

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.06.022

非简谐振动对半导体基外延石墨烯 热电效应变化规律的影响

高君华^{1,2}, 郑瑞伦¹

(1. 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 402160;
2. 黑龙江大学电子工程学院, 哈尔滨 150080)

摘要: 本文建立了半导体基外延石墨烯的物理模型, 考虑原子的非简谐振动, 研究了它的杂化势以及热电势随化学势和温度的变化规律, 探讨了原子非简谐振动对热电效应的影响. 对硅基外延石墨烯热电势的研究结果表明: 简谐近似下, 杂化势与温度无关; 只考虑到第一非简谐项, 杂化势随温度升高而增大; 同时考虑到第一、第二非简谐项, 则杂化势随温度升高而减小. 在给定温度下, 外延石墨烯的热电势随化学势的变化在化学势为 0 处不具左右对称性, 且在化学势为 ± 0.25 eV 附近有突变; 给定化学势时, 外延石墨烯热电势与单层石墨烯相似, 均随温度升高而非线性减小, 但外延石墨烯的值大于单层石墨烯的值; 与简谐近似相比, 非简谐效应会减小外延石墨烯热电势的值但减小量很小. 非简谐效应对热电势的影响随温度的升高而缓慢增大, 大小在 0.23%~0.25% 之间.

关键词: 外延石墨烯; 热电势; 化学势; 非简谐效应

中图分类号: O482 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)06-1157-08

Effects of non-harmonic vibration on the thermoelectric properties of semiconductor-based epitaxial graphene

GAO Jun-Hua^{1,2}, ZHENG Rui-Lun¹

(1. School of Electronic and Electrical Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Engineering Research Center of New Energy Storage Devices and Applications, Chongqing 402160, China;
2. School of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: In this paper, we establish the physical model of semiconductor-based epitaxial graphene. By considering the atomic non-harmonic vibration, we have the variations of the hybrid potential and thermoelectric potential of semiconductor-based epitaxial graphene with chemical potential and temperature are investigated, respectively. The influence of atomic non-harmonic vibration on the thermoelectric effect is also discussed. The results show that: 1) The hybrid potential is independent of temperature under the simple harmonic approximation. If the first non-harmonic term is considered, the hybrid potential increases with increasing temperature. However, if both the first and second non-harmonic terms are considered, the hybrid potential decreases with increasing temperature. 2) At a given temperature, the variation curve of thermoelectric potential of epitaxial graphene with chemical potential is left-right

收稿日期: 2019-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(61604026); 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2020jcyj-msxmX0920); 重庆文理学院人才引进项目(R2019SDQ04)

作者简介: 高君华(1989-), 女, 黑龙江勃利人, 讲师, 博士研究生, 从事功能材料与器件研究. E-mail: 958791911@qq.com

通讯作者: 郑瑞伦. E-mail: zhengrui@swu.edu.cn

asymmetric at the chemical potential of zero, and there is a mutation near the chemical potential ± 0.25 eV. 3) At a given chemical potential, the thermoelectric potential of epitaxial graphene is similar to that of single-layer graphene, namely that both decrease nonlinearly with increasing temperature, while the thermoelectric potential value of epitaxial graphene is larger than that of single-layer graphene. Compared with the simple harmonic approximation, the non-harmonic effect can reduce the thermoelectric potential value of the epitaxial graphene with a small amount. The influence of the non-harmonic effect on the thermoelectric potential increases slowly with increasing temperature, ranging from 0.23% to 0.25%.

Keywords: Epitaxial graphene; Thermoelectric potential; Chemical potential; Non-harmonic effect

1 引言

制冷技术常用的氟利昂等制冷剂,在使用中会产生大量的温室气体,目前已被禁止使用. 随着温差电致冷在航天、军事、航空等方面的需要,开发具有高效能的温差电致冷材料,是人们感兴趣的问题. 热电材料的主要性能指标是性能优值(ZT),它与热电势 β 的平方成正比,而随其他量的变化很小,如何增大材料热电势是提高其热电转换效率的关键. 石墨烯自2004年制备成功后,因其独特结构和性能受到国内外的广泛关注. 在热电性质方面,2007年 Dragoman 等^[1]实验测出室温时单层石墨烯的热电势可达 $30 \mu\text{VK}^{-1}$,比 Alisultanov 等^[2]给出的通常金属热电势数量级 $0.1 \mu\text{VK}^{-1}$ 要高 300 倍. 2012年 Sharapov 等^[3]实验观察到有能隙的石墨烯中,当化学势接近能隙边界时,其热电势的值比无能隙情况的值要大近 2 倍. 为了解释石墨烯具有优异热电势的现象, Gorbar 等^[4]和 Koniakhin 等^[5]分别考虑电子和声子对热电势的贡献,试图对热电势异常的微观机制给予解释. 2013年 Alisltanov^[6]实验观察到半导体基外延石墨烯在半导体禁带边界附近热电势有奇异增大现象,热电势值可达到 $225 \mu\text{VK}^{-1}$,与莫特公式预言值接近,比单层石墨烯的值几乎大 1 个数量级. 为了解释这一现象,2014年 Alisltanov 等^[7]采用 Davydov 模型,从理论上得到了半导体基外延石墨烯热电势随化学势的变化规律,计算表明:在半导体带隙边界附近的热电势可达 $400 \mu\text{VK}^{-1}$,比莫特公式的估计值大 2 倍,但与文^[6]实验观察值有一定差异. Xu 等^[8]将石墨烯与其他材料复合,发现复合技术可以改善其热电效应. 2015年 Alisultanov 等^[2]对量子薄膜基外延石墨烯的热电性质进行研究,探讨线度对热电效应的影响;其结果表明厚度为 5 nm 的半导体量子薄膜基外延石墨烯,其热电势值可达 $200 \mu\text{VK}^{-1}$. 除对石墨烯和外

