

石墨烯低温热膨胀和声子弛豫时间随温度的变化规律

任晓霞 申凤娟 林歆悠 郑瑞伦

Variation of thermal expansion at low temperature and phonon relaxation time in graphene with temperature

Ren Xiao-Xia Shen Feng-Juan Lin Xin-You Zheng Rui-Lun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 224701 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.224701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.224701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I22>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

外延石墨烯电导率和费米速度随温度变化规律研究

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

物理学报.2017, 66(1): 014701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.014701>

直流电场下水中石墨烯定向行为研究

DC electric field induced orientation of a graphene in water

物理学报.2017, 66(1): 014702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.014702>

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>

# 石墨烯低温热膨胀和声子弛豫时间 随温度的变化规律\*

任晓霞<sup>1) #</sup> 申凤娟<sup>1) #</sup> 林歆悠<sup>2)</sup> 郑瑞伦<sup>1) †</sup>

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)(福州大学机械工程及其自动化学院, 福州 350000)

(2017年4月20日收到; 2017年8月20日收到修改稿)

考虑到原子非简谐振动和电子-声子相互作用, 用固体物理理论和方法研究了石墨烯格林艾森参量和低温热膨胀系数以及声子弛豫时间随温度的变化规律, 探讨了原子非简谐振动项对它们的影响. 结果表明: 1) 在低于室温的温度范围内, 石墨烯的热膨胀系数为负值, 随着温度的升高, 其热膨胀系数的绝对值单调增加, 室温热膨胀系数为  $-3.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; 2) 简谐近似下的格林艾森参量为零. 考虑到非简谐项后, 格林艾森参量在 1.40—1.42 之间并随温度升高而缓慢增大, 几乎成线性关系, 第二非简谐项对格林艾森参量的影响小于第一非简谐项; 3) 石墨烯声子弛豫时间随着温度的升高而减小, 其中, 温度很低 ( $T < 10 \text{ K}$ ) 时变化很快, 此后变化很慢, 当温度不太低 ( $T > 300 \text{ K}$ ) 时, 声子弛豫时间与温度几乎成反比关系.

**关键词:** 石墨烯, 低温热膨胀系数, 格林艾森参量, 弛豫时间

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

**DOI:** 10.7498/aps.66.224701

## 1 引言

自2004年发现石墨烯以来, 因其具有优异电学、力学、热学等性质和独特的二维结构, 石墨烯以及复合材料已成为当今国际上研究的前沿并具有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 对单层石墨烯的研究较多<sup>[4,5]</sup>, 但相对电学性质的研究, 热力学性质的研究较少. 对具有明显非简谐特征的热膨胀现象, Mounet 等<sup>[6-9]</sup>在准简谐近似下分别利用密度泛函理论、蒙特-卡罗方法、非平衡格林函数法、基于第一性原理的分子动力学方法, 对非低温情况下石墨烯的热膨胀系数进行研究, 揭示了石墨烯在温度不太高(低于1000 K)时有负热膨胀现象, 在对室温附近的热膨胀系数的计算理论结果与 Bao 等<sup>[10]</sup>的实验值  $-7.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  接近, 但有不同程度的

误差. 2011年, Yu<sup>[11]</sup>采用哈里森键联轨道法, 在只计及第一非简谐项和忽略短程原子互作用的情况下对石墨烯热膨胀系数进行计算, 其结果不仅误差较大, 而且计算结果总为负值. 估计其原因是未考虑短程原子互作用和原子振动第二非谐项这两个影响键长温度变化关系的重要因素. 2016年, 文献<sup>[12, 13]</sup>考虑到短程原子互作用和原子振动的非简谐项, 研究了非低温条件下石墨烯热膨胀系数等随温度的变化规律, 对文献<sup>[11]</sup>的结果有所改进. 对较低温度情况热膨胀系数的变化规律, Yoon 等<sup>[14]</sup>用拉曼光谱对石墨烯在200—400 K的温度范围内的热膨胀系数进行测量, 表明在此温度范围为负值, 室温时可达  $(-8.0 \pm 0.7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Zha 等<sup>[15]</sup>用第一性原理研究了点缺陷对单层石墨烯负热膨胀的影响, Ge 等<sup>[16]</sup>采用密度泛函理论基

\* 国家自然科学基金(批准号: 51505086)、重庆市教委科技项目(批准号: KJ1601118, KJ1601111)和重庆市基础与前沿研究项目(批准号: cstc2015jcyjA40054)资助的课题.

# 共同第一作者

† 通信作者. E-mail: zhengrui@swu.edu.cn

于第一性原理, 在准谐波近似下, 对单原子二维蜂窝晶格的低温热膨胀进行研究, 这些文献揭示了石墨烯低温热膨胀的性质, 但未给出热膨胀系数随温度变化的解析式.

