

石墨带的晶格动力学研究^{*}

梁 维 肖 杨 丁建文[†]

(湘潭大学物理系, 湘潭 411105)

(2007 年 9 月 26 日收到, 2007 年 11 月 22 日收到修改稿)

基于晶格动力学理论, 采用力常数模型, 计算了石墨带的声子色散关系、振动模式密度和比热. 计算结果表明, 石墨带的声子谱特征介于一维碳纳米管和二维石墨片之间. 扶手椅型和锯齿型石墨带的中、高频声子支分别与锯齿型和扶手椅型碳纳米管的类似. 由于声子限域效应, 低频声子支随着石墨带带宽的改变出现明显的频移现象. 振动模式密度在高频区几乎不敏感于带宽, 而低频区的峰位随着带宽的增加而逐渐向低频移动. 此外, 无论是在低温还是高温, 比热都随着带宽的增加而逐渐降低, 呈现量子尺寸效应. 在 300 K 时, 比热可以拟合成 $C_V = C_{Vg} + A/n$, 其中 C_{Vg} 为石墨片的热容, 而 A/n 项反映了石墨带中边缘效应对比热的影响.

关键词: 石墨带, 声子色散关系, 比热

PACC: 6320D, 6322

1. 引 言

最近, 单层石墨片由于其特殊的结构和电学性质已经引起了实验和理论研究者的广泛关注^[1]. 基于石墨片, 人们已经可以制备出沿某一个方向具有有限尺寸的带状石墨结构, 即石墨带. 例如, 采用不同的制备方法, 如机械切割、电子束刻蚀和控制石墨片的外延生长等方法^[2,3], 已经可以制备出不同尺寸和形状的石墨带. 由于有限尺寸, 石墨带的电子、声子在该方向上受到量子限域效应的影响, 以致使得石墨带成为典型的准一维系统, 这与石墨片的二维特征明显不同. 例如, 理论研究表明石墨带的电子结构明显依赖于石墨带的带宽以及石墨带边缘的原子排布方式^[4-8]. 这些研究结果为基于石墨带的纳米结构元器件的设计与制作奠定了坚实的基础.

在石墨带的研究中, 石墨带的结构表征对于材料品质的分析以及物理性能的测量有着重要意义. 在目前的石墨带的实验中, 广泛采用的表征手段是电子显微镜, 例如原子力显微镜、扫描电子显微镜等^[9]. 在结构表征中, 另外一种重要的表征手段是拉曼光谱. 实际上, 拉曼光谱已被广泛应用于石墨、碳纳米管等碳素材料的结构表征^[10,11]. 然而, 该方法现

今还很少用到石墨带的结构表征中. 尽管如此, 因其较高的精度以及对材料无损的特征可能使其成为石墨带表征的重要手段. 为了能够给石墨带的拉曼谱测量提供更多的理论基础, 计算石墨带的声子色散关系及振动模式密度就显得非常必要. 另外一个方面, 比热也能够反映低维纳米结构材料声子谱的重要特征. 例如, 实验测量的单壁碳纳米管的比热在低温时与温度成线性关系, 这是由于四个线性的声学支的贡献所致^[12]. 此外, 单壁碳纳米管的室温比热随着管径的增加而增加并趋近于石墨片的室温比热^[13-15]. 这与纳米管的声子色散关系在管径较大时与石墨片的几乎相当有关. 与准一维的纳米管类似, 人们同样可以预期不同边缘形状和带宽的石墨带的比热与其特定几何结构有密切关系. 因此, 研究一维限域效应对石墨带的声子模式和热学性质的影响将具有重要意义. 本文中, 基于晶格动力学理论, 利用力常数模型, 我们计算了石墨带的声子色散关系、振动模式密度和比热, 探讨了其与石墨带带宽和边缘结构的关系.

2. 石墨带的结构与力常数模型

石墨带的结构可以直接从石墨片中切割而来,

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10674113), 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-06-0707), 全国优秀博士论文基金(批准号: 200726)和湖南省教育厅研究基金(批准号: 06A071)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jwding@xtu.edu.cn

如图 1 所示, y 方向是切割方向, 切割后的石墨边缘采用理论研究中通常使用的扶手椅型(图 1(a))和锯齿型结构(图 1(b)). 在石墨带的 x 方向上, 采用周期性边界条件. 在切割时, 首先构建一个最小的周期性原胞, 如实线方框所示, 然后沿 y 方向重复 n 个周期. 这里, 我们采用与碳纳米管相似的表示方式, 即扶手椅型(n, n)和锯齿型($n, 0$)石墨带. 由于最小周期性原胞中仅包含 4 个原子, 因而扶手椅型和锯齿型石墨带的原胞内的原子个数为 $4n$. 石墨带中的 C—C 键长选取为 0.142 nm, 与石墨类似. 因为没用氢饱和的石墨带即使在 2000 K 以上也是稳定的, 所以在切割模型的两边我们未考虑氢的饱和.