延石墨烯热电性质进行研究外, Dollfus、吴海娜等^[9-13]还分别对石墨烯纳米化、高偏压、微波辐射、强磁场作用以及缺陷等情况的石墨烯热电效应进行研究,结果表明:对石墨烯进行适度的纳米化,可以增大热电势,而电场、磁场、缺陷等对石墨烯热电效应虽有一定影响,但与在块体基或量子薄膜基上的外延石墨烯相比,由此产生的附加热电势则很小. 上述对外延石墨烯热电效应的研究主要考虑了线度、电场、磁场、缺陷等的影响,却很少考虑温度的影响,而且在理论分析时认为原子静止. 众所周知,热电材料的应用总是在一定温度等环境下进行,探讨热电势随温度等的变化规律是石墨烯材料温差电效应应用中亟待解决的重要问题. 最近, Zare 等^[14]从理论上研究了石墨烯结构的热导率和热电势的温度依赖性,特别研究了电子-声子相互作用引起的间隙石墨烯结构中塞贝克系数的温度特性. 本文作者在文献^[15]中详细比较分析了石墨烯、外延石墨烯(含金属基、半导体基、半导体量子薄膜基)材料热电效应,发现在这几类石墨烯材料中,半导体基外延石墨烯热电势不仅大,而且更与制备、应用等实际条件接近;并指出,要深入研究石墨烯热电势随温度的变化规律,必须考虑原子的非简谐振动效应. 但该文献未对具体半导体基外延石墨烯热电势做深入研究,体现不出原子振动非简谐效应的大小. 而且在文献^[15]中,仅考虑到原子沿径向方向的非简谐振动,未考虑到原子沿横向方向的非简谐振动. 此外,该文献对石墨烯热电势随温度的变化规律及其出现突变现象的微观机制未做深入分析.

本文将建立半导体基外延石墨烯物理模型,考虑到原子的非简谐振动,研究半导体基外延石墨烯热电势变化规律,确立其杂化势、热电势随温度等的变化规律的解析式,以硅基外延石墨烯为例进行计算,分析热电势变化特点,探讨原子非简谐振动效应的影响.

2 物理模型和简谐系数、第一和第二非简谐系数

本文所研究的系统是半导体平面基底上单层石墨烯。它由 N 个碳原子构成, 具有六角形结构, 面积为 $L \times L$, 其俯面和侧面见图 1。

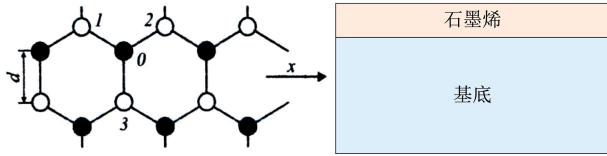


图 1 外延石墨烯俯视图和侧视图
Fig. 1 Top view and side view of epitaxial graphene

外延石墨烯碳原子间存在相互作用, 文献[16]考虑到原子短程相互作用, 得到一个原子的平均相互作用能与键长 d 的关系为:

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

式(1)中的 V_2 为共价能, 它与 d 的平方成反比: $V_2 = 3.26 \hbar^2 / md^2$, m 为自由电子的质量, $\hbar = h / 2\pi$ 为约化普朗克常数; 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, β_2 是与维数有关的参量, 对石墨烯, $\beta_2 = 2/3$ 。

外延石墨烯碳原子在石墨烯平面沿径向方向做非简谐振动, 由(1)式可求得简谐系数 ϵ_0 、第一和第二非简谐系数 ϵ_1 和 ϵ_2 为:

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= \frac{4}{d_0^2} V_2 \left[1 - \frac{10}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right] \\ \epsilon_1 &= -\frac{16V_2}{3d_0^3} \left[1 - \frac{5}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right] \\ \epsilon_2 &= -\frac{20V_2}{3d_0^4} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (2)$$

外延石墨烯碳原子除沿径向方向振动外, 还会在垂直径向方向做横振动(图 2), 由系统绕垂直平

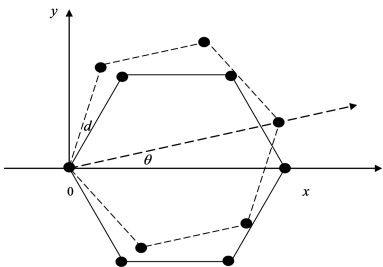


图 2 石墨烯原子的横振动
Fig. 2 Transverse vibration of graphene atoms

面轴转过角度 θ (很小) 时 V_2 的变化, 即可求得横振动的相互作用能为:

$$\varphi'(d, \theta) = -V_2'(\theta) \left[1 + \frac{9R}{V_2'(\theta) d^{12}} + 5\beta_2 \left(\frac{V_1}{V_2'(\theta)} \right)^2 \right] \quad (3)$$

