

## Фононные свойства гидрированных углеродных нанопленок

*Г.С. Иванченко, А.В. Тен, Н.М. Кузьмин, М.А. Бутенко, С.С. Хохлова,  
С.В. Сиволобов, Р.В. Колобанов*

*Волгоградский государственный университет, Волгоград*

**Аннотация:** В данной работе проводится расчет фононного спектра нанолента графана в рамках формализма Гамильтона. Геометрическая модель графана представлена в виде графеновой плоскости с присоединенными к ней атомами водорода. Элементарная ячейка графана содержит два атома углерода из элементарной ячейки графена и два атома водорода. Искривление графеновой плоскости в результате присоединения к ней атомов водорода и изменения гибридизации внешних электронных орбиталей атомов углерода с  $sp^2$  на  $sp^3$ , а также взаимодействие между атомами водорода, не учитываются. Анализ полученных фононных спектров показывает, что для любого типа и ширины нанолента графана присутствует щель между акустическими и оптическими колебательными модами в отличие от графена, что может служить индикатором для идентификации данной структуры. Также для исследуемого материала были рассчитаны величины скорости звука и температуры Дебая.

**Ключевые слова:** графен, графан, нанолента, элементарная ячейка, колебательный спектр, дисперсионное уравнение.

### Структура и свойства графена и графана

Графен — двумерная аллотропная модификация углерода. Одноатомный слой углеродных атомов соединяется посредством  $sp^2$  связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку [1,2].

Графан – монослой графита с присоединенным к нему водородом [3]. Экспериментально графан был получен в 2009 году [4]. Графен в подвешенном состоянии помещался в ток «холодной» водородной плазмы.

### Исследование колебательных свойств графана

Расчет фононного спектра графана проводился на основе совмещения классического и квантового подходов [5]. В основе рассмотрения лежит Гамильтонов подход, но параметры модельного гамильтониана получены с помощью квантово-химических расчетов [6,7].

Элементарная ячейка графана содержит четыре атома (два атома углерода, два атома водорода). Буквами А, В обозначим атомы углерода подрешеток графена, а буквами С, D - атомы водорода, находящиеся над и под графеновым слоем соответственно (рисунок – 1).

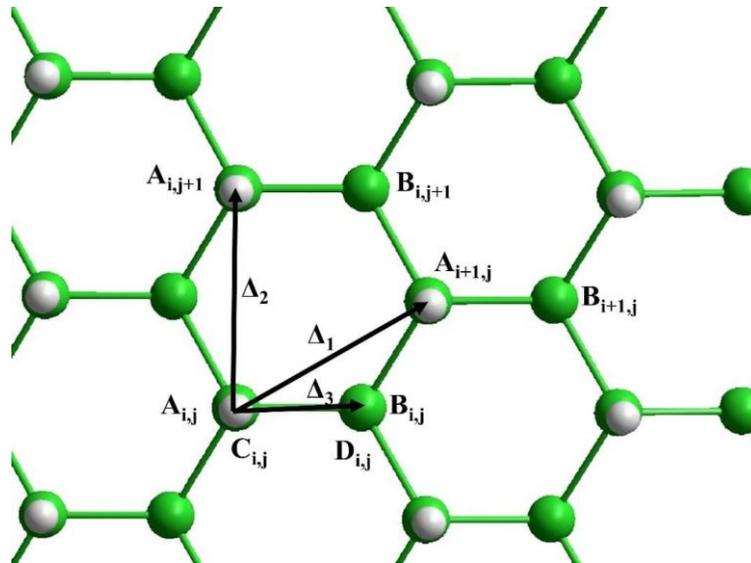


Рис. 1. – Геометрическая модель графана.

Радиус-векторы узлов подрешеток А, В, С и D можно представить в виде:

$$\mathbf{r}_{ij}^A = i\Delta_1 + j\Delta_2; \mathbf{r}_{ij}^B = \mathbf{r}_{ij}^A + \Delta_3; \mathbf{r}_{ij}^C = \mathbf{r}_{ij}^A + \Delta_4; \mathbf{r}_{ij}^D = \mathbf{r}_{ij}^B - \Delta_4,$$

где векторы  $\Delta_s$  – базисные векторы трансляций графенового слоя ( $s = 1, 2, 3, 4$ ).

