

基于晶格动力学的硅单晶热学性质研究(III) ——热膨胀系数公式推导及分析

贺业鹏, 黄建平*

湖南师范大学信息科学与工程学院, 湖南 长沙
Email: jphuang1688@163.com

收稿日期: 2020年11月30日; 录用日期: 2020年12月16日; 发布日期: 2020年12月23日

摘要

在硅单晶的晶格三阶非和谐势能公式、和谐晶体晶格振动位移和哈密顿公式的基础上, 利用量子力学的微扰理论和晶格动力学理论, 推导了硅单晶的热膨胀系数计算公式。通过该热膨胀系数计算公式, 可以对各个非线性力常数对热膨胀系数的贡献分别进行计算, 从而分析各个非线性力常数和声子对热膨胀性质的影响, 这对硅单晶在低温下的负热膨胀性质的物理机制探讨是非常有利的, 为热膨胀系数的数值计算及硅单晶低温负热膨胀物理机制的探究做了必要的准备。最后本文还利用该公式对 $k_z = 0$ 时不同波矢的声子对硅单晶的热膨胀系数的贡献进行了计算, 发现某些模态的声学声子对热膨胀的贡献为负, 这表明本文推导的公式能从微观上解释低温下硅单晶的负热膨胀性质的物理机制。

关键词

硅单晶, 热膨胀, 晶格动力学, 量子力学微扰理论, 非和谐势能

Study on Thermal Properties of Silicon Single Crystal Based on Lattice Dynamics (III)—Derivation of and Analysis on the Formula for Thermal Expansion Coefficient of Silicon Single Crystal

Yepeng He, Jianping Huang*

College of Information Science and Technology, Hunan Normal University, Changsha Hunan
Email: jphuang1688@163.com

*通讯作者。

文章引用: 贺业鹏, 黄建平. 基于晶格动力学的硅单晶热学性质研究(III)——热膨胀系数公式推导及分析[J]. 应用物理, 2020, 10(12): 483-489. DOI: 10.12677/app.2020.1012063

Abstract

On the basis of the formula for the third-order anharmonic lattice potential, and the formulas for the lattice vibration displacement and the Hamiltonian of harmonic silicon single crystal, the formula for thermal expansion coefficient of silicon single crystal is derived with the aid of perturbation theory of quantum mechanics and lattice dynamics theory. With this formula, the contribution of each anharmonic force constant and phonon to thermal expansion coefficient can be calculated separately, and the influence of each anharmonic force constant and phonon on thermal expansion property can be analyzed, this is very beneficial to the study on the physical mechanism of negative thermal expansion of silicon single crystal at low temperature, and is a necessary preparation for the numerical calculation of thermal expansion coefficient and the study on the physical mechanism of negative thermal expansion of silicon single crystal at low temperature. Finally, the contribution of phonons with different wave vectors to the thermal expansion coefficient of silicon single crystal is calculated by using this formula, and it is found that the contribution of acoustic phonons in some modes to thermal expansion is negative, it indicates that mechanism of the negative thermal expansion properties of silicon single crystal at low temperature can be explained with the aid of the formula derived in this paper.

Keywords

Silicon Single Crystal, Thermal Expansion, Lattice Dynamics, Perturbation Theory of Quantum Mechanics, Anharmonic Potential

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在和谐晶体中, 由于原子之间的相互作用势能相对于平衡位置是对称的, 因此和谐晶体无热膨胀。但是, 实际晶体的原子相互作用势能中总是含有相对于平衡位置不对称的三次以上奇次非和谐项, 因此存在热膨胀现象[1]。通常, 三次以上非和谐势能项较小, 可以作微扰处理。又由于四阶非和谐项相对于平衡位置是对称的, 对热膨胀没有贡献, 而五次以上的非和谐项更小, 完全可以忽略, 因此以下的计算将只计及三阶非和谐势能项。从理论上讲, 在已经得到晶格三阶非和谐势能公式、晶格振动位移和哈密顿公式的基础上, 将非和谐势能项作为微扰, 运用晶格动力学理论[2]和量子力学的微扰理论[3], 就能计算原子间距离随温度的变化规律, 从而得到热膨胀性质和热膨胀系数[4] [5] [6]。本文将用该方法推导硅单晶的热膨胀系数公式, 为后续对其热膨胀系数的数值计算及低温下负热膨胀性质物理机制的探讨做准备。

