

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2019.11.009

非简谐振动和吸附对金属基外延石墨烯吸附系统电导率的影响^①

申凤娟, 郑瑞伦

重庆文理学院 电子电气工程学院/重庆市高校新型储能器件及应用工程研究中心, 重庆 永川 402160

摘要: 考虑到吸附原子与外延石墨烯原子的相互作用以及石墨烯原子的非简谐振动, 研究了外延石墨烯吸附系统的电导率随温度变化的规律。以吸附在 Cu 和 Ni 基外延石墨烯上的 W 原子的系统为例, 探讨了原子非简谐振动和吸附对电导率的影响。结果表明: ① 金属基外延石墨烯吸附系统的电导率随温度升高而减小, 不考虑声子-电子的相互作用和吸附时, 系统的电导率随温度升高而增大, 但变化极小; ② 声子-电子相互作用引起的电导率改变量随温度升高而减小, 几乎与温度成反比; ③ 吸附引起的电导率改变量在温度不太高(低于 600 K)时可以忽略, 而温度较高时则随温度升高而迅速增大, 温度达到 1 000 K 时, 吸附对电导率的影响可占总量的 4.35%; ④ 原子非简谐振动对系统的电导率有重要影响。简谐近似时, 电导率几乎与温度成反比。考虑到原子非简谐振动后, 电导率比简谐近似的值增大, 温度愈高, 非简谐效应愈明显。

关 键 词: 外延石墨烯; 电导率; 吸附; 非简谐效应

中图分类号: O482.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2019)11-0064-09

目前人们已对外延石墨烯的制备和性能进行了大量研究^[1-2]。IRENE Palacio 和 YANG Yang 等人用金属外延法制备了外延石墨烯, 并对它的性能进行了实验研究^[3-4]。DAVYDOV S Yu 等人研究了在 Ru 和 Ni 等金属基底上形成的外延石墨烯与基底电荷的转移^[5]。导电性是外延石墨烯应用最广的重要性质之一, 除实验研究外, 目前已有一些文献对它进行了理论研究。如 DAVYDOV S Yu 研究了外延石墨烯的费米速度和导电率, 并从理论上计算了 K 和 Ca 基底的外延石墨烯的费米速度^[6]。而 ALISULTANOV Z Z 则论证了外延石墨烯费米速度与单层石墨烯费米速度的关系^[7]。不仅如此, ALISULTANOV Z Z 等还设计了外延石墨烯电导率测量装置示意图, 并从理论上研究了金属基外延石墨烯的输运性质^[8], FANG Xiao-yong 等人还研究了少层石墨烯电导率随厚度等的关系^[9]。但是这些文献均未给出外延石墨烯电导率随温度变化的解析式, 而且在理论研究建立模型时, 都没有考虑到原子的振动(特别是非简谐振动)和声子-电子相互作用。为了克服其局限性, 杜一帅等人^[10]对物理模型进行了一些改进, 研究了金属基外延石墨烯的电导率和费米速度随温度的变化规律。以碱金属基底为例, 探讨了非简谐振动的影响, 但是该文献仍未考虑到外延石墨烯吸附有其他原子的情况。吸附、磁控溅射等方法是改变材料性质的重要方法, 而目前对金属基外延石墨烯吸附系统的研究还较少。虽然 DAVYDOV S Y 等定性估计了吸附对半导体基底单层外延石墨烯电导率的影响^[11], 但是未指出具体的吸附原子, 而且未对具体基底情况作计算和分析, 也未研究吸附与

① 收稿日期: 2018-09-29

基金项目: 重庆市基础与前沿研究项目(cstc2015jcyjA40054); 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201801311)。

作者简介: 申凤娟(1987—), 女, 讲师, 主要从事固体电子材料与器件研究。

通信作者: 郑瑞伦, 教授。

温度和吸附原子能级等的关系，而且该文的研究并未考虑原子的简谐振动，只是把原子视为静止的，因而无法确定吸附系统的电导率等性质随温度的变化规律。鉴于吸附系统电导率等性质变化规律在理论和应用上的重要性，本研究以在过渡金属 Cu 和 Ni 基底上外延石墨烯并物理吸附过渡金属 W 原子为例，将用较严格的固体物理学理论和研究方法，考虑到石墨烯原子的非简谐振动和声子-电子相互作用，研究该系统电导率、覆盖度和态密度等随温度的变化规律，较深入揭示金属基外延石墨烯吸附系统的非简谐特性和热力学量随温度变化的物理过程。本研究不仅对研究金属基外延石墨烯的电导率等输运性质有重要的理论意义，而且对于它在纳米电子器件、传感器等许多方面都有重要的应用价值。

1 物理模型

本文研究的是在面积为 $L \times L$ 的平面状过度金属基底(如 Ni 等)上，形成由 N 个碳原子构成的六角结构的外延石墨烯，其上吸附有 N_a 个其他过度金属原子(如 W 等)， $\theta = N_a/N$ 称为吸附原子的覆盖度，所研究的金属基外延石墨烯吸附系统见图 1。

