

外延石墨烯电导率和费米速度随温度变化规律研究

杜一帅 康维 郑瑞伦

Variations of the electrical conductivity and the Fermi velocity of epitaxial graphene with temperature

Du Yi-Shuai Kang Wei Zheng Rui-Lun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 014701 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.014701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.014701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非简谐振动对石墨烯杨氏模量与声子频率的影响

Influence of the anharmonic vibration on the Young modulus and the phonon frequency of the graphene

物理学报.2016, 65(10): 104701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.104701>

氘、氦及其混合物状态方程第一原理研究

Study of the equation of states for deuterium, helium, and their mixture

物理学报.2015, 64(9): 094702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094702>

石墨烯的声子热学性质研究

Study on thermal characteristics of phonons in graphene

物理学报.2014, 63(15): 154704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154704>

高压下 γ' -Fe₄N 晶态合金的声子稳定性与磁性

Phonon stability and magnetism of γ' -Fe₄N crystalline state alloys at high pressure

物理学报.2015, 64(15): 156301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156301>

高压下有序晶态合金 Fe₃Pt 的低能声子不稳定性及磁性反常

Low energy phonon instabilities and magnetic abnormalities in ordered crystalline state alloys of Fe₃Pt at high pressure

物理学报.2015, 64(14): 146301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.146301>

外延石墨烯电导率和费米速度随温度变化规律研究*

杜一帅¹⁾ 康维²⁾ 郑瑞伦^{1)†}

1) (重庆文理学院电子电气工程学院, 永川 402160)

2) (重庆邮电大学理学院, 重庆 400065)

(2016年6月14日收到; 2016年10月16日收到修改稿)

考虑到原子的非简谐振动和电子-声子相互作用, 建立了金属基外延石墨烯的物理模型, 用固体物理理论和方法, 得到金属基外延石墨烯的电导率和费米速度随温度变化的解析式. 以碱金属基底为例, 探讨了基底材料和非简谐振动对外延石墨烯电导率和费米速度的影响. 结果表明: 1) 零温情况下, 碱金属基外延石墨烯的电导率和费米速度均随基底元素原子序数的增大而增大; 2) 外延石墨烯的电导率随温度升高而减小, 其中, 温度较低时时变化较快, 而温度较高时则变化很慢, 费米速度随温度升高而增大, 其变化率随基底材料原子序数的增大而增大; 3) 原子非简谐振动对外延石墨烯的电导率和费米速度有重要的影响, 简谐近似下, 费米速度为常数, 电导率的温度变化率较大; 考虑到原子非简谐项后, 费米速度随温度升高而增大, 电导率的温度变化率减小; 温度愈高, 原子振动的非简谐效应愈明显.

关键词: 外延石墨烯, 非简谐振动, 电导率, 费米速度

PACS: 47.11.Mn, 63.20.-e, 63.22.Rc, 65.80.Ck

DOI: 10.7498/aps.66.014701

1 引言

由于石墨烯具有优异的电学、力学和热学等性质和二维结构, 使石墨烯及其复合材料成为当今国际研究的重要前沿之一. 目前, 人们对单层石墨烯已做了不少研究^[1,2], 一般是在金属或半导体平面基底上通过吸附、沉积等方法生长一层或多层石墨烯, 这种石墨烯称为外延石墨烯. 由于它更与实际接近, 因此, 研究外延石墨烯显得更有现实意义. 例如: 基底薄片怎样影响外延石墨烯的形成和吸附原子的状态、传感器的仪器构件接触点的性质与石墨烯功能的关系等都是人们正在探索的重要问题. 外延石墨烯的制备和性能的研究已成为石墨烯材料的研究前沿与热点之一.

在外延石墨烯的制备方法上, 目前采用的外延

法是在一种晶体结构上通过晶格匹配生长另一种晶体的方法, 它可分为SiC外延法和金属外延法两类. 其中SiC外延法因SiC本身就是一种性能优异的半导体且其在单晶加热时会发生石墨化现象, 制备外延石墨烯相对较易, 已有一些文献对用这种方法获得的外延石墨烯的制备、性质等开展了研究. 如文献[3]研究了近平衡制备方法在4H-SiC衬底上制备的外延石墨烯的表征; 文献[4]实验研究了退火时间对6H-SiC(0001)表面外延石墨烯形貌和结构的影响; 文献[5]对外延石墨烯-缓冲层-SiC-基底系统中原子的置换能进行了计算. 由于SiC外延法难以实现大面积的制备、能耗高等局限性, 其制备受到制约^[6].

金属外延法是采用与石墨烯晶格匹配的单晶为基底, 在高真空环境中热分解含碳化合物(如乙

* 国家自然科学基金(批准号: 11574253)、重庆市基础与前沿研究项目(批准号: cstc2015jcyjA40054)和教育部留学回国人员基金(批准号: [2014]1685)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhengrui@swu.edu.cn