在石墨烯热性质中, 格林艾森参量和声子的性质起着重要作用. 对它们的研究, 可深刻揭示材料的储热导热机制, 指导人们设计具有特定储热和热导率的结构. 在声子的各种性质中, 弛豫时间尤为重要, 导热、热容等性质都要通过它来直接或间接计算, 而石墨烯材料制作的各类超薄型散热片和散热涂层、超薄型高蓄热等材料、器件以及可调节热管理系统等的应用都涉及到石墨烯高导热、高热容等性能及其变化规律. 从理论上探讨石墨烯声子弛豫时间随温度的变化, 不仅对揭示石墨烯导热机制有理论意义, 而且对石墨烯材料的应用也有重要的价值, 但目前研究石墨烯声子弛豫时间的文献较少. Kang 等<sup>[17-19]</sup>基于拉曼散射原理, 对石墨烯声子弛豫时间进行了实验研究, 叶振强等<sup>[20]</sup>采用简正模式分解法, 通过动力学模拟, 研究了石墨烯的弛豫时间随波矢、频率和温度的关系, 但未给出随温度变化的解析式. 鉴于石墨烯低温热膨胀系数和声子弛豫时间等在理论和应用上的重要性, 本文应用固体物理理论和方法, 研究它们随温度的变化规律, 探讨原子非简谐振动项对它们的影响.

## 2 物理模型和简谐系数以及非简谐系数

石墨烯是由碳原子构成的二维六角格子平面系统(如图1), 原子位于顶点, 设总原子数为 $N$ , 最近邻原子间距离(键长)为 $d$ . 文献<sup>[11]</sup>在未考虑短程相互作用而考虑到原子第一非简谐振动情况下, 研究了石墨烯的热膨胀等性质, Yu<sup>[21]</sup>在研究石墨烯的性质时, 考虑到原子短程相互作用, 将相互作用能写为

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

式中的 $V_2$ 为两原子的 $sp^2$ 轨道 $\sigma$ 键的共价能, 它与原子间距离 $d$ 的平方成反比:  $V_2 = 3.26 \frac{\hbar^2}{md^2}$ , 这里 $m$ 为自由电子的质量;  $V_1$ 为金属化能,  $V_1 = (\epsilon_s - \epsilon_p)/4$ ,  $\epsilon_s$ 和 $\epsilon_p$ 分别是s和p态电子的能量;

$R = 0.154 \times 10^4 (\hbar^2/2m)a_0^{10}$ ,  $a_0$ 为玻尔半径;  $\beta_2$ 是与维数有关的参量, 对石墨烯,  $\beta = 2/3$ .

本文考虑到原子间短程相互作用, 又认为原子是在平面内做非简谐振动, 而且, 按照文献<sup>[22]</sup>, 对石墨烯, 本文还考虑到与温度有关的ZA和ZO模式即 flexure mode 振动对热学性能的影响. 平面内原子相互作用能由(1)式表示, 将 $\varphi(d)$ 在平衡位置 $d_0$ 附近展开, 偏离 $\delta = d - d_0$ 很小时,

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

其中,  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ 分别是简谐系数和第一、第二非简谐系数, 可由(1)式求得, 其表达式见文献<sup>[13]</sup>.

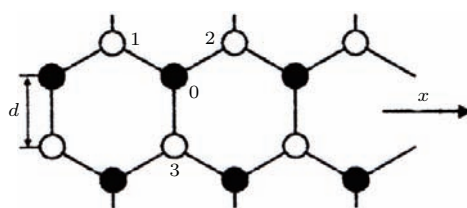


图1 石墨烯的结构示意图

Fig. 1. The structure diagram of graphene.

## 3 格林艾森参量和低温热膨胀系数随温度的变化

格林艾森参量是反映晶体非简谐特征的重要参量, 它描述了原子振动频率与体积的关系, 许多热力学量(如热膨胀、热容量、热传导等)都与它有关. 对三维晶体, 它的值在1—3之间. 对石墨烯, 文献<sup>[11, 16]</sup>计算的值分别为2.10和1.4, 但未给出它与温度的关系. 文献<sup>[12, 13]</sup>研究表明: 石墨烯原子在平面内既有沿键长方向的纵振动, 又有沿垂直键长方向的横振动, 横振动的非简谐效应远小于纵振动, 而且横向格林艾森参量随温度的变化很小, 可近似取为常数, 即 $\gamma_\tau = \gamma_{T0}$ , 而纵声子格林艾森参量 $\gamma_l$ 为<sup>[12]</sup>

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

设石墨烯平衡时键长为 $d_0$ , 线膨胀系数为 $\alpha_1$ , 则温度为 $T$ 时的键长 $d$ 为

$$d(T) = d_0(1 + \alpha_1 T). \quad (4)$$

文献[6—12]研究了非低温线膨胀系数, 现研究低温(室温以下)线膨胀系数随温度的变化. 文献[20]采用简正模式分解法, 求出石墨烯的声子谱除纵声子(LA)、横声学支(TA)外, 还有横光学支(TO)、纵光学支(LO)、垂直平面方向的光学支(ZO)、声学支(ZA), 共有6支, 频率 $\omega$ 由 $0 \rightarrow \omega_i$ , 其中的LA, TA, TO, LO, ZO支的声子谱为 $\omega = v_i q$ , 声速为 $v_i$ , 这里 $i$ 分别代表LA, TA, TO, LO, ZO, 对面积为 $A$ (原胞面积 $\Omega$ )的二维晶格, 它的第 $i$ 支的晶格振动模式密度为

$$g_i(\omega) = \begin{cases} \frac{A}{2\pi v_i^2} \omega & (0 < \omega < \omega_i) \\ 0 & (\omega > \omega_i) \end{cases}, \quad (5)$$