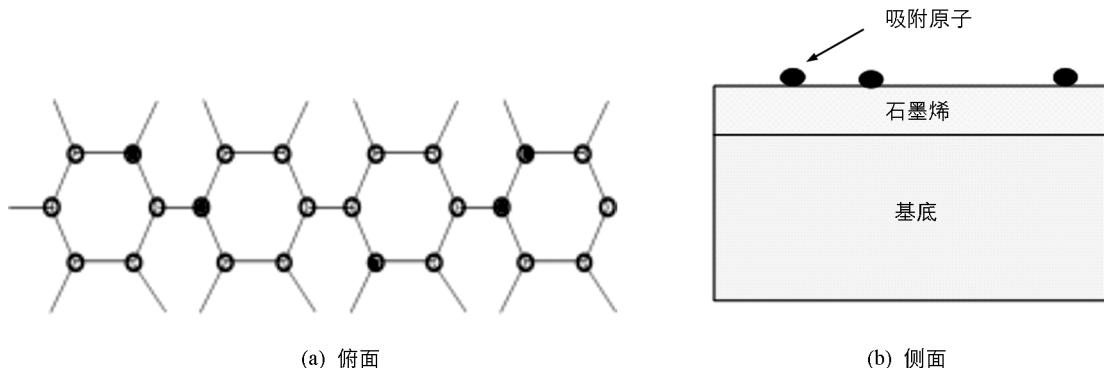


图 1 金属基外延石墨烯吸附系统俯面和侧面

石墨烯与基底之间、石墨烯与吸附原子之间以及石墨烯碳原子之间都有相互作用。考虑到短程相互作用后，石墨烯碳原子间一个原子的平均相互作用能与键长 d 的关系为^[6]

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

这里： V_2 为共价能，它与 d 的关系为： $V_2 = 3.26 \frac{\hbar^2}{md^2} = \frac{B}{d^2}$ ， m 为自由电子的质量； V_1 为金属化能； $R = 0.154 \times 10^4 (\hbar^1 / 2m) a_0^{10}$ ， a_0 为玻尔半径； $\beta_2 = 2/3$ 。

设石墨烯与基底间平均相互作用能为 V_m ，可由文献[12]给出的彼此吸附的石墨烯与吸附原子的相互作用矩阵元平均值公式求得。对石墨烯 s 轨道与 Cu, Ni, W 这类过渡金属原子情况的 p 轨道 σ 键的相互作用能， $V = \eta_{sp\sigma} r_a^{3/2} \hbar^2 / m (r_a + r_c)^{7/2}$ ，系数 $\eta_{sp\sigma} = 2.95$ ， r_a 和 r_c 分别是金属原子和石墨烯碳原子的半径。

吸附原子的上下振动很小，本研究将只考虑碳原子在平面内的振动。将 $\varphi(d)$ 在平衡位置附近展开，偏离 $\delta = d - d_0$ 很小时，有

$$\varphi(d) = \varphi(d_0) + \frac{1}{2} \epsilon_0 \delta^2 + \epsilon_1 \delta^3 + \epsilon_2 \delta^4 + \dots \quad (2)$$

由(1)式可求得简谐系数 ϵ_0 和第 1,2 非简谐系数 ϵ_1, ϵ_2 ，其表示式见文献[13]。

2 无吸附时的电导率

无吸附且不考虑声子和电子相互作用时，外延石墨烯电导率 σ_{e0} 已由文献[10]通过格林函数求得，结果是

$$\sigma_{e0}(T) = \frac{e^2}{\pi h} \left\{ \frac{\Gamma_{mF}^2}{b_m^2 + \Gamma_{mF}^2} - \frac{\Gamma_{mF}^2}{2} \left[\frac{1}{(\xi + b_m)^2 + \Gamma_{mF}^2} + \frac{1}{(\xi - b_m)^2 + \Gamma_{mF}^2} \right] + \frac{\Gamma_{mF}}{2|b_m|} B \right\} \quad (3)$$

而 b_m , Γ_{mF} 和 B 为

$$\begin{aligned} \Gamma_{mF} &= N_m \left(\frac{V_m}{W_m} \right)^2 \sqrt{W_m^2 - [\epsilon_F(T)]^2} \\ B &= \arctan \frac{\xi^2 + \Gamma_{mF}^2 - b_m^2}{|b_m| \Gamma_{mF}} - \arctan \frac{\Gamma_{mF}^2 - b_m^2}{|b_m| \Gamma_{mF}} \\ b_m &= [1 - N_m \left(\frac{V_m}{W_m} \right) \epsilon_F(T) - \epsilon_D] \end{aligned} \quad (4)$$

式中:

(1) $\epsilon_F(T)$ 是温度为 T 时的费米能, 其表达式^[14]为

$$\epsilon_F(T) = \epsilon_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F^0} \right)^2 \right] \quad (5)$$

其中: ϵ_F^0 是零温费米能, k_B 是玻尔兹曼常数;

(2) V_m 为石墨烯与金属基底原子的平均相互作用能;

(3) W_m 是金属导带半宽度, 将金属作为自由电子近似时, 与晶格常数 a_0 的关系为

$$W_m = \frac{3h^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a_0} \right)^2 \quad (6)$$

其中: h 为普朗克常数, N_m 是金属导带可容纳的电子数, 对 Cu 和 Ni, 取 $N_m = 4$.

