

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.04.021

形变和非简谐振动对 SiC 有效电荷和热膨胀系数以及弹性模量的影响

查小婷^{1,2}, 程正富¹, 郑瑞伦¹, 周恩民^{1,2}, 杨文耀¹

(1. 重庆文理学院, 重庆 402160; 2. 重庆邮电大学理学院, 重庆 400065)

摘要: 应用哈里森(Harrison)键联轨道法和固体物理方法, 考虑到形变和原子作非简谐振动, 得到六角形二维类石墨烯 A_N-B_{8-N} 化合物的热膨胀系数、弹性模量以及有效电荷的解析表示式; 以 SiC 为例, 探讨了形变和原子非简谐振动对它们的影响. 结果表明: SiC 的热膨胀系数和弹性模量均随温度升高而缓慢增大, 但变化较缓慢; 若不考虑非简谐项, 则 SiC 的热膨胀系数和弹性模量均为零, 非简谐效应是 SiC 的热膨胀系数和弹性模量均随温度升高而增大的原因; 形变会使 SiC 的正负离子的有效电荷的大小均减小, 减小幅度分别为 14.5% 和 8.56%, 形变对正离子有效电荷的影响大于负离子. 在所述的大小、剪切、轴向拉伸、原子振动形变这几种形变中, 以轴向拉伸形变对有效电荷的影响最大, 以大小形变和剪切形变的影响最小. 温度愈高, 原子的非简谐振动效应愈显著, 形变对 SiC 的极性和有效电荷的影响愈大.

关键词: SiC 类石墨烯; 热膨胀系数; 弹性模量; 有效电荷; 形变; 非简谐效应

中图分类号: O482.2+3

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2018)04-0781-07

Effects of deformation and non-harmonic vibration on effective charge, thermal expansion and elastic modulus of SiC

ZHA Xiao-Ting^{1,2}, CHENG Zheng-Fu¹, ZHENG Rui-Lun¹, ZHOU En-Min^{1,2}, YANG Wen-Yao¹

(1. Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China;

2. College of Science, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract: On the consideration of the deformation and atomic non-harmonic vibration, this paper applies the methods of Harrison bonding orbit and solid state physics to obtain thermal expansion coefficient and elastic modulus of hexagonal two-dimensional graphene compounds, and analytical formula of effective charge. Take SiC as an example, the paper discusses the effect of deformation and atomic non-harmonic vibration on SiC. The results show that thermal expansion coefficient and elastic modulus of SiC enlarges slowly with increasing temperature, the thermal expansion coefficient and elastic modulus of SiC would be zero if not considering non-harmonic term. Therefore, thermal expansion coefficient and elastic modulus enlarge with the increase of temperature are caused by non-harmonic effect. The deformation reduces the effective charge of SiC's positive and negative ions by 14.5% and 8.56% respectively. The effect of deformation on positive ions is greater than negative ions. Among the deformations of size, shear, axial

收稿日期: 2017-08-12

基金项目: 重庆市高校微纳米材料工程与技术重点实验室开放课题(KF2016012, KF201601); 重庆文理学院校级科研项目(R2016DQ11, P2016DQ14); 重庆文理学院研究生科研项目(M2017ME05)

作者简介: 查小婷(1994-), 女, 重庆开州人, 硕士, 主要研究领域为凝聚态物理.

通讯作者: 杨文耀. E-mail: 82015288@qq.com

tensile and atomic vibrations, axial tensile deformation have the greatest effect on effective charge, while size deformation and shearing deformation have the smallest influence. When temperature increases, atomic non-harmonic vibration effect is presented more obvious, the deformation exerts greater influence on SiC polarity and effective charge.

Keywords: SiC graphene-like; Deformation; Effective charge; Thermal expansion coefficient; Elastic modulus; Non-harmonic effect