式中的 $\omega_i$ 为该支的最大频率. 对ZA支, 已有的研究表明[6], 它的声子谱为 $\omega = cq^2$ , 系数为 $c$ , 对面积为 $A$ 的二维晶格, 其晶格振动模式密度为

$$g_c(\omega) = \begin{cases} \frac{A}{4\pi c}, & 0 < \omega < \omega_i, \\ 0, & \omega > \omega_i, \end{cases} \quad (6)$$

由(5), (6)式并令 $x = \hbar\omega/k_B T$ , 可求得各支振动总数对自由能的贡献 $F_i$ , 其中, 对LA, TA, TO, LO, ZO模, 为

$$F_i = \frac{A\omega_i^2}{4\pi\nu_i^2} k_B T \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \times \int_0^{x_i} x \ln(1 - e^{-x}) dx, \quad (7)$$

对ZA模, 为

$$F_c = \frac{A}{4\pi c} k_B T \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right) \int_0^{x_i} \ln(1 - e^{-x}) dx. \quad (8)$$

总的自由能 $F$ 为内能 $U$ 、零点振动能 $E_0$ 和晶格热激发态振动自由能之和, 即 $F = U(A) + E_0 + F_i$ . 利用定压膨胀系数 $\alpha_p$ 与等温压缩系数 $k_T$ 的关系和热力学公式, 可得到

$$\alpha_p = -k_T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial A \partial T} \right). \quad (9)$$

注意到 $k_T$ 与弹性模量 $B$ 的关系为 $k_T = 1/B$ , 文献[13]的研究表明, 弹性模量随温度变化甚微(由0—600 K的温度范围内, 弹性模量只减小百分之0.45), 因此(9)式中的 $k_T \approx 1/B_0$ , 这里 $B_0$ 是 $T = 0$  K时的弹性模量. 将(7)和(8)式代入(9)式, 求导数并注意到 $\omega_i$ 与面积 $A$ 有关和格林艾森参量的定义式 $\gamma = -\partial \ln \omega / \partial \ln A$ , 令 $x_i = \hbar\omega_i/k_B T$ , 考虑到温度较低时,  $x$ 和 $x_i$ 都较大, 由(7)和(8)式, 通

过不太复杂的计算, 得到低温下各振动模的声子对膨胀系数的贡献. 其中, 对LA, TA, TO, LO, ZO模, 声子对膨胀系数的贡献为

$$\alpha_{pi} = -\frac{1}{B_0} \frac{k_B \gamma_i}{2\pi} \left( \frac{\omega_i}{v_i} \right)^2 \left\{ \frac{8}{x_i^2} [1 - (1 + x_i) e^{-x_i}] - 4 \ln(1 - e^{-x_i}) + \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \right\}. \quad (10)$$

对ZA模, 令 $x_c = \hbar\omega_c/k_B T$ ,  $\omega_c$ 为ZA模的最大频率, 声子对膨胀系数的贡献为

$$\alpha_{pc} = -\frac{1}{B_0} \frac{\gamma_c}{4\pi c} \frac{k_B^2}{\hbar} [(Tx_c + Tx_c^2) e^{-x_c} + \frac{1}{2}(Tx_c + 2Tx_c^2) e^{-2x_c} + \frac{1}{3}(Tx_c + 3Tx_c^2) e^{-3x_c} + \frac{1}{4}(Tx_c + 4Tx_c^2) e^{-4x_c}]. \quad (11)$$

(10)和(11)式中, LA支的格林艾森参量 $\gamma_l$ 由(3)式表示, 而对TA, TO, LO, ZO模和ZA模, 因第2非谐项贡献小而将它们的格林艾森参量 $\gamma_i$ 和 $\gamma_c$ 视为常数.

石墨烯的膨胀系数为各振动模的声子对膨胀系数贡献之和, 即

$$\alpha_p = \sum_i \alpha_{pi} + \alpha_{pc}, \quad (12)$$

其中对 $i$ 求和, 表示对LA, TA, TO, LO, ZO各模的 $\alpha_{pi}$ 求和, 由(10)式表示, 而 $\alpha_{pc}$ 由(11)式表示. (10)—(12)式表明: 当温度很低时, 定压膨胀系数会为负值. 将(12)式代入(4)式, 得到低温下的键长 $d$ 随温度的变化式.

## 4 声子的弛豫时间随温度的变化

石墨烯热传导靠晶格振动实现, 它的导热过程是通过声子相互作用来描述. 文献[20]采用简正模式分解法分析了石墨烯声子性质, 得到声子弛豫时间 $\tau$ 与频率和温度的关系, 现采用固体物理理论和方法研究.

考虑到晶格振动后, 晶体中有大量的电子和声子, 而且电子和声子之间有相互作用, 要研究声子弛豫时间是困难的. 但注意到平衡状态下电子和声子尽管有不同的分布和不同的自旋, 但在无磁场作用的非平衡态下, 把它们都作为准粒子处理时, 粒子的分布函数 $f$ 应遵从非平衡统计满足的方程, 并采用类似方法步骤处理, 至于结果的正确性, 可



通过与其他方法的比较来说明. 非平衡情况下, 电子的分布函数  $f$  满足玻尔兹曼方程:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -v \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - F \cdot \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} f + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c, \quad (13)$$

等式右边各项的意义见文献[23]. 采用类似于文献[23]的程序, 考虑到电子-声子相互作用后, 求解玻尔兹曼方程, 可求得声子的弛豫时间  $\tau$ .