2. 热膨胀计算的微扰理论与微扰哈密顿

将原子 $l\chi$ 和 $l'\chi'$ 间距的热膨胀定义为它们位移之差的统计平均值

$$\Delta(l\chi, l'\chi') = \langle u(l\chi) - u(l'\chi') \rangle_T \quad (1)$$

根据量子微扰理论, 微扰哈密顿 H' 引起原子 $l\chi$ 、 $l'\chi'$ 之间距离的热膨胀在 σ 方向的分量可表示为[6]:

$$\Delta_{\sigma}(l\chi, l'\chi') = 2 \sum_{j,k,j \neq k} \frac{\langle k | H' | j \rangle}{E_j - E_k} \langle j | [u_{\sigma}(l\chi) - u_{\sigma}(l'\chi')] | k \rangle \quad (2)$$

其中, E_j 和 E_k 分别为未微扰量子态 j 和 k 的能级, H' 为微扰哈密顿, 即晶格振动非和谐势能。

我们曾推导了硅晶体的晶格振动二阶和谐势能公式[7]

$$U(\alpha, \beta, \lambda, \nu) = \sum_{\xi_1} U(\xi_1 O, \alpha, \beta) + \sum_{\xi_1 \neq \xi'_1} U_3(\xi_1 \xi'_1, \lambda, \nu) + \sum_{\xi_2 \neq \xi'_2} U_3(\xi_2 \xi'_2, \lambda, \nu) \quad (3)$$

上式中, 第一项是与 1 类原子 A 、 B 、 C 、 D 和 2 类原子 O 之间相对位移有关的和谐势能: $U_3(\xi_1 \xi'_1)$ 为三体势中与原子 O 最近邻的 1 类原子之间相对运动有关的势能, ξ_1 和 ξ'_1 可取 A 、 B 、 C 和 D ; $U_3(\xi_2 \xi'_2)$ 为三体势中与原子 A 最近邻的 2 类原子之间相对运动有关的势能, ξ_2 、 ξ'_2 可取 O 、 B' 、 C' 和 D' 。

根据三阶非和谐势, 微扰哈密顿可表示为[7]

$$H' = \frac{1}{\sqrt{3}} U(\alpha', \beta', \lambda', \nu') (r_{AO} + r_{BO} + r_{CO} + r_{DO}) \quad (8)$$

上式中, α' 、 β' 、 λ' 和 ν' 为力常数对晶格常数的导数, $r_{\xi O}$ 为原子间距离的变化量, 即键长 ξO 的变化量。(4)式由以下四项构成

$$H'(\xi O) = \frac{1}{\sqrt{3}} U(\alpha', \beta', \lambda', \nu') r_{\xi O} \quad (5)$$

其中, ξ 为 A 、 B 、 C 、 D , $H'(\xi O)$ 为 $r_{\xi O}$ 引起的三阶非和谐势能。

根据晶体对称性, 可以判断原子 O 、 A 之间的距离热膨胀和原子 O 与其它最近邻原子之间的距离热膨胀完全相同, 因此只需要对原子 O 、 A 之间的距离即键长的热膨胀进行计算。从对称性还可知, 键长 AO 在 x 、 y 和 z 方向的是一样的, 因此, $H'(AO)$ 中与 x 方向距离热膨胀有关的非和谐势能部分为

$$H'_x(AO) = \frac{1}{3} U(\alpha', \beta', \lambda', \nu') x_{AO} \quad (6)$$

我们只需要计算由 $H'_x(AO)$ 所引起的键长 AO 在 x 方向上的热膨胀 $\Delta_x(AO)$ 。

3. 热膨胀计算公式

设硅单晶体中有 N 个原胞, 并满足周期性边界条件, 则 l 原胞中的原子 A 和 O 之间在 x 方向的热膨胀可表示为

$$\Delta_x(lO, lA) = 2 \sum_j \sum_{k \neq j} \frac{\langle k | H'_x(AO) | j \rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle j | u_x(lO) - u_x(lA) | k \rangle \quad (7)$$

