

CZU: 539.233:621.315:536.2

## ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ В ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТАХ

Артур АСКЕРОВ

Молдавский государственный университет

Предпринято теоретическое исследование фононных спектров в графеновых нанолентах. Расчёты фононных спектров выполнены в рамках модели полей валентных сил (ПВС) для двух типов полосок: «armchair» и «zigzag». Показано, что тип полоски, определяющий вид её границ, оказывает сильное влияние на энергетические спектры фононов, что в свою очередь ведет к влиянию на основные кинетические коэффициенты – электропроводность и теплопроводность.

**Ключевые слова:** графен, нанолента, модель валентных связей, фононы, энергетические спектры.

### PHONON SPECTRA IN GRAPHENE NANORIBBONS

Phonon energy spectra of arm-chair and zigzag graphene nanoribbons were investigated within valence-force-field model of lattice vibrations. It was established that the type of nanoribbons (arm-chair or zigzag), determining the shape of their boundaries, strongly influences the phonon energy. The latter may lead to the dependence of basic kinetic coefficients (thermal conductivity and electrical conductivity) on boundary shapes.

**Keywords:** graphene, nanoribbon, valence-force-field, phonons, energy spectra.

### Введение

Теплопроводность в плоских графеновых структурах представляет большой научный и технический интерес, поскольку может быть использована для создания материалов с высокой теплопроводностью [1]. Такие материалы найдут применение при изготовлении термоинтерфейсов и теплопроводящих каналов для микрочипов, обладающих высоким тепловыделением. Для сравнения расчётов с экспериментом хорошо подходят графеновые полоски. Нами были рассмотрены два типа графеновых полосок: горизонтально ориентированные (armchair) и вертикально ориентированные (zigzag).

Рассмотрим монослой (плоскость) графена, Рис.1 [2]. Графен представляет собой лист из одиночного слоя атомов углерода, то есть монослой графита. Атомы в нём связаны благодаря  $sp^2$  гибридизации и упорядочены в плоскую гексагональную решётку. Элементарная ячейка показана в виде заштрихованного ромба, построенного на двух базисных векторах  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}, 0)$  и  $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}, 0)$ , где  $a = 1,42 \text{ \AA}$  – расстояние между двумя ближайшими атомами. Длина базисного вектора решётки в плоскости слоя  $a_1 = a_2 = a\sqrt{3} \approx 2,46 \text{ \AA}$ . Как видно из Рис.1, в элементарной ячейке графена находятся два атома углерода, относящихся к разным подрешёткам. Одна подрешётка смещена относительно другой на величину  $a$ .

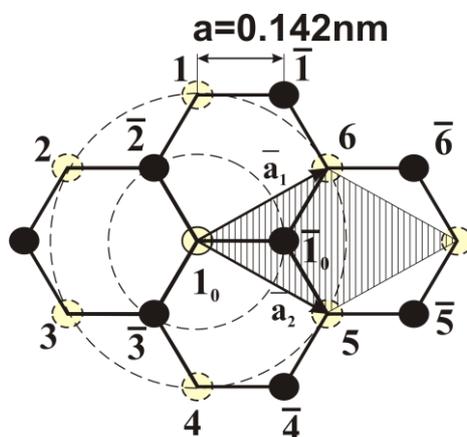


Рис.1. Структура атомной решётки однослойного графена.

В расчётах учитывалось взаимодействие атома с его ближайшими соседями из первой сферы и более дальними из второй сферы. Атомы первой подрешётки Браве обозначены на Рис.1 белыми кружочками (нестрихованными), атомы второй подрешётки Браве обозначены чёрными кружочками (штрихованными). Атом  $1_0$  первой подрешётки Браве окружён тремя атомами ( $\bar{1}_0, \bar{2}, \bar{3}$ ) второй подрешётки Браве. Малой пунктирной окружностью радиуса  $a$  показана первая сфера взаимодействующих атомов. Шесть атомов (1,2,3,4,5,6), принадлежащих второй сфере взаимодействия, находятся на бóльшей пунктирной окружности радиуса  $a\sqrt{3}$ . Эти атомы принадлежат той же подрешётки Браве, что и центральный атом  $1_0$ .