炔、乙烯等), 通过调控和优化工艺参数, 尽可能地使石墨烯均匀地铺满整个金属基底, 由此获得较大面积的外延石墨烯. 金属外延获得外延石墨烯的制备方法主要有^[7]: 化学真空沉积法 (CVD)、温度控制法 (temperature programmed growth, TPG)、分离法 (segregation)、碳原料法 (carbon feedstock)、碳化硅升华法 (SiC sublimation) 等. 与 SiC 外延法相比, 该方法获得的外延石墨烯不仅面积较大, 连续均匀, 且易于转移 (通过化学腐蚀去掉金属基底), 因而愈益引起了人们的关注. 文献^[8]综述了金属表面化学功能化获得外延石墨烯的合成过程和电学性质, 指出: 石墨烯的功能化可分为离子功能化、置换功能化、共价功能化三类. 通过氢来实现共价功能化, 通过金属来实现离子功能化, 通过氮掺杂来实现置换功能化, 其中, 在金属基底上化学真空沉积一层石墨烯是首要的一步. 由于该方法所制材料的性能、形貌受金属基底的影响较大, 探寻一种易于制备且所制的外延石墨烯性能良好的工艺 (含基底的选取)、搞清基底与性能的关系等是一个待解决的重要问题. 文献^[9, 10]对 Ru, Ni 等金属基底的外延石墨烯的制备进行了研究, 文献^[11]论述了在 Cu(111)/蓝宝石界面上通过大气压大面积生长外延石墨烯的 CVD 方法. 为了揭示金属基底与其上所生成的外延石墨烯性能的关系, 以便为选取合适的基底提供理论根据, 文献^[12]研究了在 Ru, Ni 等金属基底上形成的外延石墨烯与基底电荷的转移, 文献^[13]论证了外延石墨烯费米速度与单层石墨烯中费米速度的关系, 文献^[14]用实验方法研究了氧对外延石墨烯与金属相互作用的影响.

除采用 Cu, Ru, Ni 等金属作基底生长外延石墨烯外, 已有一些文献对碱金属基外延石墨烯进行研究. 碱金属与石墨烯的晶格常数的差异与现采用的金属基底的情况差异并不是太大. 例如, Li, Na 的晶格常数分别为 3.491×10^{-10} , 4.225×10^{-10} m, 碳的晶格常数为 3.567×10^{-10} m, 两者的差异为 2.1% 和 18.4%; 而 Ni, Cu 晶格常数为 3.52×10^{-10} , 3.61×10^{-10} m, 两者的差异为 1.3% 和 1.2%, 这表示以碱金属为基底和以 Ni, Cu 为基底与石墨烯晶格匹配的差异不是太大, 因而可通过改进工艺条件用真空沉积获得碱金属基外延石墨烯. 俄罗斯学者 Davydov 和 Alisultanov 等已对碱金属基外延石墨烯的性质做了不少研究. 文献^[15]建立了吸附模型, 对碱金属与石墨烯碳原子的相互作用能进行计

算; 文献^[16]从理论上研究了在金属表面上形成的外延石墨烯的输运性质, 论证了电导率与金属基底化学势、费米能的关系; 文献^[17]从理论上计算了 K 基底的外延石墨烯的费米速度和电导率. 但这些研究均未涉及随温度的变化, 而且在研究中, 未考虑声子的贡献. 对单层和少层石墨烯电导率和温度的关系, 文献^[18]做了一些研究, 但未研究外延石墨烯的情况, 而且在研究中未考虑原子的振动 (特别是非简谐振动) 和电子-声子相互作用. 为了揭示原子振动的非简谐效应, 我们在文献^[19,20]中对原子非简谐振动对单层石墨烯的热力学性质的影响做了研究, 但未研究外延石墨烯的电导率和费米速度等输运性质. 鉴于金属基外延石墨烯的费米速度和电导率等输运性质在理论和应用上的重要性, 本文在考虑到原子非简谐振动和电子-声子相互作用情况下, 以碱金属上形成的外延石墨烯为例, 用固体物理理论和方法, 研究外延石墨烯电导率和费米速度随温度的变化规律以及原子非简谐振动对它们的影响.

2 物理模型

本文研究的系统是由在平面状金属 (如 Li, Na, K 等碱金属) 基底上, 生成由碳原子构成的理想二维六角形结构的单层石墨烯构成, 其俯面和侧面分别见图 1 (a) 和图 1 (b).

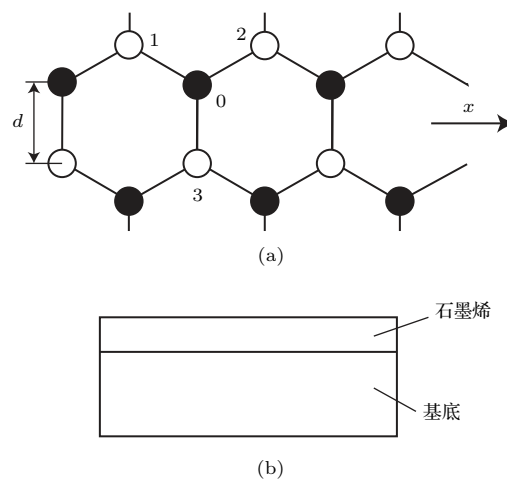


图1 金属基外延石墨烯系统俯面 (a) 和侧面 (b)

Fig. 1. The surface (a) and side (b) of the metal-base epitaxial grapheme.

石墨烯碳原子除与基底碱金属原子有相互作用外, 彼此之间还有相互作用. 在温度不太高时,

石墨烯原子只在平面内做微小振动. 原子静止时, 文献[21]用哈里森键连轨道法, 求出未考虑短程相互作用情况下一个原子的平均相互作用能. 文献[22]进一步考虑到原子短程相互作用, 给出石墨烯一个原子的平均相互作用能为

$$\varphi = -V_2 \left[1 + \frac{9R}{V_2 d^{12}} + 5\beta_2 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \quad (1)$$

式中的 V_2 为两原子的 sp^2 轨道 σ 键的共价能, 它与原子间距离 d 的平方成反比:

$V_2 = 3.26 \frac{\hbar^2}{md^2} = \frac{B}{d^2}$, 这里 m 为自由电子的质量; V_1 为金属化能; $R = 0.154 \times 10^4 (\hbar^2/2m) a_0^{10}$, a_0 为玻尔半径; $\beta_2 = 2/3$, $\hbar$ 为普朗克常数.

