + 6(18\omega_2^4 + (22\omega_1^2 - 37\omega^2)\omega_2^2 \\
 & + 2(-10\omega_1^2 + 9\omega^2)\omega^2\omega_2^2 + 3\omega_1^2\omega^4 - 2\omega^6)\omega_0^2 \\
 & + 36(\omega_1^2 - \omega^2)\omega_2^6 + 3(-18\omega_1^2 + 13\omega^2)\omega^2\omega_2^4 \\
 & + 3(-4\omega^2 + 7\omega_1^2)\omega^4\omega_2^2 + \omega^6(\omega^2 - 2\omega_1^2) = 0.
 \end{aligned} \tag{10}$$

Циклические граничные условия ставятся аналогично случаю ОУНТ.

На рис. 6–8 изображены дисперсионные кривые фононов в различных ДУНТ. На графиках видно, что,

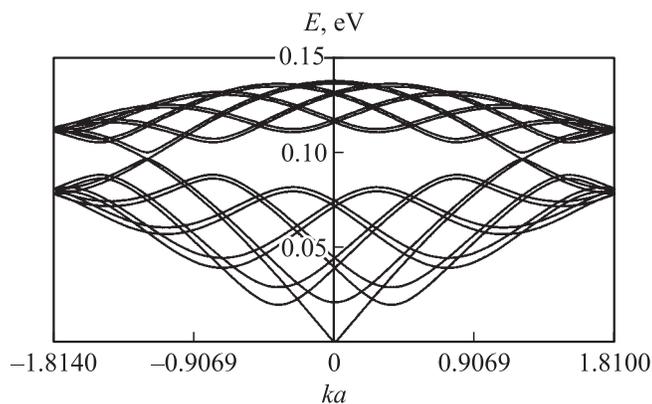


Рис. 6. Фононный спектр ДУНТ (5,5)@(10,10).

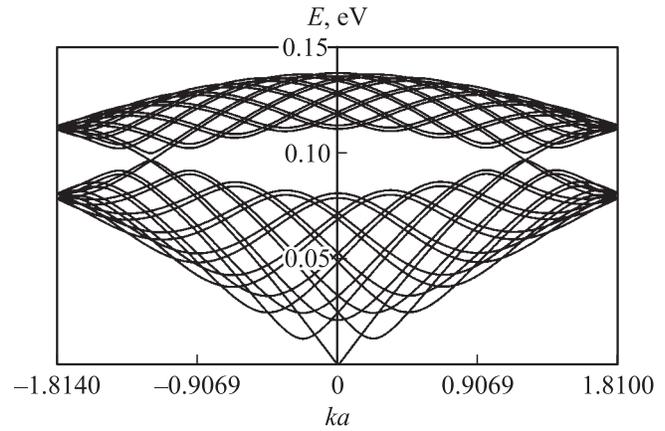


Рис. 7. Фононный спектр ДУНТ (8,8)@(13,13).

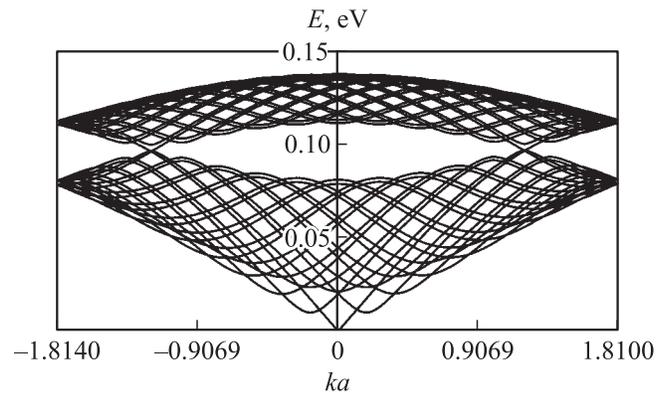


Рис. 8. Фононный спектр ДУНТ (10,10)@(15,15).

так же как в ОУНТ, фононный спектр разделен на две подзоны: наблюдаются акустические и оптические ветви колебаний. В спектре ДУНТ, составленных из проводящих ОУНТ, также отсутствует щель. Кроме того, хорошо видна особенность дисперсионных кривых, соответствующих ДУНТ — это „дублетные“ кривые. При стремлении $k \rightarrow 0$, наблюдается акустическая ветвь с частотой, стремящейся к 0. Данная мода колебаний соответствует смещению ДУНТ как целой. Но наблюдается и вторая акустическая ветвь, соответствующая взаимным продольным колебаниям двух НТ, из которых состоит ДУНТ, друг относительно друга.

4. Заключение

Сформулируем основные полученные результаты и выводы.

1) Проведено исследование фононных спектров однослойных и двухслойных УНТ в рамках модели периодического кластера. Полученные фононные спектры ОУНТ в целом согласуются с литературными данными. В спектрах полупроводящих трубок существует щель между акустической и оптической зонами в отличие от проводящих НТ. Кроме того, в „zig-zag“ структурах

обнаружены фононные моды, соответствующие стоячим волнам, в которых атомы колеблются в противофазе, компенсируя перенос энергии.

2) Обнаружена особенность дисперсионных кривых, присущая ДУНТ. „Дублетные“ фононные моды отличают двухслойные трубчатые структуры от других объектов. Данная особенность может быть использована для экспериментальной идентификации таких объектов.

3) Данная особенность фононного спектра ДУНТ может влиять на характер проводимости при учете электрон-фононного взаимодействия. Это является предметом дальнейших исследований.

Авторы статьи выражают горячую благодарность М.Б. Белоненко (Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет) за продуктивное обсуждение результатов настоящей работы и ценные советы.

Список литературы

- [1] П. Харрис. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Техносфера, М. (2003). 336 с.
- [2] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. Carbon nanotubes. Basic concepts and physical properties. Wiley-VCH Verlag, Berlin (2003). 218 p.
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. Science of fullerenes and carbon nanobutes. Academic Press, N.Y. etc. (1996). 965 p.
- [4] R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Phys. Rev. B **47**, 16 671 (1993).
- [5] R.A. Jishi, L. Venkataraman, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Chem. Phys. Lett. **209**, 77 (1993).
- [6] R.A. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. J. Phys. Soc. Japan **63**, 2252 (1994).
- [7] P.C. Eklund, J.M. Holden, R.A. Jishi. Carbon. **33**, 959 (1995).
- [8] Р.А. Эварестов, В.А. Смирнов. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. ЛГУ, Л. (1987). 375 с.
- [9] А.Б. Болотин, Н.Ф. Степанов. Теория групп и ее применение в квантовой механике молекул. УАВ „Elcom“, Вильнюс (1999). 248 с.
- [10] Г.С. Иванченко, Н.Г. Лебедев. В сб.: Шестая Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. С.-Петербург (2004). С. 81.
- [11] R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Physical properties of carbon nanotubes. Imperial College Press (1999). 251 p.
- [12] G.S. Ivanchenko, N.G. Lebedev. In: Abstracts of 7th Biennial International Workshop „Fullerenes and Atomic clusters“ St. Petersburg, Ioffe Physico-Technical Institute (2005). P. 281.