对二维晶格, 设电子能量  $\varepsilon$  与波矢关系为抛物型, 即  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ , 这里  $m^*$  为电子有效质量, 可求得无磁场、温度梯度很小情况下的碰撞项, 进而得到

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\pi c^2}{M} \frac{\Omega}{2(2\pi)^2 \gamma \mathbf{k}} \int_0^{q_m} \frac{q^3 n(\mathbf{q})}{\omega_{\mathbf{q}}} \frac{\mathbf{q}}{2k^2} d\mathbf{q}, \quad (14)$$

式中  $\Omega$  是原胞面积,  $n(\mathbf{q})$  是声子分布函数,  $M$  为原子质量,  $\gamma = \hbar^2 / 2m^*$ ,  $\mathbf{k}$  为电子波矢,  $\omega_{\mathbf{q}}$  是声子谱, 它与声子波矢  $\mathbf{q}$  的关系为  $\omega_{\mathbf{q}} = v_s \mathbf{q}$ .

低温情况下, 有

$$[n(\mathbf{q}) + 1]n^{-1}(\mathbf{q}) = \exp(\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T),$$

电子在费米面附近起主要作用, 利用  $\hbar\omega_{\mathbf{q}} \ll \varepsilon_F$  的条件, 以及二维德拜模型, 有  $k_B \theta_D = \hbar v_s (4\pi/\Omega)^{1/2}$ . 令  $C = -2\varepsilon_F/3$ , 这里  $\varepsilon_F$  为石墨烯电子费米能, 由(14)式可得

$$\frac{1}{\tau} \approx \frac{74\pi m^* C^2 q_m^3}{\hbar k_B M k_F^3 \theta_D^2} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^5. \quad (15)$$

非低温情况下,  $n(\mathbf{q}) \approx k_B T / \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ , 由(14)式, 得到

$$\frac{1}{\tau} = \frac{m^* C^2 q_m^3}{6\pi \hbar M k_F^3 k_B \theta_D^2} T, \quad (16)$$

这里,  $\theta_D$  为德拜温度. 简谐近似下的德拜温度  $\theta_{D0}$  与简谐系数  $\varepsilon_0$  的关系为[24]:  $\theta_{D0} = \hbar^{-1} (8\varepsilon_0/3M)^{1/2}$ . 非简谐情况为[25]

$$\theta_D = \theta_{D0} \left[ 1 + \left( \frac{15\varepsilon_1^2}{2\varepsilon_0^3} - \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_0^2} \right) k_B T \right]. \quad (17)$$

(15) 和 (16) 式中的  $k_F = (12\pi/\Omega)^{1/2}$  是石墨烯电子费米波矢,  $q_m = (4\pi/\Omega)^{1/2}$  是声子的最大波矢.

## 5 非简谐振动对石墨烯格林艾森参量和弛豫时间的影响

文献[11]给出了平衡时键长  $d_0 = 1.42 \times 10^{-10}$  m,  $V_2 = 12.32$  eV,  $V_1 = 2.08$  eV,  $R = 10.08$  eV.  $(10^{-10} \text{ m})^{12}$ . 碳原子质量  $M = 1.995017 \times 10^{-26}$  kg, 求得原胞面积  $\Omega = 1.746254 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ . 由这些数据求得  $\varepsilon_0 = 3.5388 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\varepsilon_1 = -3.49725 \times 10^{12} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\varepsilon_2 = 3.20140 \times 10^{22} \text{ J} \cdot \text{m}^{-4}$ . 将数据代入(3)式, 求得石墨烯的纵声子格林艾森参量  $\gamma_1$  随温度  $T$  的变化见表1. 为了比较, 表中还给出了文献[16]采用密度泛函方法得到的值和文献[11]考虑第一非简谐项, 但未考虑原子短程相互作用的结果.

由(3)式得到格林艾森参量随温度的变化曲线如图2所示. 其中, 线1(虚线)是只考虑到第一非简谐项, 线2(实线)是同时考虑到第一和第二非简谐项的结果. 由图2可以看出: 1) 若不考虑非简谐项, 格林艾森参量为零, 考虑到非简谐项后, 格林艾森参量不再为零并随温度的升高而缓慢增大, 在1.40—1.47之间变化, 而其他文献只给出一个值;

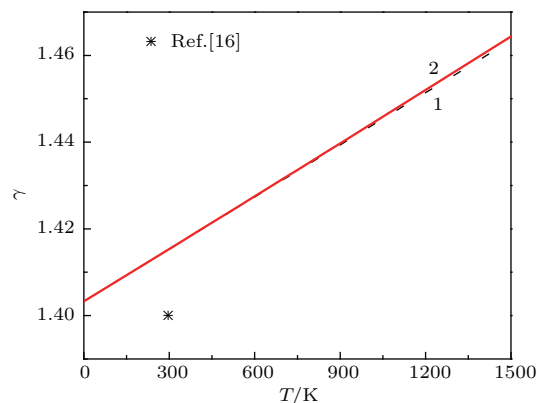


图2 石墨烯的格林艾森参量随温度的变化  
Fig. 2. The variation of graphene's Grüneisen parameter with the temperature.

表1 纵声子格林艾森参量  $\gamma$  随温度的变化

Table 1. The variation of longitudinal phonon's Grüneisen parameter with the temperature.