式(3)中的 $V_2'(d, \theta) = V_2 + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} V_{sp\sigma} + \frac{2}{3} V_{pp\sigma} \right) \theta^2 - \left(\frac{\sqrt{2}}{36} V_{sp\sigma} + \frac{1}{6} V_{pp\sigma} \right) \theta^4$, $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$ 是 V_2 在原子波函数 $|s\rangle$ 和 $|p\rangle$ 中的矩阵元, 其大小分别为 $V_{sp\sigma} = 5.3663 \text{ eV}$, $V_{pp\sigma} = 8.3896 \text{ eV}$ 。由(3)式求得横振动的简谐系数 ϵ'_0 以及第一和第二非简谐系数 ϵ'_1 、 ϵ'_2 为^[17]:

$$\begin{aligned} \epsilon'_0 &= \frac{1}{d_0^2} (1 - 5\beta_2 \frac{V_1^2}{V_2^2}) (A + 2B) \\ \epsilon'_1 &= -\frac{3}{6d_0^3} (A + 2B) \\ \epsilon'_2 &= \frac{1}{24d_0^4} \left[(1 - 5\beta_2 \frac{V_1^2}{V_2^2}) (A + 8B) - 10\beta_2 \frac{V_1^2}{V_2^2} (A + 2B)^2 \right] \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)中 $A = 2\sin\gamma\cos\gamma \cdot V_{sp\sigma}$, $B = \sin^2\gamma \cdot V_{pp\sigma}$ 。这里 $\cos\gamma = 1/\sqrt{3}$, $\sin\gamma = \sqrt{2}/3$ 。半导体基底与石墨烯碳原子间有相互作用, 设一个原子的平均相互作用能为 \bar{V} 。

3 外延石墨烯的杂化势以及电子准能级半宽度和移动函数

杂化势 V 是电子在杂化轨道中的平均相互作用能, 它与两原子杂化轨道重叠区域的大小成正比。按照固体物理理论, 碳的杂化轨道的电子云最大方向指向正四面体的四个角。设碳原子 A 的一个杂化轨道的电子云最大方向为正 x 方向, 而碳原子 B 指向负 x 方向, 平衡时, 系统能量最小, 由于电子能量取决于两个原子的杂化轨道波函数重叠程度, 最大重叠对应的能量最小, 极限情况可设为是两个原子的杂化轨道在 x 方向完全重合(图 3 a), 此时两原子的距离为平衡时的键长 d_0 。由于原

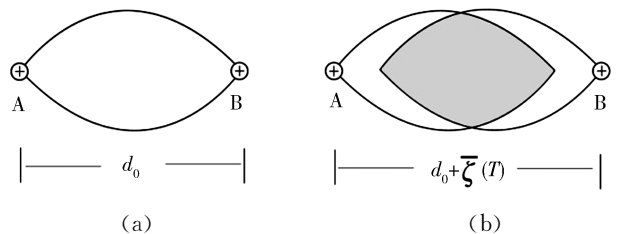


图 3 碳 sp^2 杂化轨道的平衡时分布(a)和振动时的分布(b)

Fig. 3 Balanced distribution of carbon sp^2 -hybrid orbital (a) and distribution during vibration (b)

子的非简谐振动,两原子的距离已不是 d_0 ,使得两原子在 x 方向杂化轨道电子云重叠区域发生变化(见图 3b).

杂化势与 d^2 成反比^[18],平衡态下为 $V_0 = \eta \hbar^2 / md_0^2$,这里 η 为系数. 因热膨胀,任一温度下原子间距离将为 $d(T) = d_0[1 + \alpha_l T]$. α_l 是线膨胀系数,在温度不太低 ($T \geq 100$ K) 和不太高 ($T < 1500$ K) 时由下式决定^[19]:

$$\alpha_l = \frac{1}{d_0} \left[\frac{3\varepsilon_1 k_B}{\varepsilon_0^2 - 3\varepsilon_2 k_B T} - \frac{9\varepsilon_1 \varepsilon_2 k_B^2 T}{(\varepsilon_0^2 - 3\varepsilon_2 k_B T)^2} \right] \quad (5)$$

式(5)中 k_B 为玻尔兹曼常数. 由杂化势与 d^2 成反比得到任意温度情况下的杂化势为:

$$V(T) = \frac{V_0}{[1 + \alpha_l T]^2} \quad (6)$$

文献[20]给出外延石墨烯电子准能级半宽度 Γ_c 和移动函数 $\Lambda(\varepsilon)$ 与基底电子态密度 $\rho_s(\varepsilon)$ 和石墨烯的杂化势 V 的关系为:

$$\begin{aligned} \Gamma_c(\varepsilon) &= \pi |V|^2 \rho_s(\varepsilon) \\ \Lambda(\varepsilon) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_c(\varepsilon') d\varepsilon'}{(\varepsilon - \varepsilon')} \end{aligned} \quad (7)$$

