

文章编号:1671-6833(2009)01-0152-04

## 单壁碳纳米管的三声子倒逆过程

顾云风<sup>1,3</sup>, 陈云飞<sup>1,2</sup>

(1. 东南大学 机械工程学院, 江苏 南京 211189; 2. 东南大学 MEMS 教育部重点实验室, 江苏 南京 210096; 3. 南京林业大学 机械电子工程学院, 江苏 南京 210037)

**摘 要:** 介绍了单壁碳纳米管的三声子倒逆过程弛豫率的计算, 建立了倒逆过程的选择定则, 提出了弛豫率的计算公式以及高温和低温极限下的近似计算公式. 在线性色散关系下弛豫率在高温时与频率的平方成正比; 在低温极限时弛豫率随温度的倒数是按指数律变化; 在高温极限时, 弛豫率随温度线性增长. 在考虑全部色散关系时, 随着散射通道的增加, 横波声子的总弛豫率曲线随频率增长时出现大量不连续点, 并且光学声子的加入使总弛豫率增长了至少一个数量级.

**关键词:** 碳纳米管; 倒逆过程; 弛豫率; 声子

**中图分类号:** O 482.2 **文献标识码:** A

### 0 引言

由于碳纳米管独特的电、热和力学性能, 使其十几年来一直备受关注. 特别是碳纳米管具有的异常高的热导率, 为解决纳米尺度下电子器件的热管问题提供了希望. 但是实际上热导率的大小无论是实验值还是理论计算值, 结果差异很大<sup>[1]</sup>. 这表明碳纳米管的热传导机理还有待进一步研究. 利用 Wiedemann - Franz 定律, Hone 等<sup>[2]</sup>证明了单壁碳纳米管(SWCNT)束热传导的贡献主要来自于声子传播. 而研究声子热传导的关键在于了解声子的散射机理. 其中对热阻影响最大的声子散射为三声子倒逆(umklapp)过程, 特别是两个声子结合产生一个声子的结合型倒逆过程. 肖杨等对锯齿管结合型倒逆过程进行了研究<sup>[3]</sup>, 但是他们只考虑了四支声学声子, 而 Hepplestone 等 cit<sub>bf</sub><sup>[4]</sup>指出 SWCNT 中光学声子对倒逆过程的作用是不能忽略的.

作者主要讨论 SWCNT 的结合型倒逆过程, 因为热传导主要靠的是低频声子, 而这种声子主要发生结合型倒逆过程<sup>[1]</sup>. 第一部分给出了 SWCNT 的倒逆过程选择定则和以此为基础的弛豫率计算公式, 并且考虑了高温和低温两种极限情况. 在第二部分以横波声子为例, 讨论了弛豫率

与声子频率和温度的变化规律, 还有光学声子的影响.

### 1 理论模型

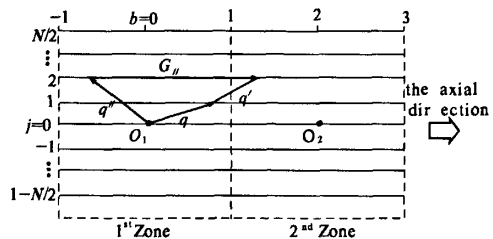


图1 结合型倒逆过程示意图

Fig. 1 A schematic illustration of the combining umklapp process

图1所示的就是一个结合型倒逆过程. 声子波矢  $q$  与  $q'$  的矢量和沿轴向向右并越出第一布里渊区, 与区内波矢  $q''$  等效. 这相当于损失了一个沿轴向的倒格矢量  $G_{\parallel}$ . 该过程极大地改变了声子动量方向, 产生热阻力. SWCNT 的布里渊区是由  $N$  条间隔均匀的与轴向平行的线条构成的, 其中  $N$  是单胞中的碳原子对数. 波矢  $q = 2j\pi K_{\perp} / K_{\perp}^2 + b\pi K_{\parallel} / K_{\parallel}^2$ , 其中  $K_{\perp}$  和  $K_{\parallel}$  分别为 SWCNT 的螺旋矢量和平移矢量. 基于对 SWCNT 的布里渊区的认识, 结合型倒逆过程的选择定则为<sup>[1]</sup>