Горизонтально ориентированные полосы (*armchair*) имеют бесконечный размер по горизонтали, а по вертикали ограничены некоторым количеством ячеек. На Рис.2 показаны атомы, которые составляют трансляционный элемент. Эти участки выделены жирным контуром. Копируя эти участки вдоль горизонтали, можно получить всю структуру.

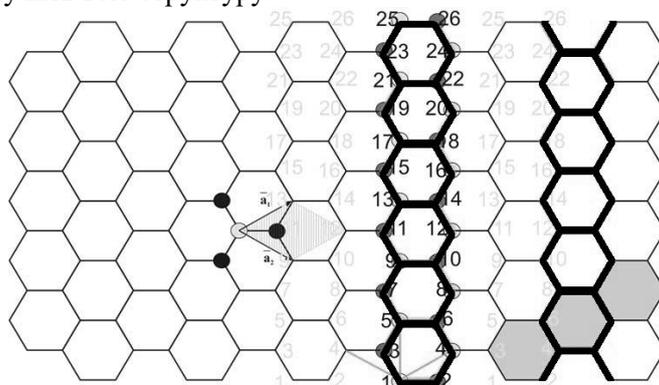


Рис.2. Горизонтальная полоска графена (*armchair*).

Вертикально ориентированные полосы (*zigzag*) имеют бесконечный размер по вертикали, а по горизонтали ограничены некоторым количеством ячеек. На Рис.3 жирными контурами выделены атомы, составляющие трансляционный элемент. Это различного вида змейки. Копируя эти участки вдоль вертикального направления, можно получить всю полоску.

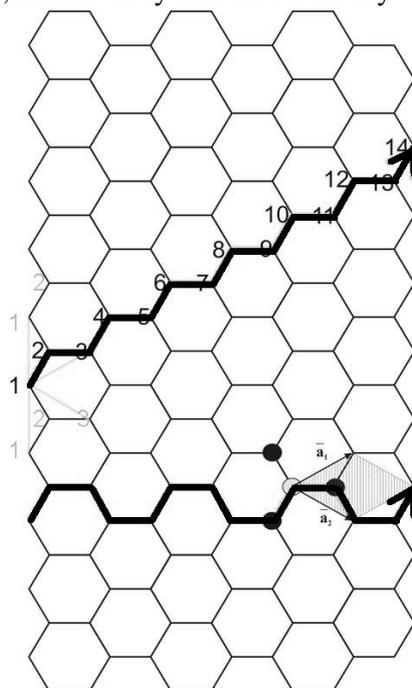


Рис.3. Вертикальная (*zigzag*) полоска графена.

### Применяемые методы

Для исследования фоновых свойств графена использовалась модель полей валентных сил. В расчётах плоских структур применялись граничные условия для свободных внешних поверхностей. Использовались следующие потенциалы:

- Stretching-взаимодействие. Соседний атом движется вдоль прямой, соединяющей его с центральным атомом. На него действует квазиупругая сила. Этот потенциал используется для учёта первой и второй сфер взаимодействия.

- Bending-взаимодействие в плоскости графена. Расстояние от соседних атомов до центрального не меняется, но меняется угол между соединяющими их прямыми. Bending-взаимодействие – это трёхчастичное взаимодействие, описывающее изгиб угла. Принимается во внимание первая сфера взаимодействия [3].

- Bending-взаимодействие перпендикулярно атомной плоскости графена. Расстояние от соседних атомов до центрального не меняется, но меняется угол между соединяющими их прямыми. Перпендикулярное Bending-взаимодействие – это трёхчастичное взаимодействие, описывающее изгиб угла при отклонении атома перпендикулярно атомной плоскости графена. Принимается во внимание первая и вторая сферы взаимодействия.

- Stretching-stretching - взаимодействие. Два соседних атома движутся вдоль прямых. Угол между этими прямыми не меняется. Это также трёхчастичное взаимодействие. Принимается во внимание первая и вторая сферы взаимодействия.

Рассмотрим потенциальную энергию растяжения связей  $V$  между центральным атомом  $j=1_0$  и его окружением, Рис.1. Она может быть представлена в виде суммы парных взаимодействий:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad (1)$$

где  $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$  – частичный потенциал взаимодействия атомов номер  $i$  и  $j$ ,  $\vec{r}_i$  – радиус-вектор атома  $i$ .