Запишем Гамильтониан системы в гармоническом приближении, при этом будем учитывать взаимодействие каждого из атомов только с ближайшими соседями [8]:

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2m_1} \sum_{i,j} (p_{i,j}^A{}^2 + p_{i,j}^B{}^2) + \frac{1}{2m_2} \sum_{i,j} (p_{i,j}^C{}^2 + p_{i,j}^D{}^2) + \\ & + \frac{k_1}{4} \sum_{i,j} \left[ 2(r_{i,j}^A - r_{i,j}^B)^2 + (r_{i,j}^A - r_{i,j-1}^B)^2 + (r_{i,j}^A - r_{i+1,j-1}^B)^2 + (r_{i,j}^B - r_{i,j+1}^A)^2 + (r_{i,j}^B - r_{i-1,j+1}^A)^2 \right] + \\ & + \frac{k_2}{2} \sum_{i,j} \left[ (r_{i,j}^A - r_{i,j}^C)^2 + (r_{i,j}^B - r_{i,j}^D)^2 \right] \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $m_1, m_2$  – массы атомов углерода и водорода соответственно;  $k_1=930$  Н/м – константа связи С-С;  $k_2=558$  Н/м – константа связи С-Н;  $r_{i,j}$  – радиус-вектора атомов;  $p_{i,j}$  – импульсы атомов.

Используя Гамильтониан системы, записываем уравнения движения атомов. Для этого находим первую производную от относительно координаты каждого из атомов элементарной ячейки и подставляем в выражение  $m_1 \ddot{r}_{i,j} = -\frac{\partial H}{\partial r_{i,j}}$ . В результате получаем:

$$\begin{cases} m_1 \ddot{r}_{i,j}^A = -k_1(3r_{i,j}^A - r_{i,j}^B - r_{i,j-1}^B - r_{i+1,j-1}^B) + k_2(r_{i,j}^A - r_{i,j}^C) \\ m_1 \ddot{r}_{i,j}^B = -k_1(3r_{i,j}^B - r_{i,j}^A - r_{i,j+1}^A - r_{i-1,j+1}^A) + k_2(r_{i,j}^B - r_{i,j}^D) \\ m_2 \ddot{r}_{i,j}^C = -k_2(r_{i,j}^A - r_{i,j}^C) \\ m_2 \ddot{r}_{i,j}^D = -k_2(r_{i,j}^B - r_{i,j}^D) \end{cases} \quad (2)$$

Подставим вместо радиус-векторов функции, описывающие гармонические волны, распространяющиеся вдоль листа графана:

$$\begin{cases} \vec{r}_{i,j}^A = A \exp\left\{-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}_{i,j}^A\right\} \\ \vec{r}_{i,j}^B = B \exp\left\{-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}_{i,j}^B\right\} \\ \vec{r}_{i,j}^C = C \exp\left\{-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}_{i,j}^C\right\} \\ \vec{r}_{i,j}^D = D \exp\left\{-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}_{i,j}^D\right\} \end{cases} \quad (3)$$

где  $\mathbf{k}$  – волновой вектор,  $\omega$  – циклическая частота распространяющейся волны;  $A, B, C, D$  – амплитуды колебаний соответствующих атомов. Получаем однородную систему линейных алгебраических уравнений относительно амплитуд колебаний.

$$\begin{cases} (\omega^2 - 3\omega_0^2 + \omega_1^2)A + \omega_0^2 \left( e^{-\frac{1}{2}ik_x a - \frac{\sqrt{3}}{2}ik_y a} + e^{-\frac{1}{2}ik_x a + \frac{\sqrt{3}}{2}ik_y a} + e^{ik_x a} \right) B - \omega_1^2 e^{ik_z b} C = 0 \\ \omega_0^2 \left( e^{\frac{1}{2}ik_x a + \frac{\sqrt{3}}{2}ik_y a} + e^{\frac{1}{2}ik_x a - \frac{\sqrt{3}}{2}ik_y a} + e^{-ik_x a} \right) A + (\omega^2 - 3\omega_0^2 + \omega_1^2)B - \omega_1^2 e^{-ik_z b} D = 0 \\ -\omega_2^2 e^{-ik_z b} A + (\omega^2 + \omega_2^2)C = 0 \\ -\omega_2^2 e^{ik_z b} B + (\omega^2 + \omega_2^2)D = 0 \end{cases} \quad (4)$$

где  $a=1,36$  Å – длина С-С связи;  $b=1,15$  Å – длина С-Н связи.

