

# COMPUTER SIMULATION OF THE SPECIFIC HEAT OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

Yu.I. Prylutskyy<sup>\* (1)</sup>, O.V. Ogloblya<sup>(1)</sup>, M.V. Makarets<sup>(2)</sup>

Kyiv National Shevchenko University, Department of <sup>(1)</sup>Biophysics and <sup>(2)</sup>Physics,  
Volodymyrska Str., 64, 01033 Kyiv, Ukraine

## Abstract

Computer simulation of the specific heat at constant volume ( $C_v$ ) as a function of temperature is carried out and analysed in detail for the different types (semiconductor and metallic) of single-walled carbon nanotubes (SWCNT). In particular, at the low temperatures (up to 10 K) we have obtained the linear  $C_v(T)$  dependence for all types of the SWCNT. With temperature increase the behaviour of  $C_v(T)$  dependence becomes more complicated that can be connected with the existence of sub-band splitting effect in SWCNT. The theoretical results obtained are in a good agreement with available experimental data.

**Keywords:** single-walled carbon nanotube, specific heat, low and high temperatures

## Introduction

Single-walled carbon nanotube (SWCNT) is a novel nanostructure consisting of one graphene sheets rolled into tube. Since its discovery by Iijima [1], SWCNT has a great deal of attention, and a number of applications have been proposed and demonstrated [2]. Fundamental symmetry considerations applied to the electronic band structure indicate that SWCNT with symmetry  $(n,n)$  ( $n$  is the chirality index), as well as  $1/3$  of all the other possibilities  $(n,m \neq n)$ , is metallic. The remaining  $(n,m)$  nanotubes are semiconductor. The thermal properties of SWCNT is directly related to its unique structure and small size. Because of these properties, SWCNT may prove to be an ideal material for the study of low-dimensional physics, and for thermal management, both on the macro- and micro-scale. Since the specific heat at constant volume ( $C_v$ ) is a direct probe of the phonon energy spectrum of SWCNT it is important to

know the  $C_v$  behaviour depend upon the temperature.

In the present paper the computer simulation of the specific heat for the different types of SWCNT is carried out and analysed in detail.

## Results and discussion

In an ordinary 3D solid, the low-temperature phonon  $C_v(T)$  increases as  $T^3$ . In an isolated SWCNT, all of the circumferential degrees of freedom are frozen out at low temperature, so that the phonons are strictly one-dimensional and  $C_v(T)$  is linear in  $T$  [3]. Because the phonon contribution to  $C_v$  is determined by the phonon density of states (PDOS) as a function of energy, we first calculate the PDOS for armchair  $(n,n)$  and zigzag  $(n,0)$  nanotubes. For PDOS computations we utilize the simple model for the phonon spectrum of a two-dimensional sheet of graphite [4]. And apply zone-folding method for getting PDOS of SWCNT.

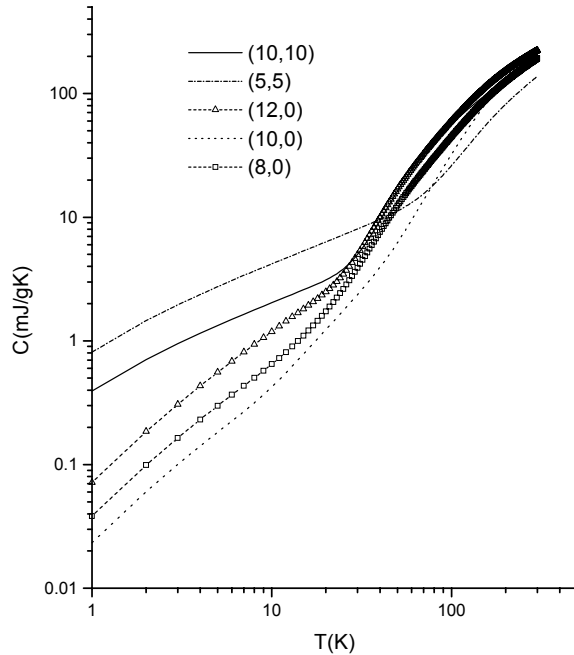
SWCNT has a 1D phonon structure with four acoustic branches (one longitudinal, two transverse and one torsional) with linear dispersions  $E = \hbar v q$  ( $E$  is the phonon energy,  $v$  is the phonon velocity and  $q$  is the wave-vector). The periodic boundary condition on the circumferential wave-vector splits each of these modes into 1D sub-bands which translate into the sharp spikes, or 1D van Hove singularities, in the PDOS. The approximate location of the first optical (at  $q=0$ ) sub-band is given by  $E_{\text{sub}} \approx \hbar v / R$  [3], where  $R$  is the radius