Трёхчастичная потенциальная энергия имеет вид  $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j, \vec{r}_k - \vec{r}_j)$ ,  $i, k \neq j$  с учётом любого числа сфер взаимодействия и описывается двухчастичным потенциалом. В гармоническом приближении потенциалы являются квадратическими функциями смещений из положения равновесия, а силы – линейными функциями. Удобно ввести силовые константы взаимодействия между  $i$  – ым и  $j$  – ым атомами. В этой работе мы ограничились 2-мя сферами: ближайшей из 3-х атомов и второй из 6-ти атомов.

В результате взаимодействия атома  $j$  со всеми остальными атомами кристаллической решётки на него действует сила  $\vec{F}(j)$ . Компонента  $F_\alpha(j)$ , действующей на атом  $j$  силы  $\vec{F}(j)$ , находится по формуле:

$$F_\alpha(j) = - \frac{\partial V}{\partial u_\alpha(j)} = - \sum_{i(i \neq j)} \frac{\partial V(\vec{r}_{ij})}{\partial u_\alpha(j)}, \quad (2)$$

где  $V$  – полная потенциальная энергия атома  $j=1_0$  внутри кристаллической решётки,  $u_\alpha(j)$  –  $\alpha$ -компонента смещения атома  $j$  из положения равновесия,  $V(\vec{r}_{ij}) = V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$  – частичный потенциал взаимодействия атомов  $i$  и  $j$ .

Формула (2) – универсальная, справедливая как для двухчастичных, так и для трёхчастичных взаимодействий.

С другой стороны, силу, действующую на атом  $j$ , можно представить в виде выражения

$$F_\alpha(j) = - \sum_{\beta, i(i \neq j)} \Phi_{\alpha\beta}(i, j) u_\beta(ij), \quad (3)$$

где  $\Phi_{\alpha\beta}(i, j)$  – силовая константа взаимодействия атомов  $i$  и  $j$ ,  $u_\beta(ij) = u_\beta(i) - u_\beta(j)$  – разница между  $\beta$ -компонентами смещений атомов  $i$  и  $j$ .

Действующую на атом  $j$  силу представим в стандартной форме в виде суммы парных взаимодействий атома  $j$  со всеми окружающими его атомами  $i$ .

$$M \ddot{u}_\alpha(j) = F_\alpha(j) = \sum_{i(i \neq j)} F_\alpha(ij) = - \sum_{\beta, i(i \neq j)} \Phi_{\alpha\beta}(i, j) u_\beta(ij), \quad (4)$$

где  $\Phi_{\alpha\beta}(i, j)$  – силовая константа взаимодействия атомов  $i$  и  $j$ ,  $M$  – масса атома,  $u_\beta(ij) = u_\beta(i) - u_\beta(j)$  – разница между  $\beta$ -компонентами смещений атомов  $i$  и  $j$ .

Используем для смещений  $u_\beta(j), u_\beta(i)$  Фурье представление. Все атомы каждой из подрешёток Браве  $k$  имеют одинаковую амплитуду колебаний –  $u_\beta(\vec{q}, k)$ . Величина  $\beta$ -компоненты смещения атома с номером  $j$  определяется фазой волны и может быть записана как

$$u_\beta(j) = u_\beta(\vec{q}, k) e^{i(\vec{q}\vec{n}(j) + \omega t)}, \quad \beta = x, y, z, \quad (5)$$

где  $k$  – номер подрешётки Браве, может принимать номера  $k = 1, \bar{1}$ ,  $u_\beta(\vec{q}, k)$  –  $\beta$ -компонента амплитуды колебаний атомов, принадлежащих  $k$ -ой подрешётке,  $\vec{q}$  – волновой вектор,  $\vec{n}(j)$  – радиус-вектор ячейки, в которой находится атом  $j$ ,  $\omega$  – круговая частота колебаний атомов,  $t$  – время;

Подставляя это выражение в (4), получаем:

$$M \omega^2 u_\alpha(j) = \sum_{\beta, i(i \neq j)} \Phi_{\alpha\beta}(i, j) u_\beta(ij), \quad (6)$$

где  $\Phi_{\alpha\beta}(i, j)$  – силовая константа взаимодействия атомов  $i$  и  $j$ ,  $M$  – масса атома,  $\omega$  – круговая частота колебаний атомов,  $u_\beta(ij) = u_\beta(i) - u_\beta(j)$  – разница между  $\beta$ -компонентами смещений атомов  $i$  и  $j$ .