金属基底态密度为[17]

$$g_m(\varepsilon) = \frac{N_m}{\pi W_m^2} \sqrt{W_m^2 - \varepsilon^2}, \quad |\varepsilon| < W_m, \quad (2)$$

$$g_m(\varepsilon) = 0, \quad |\varepsilon| > W_m,$$

这里, N_m 和 W_m 分别是金属导带可容纳的电子数和半宽度. 在碱金属作为自由电子近似处理情况下, 与金属晶格常数 a 的关系为

$$W_m = \frac{3\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2. \quad (3)$$

因热振动, 石墨烯碳原子要在平衡位置 d_0 附近做微振动, 假设基底与石墨烯原子之间相互作用不大, 则振动情况主要由石墨烯碳原子间的相互作用决定. 将 $\varphi(d)$ 在平衡位置 d_0 附近展开, 偏离 $\delta = d - d_0$ 很小时, 有

$$\varphi(\delta) = \varphi(d_0) + \frac{1}{2}\varepsilon_0\delta^2 + \varepsilon_1\delta^3 + \varepsilon_2\delta^4 + \dots \quad (4)$$

将(1)代入(4)式, 求得原子振动的简谐系数 ε_0 、第一和第二非简谐系数 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$, 其表示式见文献[20].

3 外延石墨烯的电导率

外延石墨烯的电导率 σ 除了电子的贡献 $\sigma_e(T)$ 外, 还有声子的贡献 $\sigma_p(T)$. 在零温情况, 原子振动很小, 振动被“冻结”在基态, 声子的贡献 $\sigma_p(T)$ 可忽略.

3.1 零温情况

文献[17]给出了零温 ($T = 0$ K) 情况下, 外延石墨烯的电导率与格林函数 $G_{\pm}$ 的关系为

$$\sigma = \frac{e^2}{\pi\hbar} \int_0^{\varepsilon_F} \{ [\text{Im}G_+(\varepsilon_+, \varepsilon_{F_0})]^2 + [\text{Im}G_-(\varepsilon_-, \varepsilon_{F_0})]^2$$

$$+ 2\text{Im}G_+(\varepsilon_+, \varepsilon_{F_0})\text{Im}G_-(\varepsilon_-, \varepsilon_{F_0}) \} \varepsilon_q d\varepsilon_q, \quad (5)$$

其中, $\varepsilon_+ = \varepsilon_D + v_F\hbar|\mathbf{q}|$, $\varepsilon_- = \varepsilon_D - v_F\hbar|\mathbf{q}|$, 这里的 ε_D 是石墨烯布里渊区狄拉克点电子的能量, 按文献[17], 取 $\varepsilon_D = 0$; v_F 为石墨烯电子的费米速度, 它与电子跃迁能量矩阵元 t 以及石墨烯最近邻原子间的距离 d 的关系为 [13] $v_F = 3td/2\hbar$, $|\mathbf{q}|$ 为电子波矢绝对值, ε_{F_0} 是零温费米能, 而非零温情况费米能为 ε_F .

对金属基底上形成的外延石墨烯, 有[17]

$$[\text{Im}G_{\pm}(\varepsilon_{\pm}, \varepsilon_{F_0})]^2 = \frac{\Gamma_{mF}^2}{[(b_m \mp \varepsilon_q)^2 + \Gamma_{mF}^2]^2},$$

$$\text{Im}G_+(\varepsilon_+, \varepsilon_{F_0})\text{Im}G_-(\varepsilon_-, \varepsilon_{F_0}) = \frac{\Gamma_{mF}^2}{[(b_m - \varepsilon_q)^2 + \Gamma_{mF}^2][(b_m + \varepsilon_q)^2 + \Gamma_{mF}^2]}. \quad (6)$$

其中 Γ_{mF} , B , b_m 分别为

$$\Gamma_{mF} = N_m \left(\frac{V_m}{W_m} \right)^2 \sqrt{W_m^2 - (\varepsilon_F)^2},$$

$$B = \arctan \frac{\xi^2 + \Gamma_{mF}^2 - b_m^2}{|b_m|\Gamma_{mF}} - \arctan \frac{\Gamma_{mF}^2 - b_m^2}{|b_m|\Gamma_{mF}},$$

$$b_m = \left[1 - N_m \left(\frac{V_m}{W_m} \right)^2 \right] \varepsilon_F - \varepsilon_D.$$

其中 V_m 为石墨烯与碱金属原子的平均相互作用能, ξ 为石墨烯 π 带的宽度. 将(6)式代入(5)式求得零温 ($T = 0$ K) 情况下电子贡献的电导率为

$$\sigma_e(0) = \frac{e^2}{\pi\hbar} \left\{ \frac{\Gamma_{mF_0}^2}{b_{m_0}^2 + \Gamma_{mF_0}^2} - \frac{\Gamma_{mF_0}^2}{2} \left[\frac{1}{(\xi + b_{m_0})^2 + \Gamma_{mF_0}^2} + \frac{1}{(\xi - b_{m_0})^2 + \Gamma_{mF_0}^2} \right] + \frac{\Gamma_{mF_0}}{2|b_{m_0}|} B_0 \right\}, \quad (7)$$

这里 Γ_{mF_0} , B_0 , b_{m_0} 分别为零温情况的 Γ_{mF} , B , b_m , 由下式表示:

$$\Gamma_{mF_0} = N_m \left(\frac{V_m}{W_m} \right)^2 \sqrt{W_m^2 - \varepsilon_{F_0}},$$

$$B_0 = \arctan \frac{\xi^2 + \Gamma_{mF_0}^2 - b_{m_0}^2}{|b_{m_0}|\Gamma_{mF_0}} - \arctan \frac{\Gamma_{mF_0}^2 - b_{m_0}^2}{|b_{m_0}|\Gamma_{mF_0}},$$

$$b_{m_0} = \left[1 - N_m \left(\frac{V_m}{W_m} \right)^2 \right] \varepsilon_{F_0} - \varepsilon_D. \quad (8)$$