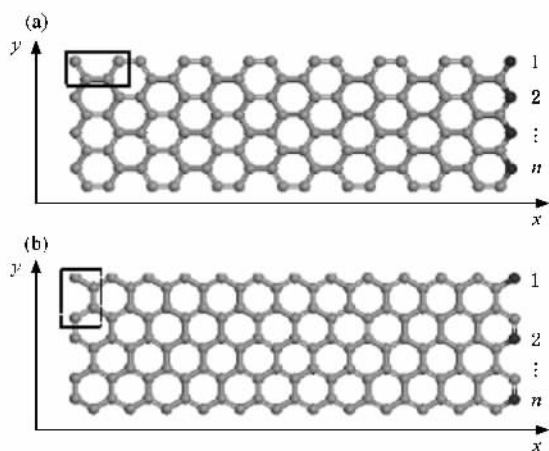


图 1 (a) 扶手椅型和 (b) 锯齿型石墨带的结构示意图

在声子色散关系的计算中, 最为重要的步骤是原子间相互作用势模型的选取. 在我们的计算中, 采用的势模型是包含 12 个参数的力常数模型^[16]. 在这个模型中, 每一个原子与近邻原子之间的相互作用考虑到第四近邻, 原子间相互作用分为径向、平面内垂直于径向和垂直于平面方向的力常数. 根据任意两个原子间的位置坐标, 即可通过么正变换确定两个原子之间的力常数矩阵, 从而得到整个体系的动力学矩阵. 该模型已经被广泛用于石墨片、石墨和碳纳米管的声子色散关系的计算^[17,18], 计算结果很好地解释了石墨的低能电子衍射、中子散射和碳纳米管的拉曼散射谱等实验结果^[19,20]. 因此, 选用适合于石墨、碳纳米管的力常数模型来计算石墨带的声子色散关系将是合适的.

此外, 基于第一性原理和经验势计算表明, 石墨带边界处的 C—C 键长与内部有所不同, 与石墨中 C—C 键长也有所不同^[21]. 因此, 基于第一性原理, 我们也尝试对石墨带进行结构优化. 在石墨带优化

后, 确实观察到其边缘键长的变化, 而带中间键长基本不变. 例如, 扶手椅型(5,5)石墨带优化后边缘第一近邻原子间距离从 0.142 nm 减小为 0.1226 nm, 第二近邻原子间距离从 0.246 nm 减小为 0.2327 nm. 基于 Morse 势, 我们进一步考虑键长变化对力常数的修正, 并重新计算其声子谱. 从计算结果来看, 由于边缘键长的变化, 在原来的频率范围外出现了几个高频振动模式. 在研究纳米线和氧化纳米管中, 我们也获得了类似的结果^[22,23]. 不过, 在原来的频率范围, 其声子谱结构和特征的定性结果基本上一样. 实际上, 低温热容和热输运性质主要依赖于这个区域的低频声子色散关系. 所以, 为探索不同带宽的石墨带声子谱, 在我们的计算中忽略了边缘键长变化的影响. 其结果不仅大大简化了计算, 也便于我们获得低频声子谱的一些普适特征. 可以预期, 对于窄细的石墨带其边缘效应将有重要作用. 这方面的工作我们正在进行中.

3. 计算结果与讨论

图 2 和图 3 分别给出了扶手椅型和锯齿型石墨带的声子色散关系. 为了方便比较, 图中相应给出了锯齿型(10,0)和扶手椅型(10,10)碳纳米管的声子色散关系. 由于石墨带原胞内的原子个数为 $4n$, 所以声子支的总数目为 $12n$. 对于碳纳米管, 结构对称性导致声子支的简并, 因而非手性管的独立的声子支数目为 $6n + 6$. 然而, 石墨带中有限尺寸使得对称性降低, 石墨片中简并的声子支开始分裂. 独立的声子支数目依然是 $12n$. 随着石墨带的带宽 n 的增加, 声子支的数目也逐渐增加, 整个声子色散关系的谱线形状逐渐与碳纳米管相似. 对于扶手椅型石墨带, 声子谱与锯齿型碳纳米管相似. 对于锯齿型石墨带, 声子谱则与扶手椅型类似. 碳纳米管与石墨带的声子色散关系的可类比性主要来源于二者结构上的可比性. 例如, 将(10,10)石墨带沿着有限长方向卷曲即可得到(10,0)碳纳米管. 如果石墨带的带宽足够大, 二者的声子谱将极为类似. 这可以从图 2 和图 3 中带宽较大的石墨带的声子谱与碳纳米管的比较可以看出.