对半导体基底,态密度为:

$$\rho_s(\varepsilon) = \begin{cases} A_V \sqrt{-\varepsilon - E_g/2}, & \varepsilon < -\frac{1}{2}E_g \\ A_C \sqrt{\varepsilon - E_g/2}, & \varepsilon > -\frac{1}{2}E_g \\ 0, & |\varepsilon| \leq -\frac{1}{2}E_g \end{cases} \quad (8)$$

这里 E_g 为半导体的禁带宽度,它与温度和零温禁带宽度 $E_g(0)$ 的关系为^[21]:

$$E_g(T) = E_g(0) \left[1 - \frac{\alpha T^2}{E_{g0}(T + \beta)} \right] \quad (9)$$

这里的 α 和 β 是半导体禁带宽度公式中的温度系数,对硅而言, $\alpha = 4.73 \times 10^{-4} \text{ eVK}^{-1}$, $\beta = 636 \text{ K}$. (8)式中的 A_C, A_V 为归一化常数,与导带电子和价

$$\begin{aligned} \beta(\mu, T) &\approx \frac{\mu e}{2\pi \hbar T} \left\{ \frac{[\bar{\varepsilon}^2(2\mu, T) - \Gamma^2(2\mu, T)] F(2\mu, T) - 4\bar{\varepsilon}^2(2\mu, T) \Gamma^2(2\mu, T)}{F^2(2\mu, T) + 4\bar{\varepsilon}^2(2\mu, T) \Gamma^2(2\mu, T)} + \right. \\ &\left. \frac{1}{2} \left[\frac{\bar{\varepsilon}(2\mu, T)}{\Gamma(2\mu, T)} + \frac{\Gamma(2\mu, T)}{\bar{\varepsilon}(2\mu, T)} \right] \times \left[\arctg \frac{F(2\mu, T)}{2\bar{\varepsilon}(2\mu, T) \Gamma(2\mu, T)} + \arctg \frac{\bar{\varepsilon}^2(2\mu, T) - \Gamma^2(2\mu, T)}{2\bar{\varepsilon}(2\mu, T) \Gamma(2\mu, T)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

式中,

$$\begin{aligned} \Gamma(2\mu, T) &= \gamma + \begin{cases} \pi |V(T)|^2 A_V [-2\mu - E_g(T)/2]^{1/2}, & \varepsilon < -E_g/2 \\ \pi |V(T)|^2 A_C [2\mu - E_g(T)/2]^{1/2}, & \varepsilon > E_g/2 \\ 0, & |\varepsilon| < E_g/2 \end{cases} \\ \bar{\varepsilon}(2\mu, T) &= 2\mu - \begin{cases} |V(T)|^2 A_V [-2\mu - E_g(T)/2]^{1/2}, & \varepsilon < -E_g/2 \\ |V(T)|^2 A_C [2\mu - E_g(T)/2]^{1/2}, & \varepsilon > E_g/2 \\ 0, & |\varepsilon| < E_g/2 \end{cases} \\ F(2\mu, T) &= \xi^2 - [\bar{\varepsilon}(2\mu, T)]^2 + [\Gamma(2\mu, T)]^2 \end{aligned} \quad (16)$$

带空穴的有效质量 m_c, m_v 以及半导体原胞体积 Ω 关系为:

$$A_C = \frac{m_c^{3/2} \sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \Omega, \quad A_V = \frac{m_v^{3/2} \sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \Omega \quad (10)$$

将(6)、(8)~(10)式代入(7)式,得到 Γ_c 和 $\Lambda(\varepsilon)$ 随温度的变化.

4 半导体基外延石墨烯的热电势

文献[2]给出了普遍情况下热电势 β 与化学势 μ 的关系为:

$$\beta = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon}{eT} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} A(\varepsilon + \mu) d\varepsilon \quad (11)$$

式(11)中 f 是电子费米分布函数:

$$f(\varepsilon, \mu, T) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad (12)$$

而 $A(\varepsilon)$ 为具有弛豫时间量纲的函数,文献[7]给出半导体基外延石墨烯的 $A(\varepsilon)$ 为:

$$\begin{aligned} A(\varepsilon) &= -\frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \left\{ \left[\frac{(\bar{\varepsilon}^2 - \Gamma^2) F(\Gamma) - 4\bar{\varepsilon}^2 \Gamma^2}{F^2(\Gamma) + 4\bar{\varepsilon}^2 \Gamma^2} \right] + \right. \\ &\left. \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{\varepsilon}}{\Gamma} + \frac{\Gamma}{\bar{\varepsilon}} \right) \left[\arctg \frac{F(\Gamma)}{2\bar{\varepsilon} \Gamma} - \arctg \frac{\bar{\varepsilon}^2 - \Gamma^2}{2\bar{\varepsilon} \Gamma} \right] \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

其中,

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \varepsilon - \Lambda(\varepsilon) \\ \Gamma(\varepsilon) &= \gamma + \Gamma_c(\varepsilon) \\ F(\Gamma) &= \xi^2 - \bar{\varepsilon}^2 + \Gamma^2 \end{aligned} \quad (14)$$

式(14)中的 $\xi = (\sqrt{3}\pi)^{1/2} t$, t 为近邻格点交换积分, γ 为阻尼.