晶体中由于原子的振动, 产生大量的声子。电子和声子的相互作用, 引起电导率改变。为了求得声子和电子相互作用造成的电导率改变量 $\Delta\sigma_p(T)$, 文献[15]从考虑到声子-电子相互作用后电子的分布函数满足的玻尔兹曼方程出发, 在弛豫时间近似下, 得到 $\Delta\sigma_p(T)$ 随温度 T 的变化, 结果是:

非低温且温度不太高时为

$$\Delta\sigma_p(T) = \frac{8ne^2 M h}{3\pi m^{*2} c^2} \left(\frac{k_F}{q_m} \right)^3 k_B \theta_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (7)$$

低温时为

$$\Delta\sigma_p(T) = \frac{ne^2 M h}{74\pi m^{*2} c^2} \left(\frac{k_F}{q_m} \right)^3 k_B \theta_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^5 \quad (8)$$

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; $c = -2\epsilon_F/3$; 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 $q_m = (4\pi/\Omega)^{1/2}$; n 为电子数密度; h 是普朗克常数; θ_D 为德拜温度, 与温度 T 关系为

$$\theta_D = \theta_{D0} \left[1 + \left(\frac{15\epsilon_1^2}{2\epsilon_0^3} - \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_0^2} \right) k_B T \right] \quad (9)$$

这里 θ_{D0} 为简谐近似下的德拜温度, 它与 ϵ_0 关系为^[16]

$$\theta_{D0} = (h/k_B)(8\epsilon_0/3M)^{1/2}$$

3 吸附原子覆盖度随温度的变化

石墨烯吸附原子的行为是随机的, 吸附原子覆盖度 $\theta = N_a/N$ 随温度的变化可用统计物理理论求得。设石墨烯吸附一个原子所需能量为 u , 可求得

$$\theta(T) = e^{-u/k_B T} \quad (10)$$

石墨烯吸附一个原子并形成稳定的吸附系统所需的能量 u 可近似认为等于所形成的键的键能 W , 即 $u =$

W. 文献[17]应用 Davydov 模型, 得到键能 W 的解析式, 结果是:

$$W = W_m + W_i \quad (11)$$

其中 W_m 为键能的金属分量, 而 W_i 为键能的电离分量, 分别为:

$$W_m = -\epsilon_a + (1 + 2\ln 3)\rho_m V^2 \left\{ \frac{\epsilon_a}{\Delta} \left[\ln \frac{\Delta + 2\epsilon_a}{2\epsilon_a} - \frac{\Delta}{2 + 2\epsilon_a} - \frac{4\Delta + 2\epsilon_a}{3(\Delta + 2\epsilon_a)(3 + 2\epsilon_a/\Delta)} \right] - \left(1 + \frac{4\epsilon_a}{\Delta} \ln \left| \frac{2\epsilon_a}{\Delta + 2\epsilon_a} \right| \right) \right\}$$

$$W_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{4a} \quad (12)$$

式中: $\Delta/2$ 为“赝能隙”半宽度, 按文献[18], $\Delta = 4.76$ eV; ϵ_a 为吸附原子能级, $\epsilon_a = \phi_g - (1/4\pi\epsilon_0)e^2/4a$, 这里 ϕ_g 是石墨烯碳原子的逸出功, 据文献[19]可取 $\phi_g = 5.11$ eV, a 为吸附键的长度, 近似等于吸附原子半径 r_a 与碳原子半径 r_c 之和, 即 $a = r_a + r_c$; Z 为未被吸附前吸附原子的电荷, $\rho_m = 4/(1+2\ln 3)\Delta$; V 为石墨烯 s 轨道与吸附原子 p 轨道的 σ 键的相互作用能, 对吸附 W 原子情况: $V = \eta_{sp\sigma} r_a^{3/2} h^2 / m (r_a + r_c)^{7/2}$, 系数 $\eta_{sp\sigma} = 2.95$; ϵ_0 为真空介电常数.

4 吸附引起的电导率改变量

外延石墨烯吸附原子 a (如 W) 时, 由于石墨烯与吸附原子的相互作用, 使吸附原子的电荷发生改变. 吸附原子覆盖度为 θ 时吸附原子的电荷变为 $Z_a(\theta)$, 其大小为^[15]

$$Z_a(\theta) \approx \frac{-B_F(\epsilon_F) + \sqrt{B_F^2(\epsilon_F) + 4\theta^{3/2}\zeta\Gamma(\epsilon_F)/\pi}}{2\theta^{3/2}\zeta} \quad (13)$$

式中: ζ 为偶极相互作用强度, 由 $\zeta = 2e^2 l^2 N_a^2 A$ 求得, 其中 N_a 为吸附的原子数, l 为吸附键的键长, 即 $l = a + r_a + r_c$, 对 W, $l = r_w + r_c$; A 是比例系数, 通常取 $A = 10$. 而 $B(\epsilon_F)$ 和 $\Gamma(\epsilon_F)$ 分别为:

$$B_F(\epsilon_F) = \epsilon_F - \epsilon_a - \Lambda(\epsilon_F)$$

$$\Lambda(\epsilon_F) = \frac{V^2 \Omega_F}{\Omega_F^2 + \Delta^2}$$

$$\Gamma(\epsilon_F) = \frac{V^2 \Delta}{(\epsilon_F - \epsilon_D)^2 + \Delta^2}$$

这里的 Ω_F 等于石墨烯碳原子、吸附原子的逸出功 Φ_g 与 φ_w 之差, 即 $\Omega_F = \varphi_g - \varphi_w$; ϵ_D 是相应于碳原子 p 能级的狄拉克点的能量, $\epsilon_D = 0$.

石墨烯与吸附原子的相互作用, 不仅使吸附原子的电荷变为 $Z_a(\theta)$, 而且使它的能级由 ϵ_a 变为 $\epsilon_a(\theta)$, 它们之间的关系为^[15]

$$\epsilon_a(\theta) = \epsilon_a - \zeta\theta^{3/2} Z_a(\theta) \quad (14)$$

将(13)式代入(14)式, 得到吸附原子能级随复盖度的变化 $\epsilon_a(\theta)$.