$T/\text{K}$	0	300	500	800	1000	1300	1500
(a)	0	0	0	0	0	0	0
(b)	1.4033	1.4153	1.4233	1.4354	1.4434	1.4554	1.4634
(c)	1.4033	1.4154	1.4234	1.4356	1.4438	1.4561	1.4644
Ref.[11]		2.10					
Ref.[16]		1.4					

注: 表中 (a), (b) 和 (c) 分别为简谐近似、计算到第一非简谐和同时计算到第一、二非简谐项的结果.

2) 同时考虑第一、二非简谐项后的值与只考虑第一非简谐项的值相差很小, 即第二非简谐项对格林艾森参量的影响很小, 几乎可以忽略. 格林艾森参量随温度升高而缓慢增大这一结果说明: 原子振动频率随体积增大而减小的变化程度随温度升高而增大, 但变化很小, 即受温度的影响很小.

文献 [20, 13, 16] 给出各振动模的频率  $\omega_i$ 、波速  $v_i$  以及  $\gamma_i$  的数值见表 2.

文献 [13] 给出了  $B_0 = 408.64 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . 另外由文献 [20] 给出的声子谱, 可求出  $c = 4.8678 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . 将这些数据和玻尔兹曼常数  $k_B$ 、普

朗克常数  $\hbar$  代入 (10) 和 (11) 式, 得到低温下石墨烯的各振动模贡献的热膨胀系数  $\alpha_{pi}$  随温度的变化见表 3. 表 3 中  $\alpha_{LA(1)}$  为计算到第一非简谐项;  $\alpha_{LA(1,2)}$  为同时计算到第一、第二非简谐项的结果.

由 (12) 式得到低温下石墨稀热膨胀系数  $\alpha_p$  随温度的变化见表 4, 表中  $\alpha_{p(1)}$  为计算到第一非简谐项;  $\alpha_{p(1,2)}$  为同时计算到第一、第二非简谐项. 为了比较, 表中还列出了文献 [16] 采用密度泛函理论基于第一性原理计算结果、文献 [22] 采用非平衡格林函数方法 (NEGF) 计算结果、文献 [26] 采用价力场方法的计算结果.

表 2 各振动模的频率  $\omega_i$ 、波速  $v_i$  和格林艾森参量  $\gamma_i$

Table 2. The vibration modes' frequency  $\omega_i$ , wave velocity  $v_i$  and Grüneisen parameter  $\gamma_i$ .

	LA	TA	TO	LO	ZO	ZA
$\omega_i/10^{14} \text{ s}^{-1}$	1.5296	2.2381	2.826	2.826	1.256	0.942
$v_i/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	21.04	14.09	21.04	21.04	3.53	2.50
$\gamma_i$	1.4	0.6	1.3	1.39	-0.1	-1.1

表 3 低温下石墨稀各振动模热膨胀系数  $\alpha(10^{-6} \text{ K}^{-1})$  随温度的变化

Table 3. The temperature-dependent variation of thermal expansion coefficient  $\alpha(10^{-6} \text{ K}^{-1})$  of graphene's vibration modes at low temperature.

$T/\text{K}$	50	100	150	200	250	270	300
$\alpha_{LA(1)}$	-0.00584	-0.02345	-0.05447	-0.10344	-0.17177	-0.20387	-0.25618
$\alpha_{LA(1,2)}$	-0.00584	-0.02345	-0.05448	-0.10345	-0.17178	-0.20388	-0.25620
$\alpha_{TA}$	-0.00497	-0.01989	-0.04488	-0.08119	-0.13172	-0.15648	-0.19866
$\alpha_{TO}$	-0.00540	-0.02162	-0.04865	-0.08682	-0.13768	-0.16217	-0.20389
$\alpha_{LO}$	-0.01152	-0.04608	-0.10371	-0.18510	-0.29353	-0.34575	-0.43468
$\alpha_{ZO}$	-0.01477	-0.05966	-0.14305	-0.27460	-0.44733	-0.52463	-0.64646
$\alpha_{ZA}$	-0.00049	-0.03494	-0.02741	-0.07336	-1.30330	-1.54230	-1.90215

表 4 低温下石墨稀热膨胀系数  $\alpha(10^{-6} \text{ K}^{-1})$  随温度的变化 ( $T < 300 \text{ K}$ )

Table 4. The temperature-dependent variation of graphene's thermal expansion coefficient  $\alpha(10^{-6} \text{ K}^{-1})$  at low temperature ( $T < 300 \text{ K}$ ).

$T/\text{K}$	50	100	150	200	250	270	300
$\alpha_{p(0)}$	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{p(1)}$	-0.04300	-0.20560	-0.42216	-0.80455	-2.48533	-2.93520	-3.64207
$\alpha_{p(1,2)}$	-0.04300	-0.20560	-0.42217	-0.80456	-2.48534	-2.93521	-3.64209
Ref. [16]						-3.9	
Ref. [22]						-2.8	
Ref. [26]						-2.9	

由(12)式得到低温下石墨烯的热膨胀系数 $\alpha_p$ 随温度的变化见图3(a), 图中线0, 1, 2分别是简谐近似、只考虑到第一非简谐项和同时考虑到第一、第二非简谐项的结果.