文献[7]计算热电系数时,未考虑原子的非简谐振动,将 V 和 E_g 视为常量. 本文考虑到原子的非简谐振动和 E_g 随温度的变化,即 $V = V(T)$ 和 $E_g = E_g(T)$. 由(11)、(13)式求得

5 原子非简谐振动对半导体基外延石墨烯热电势的影响

5.1 半导体基外延石墨烯杂化势随温度的变化

现以硅(Si)基底为例,探讨原子的非简谐振动对外延石墨烯热电势的影响. 文献[18]给出:平衡时, $d_0 = 1.42 \times 10^{-10} \text{ m}$, $V_2 = 12.32 \text{ eV}$, $V_1 = 2.08 \text{ eV}$, $R = 10.08 \text{ eV} (10^{-10} \text{ m})^{12}$. 将这些数据代入(2)式求得 $\epsilon_0 = 3.5388 \times 10^{22} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\epsilon_1 = -3.49725 \times 10^{12} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, $\epsilon_2 = 3.2014 \times 10^{22} \text{ J} \cdot \text{m}^{-4}$; 代入(3)式,求得 $\epsilon'_0 = 1.1666 \times 10^{22} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\epsilon'_1 = -0.4539 \times 10^{12} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, $\epsilon'_2 = 0.0666 \times 10^{22} \text{ J} \cdot \text{m}^{-4}$.

由此求得同时考虑到径向和横向振动的简谐系数 $\bar{\epsilon}_0 = (\epsilon_0^2 + \epsilon'^2_0)^{1/2}$ 以及第一和第二非简谐系数 $\bar{\epsilon}_1 = -(\epsilon_1^2 + \epsilon'^2_1)^{1/2}$, $\bar{\epsilon}_2 = (\epsilon_2^2 + \epsilon'^2_2)^{1/2}$. 而按文[7], $V_0 = 2 \text{ eV}$. 将这些数据代入(5)式求得 α_l , 再代入(6)式,得到杂化势 V 随温度的变化如图 4. 图中的 0、1、2 分别是简谐近似、只考虑到第一非简谐项、同时考虑到第一、第二非简谐项的结果.

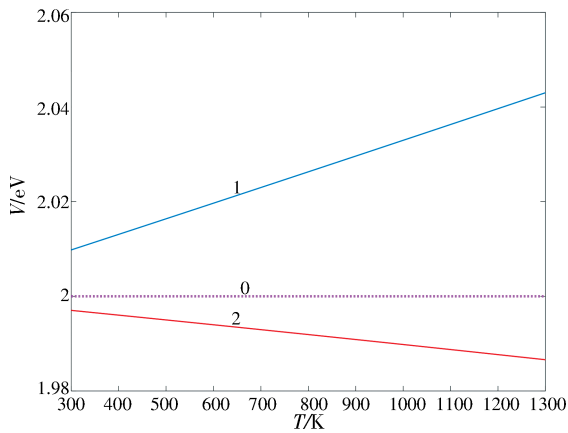


图 4 Si 基外延石墨烯杂化势随温度的变化

Fig. 4 The temperature dependent hybridization potential of Si-based epitaxial graphene

由图 4 看出:简谐近似下,杂化势与温度无关(线 0);只考虑到第一非简谐项, V 随温度升高而增大(线 1);同时考虑到第一、第二非简谐项(线 2),则杂化势在随温度升高而减小. 温度愈高,非简谐与简谐近似的值的差愈大,即非简谐效应显著.

5.2 半导体基外延石墨烯的热电势随化学势的变化

按照文[7,22],取 $\gamma = 0.001 \text{ eV}$, $t = 2.8 \text{ eV}$,求得 $\mu = 6.526 \text{ eV}$. 文献[23]给出硅(Si)的晶格常数 $a = 5.430 \times 10^{-10} \text{ m}$,求得原胞体积 $\Omega = 20.0129 \times$

10^{-30} m^3 . 而硅(Si)的 $m_c = 0.92m_0$, $m_v = 0.19m_0$, $E_g(0) = 1.17 \text{ eV}$. 将自由电子质量 m ,普朗克常数 \hbar ,以及 Ω 代入(10)式求得 $A_c = 3.942 \times 10^{-3} (\text{eV})^{-3/2}$, $A_v = 0.3667 \times 10^{-3} (\text{eV})^{-3/2}$. 将这些数据以及 $V(T)$ 代入(15)式,得到温度 $T = 300 \text{ K}$ 时, Si 基外延石墨烯热电势随化学势的变化见图 5 (a),图中的线 0、线 1 和线 2 分别是 $\mu < -0.25 \text{ eV}$, $\mu > 0.25 \text{ eV}$, $0.25 \text{ eV} \geq \mu \geq -0.25 \text{ eV}$ 的结果. 为了比较,图 5(b)给出该温度下单层石墨烯(此时, $\Gamma(2\mu, T) = \gamma$, $\bar{\epsilon}(2\mu, T) = 2\mu$)热电势 β 随化学势的变化趋势.