其中, $u_x(lO)$ 和 $u_x(lA)$ 分别为原胞 l 中的原子 O 和 A 位移矢量在 x 方向上的分量

$$u_{\alpha}(l, \chi) = \sum_{kj} \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm\omega_{kj}}} e_{\alpha}(\chi | kj) A_j(\mathbf{k}) e^{iak \cdot \mathbf{R}(l)} \quad (8)$$

其中, $A_j(\mathbf{k}) = a_j(\mathbf{k}) + a_j^+(-\mathbf{k})$, $a_j^+(-\mathbf{k})$ 和 $a_j(\mathbf{k})$ 分别为声子的产生算符和湮灭算符。将(7)式中的 l 求和, 再除以总的原胞数 N , 即得所有近邻原子 O 、 A 之间在 x 方向的热膨胀的平均值

$$\bar{\Delta}_x(AO) = \frac{2}{N} \sum_j \sum_{k \neq j} \frac{1}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle k | H'_x(AO) | j \rangle \sum_{l'} \langle j | u_x(l'O) - u_x(l'A) | k \rangle \quad (9)$$

根据声子数表象中晶格原子位移公式和产生和消灭算符的性质可知, 上式中的 $|j\rangle$ 和 $|k\rangle$ 状态相差一个声子, 分母 $E_j - E_k$ 等于该声子能量。根据循环周期边界条件, 如果 $E_j - E_k$ 不接近零, 由于

$u_x(l, O) - u_x(l, A)$ 对 l_x, l_y, l_z 求和为零, 而 $\bar{\Delta}_x(AO)$ 为零, 从而不会产生热膨胀, 故 $|j\rangle$ 和 $|k\rangle$ 状态相差的一个声子能量 ω_j 必须接近零, 且在 x 方向有偏振, 这样才能对晶体在 x 方向的热膨胀有贡献, 即该振动模的 $k_x^0 \rightarrow 0$ 、 $k_{y,z} = 0$ 。将 $k_x^0 \rightarrow 0$ 、 $k_{y,z} = 0$ 代入晶格动力学矩阵 \square , 得单位本征矢量为 $e_x^0(O) = [e_x^0(A)]^* = e^{ika/8}/\sqrt{2}$, $e_y^0(O) = e_z^0(O) = e_y^0(A) = e_z^0(A) = 0$, 在声子数表象中其状态记为 $|n_0\rangle$, 该声子频率记为 $\omega_0(k_x^0)$,

$$[\omega_0(k_x^0)]^2 = -\left(\frac{\mu}{m} + \frac{\alpha}{8m}\right)(k_x^0 a)^2 \tag{10}$$

晶体薄膜的其它晶格振动状态称为 i 态, 在声子数表象中记为 $|n_i\rangle$, 其中, $i = 1, 2, \dots$ 。根据以上分析, 可以将(9)式中的 $|k\rangle$ 和 $|j\rangle$ 表示为:

$$|k\rangle = |n_0 + 1, n_1, \dots, n_i, \dots\rangle, \quad |j\rangle = |n_0, n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \tag{11}$$

或

$$|k\rangle = |n_0 - 1, n_1, \dots, n_i, \dots\rangle, \quad |j\rangle = |n_0, n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \tag{12}$$

将(11)式或(12)式代入(9)式, 并根据平移对称性, 其它原胞的计算结果与之相同, 只需计算一个原胞, 即得

$$\bar{\Delta}_x(AO) = 2 \sum_j \sum_{k \neq j} \frac{\langle j | x_{AO} | k \rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \langle k | H'_x(AO) | j \rangle \tag{13}$$

其中

$$x_{AO} = u_x(l'O) - u_x(l'A) \tag{14}$$

根据(6)式、(11)和(12)式, 得

$$\langle k | H'_x(AO) | j \rangle = \begin{cases} NU(\alpha', \beta', \lambda', \nu') \langle n_0 + 1 | x_{AO} | n_0 \rangle & \text{当 } |k\rangle = |n_0 + 1, n_1, \dots\rangle, |j\rangle = |n_0, n_1, \dots\rangle \text{ 时} \\ NU(\alpha', \beta', \lambda', \nu') \langle n_0 - 1 | x_{AO} | n_0 \rangle & \text{当 } |k\rangle = |n_0 - 1, n_1, \dots\rangle, |j\rangle = |n_0, n_1, \dots\rangle \text{ 时} \end{cases} \tag{15}$$