3.2 温度不为零的情况

非零温情况外延石墨烯电导率为电子贡献与声子贡献之和: $\sigma(T) = \sigma_e(T) + \sigma_p(T)$. 文献[23]给出的费米能与温度的关系为

$$\varepsilon_F(T) = \varepsilon_{F_0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{F_0}} \right)^2 \right], \quad (9)$$

式中 k_B 是玻尔兹曼常数. 电子贡献的电导率为

$$\begin{aligned} \sigma_e(T) &= \frac{e^2}{\pi \hbar} \left\{ \frac{\Gamma_{mF}^2}{b_m^2 + \Gamma_{mF}^2} - \frac{\Gamma_{mF}^2}{2} \left[\frac{1}{(\xi + b_m)^2 + \Gamma_{mF}^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{(\xi - b_m)^2 + \Gamma_{mF}^2} \right] + \frac{\Gamma_{mF}}{2|b_m|} B \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

而 b_m , Γ_{mF} , B 为

$$\begin{aligned} \Gamma_{mF} &= N_m \left(\frac{V_m}{W_m} \right)^2 \sqrt{W_m^2 - [\varepsilon_F(T)]^2}, \\ B &= \arctan \frac{\xi^2 + \Gamma_{mF}^2 - b_m^2}{|b_m| \Gamma_{mF}} - \arctan \frac{\Gamma_{mF}^2 - b_m^2}{|b_m| \Gamma_{mF}}, \\ b_m &= \left[1 - N_m \left(\frac{V_m}{W_m} \right)^2 \right] \varepsilon_F(T) - \varepsilon_D. \end{aligned} \quad (11)$$

为了求得声子对电导率的贡献 $\sigma_p(T)$, 按照固体理论[24], 考虑到电子-声子相互作用后, 电子的分布函数 f 满足的玻尔兹曼方程为

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -v \cdot \nabla_r f - F \cdot \frac{1}{\hbar} \nabla_k f + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c. \quad (12)$$

等式右边第一项为温度分布不均匀, 电子扩散引起的分布函数的变化; 第二项是外电磁场引起的变化, 第三项为电子与声子碰撞或声子之间的碰撞引起, 称为碰撞项. 在无外场和温度梯度不大时, 碰撞项可以简化, 引入弛豫时间近似, 即令

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (13)$$

这里 τ 为弛豫时间, f_0 是平衡时的电子分布, 即费米分布. 经不太复杂的运算, 应用二维德拜模型, 求得温度不太高情况下 τ 与温度 T 的关系为

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{3\pi m^* c^2}{8\hbar M k_B} \left(\frac{q_m}{k_F} \right)^3 \left(\frac{T}{\theta_D^2} \right), \quad (14)$$

其中, M 为碳原子质量; m^* 为电子有效质量; k_F 为电子费米波矢; $c = -2\varepsilon_F/3$, 这里 ε_F 为石墨烯电子费米能; q_m 是声子的最大波矢, 它与石墨烯原胞面积 Ω 的关系为 $q_m = (4\pi/\Omega)^{1/2}$; θ_D 为德拜温度, 简谐近似下, 它与 ε_0 关系为[25]

$$\theta_{D_0} = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{\frac{8\varepsilon_0}{3M}}. \quad (15)$$

考虑到原子振动的非简谐效应后, 利用振动频率与温度的如下关系[24]

$$\omega_D = \omega_{D_0} \left[1 + \left(\frac{15\varepsilon_1^2}{2\varepsilon_0^3} - \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_0^2} \right) k_B T \right], \quad (16)$$

可得到

$$\theta_D = \theta_{D_0} \left[1 + \left(\frac{15\varepsilon_1^2}{2\varepsilon_0^3} - \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_0^2} \right) k_B T \right]. \quad (17)$$

利用电导率与自由电子数密度 n (对二维, 即单位面积电子数) 以及弛豫时间的关系 $\sigma = (ne^2/m^*)\tau$, 得到温度不太高时声子产生的电导率 $\sigma_p(T)$ 为

$$\sigma_p(T) = \frac{8ne^2 M \hbar}{3\pi m^* c^2} \left(\frac{k_F}{q_m} \right)^3 k_B \theta_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right). \quad (18)$$

分别将(15), (17)式代入(18)式, 得到简谐近似和原子做非简谐振动情况下声子贡献的电导率, 进而得到外延石墨烯的总电导率.

4 外延石墨烯电子的费米速度

电子的费米速度是电子输运性质中的一个重要的量. 文献[17]给出了零温情况外延石墨烯电子的费米速度的表示式, 但未研究基底的影响和费米速度随温度的变化, 现以碱金属基底为例作研究. 文献[17]给出的金属基外延石墨烯电子的费米速度 $\bar{v}_F$ 与石墨烯费米速度 v_F 的关系为

$$\bar{v}_F = v_F \left[1 - \frac{N_m V_m^2}{W_m^2} \right]^{-1}. \quad (19)$$

将(3)式代入(19)式, 注意到金属基点阵常数 a 与温度 T 和线膨胀系数 α_l 的关系为 $a(T) = a_0(1 + \alpha_l T)$, 可得到金属基外延石墨烯电子费米速度 $\bar{v}_F$ 与温度 T 、基底与石墨烯原子相互作用 V_m 、金属基底线膨胀系数 α_l 以及 v_F 的关系为

$$\bar{v}_F = v_F \left[1 - \frac{N_m V_m^2}{W_{m_0}^2} (1 + \alpha_l T)^4 \right]^{-1}, \quad (20)$$

这里 $W_{m_0} = 3\hbar^2 \pi^2 / 2ma_0^2$ 为零温情况下金属导带半宽度.