收稿日期:2008-09-15; 修订日期:2008-10-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50676019)

作者简介:顾云风(1974-), 男, 江苏吴江人, 讲师, 东南大学博士研究生, 主要从事微纳机电系统研究, E-mail: gu\_yunfen@sina.com.

$$\Delta\omega = \omega + \omega' - \omega'' = 0 \quad (1)$$

$$j+j' = \begin{cases} j''-N & (j+j' < 1-N/2) \\ j'' & (1-N/2 \leq j+j' \leq N/2) \\ j''+N & (j+j' > N/2) \end{cases} \quad (2)$$

$$b+b' = \begin{cases} b''-2 & (b+b' \leq -1) \\ b'' & (-1 < b+b' \leq 1) \\ b''+2 & (b+b' > 1) \end{cases} \quad (3)$$

上述选择定则具有确切的物理含义:式(1)表明一个可能的三声子过程必须满足能量守恒定律;式(2)可以看成对 SWCNT 轴的动量矩守恒的要求;式(3)则是对轴向动量守恒的要求. 根据一阶微扰理论,第  $p$  支波矢为  $q$  的声子  $\omega(q, p)$  的弛豫率为<sup>[1]</sup>

$$\frac{1}{\tau_p} = -\frac{\hbar\gamma^2}{3\rho_1 v^2} \sum_{j'=1-N/2}^{N/2} \sum_{p'=1}^6 \frac{\omega\omega'\omega''}{v_g} \delta(\Delta\omega) [N'_0(\omega') - N''_0(\omega'')] \quad (4)$$

式中:  $\gamma$  是格临爱森参数,  $\hbar$  为普朗克常数;  $\rho_1$  是线密度;  $v$  是声子  $\omega(q, p)$  的速度.  $\delta$  函数保证了能量守恒的满足, 即  $\Delta\omega = 0$ .  $N'_0(\omega')$  和  $N''_0(\omega'')$  分别为声子  $\omega'(q', p')$  和  $\omega''(q'', p'')$  的平衡占据数. 按普朗克统计,  $N_0(\omega) = 1/(e^x - 1)$ , 其中  $x = \hbar\omega/(K_B T)$ ,  $K_B$  和  $T$  分别是玻耳兹曼常数和温度. 群速度  $v_g \mid \partial\Delta\omega/\partial q'_{\parallel} \mid_{\Delta\omega=0} = \mid v'' - v' \mid_{\Delta\omega=0}$ . 这里  $v'$  和  $v''$  分别是声子  $(q', p')$  和  $(q'', p'')$  的沿轴向的速度.

在高温情况下,  $N_0(\omega) \approx K_B T/\hbar\omega$ . 由此<sup>[5]</sup>  $N'_0(\omega') - N''_0(\omega'') = K_B T\omega/\hbar\omega''$ , 代入式(4), 得

$$\frac{1}{\tau_u} = \frac{4K_B\gamma^2}{3\rho_1 v^2} T \sum_{j'=1-N/2}^{N/2} \sum_{p'=1}^6 \frac{\omega^2}{v_g} \delta(\Delta\omega) \quad (5)$$

在低温情况下,  $N_0(\omega) \approx \exp(-\hbar\omega/K_B T)$ . 并且  $\exp(-\hbar\omega'/K_B T) \gg \exp(-\hbar\omega''/K_B T)$ , 因此有<sup>[6]</sup>  $N'_0(\omega') - N''_0(\omega'') \approx \exp(-\hbar\omega'/K_B T)$ . 代入式(4), 得

$$\frac{1}{\tau_u} = \frac{4\hbar\gamma^2}{3\rho_1 v^2} T \sum_{j'=1-N/2}^{N/2} \sum_{p'=1}^6 \frac{\omega\omega'(\omega+\omega')}{v_g} \delta(\Delta\omega) e^{-\frac{\hbar\omega'}{K_B T}} \quad (6)$$