根据(6)式及声子的产生算符和湮灭算符性质, 可知

$$\frac{\langle j | x_{AO} | k \rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} = \begin{cases} -\frac{1}{\hbar\omega_0(k_y^0)} \langle n_0 | x_{AO} | n_0 + 1 \rangle & \text{当 } |k\rangle = |n_0 + 1, n_1, \dots\rangle, |j\rangle = |n_0, n_1, \dots\rangle \text{ 时} \\ \frac{1}{\hbar\omega_0(k_y^0)} \langle n_0 | x_{AO} | n_0 - 1 \rangle & \text{当 } |k\rangle = |n_0 - 1, n_1, \dots\rangle, |j\rangle = |n_0, n_1, \dots\rangle \text{ 时} \end{cases} \tag{16}$$

将(15)式、(16)式以及(8)式代入(13)式, 得

$$\bar{\Delta}(AO) = -\frac{(ak_x^0)^2}{96m[\omega_0(k_x^0)]^2} \sum_j \sum_{k \neq j} \langle U(\alpha', \beta', \lambda', \nu') \rangle \sum_{\pm} \pm \langle n_0 \pm 1 | A_0(k_x^0) | n_0 \rangle \langle n_0 | A_0(-k_x^0) | n_0 \pm 1 \rangle \tag{17}$$

其中, $A_0(k_x^0) = a_0(k_x^0) + a_0^+(-k_x^0)$, $a_0^+(-k_x^0)$ 和 $a_0(k_x^0)$ 分别为零态声子的产生算符和湮灭算符。根据声子的产生算符和湮灭算符的性质, 得

$$\bar{\Delta}_x(AO) = -\frac{(ak_y^0)^2}{96m[\omega_0(k_y^0)]^2} \langle U(\alpha', \beta', \lambda', \nu') \rangle \tag{18}$$

在上式中代入(10)式, 得

$$\bar{\Delta}_x(AO) = \frac{1}{12(8\mu + \alpha)} U(\alpha', \beta', \lambda', \nu') \quad (19)$$

将(3)式代入上式, 并考虑到晶格常数的热膨胀是键长 AO 的在 x 方向热膨胀 4 倍, 因此晶格常数热膨胀为

$$\Delta a = \frac{1}{3(8\mu + \alpha)} \left[\sum_{\xi_1} \langle U(\xi_1 O, \alpha', \beta') \rangle + \sum_{\xi_1 \neq \xi'_1} \langle U_3(\xi_1 \xi'_1, \nu', \lambda') \rangle + \sum_{\xi_2 \neq \xi'_2} \langle U_3(\xi_2 \xi'_2, \nu', \lambda') \rangle \right] \quad (20)$$

由于晶体结构的对称性, 上式中第一项求和式中所有四项所产生的热膨胀都等于 $\langle U(AO, \alpha', \beta') \rangle$, 第二和第三求和式中所有 12 项产生的热膨胀都等于 $\langle U_3(AB, \nu', \lambda') \rangle$, 因此, 可得晶格常数热膨胀公式可简化为

$$\Delta a = \frac{4}{3(8\mu + \alpha)} \left[\langle U(AO, \alpha', \beta') \rangle + 3 \langle U_3(AB, \nu', \lambda') \rangle \right] \quad (21)$$

其中[7],

$$\langle U(AO, \alpha', \beta') \rangle = -\frac{1}{2}(\alpha' - \beta') \langle x_{OA}^2 + y_{OA}^2 + z_{OA}^2 \rangle - \frac{1}{2} \beta' \langle (x_{AO} + y_{AO} + z_{AO})^2 \rangle \quad (22)$$

$$\langle U_3(AB, \nu', \lambda') \rangle = -\frac{1}{2} \langle \lambda' x_{AB}^2 + \nu' (y_{AB} + z_{AB})^2 \rangle \quad (23)$$