Эта система будет иметь нетривиальные решения в случае, если определитель основной матрицы системы равен нулю. Таким образом,

получаем дисперсионное уравнение для фононного спектра графана. Данное уравнение является уравнением четвертой степени с действительными коэффициентами относительно квадрата частоты:

$$\alpha_1(\omega^2)^4 + \alpha_2(\omega^2)^3 + \alpha_3(\omega^2)^2 + \alpha_4(\omega^2) + \alpha_5 = 0 \quad (5)$$

где:

$$\alpha_1 = 1;$$

$$\alpha_2 = 2(\omega_1^2 + \omega_2^2 - 3\omega_0^2);$$

$$\alpha_3 = 4\omega_0^4\mu - 6(\omega_1^2 + 2\omega_2^2)\omega_0^2 + (\omega_1^2 + \omega_2^2)^2;$$

$$\alpha_4 = 2\omega_0^2\omega_2^2\{4\omega_0^2\mu + 3(\omega_1^2 + \omega_2^2)\};$$

$$\alpha_5 = 4\omega_0^4\omega_2^4\mu;$$

$$\mu = 2 - \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \left\{ \cos\frac{3}{2}k_x a + \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \right\}$$

Решение для таких уравнений можно получить аналитически. Для решения необходимо учитывать размер пленки, в связи с чем, на волновое число будут накладываться граничные условия.

### Получение дисперсионных кривых

При решении дисперсионного уравнения использовались граничные условия для двух типов нанолент: «arm-chair» и «zig-zag». Также в работе проводилось варьирование ширины лент.

Результаты расчетов для различных типов лент представлены на рисунках – 3, 4.

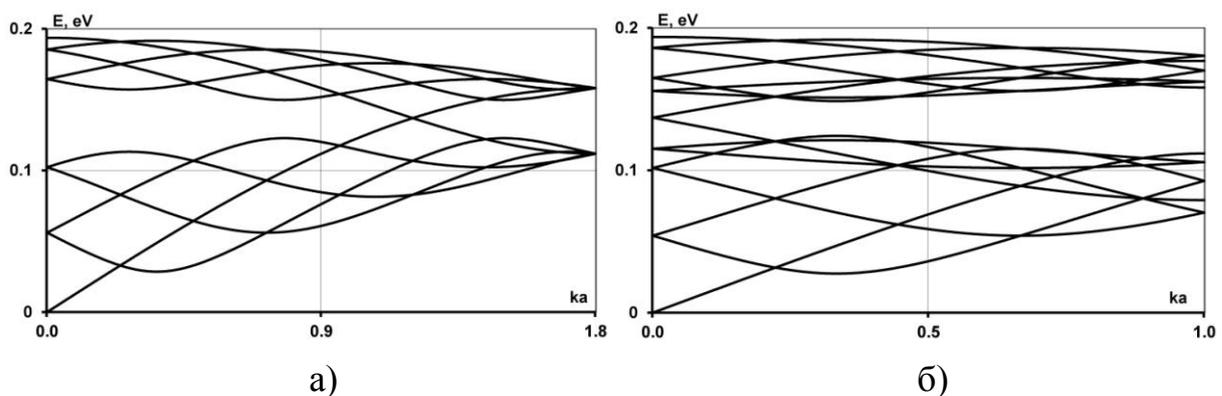


Рис. 2. – Фононный спектр ленты графана: а) «zig-zag» типа; б) «arm-chair» типа.

Из графиков видно, что в результате добавления атомов водорода появляются новые дисперсионные кривые (в сравнении с графеном) в области более высоких энергий, практически не зависящих от модуля волнового вектора. Вырождение этих дисперсионных кривых связано с тем, что в модели не учитывалось взаимодействие соседних атомов водорода. В отличие от графена (рисунок – 3) [5], в спектре нанолент графана (рисунок – 4) любого типа и ширины присутствует щель между акустическими и оптическими колебательными модами.