5 非简谐振动对外延石墨烯导电率的影响

现在在碱金属基底上形成的外延石墨烯为例, 研究电子-声子互作用和非简谐振动对外延石墨烯电导率和费米速度的影响. 将文献[26]

给出的碱金属的点阵常数 a 数据代入 (3) 式求得导带半宽度 W_m . 文献 [15] 给出了碱金属与石墨烯碳原子相互作用能 V_m . 另外, 按文献 [27], 取 $\xi = 2.38$ eV, 碱金属一个原胞相应的导带可容纳的电子数取 $N_m = 4$, 由石墨烯碳原子间距离

$d_0 = 1.42 \times 10^{-10}$ m 和文献 [27] 给出的 $t = 2.8$ eV, 求得石墨烯费米速度 $v_F = 0.904493 \times 10^6$ m·s⁻¹ 和 $\varepsilon_F^0 = mv_F^2/2 = 2.3034$ eV. 将上述数据代入 (8) 式, 求得 $T = 0$ K 时的 Γ_{mF_0} , B_0 , b_{m_0} , 代入 (7) 式, 求得外延石墨烯的零温电导率 ε_1 , 结果见表 1.

表 1 a , W_m , V_m 以及 $\sigma_m(0)$ 随碱金属元素的变化
Table 1. Variations of a , W_m , V_m and $\sigma_m(0)$ for different alkali-metal elements.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$a/10^{-10}$ m	3.491	4.225	5.225	5.585	6.045	
W_m/eV	9.2767	6.3334	4.1411	3.6245	3.0938	
V_m/eV	1.98	1.56	1.10	1.02	0.94	0.90
$\sigma_e(0)/10^{-5}(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$	3.57	4.09	3.88	4.16	4.53	

由表 1 做出外延石墨烯的零温电导率 $\sigma_e(0)$ 随碱金属元素的变化如图 2(a). 将上述数据代入 (9) 式, 再一起代入 (10) 和 (11) 式, 求得外延石墨烯电子对电导率贡献 $\sigma_e(T)$ 随温度的变化, 结果见图 2(b).

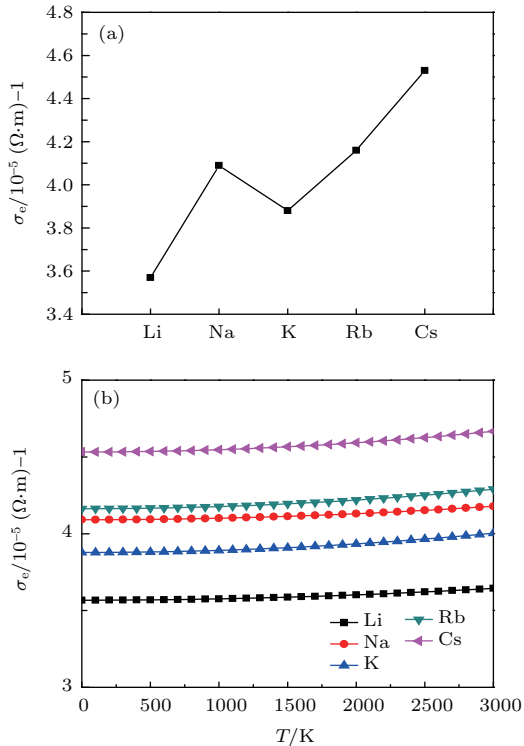


图 2 外延石墨烯电子电导率随基底元素 (a) 和温度的变化 (b)

Fig. 2. Variations of the electrical conductivity of epitaxial graphene with the based elements and the temperature, which are shown by Fig. (a) and (b), respectively.

由图 2 可见: 1) 碱金属基外延石墨烯零温电导率 $\sigma_e(0)$ 随原子序数增大而增大, 原因在于金属基底原子序数增大时, 导带半宽度 W_m 因晶格常数 a 变大而变小, 碱金属与石墨烯碳原子相互作用能 V_m 也变小, 基底对石墨烯中电子的约束减弱, 因而外延石墨烯的电导率变大; 2) 外延石墨烯电子贡献的电导率随温度升高而略有增大, 但变化极小, 其数量级为 $10^{-5}(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$, 这与纯石墨烯电子贡献的电导率有区别, 原因在于碱金属基外延石墨烯电子贡献的电导率 σ_e 除受石墨烯原子影响外, 还受到基底元素原子相互作用能 V_m 的影响; 3) 外延石墨烯电子贡献的电导率随温度的变化情况与基底材料有关, 在 Li, Na, K, Rb, Cs 这 5 种元素中, 以 K 基底的外延石墨烯电导率随温度的变化最大, 而 Cs 基底的变化最小.

文献 [20] 求出石墨烯原子振动的简谐系数 ε_0 和非简谐系数 ε_1 , ε_2 分别为 $\varepsilon_0 = 3.5388 \times 10^2$ J·m⁻², $\varepsilon_1 = -3.49725 \times 10^{12}$ J·m⁻³, $\varepsilon_2 = 3.20140 \times 10^{22}$ J·m⁻⁴. 碳原子质量 $M = 1.995017 \times 10^{-26}$ kg. 将其与 $k_B = 1.38065 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹, $\hbar = 1.05457 \times 10^{-34}$ J·s⁻¹ 等数据代入 (15) 式, 求得 $\theta_{D_0} = 1660.02$ K. 石墨烯碳原子间距离 $d_0 = 1.42 \times 10^{-10}$ m, 求得 $\Omega = 1.74625 \times 10^{-20}$ m², $q_m = 2.68199 \times 10^{10}$ m⁻¹, $k_F = 1.89638 \times 10^{10}$ m⁻¹. 由前面求得的 ε_{F_0} , 求得 $c = -2\varepsilon_F/3 = -1.5356$ eV. 将这些数据代入 (18) 式, 求得 $\sigma_p(T)$. 再与 (10) 式求出的 $\sigma_e(T)$ 一起代入 $\sigma(T) = \sigma_e(T) + \sigma_p(T)$, 得到温度不太高的情况下外延石墨烯的电导率随温

度的变化. 图3给出了以锂为基底的外延石墨烯电导率随温度的变化, 图中的1为简谐近似, 2为只考虑到第一非简谐项, 3为同时考虑到第一、二非简谐项的结果.