根据(8)式和(21)、(22)及(23)式, 并利用声子算符的性质, 得晶格常数热膨胀公式:

$$\Delta a = \sum_{kj} \frac{4\hbar\rho_{kj}}{3Nm\omega_{kj}(8\mu + \alpha)} \left(\bar{n}_{kj} + \frac{1}{2} \right) \quad (24)$$

其中

$$\begin{aligned} \rho_{kj} = & -\frac{1}{2} \left\{ (\alpha' - \beta') \sum_{\sigma} |e_{\sigma}(O|kj) - e_{\sigma}(A|kj)|^2 + \beta' \left\langle \left| \sum_{\sigma} e_{\sigma}(O|kj) - e_{\sigma}(A|kj) \right|^2 \right\rangle \right. \\ & \left. + 12 \sum_{kj} \left\{ \lambda' |e_x(A|kj)|^2 + \nu' |e_y(A|kj) + e_z(A|kj)|^2 \right\} \sin^2 \frac{(k_y + k_z)a}{4} \right\} \end{aligned} \quad (25)$$

\bar{n}_{kj} 为平均声子数, 符合玻色统计[6]:

$$\bar{n}_{kj} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{kj}/k_B T} - 1} \quad (26)$$

其中, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 为 Boltzmann 常数。

4. 硅晶体晶格常数热膨胀系数计算公式

根据热膨胀系数定义 $\gamma = d\Delta a/adT$, 可得热膨胀系数公式

$$\gamma = \sum_{kj} \frac{4\hbar\rho_{kj}}{3Nm\omega_{kj}(8\mu + \alpha)a} \frac{\partial \bar{n}_{kj}}{\partial T} \quad (27)$$

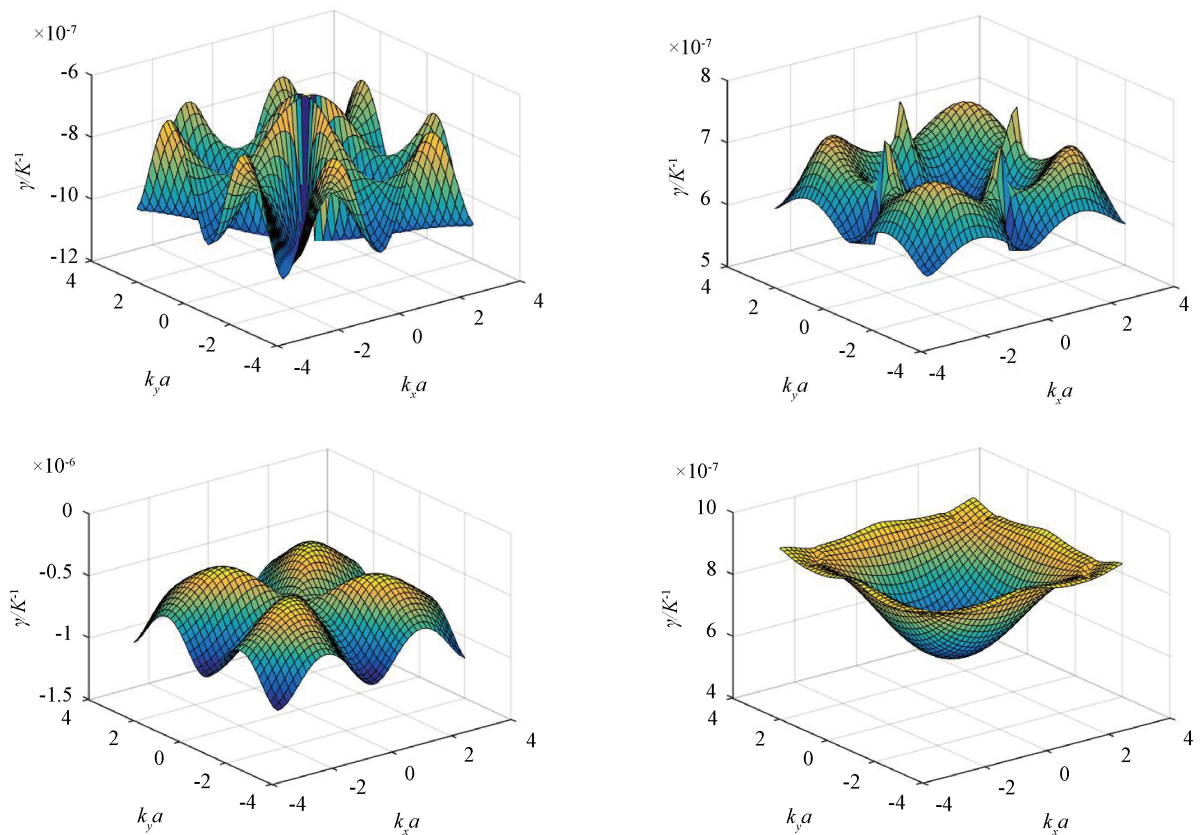
在(27)式中, 求和项是模态为 \mathbf{kj} 的声子对热膨胀系数 γ 的贡献。由于(27)式中, 除了 ρ_{kj} 和为负值 $8\mu + \alpha$ 外, 其它参数都为正值, 因此当 ρ_{kj} 为正值时, 则模态为 \mathbf{kj} 的声子对负热膨胀系数有贡献, 而当 ρ_{kj} 为负值时, 则模态为 \mathbf{kj} 的声子对正热膨胀系数有贡献。通过(25)式, 可以计算各个模态声子的 ρ_{kj} , 并判