## 2 结果和讨论

### 2.1 散射通道

弛豫率的计算需要对所有满足选择定则(1)、(2)和(3)的三声子倒逆过程的散射通道所对应的弛豫率进行求和. 通过图2可以找出所有可能的三声子倒逆过程. 在该图中以轴向波矢为横坐标, 以声子频率为纵坐标. 分别在第一布里渊区用虚线表示量子数  $j=1$  的色散曲线, 在第二布

里渊区用点划线表示量子数  $j''=0$  的色散曲线. 以虚线上  $O'$  的点为原点, 给出用实线表示的量子数  $j'=1$  的色散曲线. 假设虚线上的  $O'$  点、实线上的  $P$  点和点划线上的  $P$  点分别代表声子  $\omega(q, p)$ 、 $\omega'(q', p')$  和  $\omega''(q'', p'')$ . 显然图中表示的声子  $\omega$  结合  $\omega'$  产生  $\omega''$  所要满足的选择定则都是成立的. 并且由于  $P$  点已经越出了第一布里渊区, 所以这三个声子之间发生的是一个倒逆过程. 对于 (10,10) 管总共有四支声学支: 如图2中量子数  $j''=0$  的纵波声子(LA)和扭转波声子(TW);  $j=1$  的横波声子(TA1);  $j'=-1$  的横波声子(TA2). 这里 TA1 和 TA2 除了量子数的值不一样以外, 色散关系完全一样. 交点  $P$  的存在表示 TA1 声子具有  $TA1 + TA2 \rightarrow TW$  这一散射通道. 为了计算  $\omega(q, p)$  的弛豫率, 不仅要考虑图2中所有实线与点划线交点所代表的三声子倒逆过程, 而且要根据选择定则(2)研究量子数  $j'$  和  $j''$  取其它值时实线与点划线相交的情况. 如果忽略光学声子, 并且只根据选择定则(2), 可能存在的散射通道有

$$TA1 + LA \rightarrow TA1, TA1 + TW \rightarrow TA1,$$

$$TA1 + TA2 \rightarrow LA, TA1 + TA2 \rightarrow TW \quad (7)$$

上述关于散射通道的判断是与文献<sup>[4]</sup>一致的. 但是文献<sup>[3]</sup>认为可能还有一些其它的散射通道, 比如  $TA1 + LA \rightarrow LA$ . 这主要是没有考虑到动量矩守恒的要求.

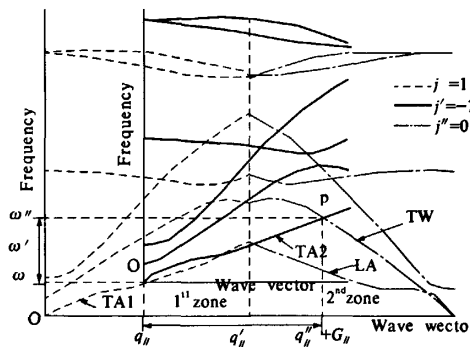


图2 结合型倒逆过程的散射通道

Fig. 2 The scattering channels of phonons undergoing a combining umklapp process

### 2.2 弛豫率与声子频率和温度的关系

下面以 (10,10) SWCNT 的 TA1 声子为例研究倒逆过程弛豫率. 计算时式(4)中  $\rho_1 = 3.2384 \times 10^{-15} \text{ kg/m}$ ,  $\gamma = 1.24$  (文献[7]). 图3给出了只考虑声学支时在 60K 下 TA1 声子的倒逆过程弛豫率. TA1 声子与声学声子之间可能存在的的散射通道总共有如式(7)所表示的四个. 但是计算