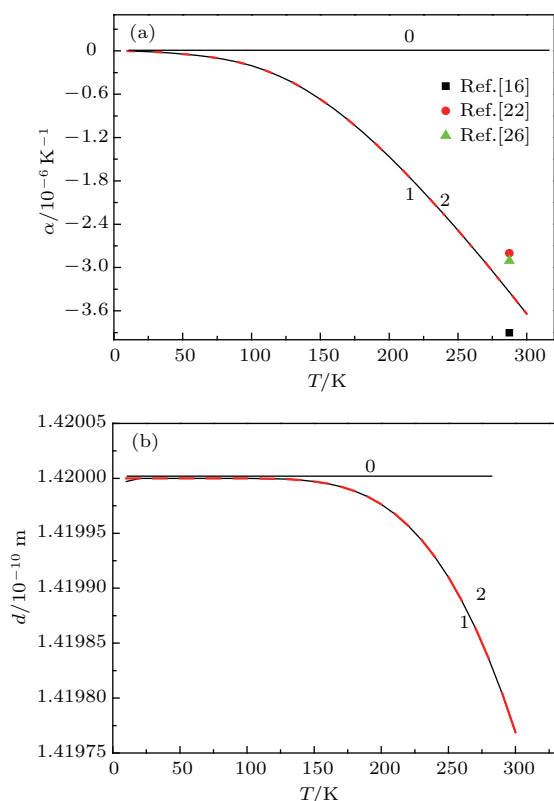


图3 低温下石墨烯热膨胀系数(a)和键长(b)随温度的变化 ( $T < 300 \text{ K}$ )

Fig. 3. The temperature-dependent variation of graphene's thermal expansion coefficient (a) and bond length (b) at low temperature ( $T < 300 \text{ K}$ ).

将(12)式代入(4)式, 得到低温下石墨烯的键长 $d$ 随温度的变化曲线见图3(b), 图中, 线0, 1, 2的意义同图3(a). 结果表明: 温度由0 K上升到300 K时, 简谐近似时键长为常数 $d = 1.42 \times 10^{-10} \text{ m}$ ; 考虑到第一非谐项时, 键长由 $d = 1.42 \times 10^{-10} \text{ m}$ 减小到 $d = 1.419252 \times 10^{-10} \text{ m}$ ; 同时计算到第一、第二非谐项, 其值与考虑到第一非谐项时的值几乎相同; 温度愈高, 非简谐的值与

简谐近似的值的差愈大, 即温度愈高, 非简谐效应愈显著.

由表4和图3可以看出: 1) 绝对零度时, 热膨胀系数为零, 这与热力学第三定律相符合; 而温度很低时, 热膨胀系数为负值; 2) 若不考虑非简谐效应, 则热膨胀系数为0, 键长为常量. 考虑到非简谐项后, 热膨胀系数为负值, 并随着温度的升高其绝对值单调增大, 键长随温度升高而减小, 但变化很缓慢. 出现负热膨胀现象的原因在于: 石墨烯为准二维结构, 在温度较低的某些温度范围内升高温度时, 平面外横向声学模式起重要作用, 垂直平面层方向的原子间距离因横向声振动导致平均距离减小, 出现膜效应, 结果热膨胀系数为负值; 3) 石墨烯各振动模对热膨胀系数的贡献不同, 在几种振动模中, 以ZA和ZO振动模对热膨胀系数的贡献较大; 4) 在低温范围, 本文的结果与文献[16, 22, 26]的结果相近.

需要指出的是, (12)式适用于低温, 若把它往非低温情况外推, 其结果与其他文献的结果虽有一定差距, 但数量级仍较接近. 例如:  $T = 300 \text{ K}$ 时, 本文的结果为 $-3.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 而文献[7]用蒙特卡罗方法计算的结果为 $-4.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 文献[10]的实验结果为 $-7.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 文献[11]的计算结果为 $-5.41 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 文献[14]用拉曼光谱的测量结果为 $(-8.0 \pm 0.7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

由上述数据求得 $q_m = 2.68199 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ,  $k_F = 1.89638 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . 取电子的有效质量 $m = m_0$ , 求得石墨烯电子费米能 $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m = 0.21993 \times 10^{-17} \text{ J}$ ,  $C = -\frac{2}{3}\varepsilon_F = -0.14662 \times 10^{-17} \text{ J}$ , 简谐近似的德拜温度 $\theta_{D0} = 1662.687 \text{ K}$ . 将这些数据代入(15)式, 得到低温下的弛豫时间随温度的变化如表5所列, 表5(a), (b)和(c)分别表示简谐近似、计算到第一非简谐项、同时计算到第一、第二非简谐项的结果. 为了比较, 表5中还给出了文献[20]采用简正模式分解法得到的结果.

表5 低温下石墨烯的声子弛豫时间 $\tau(10^{-13} \text{ s})$ 随温度的变化

Table 5. The temperature-dependent variation of graphene's phonon relaxation time  $\tau(10^{-13} \text{ s})$  at low temperature.

$T/\text{K}$	30	40	60	100	120	180	200	220	250
(a)	194531	46163.2	6079.11	472.711	189.972	25.017	14.772	9.172	4.841
(b)	195534	46480.6	6141.89	480.871	193.913	25.799	15.286	9.524	5.052
(c)	195354	46423.7	6130.61	479.402	193.202	25.657	15.193	9.460	5.013
Ref.[20]				19.6			13.3		

由表5的数据得到低温下石墨烯的声子弛豫时间随温度的变化曲线如图4(a)所示, 曲线0, 1, 2分别为简谐近似、考虑第一非简谐项、同时考虑到第一、第二非简谐项的结果.