断其正负特性, 从而可以分析各个声子对正热膨胀系数还是负热膨胀系数有贡献。另外, 由(25)式可知, (27)式中的 ρ_{kj} 与晶格的正则振动及原子间的非线性力常数有关而与温度无关; 由(26)式可知, (27)式中的 $\partial \bar{n}_{kj} / \partial T$ 为正, 当 $T \rightarrow 0 \text{ K}$ 时 $\partial \bar{n}_{kj} / \partial T \rightarrow 0^+$, 并且 $\partial \bar{n}_{kj} / \partial T$ 随温度增加而增加, 在高温极限下, 即当 $k_B T \gg \hbar \omega_{kj}$ 时, $\partial \bar{n}_{kj} / \partial T \rightarrow k_B / \hbar \omega_{kj}$ 。因此模态为 kj 的声子在全温度范围中总是对正热膨胀有贡献, 或对负热膨胀有贡献, 并随温度的变化而大小发生变化。当 $T \rightarrow 0 \text{ K}$ 时, 硅单晶的热膨胀系数 $\gamma \rightarrow 0$; 在高温近似下, 硅单晶的热膨胀系数 γ 接近以下常数

$$\gamma = \sum_{kj} \frac{4\rho_{kj}k_B}{3Nm\omega_{kj}^2(8\mu + \alpha)a} \quad (28)$$

通过以上的讨论可知, 由本文推导的热膨胀系数公式, 我们既可以对各个非线性力常数对硅单晶热膨胀系数的影响分别进行计算, 也可以对各个声子对硅单晶热膨胀系数的贡献分别进行计算, 这为从微观层面上对低温下硅单晶的负热膨胀的机制的探讨提供了方便, 这正是本文提供的研究方法相比于分子动力学(MD) [8]和准谐近似(QHA) [9]的优越之处。

为了对本文提供的硅单晶热膨胀系数公式的优越性进行进一步的说明, 我们计算了 $k_z = 0$ 时, 在 600K 温度下, 不同模态的声子对热膨胀系数的贡献随波矢 k_x 和 k_y 的变化关系, 结果如图 1 所示, 其中左边的 3 个图对应 3 个声学支, 而右边的 3 个图对应 3 个光学支。由于(25)式中, $\alpha' - \beta'$ 为负, 某些声子的 ρ_{kj} 会为正值, 对热膨胀系数的贡献为负值, 正如图 1 所示, 图中有两个声学支对热膨胀系数的贡献为负, 由于声学声子频率低于光学声子的频率, 因此在低温情况下声学声子数远多于光学声子, 低温下的热膨胀性质主要取决于声学声子, 故总体呈现负热膨胀性质。