Рассмотрим горизонтальную (*armchair*) полосу из монослоя графена, Рис.2. Выберем способ нумерации атомов, который показан на Рис.2. Так как полоска бесконечна в горизонтальном направлении вдоль оси X, то все пары атомов, имеющие одну и ту же координату по оси Y, имеют одинаковые амплитуды смещения (но внутри пары они могут быть разными). Таким образом, мы можем выделить наименьший трансляционный элемент, в который входят атомы, находящиеся на жирном контуре. Атомы с различными амплитудами на этом контуре обозначены цифрами. Для случая, изображённого на Рис.2, полоска имеет ширину в 11 сотовых ячеек, находящихся на разном уровне, что составляет 26 различно колеблющихся атомов.

Аналогично рассмотрим вертикальную (*zigzag*) полосу из монослоя графена, Рис.3. Выберем способ нумерации атомов, который показан на Рис.3. Так как полоска бесконечна в вертикальном направлении вдоль оси Y, то все атомы, имеющие одну и ту же координату по оси X (то есть, находящиеся на одной вертикали), имеют одинаковые амплитуды смещения. Таким образом, мы можем выделить наименьший трансляционный элемент, в который входят атомы, находящиеся на жирной ступенчатой линии. Атомы с различными амплитудами на этой линии обозначены цифрами. Для случая, изображённого на Рис.3, полоска имеет ширину в 6 сотовых ячеек, что составляет 14 различно колеблющихся атомов.

Для расчёта дисперсий вертикальной полоски графена использованы те же виды взаимодействий, что и для горизонтальной полоски графена.

При составлении уравнений движения как для полосок *armchair*, так и для *zigzag*, получается система из  $3N$  линейных уравнений относительно неизвестных амплитуд  $u_\alpha(\vec{q}, i)$ , где  $N$  – число атомов в трансляционном элементе,  $i$  – номер атома в трансляционном элементе ( $i = 1..N$ ),  $\alpha = x, y, z$ . При составлении уравнений для атомов, находящихся на границе полоски, необходимо учитывать отсутствие некоторых соседних атомов первой и второй сферы и исключать соответствующие атомы из уравнений.

### Результаты и обсуждение

На Рис.4 показаны дисперсионные кривые для монослоя графена, полученные в результате расчёта приведенных выше уравнений. Справа показана плотность состояний (DOS). Здесь сравниваются результаты расчёта дисперсионных кривых в однослойном графене (сплошные линии) с данными эксперимента для графита [4-9] (круги, окружности, ромбы, квадраты). Из-за того, что атомные плоскости очень слабо связаны, на направлениях, соответствующих графену, поправки графит – графен малы.

При решении задачи на собственные значения для системы динамических уравнений, были получены шесть фононных ветвей, которые показаны на Рис.4.

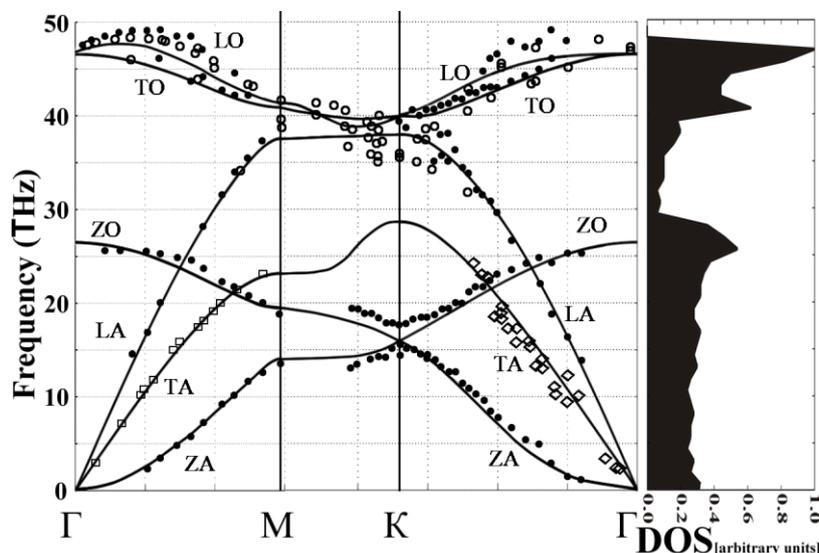


Рис.4. Фононные дисперсии и DOS в монослое графена, вычисленные с помощью модели полей валентных сил.