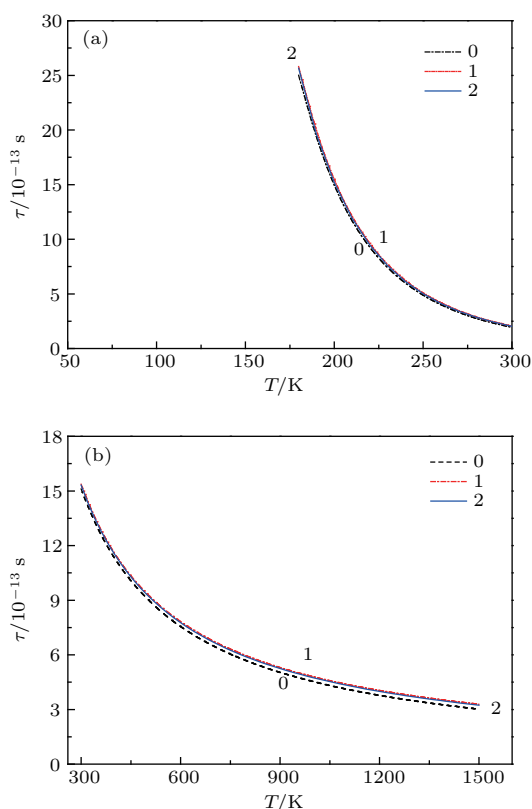


图4 (网刊彩色) 低温(a)和非低温(b)情况下石墨烯声子弛豫时间随温度的变化

Fig. 4. (color online) The temperature-dependent variation of graphene's phonon relaxation time  $\tau(10^{-13} \text{ s})$  at low temperature and anti-low temperature.

由表5和图4(a)可以看出: 低温下石墨烯的声子弛豫时间随温度的变化总趋势是随着温度升高而减小, 其中温度极低时( $T < 10 \text{ K}$ )变化很快; 而温度稍微升高(10—200 K 范围内)则变化较慢. 表5表明: 温度较低时( $T < 100 \text{ K}$ ), 本文计算值与文献[20]的值相差较大, 原因是极低温度下非简谐效应很小, 对声子弛豫时间要采用不同的计算公式.

将这些数据代入(16)式, 得到非低温(室温以上)的弛豫时间随温度的变化, 见表6, 表6(a), (b), (c)分别为简谐近似、考虑到第一非简谐项和同时计算到第一、第二非简谐项的结果. 为了比较, 表6也给出文献[20]采用简正模式分解法得到的结果. 由(16)式得到相应的变化曲线见图4(b), 图中

的曲线0, 1, 2分别为简谐近似、考虑第一非简谐项、同时考虑到第一、第二非简谐项的结果.

表6 非低温下石墨烯声子的弛豫时间  $\tau(10^{-13} \text{ s})$  随温度的变化

Table 6. The temperature-dependent variation of graphene's phonon relaxation time  $\tau(10^{-13} \text{ s})$  at anti-low temperature.

$T/\text{K}$	300	500	800	1000	1200	1500
(a)	9.084	5.451	3.407	2.725	2.271	1.817
(b)	9.085	5.451	3.407	2.725	2.271	1.817
(c)	9.085	5.451	3.407	2.725	2.271	1.817
Ref.[20]	8.9	5.3		3.0		

由表6和图4(b)可以看出: 非低温情况下石墨烯声子弛豫时间随温度的变化总趋势也是随着温度升高而减小, 近似为反比关系. 声子弛豫时间的数量级在 $10^{-13} \text{ s}$ — $10^{-12} \text{ s}$ 之间, 与文献[20]采用简正模式分解法、通过动力学模拟得到的声子弛豫时间数量级相同. 温度 $T = 1000 \text{ K}$ 时, 求得 $\tau = 2.7254 \times 10^{-12} \text{ s}$ , 与文献[20]的结果 $\tau = 4.85 \times 10^{-12} \text{ s}$ 接近. 如果将(16)式写为 $\tau^{-1} = \nu^m T^n$ 的形式, 考虑到对石墨烯光学支(TO支),  $\nu = \nu_{\text{TO}} = 2.435735 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , 可求得 $m \approx 1$ ,  $n \approx 1$ , 与文献[20]给出TO支的值 $m = 1.36$ ,  $n = 1.56$ 所描述的变化趋势相近.