石墨烯与吸附原子的相互作用, 使吸附原子态密度变为 $\rho_a(\epsilon, \theta)$, 其表达式为:

$$\rho_a(\epsilon, \theta) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\epsilon)}{B_F^2(\theta) + [\Gamma(\epsilon)]^2} \quad (15)$$

式中, $B_F(\theta) = B_F(0) + \theta^{3/2}\zeta Z_a(\theta)$, $B_F(0) = \epsilon_F - \epsilon_a(0) - \Lambda(\epsilon_F)$.

石墨烯与吸附原子的相互作用, 不仅使吸附原子的能级、态密度发生改变, 还使外延石墨烯的电导率发生改变, 电导率改变量 $\delta\sigma_{aeg}$ 为^[15]:

$$\delta\sigma_{aeg} = \frac{2e^2 V^2 \theta}{\hbar} \rho_a(\epsilon_F, \theta) [\theta \pi V^2 \rho_a(\epsilon_F, \theta) I_1 + 2\Delta I_2]$$

$$I_1 = \frac{\zeta^2 (\zeta^4 + 3\Delta^4)}{3\Delta^2 (\zeta^2 + \Delta^2)^3}$$

$$I_2 = -\frac{\xi^2}{(\xi^2 + \Delta^2)^2} \quad (16)$$

式中: $\Delta = \pi V^2 \rho_m$, ρ_m 为吸附原子的态密度, 对金属钨(W)原子, 采用自由电子模型, 求得 $\rho_m \approx 1 \text{ eV}^{-1}$. $\rho_a(\epsilon_F, \theta)$ 是吸附复盖度为 θ , 处于费米能级 ϵ_F 时吸附原子 a 的态密度.

联合(3)、(8)和(16)式, 考虑到原子作非简谐振动情况下, 得到金属基外延石墨烯吸附系统的电导率随温度的变化

$$\sigma_e(T) = \sigma_{e0}(T) + \Delta\sigma_p(T) + \delta\sigma_{aeg} \quad (17)$$

5 非简谐振动和吸附对系统电导率的影响

将文献[18]给出 Cu 和 Ni 的点阵常数 a_0 列表 1. 将它代入(6)式求得 W_m . 由点阵常数求得 Cu 和 Ni 金属原子半径 $r_{Cu} = 1.2763 \times 10^{-10} \text{ m}$, $r_{Ni} = 1.2445 \times 10^{-10} \text{ m}$, 而 C 原子半径 $r_C = 0.77 \times 10^{-10} \text{ m}$, 由此求得 Cu 和 Ni 基底与石墨烯碳原子相互作用能 V_m . 另外, 金属 Cu 和 Ni 的 $N_m = 4$, 文献[10]求得石墨烯费米速度 $v_F = 0.904493 \times 10^6 \text{ m/s}$ 和 $\epsilon_F^0 = 2.3034 \text{ eV}$, 文献[15]给出 $\xi = 2.38 \text{ eV}$. 将数据代入(3)式, 求得零温($T=0 \text{ K}$)时的电子电导率 $\sigma_m(0)$. a_0 , W_m , V_m 和 $\sigma_m(0)$ 的数据见表 1.

表 1 a_0 , W_m , V_m 以及 $\sigma_m(0)$ 随碱金属元素的变化

元素	$a_0 / \times 10^{-10} \text{ m}$	W_m / eV	V_m / eV	$\sigma_m(0) / (\times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$
Cu	3.6149	8.61566	2.6526	0.06858
Ni	3.5300	9.03507	0.05603	

将 ϵ_F^0 代入(5)式, 得到 $\epsilon_F(T)$, 再与 W_m , V_m 和 N_m 等数据一起代入(3)、(4)式, 得到不考虑吸附和声子-电子相互作用情况下, Cu 和 Ni 金属基外延石墨烯的电导率 σ_{e0} 随温度的变化, 结果见图 2.

由图 2 可以看出, 不考虑声子-电子相互作用时, 外延石墨烯电导率随温度升高而增大, 但变化极小, 其中 Cu 金属基外延石墨烯的电导率约为 $0.046 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

文献[13]已求出 ϵ_0 , ϵ_1 和 ϵ_2 分别为 $\epsilon_0 = 3.5388^2 \text{ J/m}^2$, $\epsilon_1 = -3.49725 \times 10^{12} \text{ J/m}^3$, $\epsilon_2 = 3.20140 \times 10^{22} \text{ J/m}^4$. 原子质量 $M = 1.995017 \times 10^{-26} \text{ kg}$. 将它与 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\hbar = 1.055 \times 10^{34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ 等数据代入求得 $\theta_{D0} = 1660.02 \text{ K}$. 由(9)式得到德拜温度随温度 T 的变化 $\theta_D(T)$. 石墨烯碳原子间距离 $d_0 = 1.42 \times 10^{-10} \text{ m}$, 求得 $\Omega = 1.74625 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, $q_m = 2.68199 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$, $k_F = 1.89638 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. 由 ϵ_F^0 的值求得 $c = -2\epsilon_F/3 = -1.5356 \text{ eV}$. 将这些数据代入(7)、(8)式, 求得声子和电子相互作用引起的 Cu 基外延石墨烯电导率改变量 $\Delta\sigma_p(T)$ 随温度的变化见图 3. 图 3 中的 3 条曲线分别为简谐近似、只考虑到第一非简谐项、同时考虑到第一、二非简谐项的结果.