然而, 相比于具有卷曲表面的碳纳米管, 石墨带的声子谱在低频段存在较大差异, 尤其是声学支. 在碳纳米管中, 其声子谱包含有 4 个声学支, 且都与波矢成线性关系, 这是一维材料的重要特征. 从图 2 和

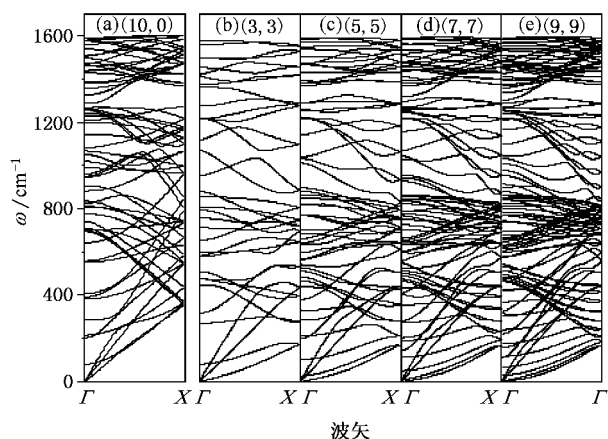


图2 (a)锯齿型(10,0)碳纳米管和(b)~(e) (n,n) 扶手椅型石墨带 ($n=3, 5, 7, 9$) 的声子色散关系

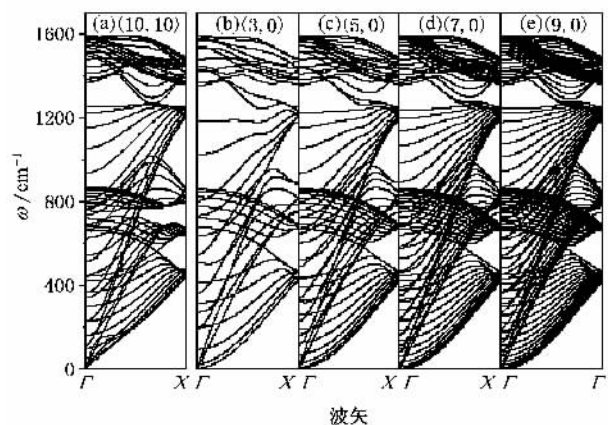


图3 (a)扶手椅型(10,10)碳纳米管和(b)~(e) $(n,0)$ 锯齿形石墨带 ($n=3, 5, 7, 9$) 的声子色散关系

图3中可以直接看出,在石墨带中我们只观察到了3个声学支.将这3个声学支分离,单独做出其曲线,做进一步分析.结果表明,其中2个与波矢成线性关系,1个则与波矢成抛物线关系.该结果与石墨片的声学支极为类似.因此,石墨带的声子谱在中高频段与一维的碳纳米管类似,而低频段的声子支则更接近于二维石墨片.这些特征表明石墨带的声子谱可能是介于一维和二维之间,与石墨的声子谱介于二维和三维之间的特征极为类似.

基于第一性原理、经验势模型,Yamamoto等^[24]研究了石墨带的声子谱及其热导性质.我们基于力常数模型的结果与其声子谱能很好地符合.对于扶手椅型石墨带,我们从图2中同样观察到了两条特殊的声子支,它们在X点相交,对应的频率最低.根据石墨层的布里渊区折叠法(Brillouin-zone folding technique)并不能获得这两条声子支.随带宽增加,

这两条声子支的分裂间隔逐步减小,不过,其相交点的频率基本上不随带宽改变.如Igami等人^[21]和Yamamoto等人^[24]所预言,该频率对应的振动为边缘局域化声子模(edge-localized phonon mode).这种局域化振动是由于边缘原子结构对称破缺所引起.在锯齿型石墨带中也有类似的效应.此外,更重要的是,在低频段石墨带的声子支随着带宽的增加逐渐下移,出现频移现象.以最低的光学支为例,其在布里渊区中心的频率随着带宽的增加逐渐降低并趋近于零,最终与二维石墨层的一致.声学支数目的降低以及低频声子支的频移现象对振动模式密度和比热将会有重要的影响.