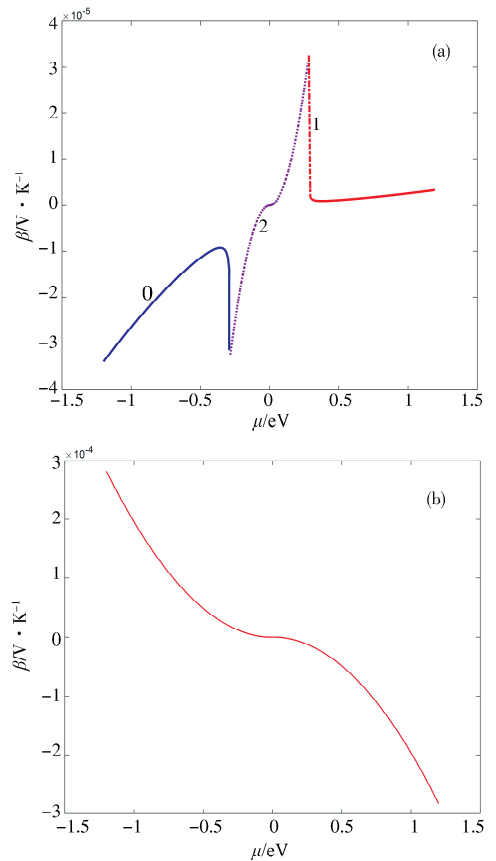


图 5 外延石墨烯(a)和单层石墨烯(b)的热电势 β 随化学势变化

Fig. 5 The chemical potential dependent thermoelectric potentials of (a) epitaxial graphene and (b) single-layer graphene

由图 5 看出:给定温度下,外延石墨烯热电势 β 随化学势的变化对 $\mu = 0$ 而言不具有左右对称性,而单层石墨烯具有左右对称性;它在 $\mu = \pm 0.25 \text{ eV}$ 附近有突变(热电势的异常现象),而单层石墨烯无突变;在 $0.25 \text{ eV} \geq \mu \geq -0.25 \text{ eV}$ 范围内,外延石墨烯的热电势与单层石墨烯的热电势极

性相反。

上述现象可由热电势与电导率的关系理解:按照 Mott 公式,热电势 β 与电导率 σ 对化学势 μ 的导数成正比^[2]: $\beta = (\pi^2 k_B^2 T / 3e) d\sigma(\mu, T=0) / d\mu$, 热电势的突变, 是电导率 σ 对化学势导数的突变引起。外延石墨烯中, 除电子分布引起电导率 σ 对化学势导数的突变外, 还有与基底的相互作用引起的突变。按照固体物理理论, 电导率 σ 与电子的弛豫时间 τ 成正比^[24]: $\sigma = ne^2 \tau(\mu) / m$, 这里 n 为电子数密度, m 为电子有效质量。外延石墨烯与基底的作用, 使石墨烯中电子的准能级展宽, 而展宽量 Γ 与 τ 成正比^[2], 因此, 石墨烯与基底的作用, 决定了石墨烯电子的 Γ 与 τ , 影响了外延石墨烯的电导率和热电势。半导体基底有导带和禁带, 禁带相应的电子能量范围内电子状态不存在, 因而石墨烯中具有与基底禁带相应的电子能量范围的电子就不能被基底散射, 准能级展宽 $\Gamma=0$ 。相反, 基底禁带外电子状态存在, 石墨烯中具有与基底禁带外相应的电子能量范围的电子会被散射, 准能级展宽 $\Gamma \neq 0$ 。结

果在半导体基底的禁带边缘附近, 就会发生与基底无散射(禁带内 $\Gamma=0$)和有散射(禁带外 $\Gamma \neq 0$)这两种情况的突变, 引起在此附近的化学势变化范围, 电导率 σ 和对化学势的导数 $d\sigma/d\mu$ 发生突变, 相应地热电势出现突变。对单层石墨烯, 由于不存在与基底的散射引起的 $d\sigma/d\mu$ 的突变, 只有电子分布引起的 $d\sigma/d\mu$ 的突变, 热电势的突变现象自然不显著。半导体基外延石墨烯热电势随化学势 μ 变化曲线, 对 $\mu=0$ 不对称, 可由电导率对 μ 的关系不是偶函数得以解释, 具体情况可参阅文献[20]。

5.3 半导体基外延石墨烯热电势随温度的变化

设化学势 $\mu=1$ eV, 由(15)式得到简谐近似下外延石墨烯的热电势 β_0 以及 β_0 与非简谐情况下热电势 β 的差值 $\Delta\beta = \beta_0 - \beta$ 随温度的变化分别如图 6(a)和 6(b)所示, 图中线 1 是只考虑到第一非简谐项时的结果, 而线 2 是同时考虑到第一、第二非简谐项时的结果。为与单层石墨烯比较, 图 6(c)还给出单层石墨烯的热电势 β 随温度的变化。