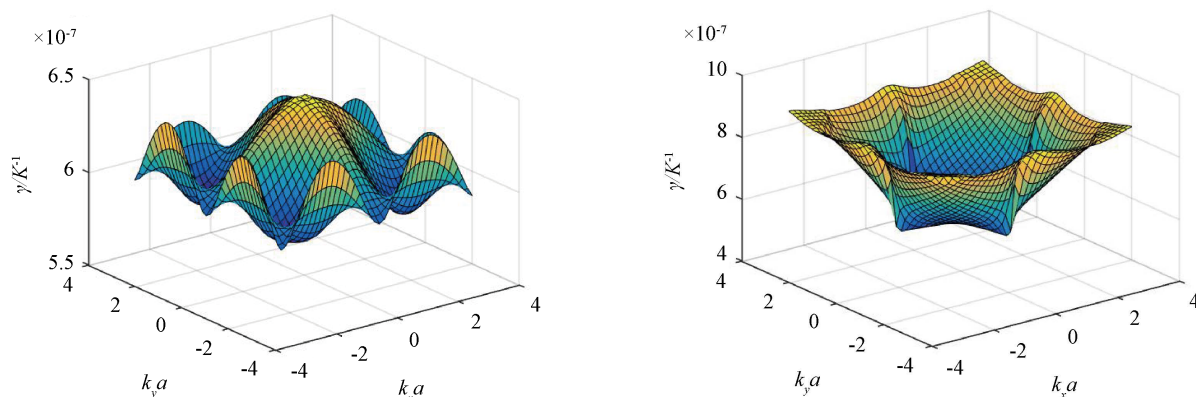


Figure 1. Contribution of phonons with different wave vectors to thermal expansion when $k_z = 0$ at $T = 600$ K

图 1. 当 $k_z = 0$ 时, 600 K 温度下, 不同波矢的声子对热膨胀的贡献

5. 总结

本文将硅单晶的晶格三阶非和谐势能作为微扰哈密顿, 在晶格振动位移和哈密顿公式的基础上, 运用晶格动力学理论和量子力学的微扰理论推导了硅单晶的晶格常数热膨胀公式, 在此基础上最终推导了热膨胀系数公式。通过该热膨胀系数计算公式, 既可以对各个非线性力常数对热膨胀系数的影响分别进行计算, 也可以对每个声子对热膨胀系数的贡献分别进行计算, 从而从微观层面上对硅单晶在低温下的负热膨胀性质的物理机制进行探讨, 这是本文提出的研究方法相比于分子动力学方法和准和谐近似方法所具有的显著优点。

参考文献

- [1] Bauer, E. and Wu, T.Y. (1956) Thermal Expansion of a Linear Chain. *Physical Review*, **104**, 914-915. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.104.914>
- [2] Bottger, H. (1983) Principles of the Theory of Lattice Dynamics. Physik-Verlag, Weinheim, 15-20.
- [3] 蔡建华. 量子力学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1980: 67-72.
- [4] 黄建平, 胡诗一. 基于原子间相互作用的低温硅单晶负热膨胀机制的研究[J]. 原子与分子物理学报, 2014, 31(5): 851-854.
- [5] 黄建平, 唐婧. 硅晶体原子间相互作用力常数的计算与负热膨胀机制的研究[J]. 自然科学, 2017, 5(4): 398-403. <https://doi.org/10.12677/OJNS.2017.54054>
- [6] Huang, J., Wu, X. and Li, S. (2005) Thermal Expansion Coefficients of Thin Crystal Films. *Communications in Theoretical Physics*, **44**, 921-924. <https://doi.org/10.1088/6102/44/5/921>
- [7] 贺业鹏, 黄建平. 基于晶格动力学的硅单晶热学性质研究(II)—晶格非和谐势能和格律纳森参数[J]. 应用物理, 2020, 10(11): 467-475. <https://doi.org/10.12677/APP.2020.1011061>
- [8] Pishkenari, H.N., Mohagheghian, E. and Rasouli A. (2016) Molecular Dynamics Study of the Thermal Expansion Coefficient of Silicon. *Physics Letters A*, **380**, 4039-4043. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.08.027>
- [9] Xu, C.H., Wang, C.Z., Chan, C.T., et al. (1991) Theory of the Thermal Expansion of Si and Diamond. *Physical Review B*, **43**, 5024-5027. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.5024>