По наклону акустической ветви с линейной дисперсией можно определить скорость звука в графене. Расчетная величина скорости звука составила 50334 м/с, что намного больше значений для графита (1470 м/с), алмаза (12000 – 18350 м/с), однослойных углеродных нанотрубок (31470 м/с) и графена (13600 – 21300 м/с).

Фононные спектры также позволяют определить температуру Дебая: температуру, при которой задействуются все колебательные моды [9,10]:

$$T_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B} = 6052 \text{ K} \quad (6)$$

Для сравнения необходимо заметить, что величина  $T_D$  родственного материала, составленного из атомов углерода – алмаза, равна 2230 К, а графена – 1612 К. Для большинства твердых тел она лежит в пределах 100 ÷ 400 К. Аномальное значение температуры Дебая для алмаза объясняется высокой энергией химических связей – 7.5 эВ. Оцененное в работе значение  $T_D$  графана оказывается высоким по той же причине.

### Заключение

В результате проведенного исследования были получены фононные спектры для лент графана различного типа и ширины. Показано, что в результате добавления атомов водорода появляются новые дисперсионные кривые (в сравнении с графеном) в области более высоких энергий, практически не зависящих от модуля волнового вектора. В спектре нанолент графана любого типа и ширины присутствует щель между акустическими и оптическими колебательными модами в отличие от графена.