图4和图5分别给出了扶手椅型和锯齿型石墨带的振动模式密度.对于两类石墨带而言,可以将整个振动模式密度的谱线分为三个区域,即低频区($0 < \omega < 600 \text{ cm}^{-1}$)、中频区($600 \text{ cm}^{-1} < \omega < 1400 \text{ cm}^{-1}$)和高频区($1400 \text{ cm}^{-1} < \omega < 1600 \text{ cm}^{-1}$).在高频区,两类石墨带的振动模式密度曲线具有类似的峰位和形状,这一区域的振动模式与石墨片的高频振动模式有密切联系.由于高频振动模式更多决定于原子的局域运动^[25],因而其振动模式频率已经不敏感于石墨带的带宽和边缘特征,因此石墨带在高频区的振动模式密度具有相似的特征.与高频区一致,中频区的振动模式密度的曲线由一些密集的峰群组成,其峰位和线形的变化较小.不同于中、高频区,低频区的振动模式密度表现出明显的峰位移动特征,峰位随着带宽的增加而逐渐向低频移动.以第一个峰为例,对应从(3,3)到(9,9)石墨带,其峰位从 82 cm^{-1} 降低为 5 cm^{-1} .同样,从(3,0)到(9,0)石墨带,峰位从 24 cm^{-1} 降低为 1 cm^{-1} .低频区的峰位移动与声子在石墨带中所受到的量子限域效应密切相关.当二维无限大的石墨片变成某一个方向尺寸有限的石墨带时,二维石墨片的声子谱在有限尺寸方向上将会分裂并折叠到石墨带的周期性方向上,即“区域折叠”^[6,17].由于区域折叠时不同带宽的石墨带所对应的在有限尺寸方向上的波矢不同,因而声子频率也将会不同,从而出现峰位移动现象.

低频模式的峰位移动使得在一定温度下可激发的声子数发生改变,从而影响石墨带的比热.根据振动模式密度,可利用下式计算比热:

$$C_V(T) = k_B \int_0^\infty \frac{(\hbar\omega/k_B T)^2 \exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2} g(\omega) d\omega, \quad (1)$$

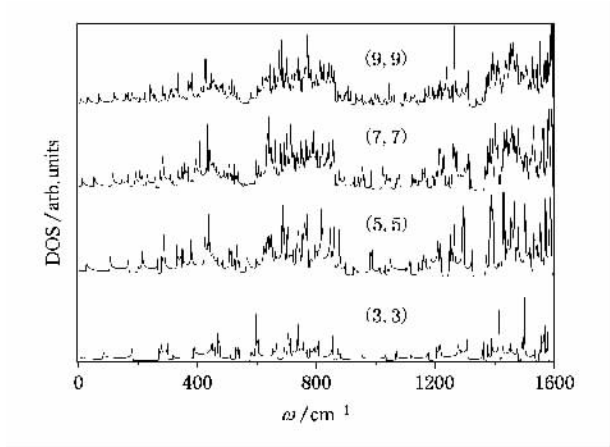


图4 扶手椅型石墨带的振动模式密度

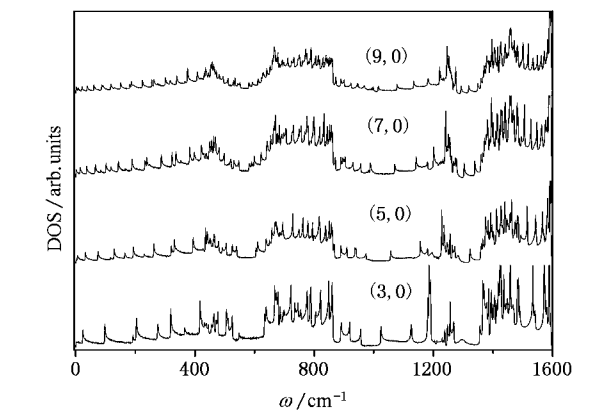


图5 锯齿型石墨带的振动模式密度

其中 $g(\omega)$ 是振动模式密度, k_B 和 h 分别是玻尔兹曼常数和普朗克常数. 图6给出不同带宽的扶手椅型和锯齿型石墨带的比热与温度的变化关系. 对于任意带宽的石墨带, 比热首先随着温度的增加而逐渐增加并在高温时趋近于经典极限. 另外, 无论是在低温还是在高温, 比热都随着带宽的增加而逐渐降低. 我们在图7中给出了在300 K时扶手椅型和锯齿