В элементарной ячейке графена два атома, поэтому фононный спектр содержит три акустических моды и три моды оптических колебаний. Первые связаны со смещением всей ячейки из положения равновесия, а последние отвечают за сдвиги атомов в элементарной ячейке с сохранением центра масс. Акустические моды обозначены как LA, TA, ZA, а оптические – LO, TO, ZO, где символы L и T обозначают продольные и поперечные фононы, распространяющиеся в плоскости кристалла, а Z – изгибные (англ. flexural) моды, когда атомы решётки смещаются в перпендикулярном к плоскости графена направлении.

На Рис.5 показаны дисперсии для горизонтальной полоски (*armchair*). Тут видно гораздо больше уровней, чем в листе монослоя графена (Рис.4.). Это связано с тем, что полоска ограничена по вертикали. В результате возникает пространственный конфайнмент фононов, вызывающий расщепление уровней.

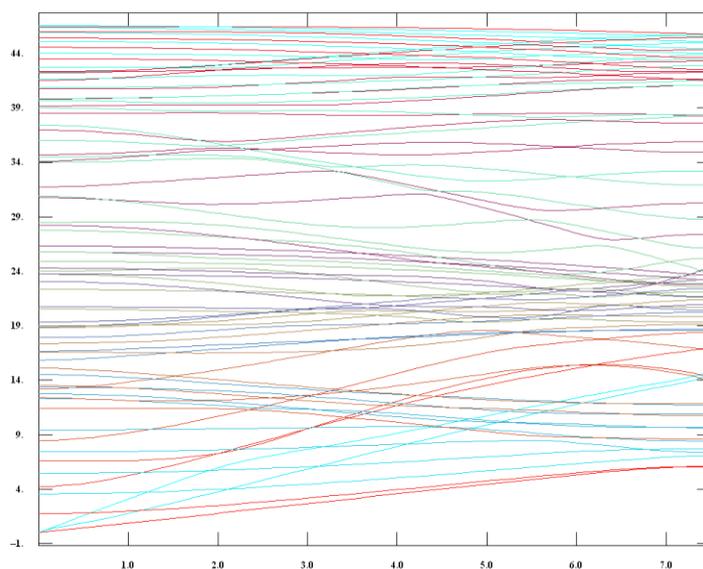


Рис.5. Дисперсии в горизонтальной (*armchair*) полоске графена.

На Рис.6 показаны дисперсии для вертикальной полоски (*zigzag*). Тут также видно гораздо больше уровней, чем в листе монослоя графена (Рис.4). Здесь опять возникает пространственный конфайнмент фононов по горизонтали, вызывающий расщепление уровней.

Ограниченный размер полоски по ширине приводит к появлению в ней стоячих волн. Картины расщеплений меняются в зависимости от типа полоски (*armchair* или *zigzag*). Это показывает, как сильно вид границ влияет на спектр. Аналогичные эффекты проявляются и в карбоновых нанотрубках. Всё это оказывает влияние на кинетические эффекты в полосках графена.