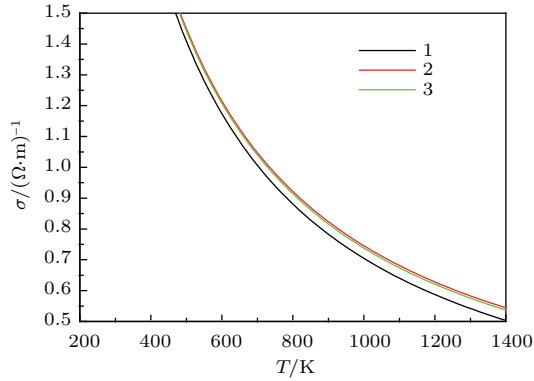


图3 (网刊彩色) 锂金属基外延石墨烯电导率随温度的变化
Fig. 3. (color online) Variation of electrical conductivity of the Li-base epitaxial graphene with the temperature.

由图3可见: 1) 在温度不太低的情况下外延石墨烯的电导率随温度升高而减小, 其中, 简谐近似时, 电导率几乎与温度为反比; 2) 考虑到原子的非简谐振动项后, 电导率要比简谐近似的值

稍大, 而且温度愈高, 两者的差愈大, 非简谐效应愈明显. 其原因在于: 在相同的温度下, 考虑到原子的非简谐振动项后, 声子的弛豫时间 τ 增大, 而声子电导率与弛豫时间 τ 成正比, 因此, 电导率变大. 计算表明: 声子对电导率的贡献远大于电子的贡献, 外延石墨烯的总电导率近似等于声子电导率, 即 $\sigma \approx \sigma_p$. 文献[17]由于未考虑声子对电导率的贡献, 计算得到的电导率对Li, 只有 $\sigma = 3.57 \times 10^{-5} (\Omega \cdot m)^{-1}$, 而本文考虑到声子对电导率的贡献后, 得到的电导率在 $T = 500$ K时, 为 $\sigma = 1.25 (\Omega \cdot m)^{-1}$, 与由文献[28]给出的载流子迁移率算出的电导率 $\sigma \approx 0.7 (\Omega \cdot m)^{-1}$ 数量级接近.

6 非简谐振动对外延石墨烯费米速度的影响

将前面求得的石墨烯费米速度 v_F 以及 N_m 和表1的数据代入(19)式, 求得零温情况外延石墨烯的费米速度 $\bar{v}_F$ 随基底元素变化, 结果见表2, 其变化曲线见图4.

表2 $\bar{v}_F, \alpha_l$ 随碱金属元素的变化
Table 2. Variations of $\bar{v}_F$ and α_l with the metal elements.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
$\bar{v}_F/10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	1.10605	1.19433	1.26016	1.32388	1.43395	
$\alpha_l/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	58	71	83	9	0.97	

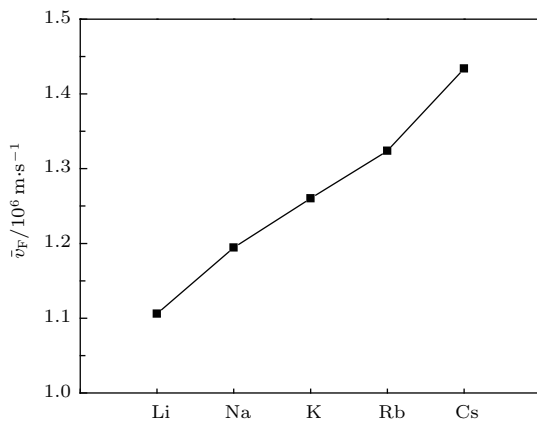


图4 外延石墨烯零温费米速度随基底元素的变化
Fig. 4. Variation of the Fermi velocity of the epitaxial graphene with the low temperature at the zero temperature.

由图4可见, 在零温情况下碱金属基外延石墨烯的费米速度随原子序数的增大而增大, 但变化不

大. 其原因在于: 原子序数增大时, 最外层电子受核的引力因原子半径的增大而减小, 石墨烯和基底元素原子相互作用 V_m 减小, 因此费米速度增大.

由文献[29]给出的碱金属的体膨胀系数 α_V 的数据, 求得线膨胀系数 $\alpha_l = \alpha_V/3$, 数据见表2. 将这些数据代入(20)式, 求得几种碱金属基外延石墨烯电子费米速度 $\bar{v}_F$ 随温度的变化, 结果见图5. 其中图5(a)为Li, Na, K基底, 图5(b)为Rb, Cs基底. 图中的虚线为简谐近似($\alpha_l = 0$)的结果, 而实线为非简谐($\alpha_l \neq 0$)的结果.