## 6 结 论

本文研究了石墨烯的格林艾森参量、弛豫时间等随温度变化的规律. 结果表明: 1) 简谐近似下, 格林艾森参量为零, 考虑到非简谐项后, 格林艾森参量不再为零, 而在1.40—1.42之间随温度升高而缓慢增大, 几乎成线性关系, 第二非谐项对格林艾森参量的影响小于第一非谐项; 2) 石墨烯在低于室温( $T < 300 \text{ K}$ )的温度范围内, 热膨胀系数为负值. 随着温度的升高, 其热膨胀系数的绝对值单调增加, 室温时热膨胀系数为 $-3.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 热膨胀系数随温度的变化可由(12)式表示, 相应地, 低温下石墨烯的键长也随温度升高而减小, 但变化很缓慢; 石墨烯各振动模对热膨胀系数的贡献不同; 3) 石墨烯声子弛豫时间随温度变化的总趋势是随着温度升高而减小, 其中温度很低( $T < 10 \text{ K}$ )时, 随着温度升高而急剧减小, 此后变化逐渐变慢; 当



温度较高 ( $T > 300$  K) 时, 声子弛豫时间随温度的变化几乎成反比关系, 与文献给出的值  $m = 1.36$ ,  $n = 1.56$  所描述的声子弛豫时间随温度变化的趋势相近.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Ceim A K, Morozov S V, *et al.* 2004 *Science* **306** 666
- [2] Katsnelson M I 2007 *Mater. Today* **10** 20
- [3] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Eudenberg G, Hone J, Stormer H L 2008 *Sol. Sta. Com.* **146** 351
- [4] Tian W, Yuan P F, Yu Z L, Tao B B, Hou S Y, Zhang Z H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 046102 (in Chinese) [田文, 袁鹏飞, 禹卓良, 陶斌斌, 侯森耀, 张振华 2015 物理学报 **64** 046102]
- [5] Yu D S 2013 *Phys. Stat. Sol.* **55** 813 (in Russian)
- [6] Mounet N, Marzari N 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205214
- [7] Zakharchenko K V, Katsnelson M I, Fasolino A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 046808
- [8] Jiang J W, Wang J S, Li B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 205429
- [9] Pozzo M, Alfe D, Lacovig P, Hofmann P, Lizzit S, Baraldi A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 135501
- [10] Bao W, Miao F, Chen Z, Zhang H, Jang W, Dames C, Lau N 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 562
- [11] Yu D S 2011 *Tech. Phys. Lett.* **37** 42 (in Russian)
- [12] Cheng Z F, Zheng R L 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 046501
- [13] 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]
- [14] Yoon D, Son Y W, Cheong H 2011 *Nano Lett.* **11** 3227
- [15] Zha X H, Zhang R Q, Lin Z 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 064705
- [16] Ge X J, Xiao K L, Lil J T 2016 *Phys. Rev. B* **94** 165433
- [17] Kang K, Abdula D, Cahill D G, Shim M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 165405
- [18] Lindsay L, Broido D A, Mingo N 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235428
- [19] Bonini N, Lazzeri M, Marzari N, Mauri F 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 176802
- [20] Ye Z Q, Cao B Y, Guo Z Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 154704 (in Chinese) [叶振强, 曹炳阳, 过增元 2014 物理学报 **63** 154704]
- [21] Davydov S Yu 2012 *Phys. Solid Stat.* **54** 875
- [22] Jiang J W, Wang B S, Wang J S, Park S A 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 083011
- [23] Zheng R L, Hu X Q 1996 *Solid Theory and Application* (Chongqing: Southwest Normal University Press) pp316–325 (in Chinese) [郑瑞伦, 胡先权 1996 固体理论及其应用 (重庆: 西南师范大学出版社) 第316—325页]
- [24] Yu D S, Jihonov S K 1996 *Phys. Semicond. Technol.* **30** 968
- [25] Ren X X, Kang W, Cheng Z F, Zheng R L 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 126501
- [26] Nika D L, Pokatilov E P, Askerov A S, Balandin A A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 155413

# Variation of thermal expansion at low temperature and phonon relaxation time in graphene with temperature<sup>\*</sup>

Ren Xiao-Xia<sup>1) #</sup> Shen Feng-Juan<sup>1) #</sup> Lin Xin-You<sup>2)</sup> Zheng Rui-Lun<sup>1) †</sup>

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

2) (School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350000, China)

( Received 20 April 2017; revised manuscript received 20 August 2017 )

## Abstract

Considering the anharmonic vibrations and the interactions between electron and phonon of atoms, in this article we study the temperature dependence of Grüneisen parameter, thermal expansion coefficient at low temperature and phonon relaxation time by using the theory and method of solid state physics. The influences of the anharmonic vibration of the atom on the above parameters are further discussed. The obtained results are as follows. 1) The thermal expansion coefficient of graphene is a negative value when the temperature drops below room temperature. The absolute value of the thermal expansion coefficient of graphene increases monotonically with the increase of temperature. The thermal expansion coefficient of graphene is  $-3.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  at room temperature. 2) The value of Grüneisen parameter is zero in the harmonic approximation. If the anharmonic vibration is considered, the Grüneisen parameter will increase slowly with the increase of temperature. Its value is between 1.40 and 1.42 and the change is almost linear. And we find that the influence of the second anharmonic term is less than that of the first anharmonic term on Grüneisen parameter. 3) The phonon relaxation time decreases with the increase of temperature. The rate changes rapidly at low temperature ( $T < 10 \text{ K}$ ), then it changes very slowly. The phonon relaxation time is almost inversely proportional to temperature when the temperature is higher than 300 K.

**Keywords:** graphene, thermal expansion coefficient at low temperature, Grüneisen parameter, relaxation time

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

**DOI:** 10.7498/aps.66.224701

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51505086), The Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission, China (Grant Nos. KJ1601118, KJ1601111), and the Natural Science Foundation Project of Chongqing (CSTC), China (Grant No. Cstc2015jcyjA40054).

<sup>#</sup> These authors contributed equally.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhengrui@swu.edu.cn