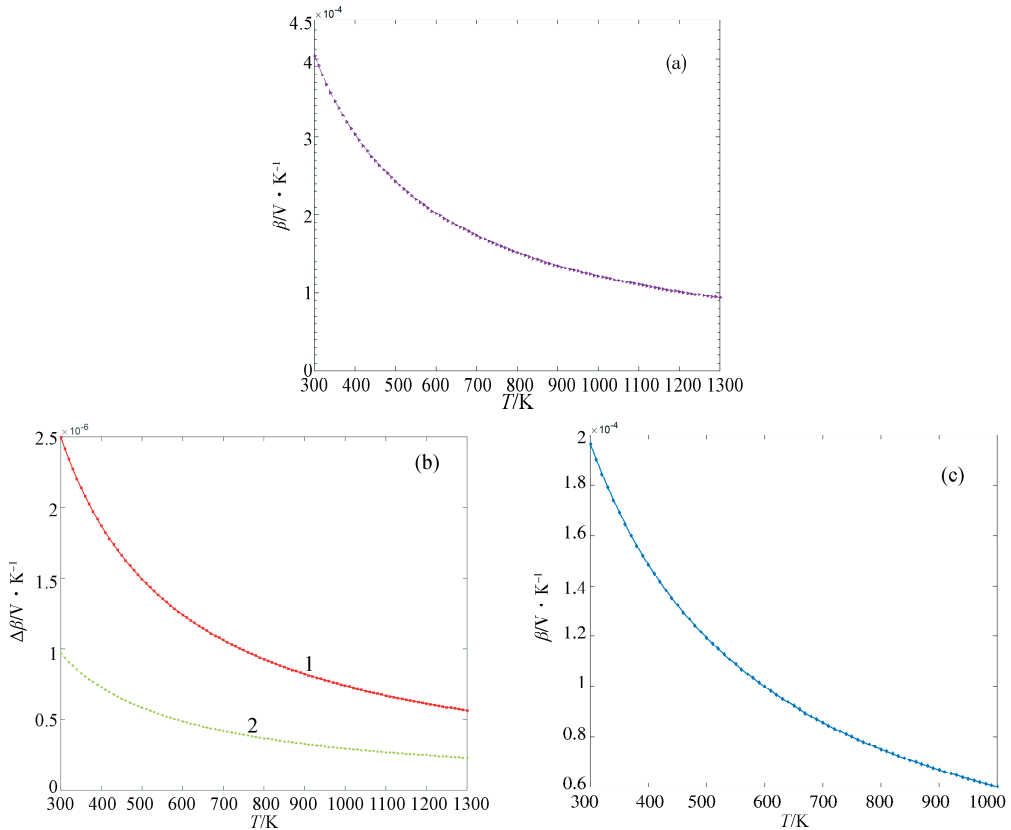


图 6 简谐近似下外延石墨烯的热电势(a)、简谐与非简谐近似下外延石墨烯热电势的差值(b)和单层石墨烯的热电势(c)随温度的变化

Fig. 6 The temperature dependent thermoelectric potential of epitaxial graphene within the harmonic approximation (a), the difference of thermoelectric potential between the harmonic and anharmonic approximations of epitaxial graphene (b) and the temperature dependent thermoelectric potential of single-layer graphene (c)

由图6看出:(1)在给定化学势的情况下,外延石墨烯和单层石墨烯的热电势均随着温度的升高而非线性减小,且变化幅度基本相同,但外延石墨烯的值总大于单层石墨烯的值.例如: $T=300\text{ K}$ 时,外延石墨烯的热电势 $410\ \mu\text{VK}^{-1}$,比单层石墨烯的热电势 $198\ \mu\text{VK}^{-1}$ 大1.07倍;在 $T=300\sim 1\ 000\text{ K}$ 范围内,外延石墨烯的热电势从 $410\ \mu\text{VK}^{-1}$ 变化到 $121.3\ \mu\text{VK}^{-1}$,减小了70.4%,而单层石墨烯则从 $198\ \mu\text{VK}^{-1}$ 变化到 $60.2\ \mu\text{VK}^{-1}$,减小了69.6%;(2)考虑到非简谐振动后,外延石墨烯热电势的值小于简谐近似的值,但两者的差值很小.非谐项对外延石墨烯热电势的影响参量 $\eta=\Delta\beta/\beta_0$ 随温度升高而缓慢增大.例如: $T=300\text{ K}$ 时,同时考虑到第一、第二非简谐项,非简谐项对外延石墨烯热电势的影响参量约为0.234%,而 $T=1\ 000\text{ K}$ 时,其影响参量约为0.246%;(3)在 $T=300\text{ K}$ 时,本文得到的热电势的值为 $410\ \mu\text{VK}^{-1}$,比文[7]中给出的值 $400\ \mu\text{VK}^{-1}$ 大2.5%,表明本文的结果不仅数值与文[7]的结果接近,而且给出了热电势随温度变化关系的解析式.

非简谐情况的热电势小于简谐情况的值,可由固体的导电机制和热电势与电导率的关系来理解.众所周知,固体导电是电子定向运动引起,但晶体中原子并不是静止的,而是做热振动,产生大量的声子,声子和电子的散射产生电阻.简谐近似下,不同格波间彼此独立,电子和声子散射较小;但考虑非简谐振动后,不同格波间存在耦合,声子间碰撞产生新的声子,加剧电子和声子的散射,使电子在两次相邻碰撞间运动的时间(弛豫时间 τ)减小,导致非简谐情况的电导率变小,热电势减小.