由图5可见: 1) 碱金属基外延石墨烯的费米速度随温度的升高而增大, 具体变化情况与基底材料有关, 在几种碱金属基中, 以K基底的费米速度随温度的变化最大, 而以Cs基底的变化最小, 例如温度从500 K升高到1000 K时, 基底K的费米速度

增大了9.2%, 而基底Cs则只增大了0.11%, 其原因在于碱金属基外延石墨烯的费米速度以及随温度变化率的大小均与石墨烯基底元素原子相互作用能以及基底材料自身性质有关; 2) 不考虑原子非简谐振动时, 外延石墨烯的费米速度为常量, 考虑到原子非简谐振动后, 不同基底的外延石墨烯的费米速度均随温度升高而非线性增大, 温度愈高, 非简谐效应愈显著, 例如对K基底情况, $T = 300\text{ K}$ 时, 每升高100 K, 费米速度增大0.6%; $T = 1500\text{ K}$ 时, 每升高100 K, 费米速度增大3.8%.

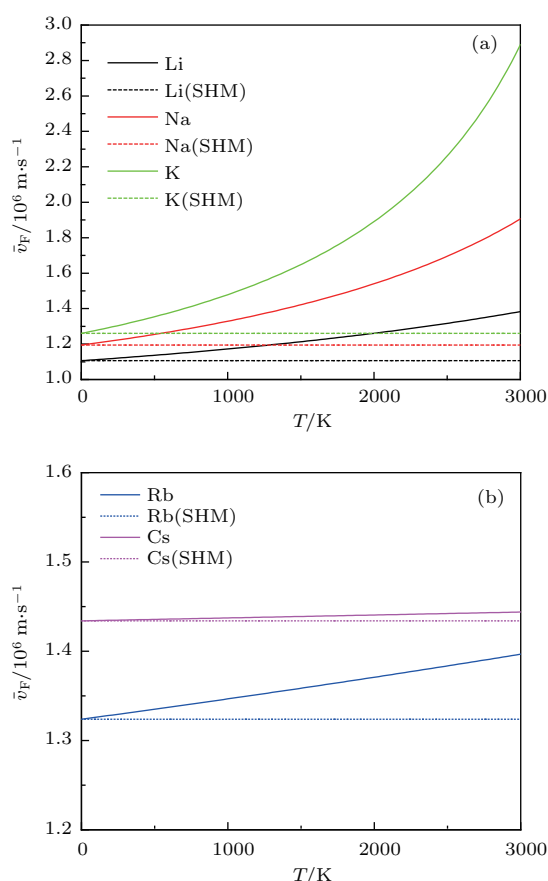


图5 (网刊彩色) 外延石墨烯费米速度 $\bar{v}_F$ 随温度的变化

Fig. 5. (color online) Variations of the Fermi velocity with the temperature for the epitaxial graphene.

7 结 论

本文对金属基外延石墨烯电导率和费米速度变化规律的研究表明: 1) 零温情况下, 碱金属基外延石墨烯的费米速度和电导率均为常数, 其值与基底元素的原子序数有关, 随基底元素原子序数的增大而增大; 而非零温情况下, 碱金属基外延石墨烯的电导率和费米速度均随温度变化而变化, 其变化情况既取决于基底元素的性质, 又取决于石墨烯和

基底元素原子相互作用能的大小, 具体关系由 (10), (18) 和 (20) 式表示; 2) 碱金属基外延石墨烯电导率随温度升高而减小, 其中, 温度较低时 ($T < 300\text{ K}$) 时变化较快, 而温度较高时则变化很慢, 它的电导率包括声子的贡献和电子的贡献两部分, 其中电子的贡献部分很小且随温度变化也很小, 声子贡献的电导率远大于电子贡献且随温度的变化较大; 3) 金属基外延石墨烯电子的费米速度随温度升高而增大, 但变化较小, 其具体变化情况与基底材料原子序数有关; 在几种碱金属基中, 以K基底的外延石墨烯的费米速度随温度的变化最大, 而以Se基底的变化最小; 4) 原子的非简谐振动对外延石墨烯的电导率和费米速度有重要的影响, 简谐近似下, 费米速度为常数, 电导率随温度升高而较快减小, 几乎成反比关系; 考虑到原子非简谐项后, 费米速度随温度升高而增大, 电导率随温度升高而减小的变化速度减慢, 温度愈高, 原子振动非简谐效应愈明显.

感谢西南大学物理科学与技术学院王俊忠教授的指导.

参考文献

- [1] Davydov S Yu 2013 *Phys. Stat. Sol.* **55** 813 (in Russian)
- [2] Tian W, Yuan P F, Yu Z L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 046102 (in Chinese) [田文, 袁鹏飞, 禹卓良 2015 物理学报 **64** 046102]
- [3] Wei C, Li J, Liu Q B, Cai S J, Feng Z H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038102 (in Chinese) [蔚翠, 李佳, 刘庆彬, 蔡树均, 冯值红 2015 物理学报 **64** 038102]
- [4] Tang J, Liu Z L, Kang C Y, Yan W S, Xu P S, Pan H B, Wei S Q, Gao Y Q, Xu X G 2010 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **26** 253 (in Chinese) [唐军, 刘忠良, 康朝阳, 闫文盛, 徐彭寿, 潘海斌, 韦世强, 高压强, 徐现刚 2010 物理化学学报 **26** 253]
- [5] Davydov S Yu 2012 *Phys. Stat. Sol.* **54** 821 (in Russian)
- [6] Wang L, Tian L H, Wei G D, Gao F M, Zheng J J, Yang W Y 2011 *J. Inorganic Mater.* **26** 1009 (in Chinese) [王霖, 田林海, 尉国栋, 高凤梅, 郑金桔, 杨为佑 2011 无机材料学报 **26** 1009]
- [7] Tetlow H, Posthuma de Boer J, Ford I J, Vvedensky D D, Coraux J, Kantorovich L 2014 *Phys. Reports* **542** 195
- [8] Grüneis A 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 043001
- [9] Sutter P, Albrecht P, Albrecht P, Sutter E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 213101
- [10] Wang R, Hao Y, Wang Z, Gong H, Tho J T 2010 *Nano Lett.* **10** 4844
- [11] Hu B, Ago H, Ito Y, Kawahara K, Tsuji M, Mogome E, Sumitani K, Mizuta N, Ikeda K, Seigi Mizuno S 2012 *Carbon* **50** 57