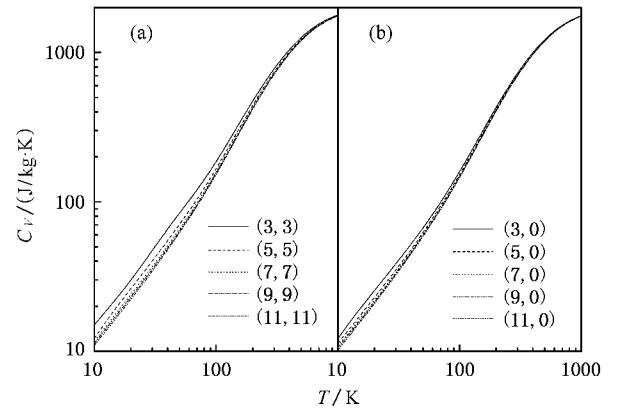


图6 (a) 扶手椅型与 (b) 锯齿型石墨带的比热与温度的变化关系

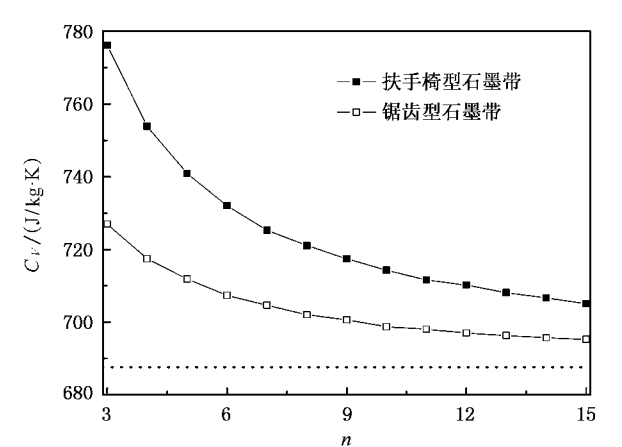


图7 扶手椅型与锯齿型石墨带在300 K的比热与 n 的变化关系 虚线代表二维石墨片的比热

齿形石墨带的比热与带宽的变化关系. 从图7中可以看出, 两类石墨带的比热随着带宽的增加而逐渐趋近于石墨片的比热, 且 (n, n) 石墨带的比热要明显高于 $(n, 0)$ 石墨带. 通过数值拟合, 两类石墨带的比热可以拟合成

$$C_V = C_{V_g} + A/n, \tag{2}$$

其中, C_{V_g} 为石墨片的比热, A 为拟合常数. 对于扶手椅型和锯齿型石墨带, A 分别为262.4和120.5 J/kg·K. 方程(2)的结果揭示了表面对比热的重要贡献. 在比热的表面效应的相关研究中^[26], 一个重要的结论就是: 当材料具有较大的表面时, 材料的比热可以写为

$$C_V = C_b + C_s, \tag{3}$$

其中, C_b 和 C_s 分别是块体原子和表面原子对比热贡献, 即块体比热和表面比热. 此外, 理论和实验研究均表明表面比热 C_s 具有以下形式^[26]:

$$C_s = BS/V, \tag{4}$$

其中, B 为比例常数, S/V 为比表面积. 例如, Novotny等人^[27]测量了铅颗粒的比热, 发现颗粒比热与铅块体比热的差异随着颗粒尺寸的降低逐渐增加. 这种增加实质上来自表面比热的贡献. 相比于石墨片, 正是石墨带中的两个边使得系统出现类似于块体中表面的特征, 并最终使得石墨带的比热高于石墨片. 这一理论结果还有待实验上的进一步证实.

4. 结 论

基于晶格动力学理论, 采用力常数模型, 我们计算了石墨带的声子色散关系、振动模式密度和比热.