6 结 论

本文研究了半导体基外延石墨烯的杂化势随温度的变化规律和热电势随化学势和温度的变化规律,探讨了原子的非简谐振动对它的影响.结果表明:简谐近似下,杂化势与温度无关;只考虑到第一非简谐项,杂化势 $410\ \mu\text{VK}^{-1}$ 随温度升高而增大;同时考虑到第一第二非简谐项,则杂化势随温度升高而减小;给定温度下,外延石墨烯热电势2.5随化学势的变化对 $\mu=0$ 不具有左右对称性,且在 $\mu=\pm 0.25\text{ eV}$ 附近有突变,而单层石墨烯突变极小;在 $0.25\text{ eV}\geq\mu\geq-0.25\text{ eV}$ 范围内,外延石墨烯的热电势与单层石墨烯的热电势极性相反.在给定化学势的情况下,无论是外延石墨烯还是单

层石墨烯,热电势均随着温度的升高而非线性减小,且变化幅度基本相同,但外延石墨烯的值总大于单层石墨烯的值;考虑到非简谐振动后,外延石墨烯热电势的值小于简谐近似的值,非谐项的影响随温度升高而缓慢增大,大小在0.23%~0.25%之间;在 $T=300\text{ K}$ 时硅基外延石墨烯热电势的值为 $410\ \mu\text{VK}^{-1}$,比文[7]中给出的值大2.5%;本文考虑到非简谐效应,不仅得到了半导体基外延石墨烯热电势随温度、化学势等变化的解析式,而且还对结果给以解释,为石墨烯材料热电效应的应用和进一步研究提供参考.

参考文献:

- [1] Dragoman D, Dragoman M. Giant thermoelectric effect in graphene [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 203116.
- [2] Alisultanov Z Z, Mierzegasanova N A. Thermoelectric transport in epitaxial graphene on a size-quantized substrate [J]. *Semicond Sci Technol*, 2015, 49: 1062.
- [3] Sharapov S G, Varlamov A A. Anomalous growth of thermoelectric power in gapped graphene [J]. *Phys Rev B*, 2012, 86: 035430.
- [4] Gorbar E V, Gusynin V P, Kuzmenko A B, *et al.* Magneto-optical and optical probes of gapped ground states of bilayer graphene [J]. *Phys Rev B*, 2012, 86: 075414.
- [5] Koniakhin S V, Eidelman E D. Phonon drag thermopower in graphene in equipartition regime [J]. *Euro Phys Lett*, 2013, 103: 37006.
- [6] Alisultanov Z Z. Electronic states of monatomic layers of alkali and rare earth metals adsorbed on graphene surfaces [J]. *Low Temp Phys*, 2013, 39: 172.
- [7] Alisultanov Z Z, Mierzegasanova N A. Thermodynamics of electrons in the graphene bilayer [J]. *Tech Phys*, 2014, 119: 300.
- [8] Xu Y, Li Z Y, Duan W H. Thermal and thermoelectric properties of graphene [J]. *Small*, 2014, 10: 2182.
- [9] Dollfus P, Hung N V, Saintmartin J. Thermoelectric effects in graphene nanostructures [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2015, 27: 133204.
- [10] 吴海娜, 孙雪, 公卫江, 等. 电子-声子相互作用对平行双量子点体系热电效应的影响[J]. *物理学报*, 2015, 64: 077301.
- [11] Skoblin G, Sun J, Yurgens A. Thermoelectric

- effects in graphene at high bias current and under microwave irradiation [J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 15542.
- [12] Duan W Y, Liu J F, Zhang C, *et al.* Transverse conductance in a three-dimensional Weyl semimetal and Weyl superconductor hybrid under a strong magnetic field [J]. *Phys E*, 2018, 98: 155317.
- [13] Dominik S, Grzegorz R, Adam R. Thermoelectric properties of gapped bilayer graphene [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2019, 31: 415501.
- [14] Zare P, Rezaia H, Russ J. Effect of Holstein electron-phonon coupling on thermoelectric properties of gapped graphene structure [J]. *Phys Chem A*, 2019, 93: 909.
- [15] 郑瑞伦, 夏继宏, 杨文耀. 石墨烯材料热学及电学性能研究 [M]. 成都: 西南交通大学出版社, 2019: 281.
- [16] Davydov S Y. The Alexander—Anderson problem for two atoms adsorbed on graphene [J]. *Phys Stat Sol*, 2012, 54: 1728.
- [17] 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: 104701.
- [18] Alisultanov Z Z, Mirzegasanova N A. Anomalous increase of thermopower in epitaxial graphene [J]. *Tech Phys*, 2014, 59: 1562.
- [19] Cheng Z F, Zheng R L. Thermal expansion and deformation of graphene [J]. *Chin Phys Lett*, 2016, 33: 046501.
- [20] Alisultanov Z Z. On renormalization of the Fermi velocity in epitaxial graphene [J]. *Tech Phys Lett*, 2013, 39: 597.
- [21] 刘晓为, 王蔚, 张宇峰. 固态电子论 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2013: 87.
- [22] Davydov S Yu. Adsorption-induced energy gap in the density of states of single-sheet graphene [J]. *Phys Semiconductors*, 2012, 46: 193.
- [23] 基泰尔. 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: 32.
- [24] 郑瑞伦, 胡先权. 固体理论及其应用 [M]. 重庆: 西南师范大学出版社, 1996: 316.

引用本文格式:

中文: 高君华, 郑瑞伦. 非简谐振动对半导体基外延石墨烯热电效应变化规律的影响 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2020, 57: 1157.

英文: Gao J H, Zheng R L. Effects of anharmonic vibration on the thermoelectric properties of semiconductor-based epitaxial graphene [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 57: 1157.