- [12] Davydov S Yu 2011 *Tech. Phys. Lett.* **37** 64
- [13] Alisultanov Z Z 2013 *Tech. Phys. Lett.* **39** 32 (in Russian)
- [14] Larciprete R, Ulstrup S, Lacovig P, *et al.* 2012 *Acs Nano* **6** 9551
- [15] Davydov S Yu, Sabinowa G Y 2011 *Phys. Stat. Sol.* **53** 608 (in Russian)
- [16] Alisultanov Z Z, Kamilov Y K 2014 *Phys. Stat. Sol.* **56** 821 (in Russian)
- [17] Davydov S Yu 2014 *Phys. Stat. Sol.* **56** 816 (in Russian)
- [18] Fang X Y, Yu X X, Zheng H M, Jin H B, Wang L, Cao M S 2015 *Phys. Lett. A* **379** 2245
- [19] Cheng Z F, Zheng R L 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 046501
- [20] Cheng Z F, Zheng R L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 104701 (in Chinese) [程正富, 郑瑞伦 2016 物理学报 **65** 104701]
- [21] Davydov S Yu 2011 *Tech. Phys.* **37** 42 (in Russian)
- [22] Davydov S Yu 2012 *Phys. Solid State* **54** 875
- [23] Huang K, Han R Q 2001 *Solid-State Physics* (Beijing: China Higher Education Press, CHEP) pp276–282 (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦 2001 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第276—282页]
- [24] Zheng R L, Hu X Q, Yang G X 1996 *Solid Theory and Application* (Chongqing: Southwest Normal University Press) pp267–271 (in Chinese) [郑瑞伦, 胡先权, 杨国祥 1996 固体理论及其应用 (重庆: 西南师范大学出版社) 第267—271页]
- [25] Davydov S Yu, Tikhonov S K 1996 *Phys. Semicond. Technol.* **30** 968 (in Russian)
- [26] Kittel C 1968 *Am. J. Phys.* **35** 547
- [27] Yu S, Davydov S Yu 2012 *Phys. Semicond. Technol.* **46** 204 (in Russian)
- [28] Reina A, Jia X T, Ho J, Nezich D, Son H B, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 30
- [29] Ma Q F, Fang R S, Xiang L C, Guo Y 1986 *Handbook of Thermo-Physical Properties* (Beijing: China Agricultural Machinery Press) pp42–54 (in Chinese) [马庆方, 方荣生, 项立成, 郭预 1986 实用热物理性质手册 (北京: 中国农业机械出版社) 第42—54页]

Variations of the electrical conductivity and the Fermi velocity of epitaxial graphene with temperature^{*}

Du Yi-Shuai¹⁾ Kang Wei²⁾ Zheng Rui-Lun^{1)†}

1) (College of Electronic and Electrical Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Yongchuan 402160, China)

2) (College of science, Chongqing University of Posts and Telecommunication, Chongqing 400065, China)

(Received 14 June 2016; revised manuscript received 16 October 2016)

Abstract

The atomic anharmonic vibration and the electron-phonon interaction are considered, and then a physical model about the metal-based epitaxial graphene is built. Variations of the electrical conductivity and the Fermi velocity with temperature for the metal-based epitaxial graphene are given based on the solid state physics theory or method. The alkali-metal epitaxial graphene is selected as the substrate, and then the influences of substrate material, electron-phonon interaction and the anharmonic vibration on the electrical conductivity and the Fermi velocity of epitaxial graphene are discussed. Some results are shown as follows. Firstly, at zero temperature, the electrical conductivity and the Fermi velocity of the alkali-metal-base epitaxial graphene increase with the number of the atoms in substrate material increasing. Secondly, the electrical conductivity of epitaxial graphene decreases with temperature rising. Furthermore, the variation rate also decreases with temperature rising. Generally, the electrical conductivity originates mainly from electrons and phones. The electronic contribution to the electrical conductivity varies with temperature slowly, but the phone contribution to electrical conductivity varies with temperature evidently. Therefore, the contribution of phonons to electrical conductivity is much larger than that of electrons. Furthermore, the contribution increases with the number of atoms in basal elements. The phonon contribution to conductivity decreases with temperature rising, but it is unrelated to the basal elements. Thirdly, the Fermi velocity of the epitaxial graphene increases with temperature slowly. The variation of the Fermi velocity with temperature decreases with the increase of interaction between the graphene and the basal atoms. However, it increases with the number of atoms of the basal materials. The anharmonic effect causes important influences on the electrical conductivity and the Fermi velocity. Under the harmonic approximation the velocity is constant. However, the conductance increases rapidly with temperature. With considering the atomic anharmonic terms, the Fermi velocity increases with temperature. The variation of the electrical conductivity with temperature increasing becomes slower. If the temperature is higher, the anharmonic effects become more evident.

Keywords: epitaxial graphene, anharmonic vibration, electrical conductivity, Fermi velocity

PACS: 47.11.Mn, 63.20.-e, 63.22.Rc, 65.80.Ck

DOI: 10.7498/aps.66.014701

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574253), Chongqing Foundation and Advanced Research Projects, China (Grant No. cstc2015jcyjA40054) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars (Grant No. State ([2014]1685)).

[†] Corresponding author. E-mail: zhengrui@swu.edu.cn