计算结果表明,扶手椅型和锯齿型石墨带的中、高频声子支分别与锯齿型和扶手椅型碳纳米管的类似.随着石墨带带宽的减小,低频声子支出现频率移动现象,这是由于声子限域效应所致.与碳纳米管不一样,石墨带的声学支只有三支.声子色散关系的特征使得振动模式在高频区几乎不敏感于带宽,而低频

区的峰位随着带宽的增加而逐渐向低频移动.另外,无论是在低温还是在高温,比热都随着带宽的增加而逐渐降低.在 300 K 时,比热可以拟合成 $C_V = C_{Vg} + A/n$,其中 A/n 项反映了石墨带中边缘效应对于比热的影响.这些研究结果对于将来石墨带的热学性质的实验测量提供了理论基础.

-
- [1] Geim A K , Novoselov K S 2007 *Nature Mater.* **6** 183
- [2] Berger C 2006 *Science* **312** 1191
- [3] Novoselov 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [4] Wang Z F , Li Q , Zheng H , Ren H , Su H , Shi Q W , Chen J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 113406
- [5] Pisani L , Chan J A , Montanari B , Harrison N M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 064418
- [6] Son Y W , Cohen M L , Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [7] Hsu H , Reichl L E 2007 *Phys. Rev. B* **76** 045418
- [8] Ezawa M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045432
- [9] Yan M Y , Ozyilmaz , Zhang Y , Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [10] Rao A M 1997 *Science* **275** 187
- [11] Rao A M , Eklund P C , Bandow S , Thess A , Smalley R E 1997 *Nature* **388** 257
- [12] Hone J , Batlogg B , Benes Z , Johnson A T , Fischer J E 2000 *Science* **289** 1730
- [13] Guo Z X , Xiao Y , Ding J W , Yan X H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045405
- [14] Cao J X , Yan X H , Xiao Y , Tang Y , Ding J W 2003 *Phys. Rev. B* **67** 045413
- [15] Xiao Y , Yan X H , Cao J X , Ding J W , Mao Y L , Xiang J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205415
- [16] Saito R , Takeya T , Kimura T , Dresselhaus G , Dresselhaus M S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 4145
- [17] Saito R , Dresselhaus G , Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London : Imperial College Press)
- [18] Zhang B , Wang Y F , Jin Q H , Li B H , Ding D T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1325 (in Chinese) 张 滨、王玉芳、金庆华、李宝会、丁大同 2005 *物理学报* **54** 1325]
- [19] Aizawa T , Souda R , Otani S , Ishizawa Y , Oshima C 1990 *Phys. Rev. B* **42** 11469
- [20] Rols S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5222
- [21] Igami M , Fujita M , Mizuno S 1999 *Synth. Met.* **103** 2576
- [22] Guo Z X , Ding J W , Xiao Y , Mao Y L 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 218032
- [23] Guo Z X , Ding J W , Xiao Y , Xing D Y 2007 *Nanotechnology* **18** 465706
- [24] Yamamoto T , Watanabe K , Mii K 2004 *Phys. Rev. B* **70** 245402
- [25] Xiao Y , Yan X H , Cao J X , Ding J W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1720 (in Chinese) 肖 杨、颜晓红、曹觉先、丁建文 2003 *物理学报* **52** 1720]
- [26] Maradudin A A , Montroll E W , Weiss G W 1963 *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* (New York : Academic Press)
- [27] Novotny V , Meincke P P M and Watson J H P 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 901

Lattice dynamics of graphene ribbon^{*}

Liang Wei Xiao Yang Ding Jian-Wen[†]

(*Department of Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China*)

(Received 26 September 2007 ; revised manuscript received 22 November 2007)

Abstract

Based on lattice dynamics theory and force constant model , we calculated phonon dispersion relation , density of states , and specific heat of graphene ribbons . It is shown that the characteristics of phonon spectra behaves as those of a system between one-dimensional carbon nanotube and two-dimensional graphene . The high and intermediate phonon branches of armchair and zigzag nanoribbons resemble those of zigzag and armchair carbon nanotubes , respectively . With the ribbon width increasing , interestingly , it is found that the low frequency peaks in density of states shifted to lower frequency , indicating a phonon confinement effect . At both low and high temperature , specific heat decreased with the increase of the band width , showing up as a singular quantum size effect . The specific heat at 300 K can be fitted by $C_V = C_{Vg} + A/n$, where C_{Vg} is specific heat of graphene and the A/n term represents the effect of edge on specific heat of ribbons .

Keywords : graphene nanoribbon , phonon dispersion relation , specific heat

PACC : 6320D , 6322

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674113) , the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education , China (Grant No. NCET-06-0707) , the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (Grant No. 200726) and Partially by Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department , China (Grant No. 06A071) .

[†] Correspondent author . E-mail : jwding@xtu.edu.cn