of SWCNT:  $R_a = \sqrt{3} R_z = \frac{3nd_0}{2p}$ . Here  $R_a$  and

$R_z$  are the radii of armchair and zigzag SWCNT, accordingly;  $d_0 = 0.142$  nm is the average distance between the neighboring carbon atoms in SWCNT.

\* Fax: +380 44 252 08 27 E-mail: prylut@biocc.univ.kiev.ua

It is clear why SWCNT is ideal for studying low-dimensional phonons: a small  $R$  and large  $v$  (of order  $10^4$  m/s) lead to a measurably large sub-band splitting (larger SWCNT will have a smaller sub-band splitting and approach strictly 2D behavior as  $R$  increases).



**Fig. 1.** Calculated  $C_v(T)$  for the different SWCNT types.

Using the calculated PDOS  $g(\nu)$  ( $\nu=E/h$ ) [4] and the Debye model for the specific heat in the form of a discrete sum over the frequencies

$$C_v = \sum_H k_B \left( \frac{hH}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} g(H)$$

we can calculate  $C_v$  as a function of temperature for the various types of SWCNT. The results obtained are shown in Fig. 1.

As one can see the first sub-band splitting for (10,0) SWCNT is  $E_{\text{sub}}=15.5 \text{ cm}^{-1}$  (or 22.3 K). Calculations for a 1.25 nm diameter tube predict that the first sub-band edge is at  $E_{\text{sub}}=21.8 \text{ cm}^{-1}$  (or 30 K) [5].

Because the PDOS is constant at low energy, the specific heat displays linear temperature dependence at low temperature (practically up to  $T=10$  K) because only the

acoustic modes are populated [3]. This result is in a good agreement with the experimental measurement data of the specific heat for a 1.25 nm diameter SWCNT [6]. Above  $\sim 10$  K the slope of  $C_v(T)$  increases as the optical sub-bands become populated.

As one can see in Fig. 1 the  $C_v(T)$  dependences for metallic (5,5), (10,10) and (12,0) nanotubes lie higher in comparison with semiconductor (8,0) and (10,0) ones in the region of temperatures up to  $T=80$  K. But at high temperatures we observe the tendency to the increase of  $C_v(T)$  for the semiconductor nanotubes in comparison with the metallic ones. More complicated behaviour of  $C_v(T)$  dependence for different types of the nanotubes above  $\sim 60$  K we connect with the existence of sub-band splitting effect in SWCNT [6]. The theoretical results obtained can be used for the further study of thermal conductivity of SWCNT.

#### Acknowledgements

This work was partly supported by INTAS grant N 2136.

#### References

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991; 56: 354-357.
2. Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Singapore: Imperial College Press, 1998.
3. Benedict LX, Louie SG, Cohen ML. Heat capacity of carbon nanotubes. *Solid State Comm.* 1996; 100: 177-180.
4. Prylutskyy YuI, Durov SS, Ogloblya OV, Buzaneva EV, Scharff P. Molecular dynamics simulation of mechanical, vibrational and electronic properties of carbon nanotubes. *Comput. Mat. Sci.* 2000; 17: 352-355.
5. Saito R, Takeya T, Kimura T, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Raman intensity of single-wall carbon nanotubes. *Phys.Rev.B* 1998; 57: 4145-4153.
6. Hone J, Batlogg B, Benes Z, Johnson AT, Fischer JE. Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes. *Science* 2000; 289: 1730-1740.