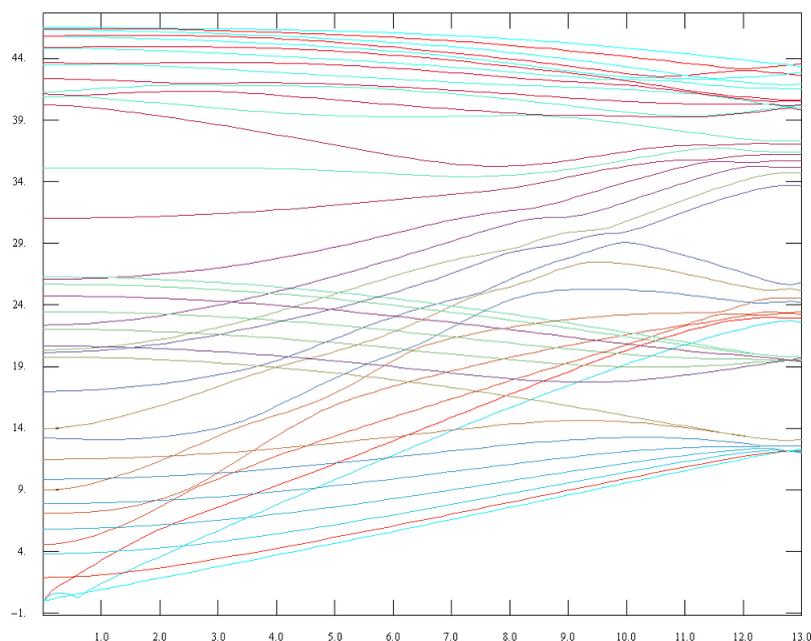


Рис.6. Дисперсии в вертикальной полоске графена (*zigzag*).

## Выводы

Используя модель валентных сил, мы рассчитали фононные дисперсии для разных кристаллографических направлений в графеновых нанолентах с границами типа *armchair* и *zigzag*. В расчётах применялись граничные условия для свободных внешних поверхностей. Рассмотрены межатомные взаимодействия в плоскости графена и перпендикулярно ей. В графеновых нанолентах наблюдается расщепление уровней вследствие конфайнмента фононов в плоскости графена вдоль короткой стороны наноленты. В результате наложения отражённой волны на падающую образуются стоячие волны, характеризующиеся отсутствием переноса энергии, т.к. падающая и отражённая волны одинаковой амплитуды несут одинаковую энергию в противоположных направлениях. Тип границы наноленты (*armchair* или *zigzag*) существенно влияет на картину расщепления уровней энергии фононов (особенно в акустической части спектра), что в свою очередь приводит к зависимости электропроводности и теплопроводности от вида границы наноленты.

## Литература:

1. BALANDIN, A., GHOSH, S., BAO, W., CALIZO, I., TEWELDEBRHAN, D., MIAO, F., LAU, C. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. In: *Nano Letters*, 2008, vol.8, no3, p.902-907.
2. NIKA, D., POKATILOV, E., ASKEROV, A., BALANDIN, A. Phonon Thermal Conductivity in Graphene: Role of Umklapp and Edge Roughness Scattering. In: *Physical Review B*, 2009, vol.79, p.155413-1 – 155413-12. (Editor Suggestions).

3. AIZAWA, T., SOUDA, R., OTANI, S., ISHIZAWA, Y., OSHIMA, C. Bond softening in monolayer graphite formed on transition-metal carbide surfaces. In: *Physical review B*, 1990, vol.42, no18, p.11469-11480.
4. OSHIMA, C., AIZAWA, T., SOUDA, R., ISHIZAWA, Y., SUMIYOSHI, Y. Surface Phonon Dispersion Curves of Graphite (0001) over the Entire Energy Region. In: *Solid State Communications*, 1988, vol.65, no12, p.1601-1604.
5. SIEBENTRITT, S., PUES, R., RIEDER, K., SHIKIN, A. Surface phonon dispersion in graphite and in a lanthanum graphite intercalation compound. In: *Phys. Rev. B*, 1997, vol.55, p.7927.
6. YANAGISAWA, H., TANAKA, T., ISHIDA, Y., MATSUE, M., ROKUTA, E., OTANI, S., OSHIMA, C. Analysis of phonons in graphene sheets by means of HREELS measurement and ab initio calculation. In: *Surface and Interface Analysis*, 2005, vol.37, Issue 2, p.133-136.
7. NICKLOW, R., WAKABAYASHI, N., SMITH, H. Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite. In: *Phys. Rev. B*, 1972, vol.5, p.4951.
8. MAULTZSCH J., REICH S., THOMSEN C., REQUARDT H., ORDEJ'ON P. Phonon Dispersion in Graphite. In: *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol.92, issue 7, p.075501.
9. MOUNET N., MARZARI N. High-accuracy first-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamical properties of diamond, graphite, and derivatives. In: *Phys. Rev. B*, 2005, vol.71, p.205214.

*Примечание.* Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке институционального проекта 15.817.02.29F.

**Date despre autor:**

**Artur ASKEROV**, cercetător științific în LCȘ *Fizica și ingineria nanomaterialelor și sinergetica „E.Pokatilov”*, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** art\_ask@rambler.ru

*Prezentat la 17.06.2018*