由图 3 看出: ① 在非低温($T > 300 \text{ K}$)情况下, 声子和电子相互作用引起的电导率改变量随温度升高而减小. 其中, 简谐近似时, 电导率改变量几乎与温度成反比; 考虑到非简谐振动项后, 电导率改变量要比简谐近似的值稍大, 而且, 温度愈高, 非简谐效应愈明显; ② 声子和电子相互作用引起的电导率改变量远大于不考虑时的电导率, 例如: 图 3 显示 $T = 400 \text{ K}$ 时, 声子和电子相互作用引起的 Cu 基外延石墨烯电导率改变量约为 $1.95(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, 而图 2 显示不考虑声子和电子相互作用时的电导率约为 $0.0581 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

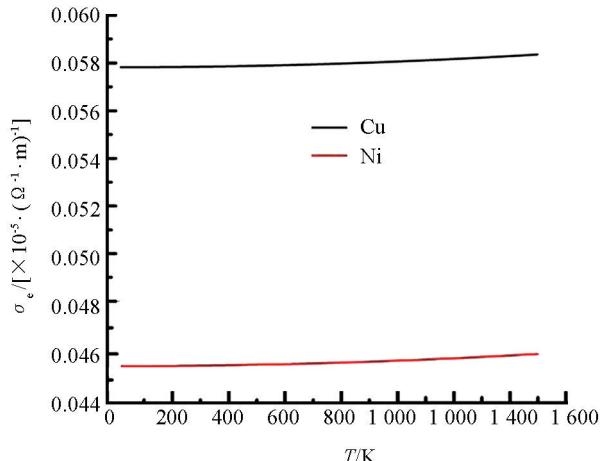
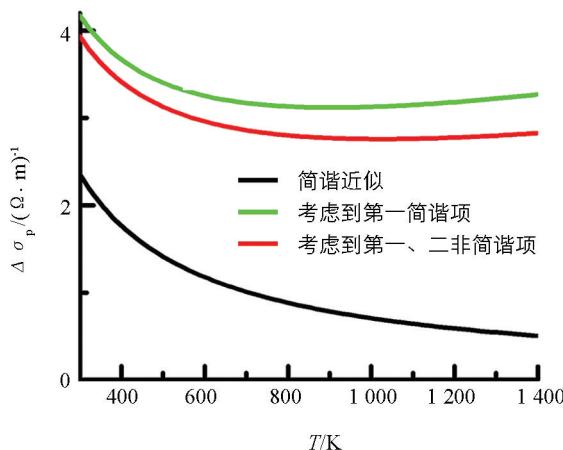
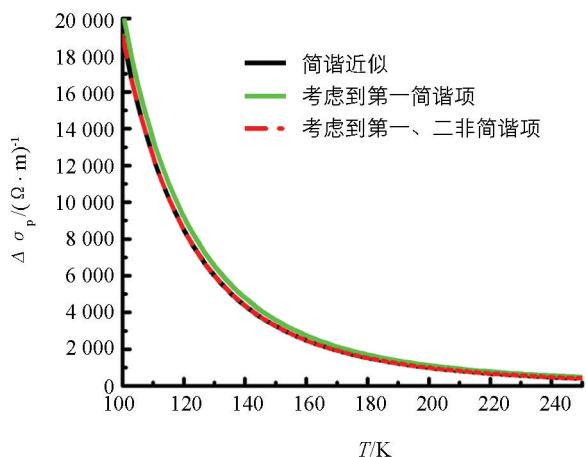


图 2 不考虑吸附和电子-声子相互作用时外延石墨烯的电导率随温度的变化



(a) 非低温



(b) 低温

图 3 声子与电子相互作用引起的外延石墨烯电导率改变量随温度的变化

由文献[18]给出的数据可得 W 原子半径 $r_w = 1.368 \times 10^{-10}$ m, 而 $r_c = 0.77 \times 10^{-10}$ m, 求得外延石墨烯与吸附钨原子的相互作用能 $V = 3.6056$ eV, 进而由(11)、(12)式求得吸附一个钨原子的能量 $u = W = 0.6459$ eV, 代入(10)式, 得到吸附原子覆盖度随温度的变化曲线(图 4).

偶极相互作用强度按文献[15]取 $\zeta \approx 18.55$ eV, 将 $\rho_m \approx 1$ eV⁻¹ 和 V 代入求得 $\Delta = \pi V^2 \rho_m = 19.13046$ eV, 而 $\Omega_F = \varphi_g - \varphi_w$, 由(13)式求得 $Z_a(\theta)$, 将它和 $\epsilon_a = -6.81$ eV 代入(14)式, 求得吸附原子的能级 $\epsilon_a(\theta)$ 随覆盖度的变化, 结果见图 5(a). 将计算得到的 $B_F(0) = 2.38$ eV 和 $Z_a(\theta)$ 等代入(15)式, 求得吸附原子 a 处于费米能级 ϵ_F 时态密度随覆盖度的变化 $\rho_a(\epsilon_F, \theta)$, 结果见图 5(b).