结果表明通道  $TA1 + TW \rightarrow TA1$  不满足选择定则(1)和(3). 除了通道  $TA1 + LA \rightarrow TA1$  在小于  $12 \text{ cm}^{-1}$  的频率范围内都具有很小的弛豫率外,三个允许的通道都在大于  $150 \text{ cm}^{-1}$  左右时才有非零值. 因为散射通道的频率范围各不相同,所以将这些弛豫率叠加起来得到是一条分段连续的总弛豫率曲线. 图3给出的三个通道的弛豫率都是的单调增长函数. 通道  $TA1 + LA \rightarrow TA1 + TA2 \rightarrow LA$  和的值相差不大. 这是由于这两个通道中  $\omega'$  的  $\omega''$  和的频率主要在大于的范围内  $200 \text{ cm}^{-1}$ , 而这个范围内  $TA1$  (或  $TA2$ ) 和  $LA$  的色散关系对于(10, 10)管是相近似的. 这些结果也可以通过低温情况下的近似公式(6)得到. 随着温度的增高,弛豫率会如图4所示迅速增长. 假设声子频率与波矢之间为线性关系,即声子速度为常量. 则根据高温近似公式(5),  $1/\tau_u \propto \omega^2$ . 此外从近似公式(5)还可以看到高温下弛豫率的大小不再  $\omega'$  与的大小有关.

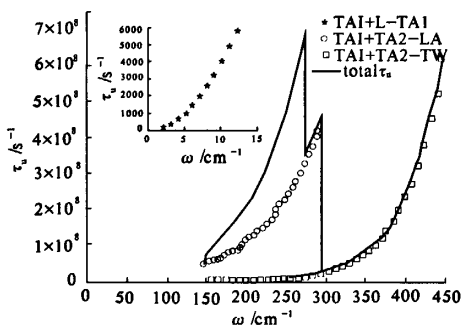


图3 TA1 声子在 60K 下的倒逆过程弛豫率与频率的关系  
Fig.3 The frequency dependence of the relaxation rate of TA1 phonons undergoing a umklapp process at 60 K

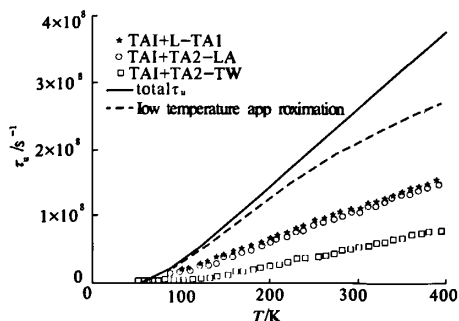


图4 TA1 声子在  $250 \text{ cm}^{-1}$  下的倒逆过程弛豫率与温度的关系  
Fig.4 The temperature dependence of the relaxation rate of TA1 phonons undergoing a umklapp process at  $250 \text{ cm}^{-1}$

图4以  $250 \text{ cm}^{-1}$  的声子为例给出了弛豫率与

温度间的关系. 由式(6)可知低温情况下  $1/\tau_u \propto \exp(-\beta/T)$ , 其中  $\beta = \hbar\omega'/K_B$ . 温度在低于 150 K 时, 用近似公式(6)计算得到的总弛豫率与式(4)的吻合得比较好. 温度进一步上升时, 低温近似解则偏小. 温度在超过 150 K 时, 由式(4)得到的各通道的弛豫率和总弛豫率都与温度呈线性关系. 这点与高温近似公式(5)的要求  $1/\tau_u \propto T$  一致.

前面讨论的弛豫率都是只考虑声学支的情况. 图2第二布里渊区中有很多光学支色散曲线的交点, 这表明忽略光学声子参与倒逆过程会低估弛豫率. 图5给出了考虑全部色散关系时声子的弛豫率, 比图3中相同温度下的结果至少大一个数量级. 另外光学支的加入增加了散射通道的数量. 由于散射通道的频率范围往往各不相同, 从而使总弛豫率曲线(图5)随着增长时出现更多的不连续点. 频率低于  $100 \text{ cm}^{-1}$  的声子的总弛豫率即使在 300 K 时仍然很小. 这表明这个频率范围内的声子的平均自由程主要受到边界散射限制<sup>[1]</sup>. 如果假设边界散射的弛豫时间为 50 ps, 则平均自由程可以达到  $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ .

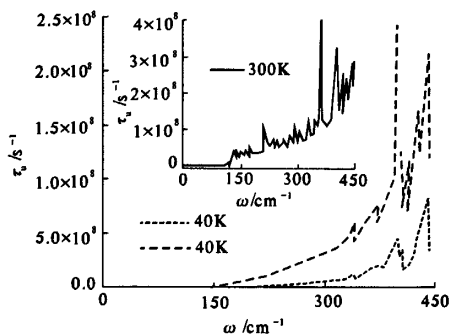


图5 TA1 声子在 40, 60 和 300 K 下的倒逆过程弛豫率  
Fig.5 The relaxation rate of TA1 phonons undergoing a umklapp process at 40, 60, and 300 K

### 3 结论

按照动量矩、动量和能量守恒这三方面要求确定了 SWCNT 发生结合型三声子倒逆过程的选择定则, 并在此基础上给出了弛豫率的计算公式, 包括高温和低温极限时的近似公式. 以 (10, 10) SWCNT 为例, 研究了 TA1 声子可能存在的散射通道, 分析了各个散射通道的弛豫率和总弛豫率随声子频率和温度变化的规律. 低温情况下, 比如 60 K 时, 各散射通道的弛豫率简单地随  $\omega$  单调增长. 在线性色散关系假设下, 高温时  $1/\tau_u \propto \omega^2$ . 弛

豫率随温度变化的规律相对简单:低温极限时  $1/\tau_u \propto \exp(-\beta/T)$ ; 高温极限时  $1/\tau_u \propto T$ . 由于各个散射通道的频率范围各不相同, 总弛豫率曲线是一条复杂的分段连续曲线. 如果加入全部光学声子的贡献, 总弛豫率曲线具有更多的不连续点, 更重要的是大小至少增加了一个数量级. 这表明在进一步分析 SWCNT 的平均自由程, 热导率等时不能只考虑声学声子.

### 参考文献:

- [1] Gu Y F, CHEN Y F. Thermal conductivities of single - walled carbon nanotubes calculated from the complete phonon dispersion relations[J]. *Physical Review B*, 2007, 76 (13): 134110(9).
- [2] HONE J, WHITNEY M, PISKOTI C, et al. Thermal conductivity of single - walled carbon nanotubes[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(4): R2514.
- [3] XIAO Y, YAN X H, CAO J X, et al. Three - phonon Umklapp process in zigzag single - walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Physics: Condensed Matters*, 2003, 15: L341 - L347.
- [4] HEPPELSTONE S P, SRIVASTAVA G P. Phonon - phonon interactions in single - wall carbon nanotubes[J]. *Physical Review B*, 2006, 74 (16): 165420 (11).
- [5] KLEMENS P G, PEDRAZA D F. Thermal conductivity of graphite in the basal plane[J]. *Carbon*, 1994, 32(4): 735 - 741.
- [6] HAN YJ, KLEMENS P G. Anharmonic thermal resistivity of dielectric crystals at low temperatures[J]. *Physical Review B* 1993, 48(9): 6033 - 6042.
- [7] REICH S, JANTOLJAK H, THOMSEN C. Shear strain in carbon nanotubes under hydrostatic pressure[J]. *Physical Review B*, 2000, 61 (20): R13389 - R13392.

## Three - phonon Umklapp Process in Single - walled Carbon Nanotubes

GU Yun - feng<sup>1,3</sup>, CHEN Yun - fei<sup>1,2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. Key Laboratory of MEMS of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China; 3. College of Electronic and Mechanical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** The calculation of the relaxation rate of the three - phonon umklapp process in single - walled carbon nanotubes is introduced. Selection rules are determined for the umklapp process. The equations are developed to get the relaxation rate, and the high and low temperature limit approximations. The rate varies linearly with the square of the frequency under the linear phonon dispersion assumption. The rate varies exponentially with the inverse of temperature in the low temperature limit, and linearly with temperature in the high temperature limit, respectively. Inclusion of all the phonon branches leads to the increase of the number of the scattering channels, and the number of the singularities on the total relaxation rate line. Another result is that the rate increases at least one order of magnitude.

**Key words:** carbon nanotube; umklapp process; relaxation rate; phonon