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Ю.И. Прилуцкий<sup>\*(1)</sup>, А.В. Оглобля<sup>(1)</sup>, Н.В. Макарец<sup>(2)</sup>

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, <sup>(1)</sup>биологический и  
<sup>(2)</sup>физический факультет, ул. Владимирская 64, 01033 Киев, Украина

## Резюме

В работе проведено компьютерное моделирование удельной теплоемкости при постоянном объеме ( $C_v$ ) для различных типов (полупроводниковых и металлических) однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в зависимости от температуры ( $T$ ). В частности, при низких температурах (вплоть до 10 К) получена линейная зависимость  $C_v(T)$  для всех типов ОУНТ. С увеличением температуры наблюдается более сложная зависимость  $C_v(T)$ , которая может быть объяснена эффектом расщепления подзон в ОУНТ. Полученные теоретические результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** однослойные углеродные нанотрубки, удельная теплоемкость, низкие и высокие температуры.

## Введение.

С тех пор, как однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) были впервые синтезированы Iijima [1], практический интерес к ним значительно возрос [2]. Применение теории симметрии к электронной зонной структуре показывает, что ОУНТ с симметрией  $(n,n)$  ( $n$  – индекс хиральности) как и 1/3 всех других нанотрубок  $(n,m \neq n)$  являются металлическими. Все остальные нанотрубки являются полупроводниками. Тепловые свойства ОУНТ главным образом обусловлены их одномерной структурой и малыми размерами. Поскольку удельная теплоемкость при постоянном объеме ( $C_v$ ) непосредственно связана с проявлением колебательных свойств ОУНТ, интересной задачей является изучение зависимости

удельной теплоемкости ОУНТ от температуры ( $T$ ).

## Результаты и их обсуждение

В обычных трехмерных твердых телах наблюдается  $T^3$  зависимость фононной теплоемкости при низких температурах. В изолированной ОУНТ при низких температурах заморожены все степени свободы, отвечающие азимутальным движениям вдоль цилиндрической поверхности, поэтому фононы строго одномерны и теплоемкость линейна по температуре [3]. Фононный (колебательный) вклад в теплоемкость определяется плотностью состояний (ПС). Для вычисления ПС была использована упрощенная модель для расчета фононного спектра двухмерной плоскости графита [4] и применен метод складывания зон с целью получения ПС ОУНТ.

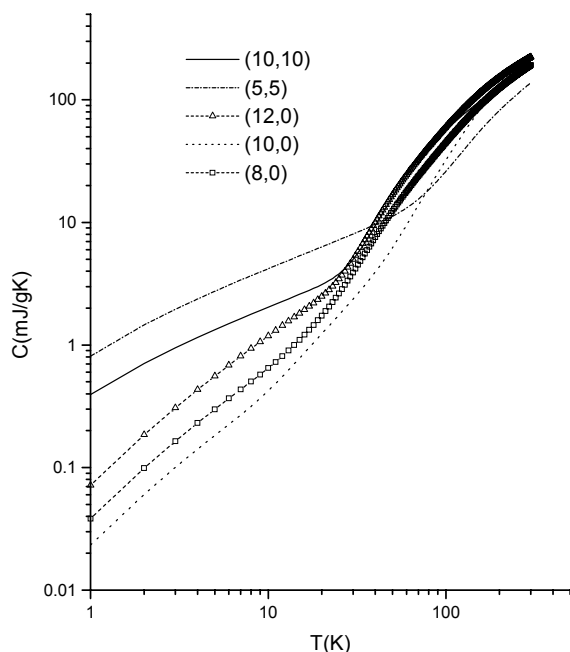
ОУНТ имеют одномерную фононную структуру с четырьмя акустическими модами (одна продольная, две поперечные и одна торсионная) с линейным законом дисперсии  $E=hvq$  ( $E$  – энергия,  $v$  – скорость фонона,  $q$  – его волновой вектор). Периодические краевые условия на направление, которое изоморфно отображается на кольцо, расщепляют каждую из этих мод на одномерные подзоны, которые отвечают одномерным сингулярностям ван Хофа на фононной ПС. Приближенное положение первой оптической (при  $q=0$ ) подзоны определяется соотношением  $E_{\text{sub}} \approx hv/R$  [3],

где  $R$  – радиус ОУНТ:  $R_a = \sqrt{3}R_z = \frac{3nd_0}{2p}$ .