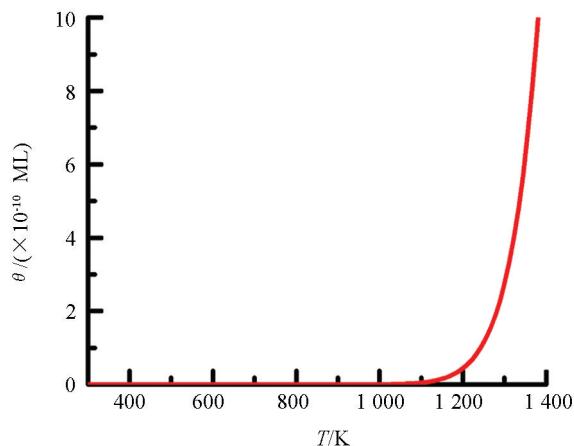
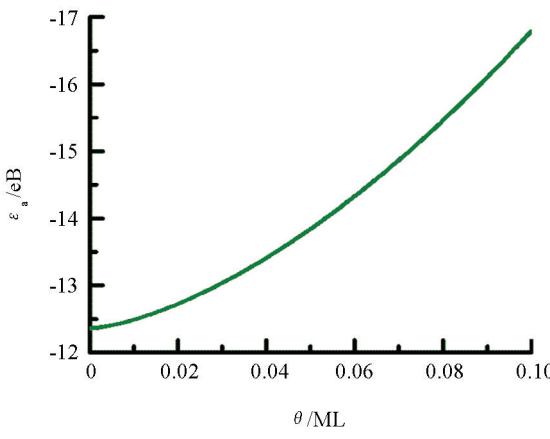
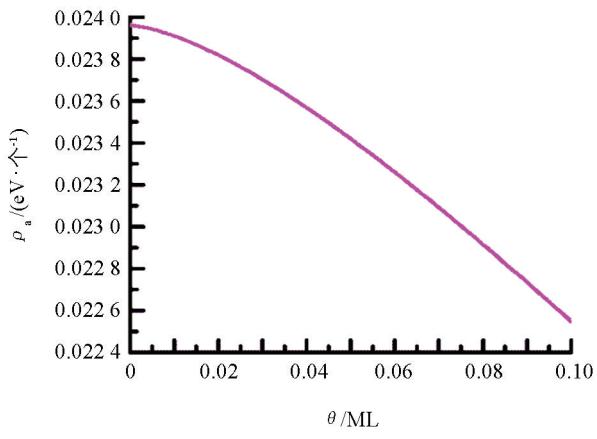


图 4 外延石墨烯吸附原子覆盖度随温度的变化



(a) 能级 ε_a



(b) 态密度 ρ_a

图 5 吸附原子的能级 ε_a 和态密度 ρ_a 随覆盖度的变化

将 Δ 与 $\zeta \approx 18.55$ eV 一起代入(16)式, 求得 $I_1 \approx 2.32361 \times 10^{-2}$ eV⁻², $I_2 \approx -6.823 \times 10^{-4}$ eV⁻². 将 V, I_1, I_2 等数据和 $\rho_a(\theta)$ 一起代入(16)式, 得到吸附引起的电导率改变量 $\delta\sigma_{\text{ag}}$ 随吸附原子覆盖度 θ 和随温度的变化分别见图 6(a) 和图 6(b).

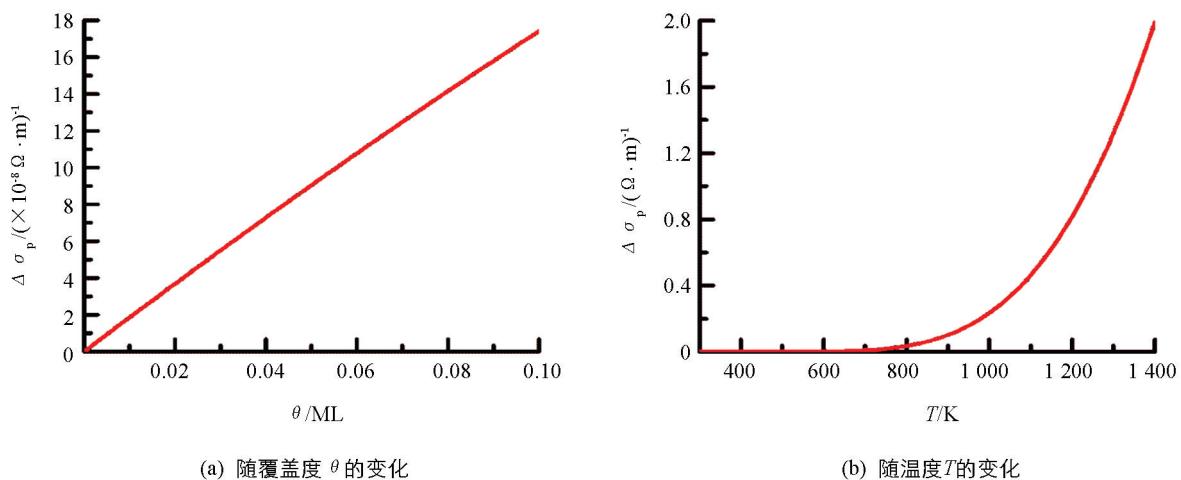


图 6 吸附引起的电导率改变量随覆盖度 θ 和温度 T 的变化

由图 6 看出：吸附引起的电导率改变量 $\delta\sigma_{\text{aeg}}$ 随覆盖度 θ 的增大而增大，几乎呈线性关系；而吸附电导率改变量在温度不太高(低于 600 K)时，其值不仅很小(小于 $0.0015 (\Omega \cdot m)^{-1}$)，而且几乎不受温度变化的影响；而温度高于 600 K 后，则随温度升高而迅速增大，当温度达到 1 000 K 时，吸附引起的电导率改变量可达到 $0.1282 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ 。