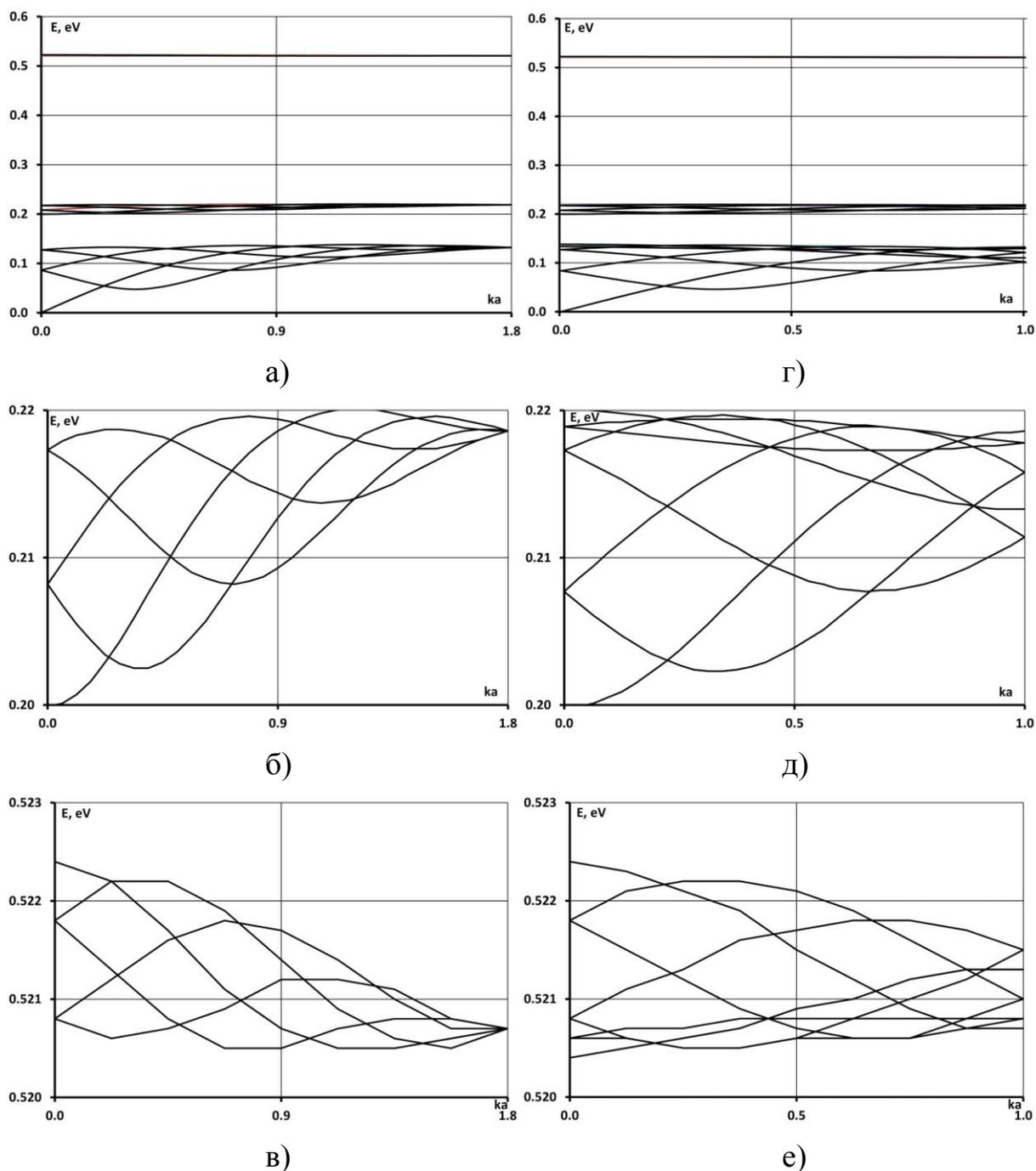


Рис. 3. – Фононный спектр ленты графана: а) «zig-zag» типа (полный спектр); б) «zig-zag» типа (нижние оптические моды); в) «zig-zag» типа (верхние оптические моды); г) «arm-chair» типа (полный спектр); д) «arm-chair» типа (нижние оптические моды); е) «arm-chair» типа (верхние оптические моды).

Особенности колебательного спектра графана могут служить индикатором для идентификации данной структуры. Также для исследуемого материала были рассчитаны величины скорости звука и температуры Дебая.

### Литература

1. Novoselov, K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. V. 306. pp. 666-669.
2. Elias D.C., Novoselov K.S., Geim A.K. and al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation // Science. 2009. V. 323. pp. 610-613.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nature Materials. 2007. V. 6. pp. 183-191.
4. Chernozatonskii L.A, Sorokin P.B., Brüning J.W. Two-dimensional semiconducting nanostructures based on single graphene sheets with lines of adsorbed hydrogen atoms // Applied Physics Letters. 2007. V. 91. No. 18. P. 183103 (1-3).
5. Савинский С.С., Петровский В.А. Дискретная и континуальная модели для расчета фононных спектров углеродных нанотрубок // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. Вып. 9. С. 1721-1726.
6. Шамина Е.Н., Лебедев Н.Г. Влияние адсорбции атомов и молекул кислорода на электронное строение графеновой наноленты // Математическая физика и компьютерное моделирование. 2017. Т. 20. № 4. С. 95-102.
7. Лебедев Н.Г. Квантово-химическое исследование электронного строения почковых углеродных нанотрубок // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1: Математика. Физика. 2014. Т. 25. №6. С. 53-59.
8. Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г. Фононный спектр двухслойных углеродных // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. Вып. 12. С. 2223 – 2227.

9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Перевод А.А. Гусева и А.В. Пахнева; Под общ. ред. А.А. Гусева. М.: Наука, 1978. 791 с.

10. Винтайкин Б.Е. Физика твердого тела: Учебное пособие М.: МГТУ им. Баумана, 2008. 360 с.

### References

1. Novoselov, K.S. et al. Science. 2004. V. 306. pp. 666-669.
2. Elias, D.C., Novoselov, K.S., Geim, A.K. and al. Science. 2009. V. 323. pp. 610-613.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. Nature Materials. 2007. V. 6. pp. 183-191.
4. Chernozatonskii L.A, Sorokin P.B., Brüning J.W. Applied Physics Letters. 2007. V. 91. No. 18. P. 183103 (1-3).
5. Savinckii S.S., Petrovskii V.A. Fizika tverdogo tela. 2002. T. 44. Vol. 9. pp. 1721-1726.
6. Shamina E.N., Lebedev N.G. Matematicheskaya fizika i komp'yuternoe modelirovanie. 2017. T. 20. № 4. pp. 95-102.
7. Lebedev N.G. Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1: Matematika. Fizika. 2014. T. 25. №6. pp. 53-59.
8. Ivanchenko G.S., Lebedev N.G. Fizika tverdogo tela. 2006. T. 48. Vol. 12. pp. 2223 – 2227.
9. Kittel Ch. Vvedenie v fiziku tverdogo tela [Introduction to solid state physics]. M.: Nauka, 1978. 791 p.
10. Vintajkin B.E. Fizika tverdogo tela: Uchebnoe posobie [Solid state physics. Study guide]. M.: MGTU im. Baumana, 2008. 360 p.