Здесь  $R_a$  и  $R_z$  – радиусы «armchair»  $(n,n)$  и «zigzag»  $(n,0)$  ОУНТ, соответственно;  $d_0=0.142$  nm – среднее расстояние между ближайшими соседними атомами в ОУНТ.

\* Факс: +380 44 252 08 27 E-mail: prylut@biocc.univ.kiev.ua

Очевидно, ОУНТ является идеальным объектом для изучения низко-размерных фононов: маленький радиус  $R$  и большое значение  $v$  (по порядку  $10^4$  м/с) приводит к значительному расщеплению зон. Важно заметить однако, что ОУНТ большего радиуса имеют меньшее расщепление и



**Рис. 1.** Результаты численных расчетов  $C_v(T)$  для различных типов ОУНТ.

стремятся к двумерному поведению при возрастании  $R$ ).

Используя вычисленную фононную ПС  $g(v)$  ( $v=E/h$ ) [4] и модель Дебая для теплоемкости в виде дискретной суммы по частотам

$$C_v = \sum_n k_B \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} g(\nu),$$

можно рассчитать удельную теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$  как функцию температуры ( $T$ ) для ОУНТ различных типов хиральности.

Полученные результаты показаны на Рис. 1. Как видно, величина первого расщепления зон, например, для (10,0) ОУНТ составляет  $E_{\text{sub}}=15.5$  см<sup>-1</sup> (или 22.3 К). Расчеты для ОУНТ диаметром 1.25 нм дают расщепление для первой зоны  $E_{\text{sub}}=21.8$  см<sup>-1</sup> (или 30 К) [5].

Поскольку ПС постоянна при низких энергиях, теплоемкость имеет линейную зависимость при низких температурах (практически вплоть до  $T=10$  К). В этом случае заселены только акустические моды [3]. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными по теплоемкости для ОУНТ диаметром 1.25 нм [6]. С увеличением температуры крутизна  $C_v(T)$  возрастает, поскольку оптические подзоны в ОУНТ становятся заселенными.

Как видно с Рис. 1, зависимость теплоемкости  $C_v(T)$  для металлических (5,5), (10,10) и (12,0) ОУНТ лежит выше по сравнению с полупроводниковыми (8,0) и (10,0) на интервале температур менее 80 К. Но при более высоких температурах наблюдается тенденция роста  $C_v(T)$  для полупроводниковых ОУНТ по сравнению с металлическими.

Полученные теоретические результаты могут быть использованы для дальнейшего изучения теплопроводности ОУНТ.

Работа выполнена при поддержке INTAS гранта № 2136.

### Литература

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991; 56: 354-357.
2. Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Singapore: Imperial College Press, 1998.
3. Benedict LX, Louie SG, Cohen ML. Heat capacity of carbon nanotubes. *Solid State Comm.* 1996; 100: 177-180.
4. Prylutsky YuI, Durov SS, Ogloblya OV, Buzaneva EV, Scharff P. Molecular dynamics simulation of mechanical, vibrational and electronic properties of carbon nanotubes. *Comput. Mat. Sci.*, 2000; 17: 352-355.
5. Saito R, Takeya T, Kimura T, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Raman intensity of single-wall carbon nanotubes. *Phys.Rev.B* 1998; 57: 4145-4153.
6. Hone J, Batlogg B, Benes Z, Johnson AT, Fischer JE. Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes", *Science* 2000; 289: 1730-1740.