将前面得到的 $\sigma_e(T)$ 和 $\Delta\sigma_p(T)$ 和 $\delta\sigma_{aeg}$ ，代入(17)式，就得到金属基外延石墨烯吸附系统的电导率随温度的变化。表 2 给出 Cu 基情况的 $\sigma_e(T)$ 、简谐近似下的 $\Delta\sigma_{p0}$ 和非谐情况的 $\Delta\sigma_{p2}$ 、吸附的贡献 $\delta\sigma_{aeg}$ 以及简谐近似下系统的电导率 $\sigma_0(T)$ 和非谐情况的电导率 $\sigma_2(T)$ 的部分数据。

表 2 Cu 基外延石墨烯吸附系统电导率随温度的变化

温度 T/K	300	400	500	600	700	800	900	1 000
$\sigma_e(T)(10^{-5}\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$	0.058 0	0.058 1	0.058 3	0.058 34	0.058 35	0.058 36	0.058 37	0.058 38
$\Delta\sigma_{p0}(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$	2.380 8	1.866 7	1.370 8	1.216 4	1.076 6	1.008 6	0.934 7	0.865 9
$\Delta\sigma_{p2}(T)(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$	3.936 2	3.414 9	3.129 1	2.961 0	2.860 2	2.801 4	2.770 6	2.759 5
$\delta\sigma_{seg}(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$	6.889 6 \times	1.568 1 \times	2.568 7 \times	3.569 4 \times	3.249 3 \times	5.385 1 \times	2.866 8 \times	6.892 2 \times
	10^{-48}	10^{-37}	10^{-31}	10^{-27}	10^{-24}	10^{-22}	10^{-20}	10^{-19}
$\sigma_0(T)(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$	2.438 8	1.9248	1.429 1	1.276 3	1.144 5	1.103 1	1.095 2	1.053 0
$\sigma_2(T)(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$	3.994 2	3.4730	3.187 5	3.021	2.928 1	2.895 9	2.931 1	2.946 3

由表 2 看出：① 金属基外延石墨烯的电导率要大于金属块体。文献[18]给出块体 Cu 和 Ni 的电导率分别为 $0.343(\Omega \cdot m)^{-1}$ 和 $0.450(\Omega \cdot m)^{-1}$ ，而本文计算的 Cu 基外延石墨烯的电导率在 $T = 400$ K 的值 $3.4730(\Omega \cdot m)^{-1}$ ；② 本研究结果与其他文献给出的外延石墨烯的电导率数量级接近，例如： $T = 400$ K 时，文献[10]计算的 Li 基外延石墨烯的电导率为 $\sigma = 1.25(\Omega \cdot m)^{-1}$ ，由文献[19]给出的载流子迁移率计算的外延石墨烯的电导率 $\Omega \approx 0.7(\Omega \cdot m)^{-1}$ ，而本文计算值为 $3.4730(\Omega \cdot m)^{-1}$ 。这表明基底和原子的吸附对电导率都有影响；③ 基底对外延石墨烯电导率有一定的影响。在 Cu 和 Ni 两种基底中，Cu 基底的电导率较大，原因在于：Cu 基底原子与石墨烯碳原子相互作用能 V 较小，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；④ 声子与电子的相互作用对系统的电导率起重要作用，而吸附对电导率的影响与吸附原子的覆盖度和温度有关。温度不太高（低于 600 K）时，吸附对电导率的影响可不考虑，但温度较高时，吸附对电导率的影响应考虑，温度达到 1 000 K 时，吸附引起的改变量可占总量的百分之 4.35；⑤ 原子非简谐振动情况下的电导率大于简谐近似的值，温度愈高，原子非简谐振动对系统电导率的影响愈大。

6 结 论

1) 金属基外延石墨烯吸附系统的电导率随温度升高而减小, 温度较低时变化较快, 而温度较高时变化较慢。不考虑声子-电子相互作用和吸附的影响时, 系统的电导率随温度升高而增大, 但变化极小, 其数值为 $0.06 \times 10^{-5} (\Omega \cdot m^{-1})$;

2) 在金属基外延石墨烯系统的电导率随温度的变化规律中, 声子对电子的相互作用起着重要作用, 它引起的电导率改变量 $\Delta\sigma_p$ 随温度升高而减小;

3) 温度较低(低于 600 K)时, 吸附原子的覆盖度和随温度的变化率均很小, 而温度高于 600 K 时, 吸附原子覆盖度及其变化率较大;

4) 吸附引起的电导率改变量与吸附原子的态密度、吸附原子与外延石墨烯相互作用的强弱以及吸附原子的覆盖度等有关, 可由(16)等式表示。在温度不高时(如 $T < 600$ K), 吸附引起的电导率改变量几乎与温度无关, 且很小, 而温度较高时则随温度升高而迅速增大, 吸附的影响不能忽略;

5) 原子的非简谐振动对系统的电导率有重要的影响: 简谐近似时, 电导率几乎与温度为反比关系。考虑到原子非简谐振动项后, 电导率要比简谐近似的值增大。温度愈高, 非简谐效应愈明显。本文的结果与其它文献给出的外延石墨烯的电导率数值接近。

参 考 文 献:

- [1] CHEN L, LI N, ZHANG M X, et al. Effect of Preparation Methods on Dispersion Stability and Electrochemical Performance of Graphene Sheets [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2017, 249: 9-14.
- [2] SUBRAMANIAN S, DENG D D, XU K, et al. Properties of Synthetic Epitaxial Graphene/molybdenum Disulfide Lateral Heterostructures [J]. Carbon, 2017, 125: 551-556.
- [3] PALACIO I, OTERO-IRURUETA G, ALONSO C, et al. Chemistry below Graphene: Decoupling Epitaxial Graphene from Metals by Potential-controlled Electrochemical Oxidation [J]. Carbon, 2018, 129: 837-846.
- [4] YANG Yang, FU Qiang, WEI Wei, et al. Segregation Growth of Epitaxial Graphene Overlayers on Ni(111) [J]. 科学通报(英文版), 2016, 61(19): 1536-1542.
- [5] DAVYDOV S Y. In the Metal-EpitaxialGraphene Charge Transfer in the System [J]. Technical Physics Letters Phys Stat Sol, 2011 37(10): 64-67.
- [6] DAVYDOV S Yu. On the Fermi Velocity and Static Conductivity of Epitaxial Graphene [J]. Physics of the Solid State, 2014, 56(4): 849-853.
- [7] ALISULTANOV Z Z. On Renormalization of the Fermi Velocity in Epitaxial Graphene [J]. Technical Physics Letters, 2013, 39(7): 597-600.
- [8] ALISULTANOV Z Z, KAMILOV I K. Transport Properties of Epitaxial Graphene Formed on the Surface of a Metal [J]. Physics of the Solid State, 2014, 56(4): 854-864.
- [9] FANG X Y, YU X X, ZHENG H M, et al. Temperature- And Thickness-dependent Electrical Conductivity of Few-layer Graphene and Graphene Nanosheets [J]. Physics Letters A, 2015, 379(37): 2245-2251.
- [10] 杜一帅, 康维, 郑瑞伦. 外延石墨烯电导率和费米速度随温度变化规律研究 [J]. 物理学报, 2017, 66(1): 209-217.
- [11] DAVYDOV S Y, LEBEDEV A A. Evaluation of the Effect of Adsorption on the Conductivity of Single-layer Graphene Formed on a Semiconductor Substrate [J]. Physics of the Solid State, 2014, 56(12): 2580-2583.
- [12] 万纾民. 固体中原子间相互作用势能函数与碱金属、碱土金属弹性的电子理论 [J]. 中国科学(A辑 数学 物理学 天文学 技术科学), 1987, 17(2): 170-178.
- [13] 程正富, 郑瑞伦. 非简谐振动对石墨烯杨氏模量与声子频率的影响 [J]. 物理学报, 2016, 65(10): 181-188.
- [14] 黄昆, 韩汝琦, 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 276-282.
- [15] DAVYDOV S Y. The Effect of Adsorption on Static Conductivity of Epitaxial Graphene [J]. Technical Physics Letters, 2014, 40(12): 1103-1106.

- [16] 郑瑞伦, 胡先权, 杨国祥. 固体理论及其应用 [M]. 重庆: 西南师范大学出版社, 1996: 267-271.
- [17] DAVYDOV S Y, TIKHONOV S K. Pressure Dependence of the Dielectric and Optical Properties of Wide-gap Semiconductors [J]. Semiconductors, 1998, 32(9): 947-949.
- [18] C. 基泰尔(C. Kittel). 固体物理导论 [M]. 杨顺华, 金怀诚, 王鼎盛, 等, 译. 北京: 科学出版社, 1979.
- [19] REINA A, JIA X T, HO J, et al. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition [J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 30-35.

The Effect of Non-harmonic Vibration and Adsorption on the Conductivity of Metal-Based Epitaxial Graphene Adsorption System

SHEN Feng-juan, ZHENG Rui-lun

College of Electronic and Electrical Engineering / Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing Engineering Research Center of New Energy Storage Devices and Applications, Yongchuan Chongqing 402160, China

Abstract: In this paper, the interaction between adsorption and epitaxial graphene atoms and the non-harmonic vibration of atoms in graphene are considered, and the variation of the conductivity with the temperature of the epitaxial graphene adsorption system is studied. Taking the W atom adsorption system of Cu- and Ni-based epitaxial graphene as an example, the effect of anharmonic vibration and adsorption on the electrical conductivity of the system is discussed. The results show that the conductivity of the metal-based epitaxial graphene adsorption system decreases with increasing temperature and that when the phonon-electron interaction and adsorption are not considered, the conductivity of the system increases with temperature, but the change is very small. The change of conductivity caused by phonon-electron interaction decreases with the increase of temperature, almost in inverse proportion to temperature. The change of the conductivity caused by adsorption is almost independent of temperature, and is very small when temperature is not high ($T < 600$ K). However, this change rapidly increases with the increase of temperature when the temperature is high ($T \geq 1000$ K), and the effect of adsorption on conductivity can account for 4.35% of the total. Anharmonic vibration of atoms has an important influence on the conductivity. In the simple harmonic approximation, the conductivity is almost inversely proportional to temperature. Considering the atomic anharmonic vibrational terms, the conductivity is slightly larger than the harmonic approximation. With higher temperature, the non-harmonic effect is more obvious.

Key words: epitaxial graphene; electrical conductivity; adsorption; non-harmonic effect

责任编辑 潘春燕