1 引言

SiC 作为半导体第三代核心材料之一,它具有宽禁带、高热导率、好的化学稳定性等特性,在高温、高频、抗辐射、大功率、高密度集成电子元器件以及发光器件和光探测器方面有广泛应用.国内外已有许多学者对三维 SiC(包括膜薄)的制备和性能进行了实验和理论研究.随着对电子元器件的小型化、高密度的要求愈来愈高,二维材料引起人们的更多注意.在二维材料中,石墨烯因其具有优异的性质和理想的二维结构,使它以及其复合材料成为当今国际研究的重要前沿.目前人们已对石墨烯材料的制备和性能作了不少研究^[1-4].文献[5]研究表明:除石墨烯外,还存在着像 SiC、ZnO、BeO 等许多 $A_N^-B_{8-N}$ 化合物,具有与石墨烯类似的二维六角结构,人们将这类材料称为类石墨烯.这类材料的独特性质和广泛的应用前景,已引起人们极大的兴趣,并且已有不少文献对它的性能进行研究.文献[6-8]用密度泛函方法研究了 SiC 等 $A_N^-B_{8-N}$ 类二元二维类石墨烯化合物的稳定性,证明了这些化合物可以存在.文献[9]利用哈里森键联轨道法,研究了 $A_N^-B_{8-N}$ 化合物的弹性和介电性质,文献[10]还研究了 π 键对类石墨烯化合物的有效电荷、内聚能和力常数的贡献.但这些研究未对具体物质作计算分析;未研究具有二维六角结构的 SiC 类石墨烯的热膨胀系数、弹性模量等这些在理论和应用上有重要价值的物理量随温度的变化规律;未分析形变对有效电荷的影响;在研究中,未考虑到原子的非简谐振动和形变的影响.文献[11, 12]研究表明:SiC 类石墨烯由于是类二维结构,存在大小、剪切等多种形变,这些形变和原子的振动(特别是非简谐振动)对 SiC 类石墨烯的性质有重要的影响.探索 SiC 类石墨烯的热膨胀系数、弹性模量和有效电荷等的变化规律和特点,无论在实际应用还是理论上都是一个待解决的重要问题,而目前对这一问题,特别是原子的非简谐振动和形变对它们的影响还未见研究报道.为此,本

文将在考虑到形变和原子作非简谐振动情况下,应用固体物理理论和方法,对这一问题进行研究.

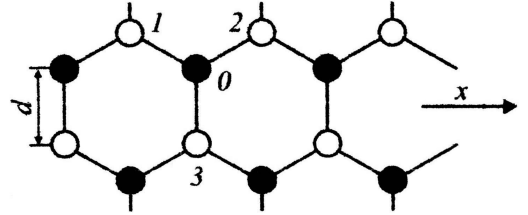


图 1 类石墨烯化合物的结构示意图
Fig. 1 Schematic diagram of molecular structure of graphene-like compounds

2 物理模型

SiC 类石墨烯是由 Si 原子和 C 原子构成的无缺陷(空位、畸变、杂质等)的二维六角格子平面系统(如图 1),设 Si 原子和 C 原子各自总原子数为 N ,最近邻原子间距离为 d (称点阵常数)取任一原子为坐标系原点,平面为 OXY 平面, Z 轴垂直向上坐标系选取见图 1 所示.

SiC 这种类石墨烯 $A_N^-B_{8-N}$ 化合物的键分两种,其中的 σ 键是由 sp^2 和 sp^3 轨道杂化而成,而 π 键是由最近邻的 p_z 轨道所形成.它们的极性由极性参量 α_p 和 α_p^* 表示,而共价性由共价参量 α_c 和 α_c^* 表示,其定义为:

$$\alpha_p = V_3 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \alpha_p^* = V_3^* / (V_2^{*2} + V_3^{*2})^{1/2}$$

$$\alpha_c = V_2 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}, \alpha_c^* = V_2^* / (V_2^{*2} + V_3^{*2})^{1/2} \quad (1)$$

式中的 $V_1 = \sqrt{\frac{1}{2}[(V_1^A)^2 + (V_1^B)^2]}$, $V_1^A = \frac{1}{3}(\epsilon_p^A - \epsilon_s^A)$, $V_1^B = \frac{1}{3}(\epsilon_p^B - \epsilon_s^B)$; $V_2 = \eta h^2 / md^2$ 是 σ 键的共价能,对 sp^2 杂化, $\eta = 3.26$; 对 sp^3 杂化, $\eta = 3.22$. V_3 是 σ 键的极化能: $V_3 = |\epsilon_h^A - \epsilon_h^B| / 2$. 其中 $\epsilon_h^A, \epsilon_h^B$ 分别是 A、B 原子杂化轨道的能量,对 sp^k 杂化, $\epsilon_h^k = (\epsilon_s + k\epsilon_p) / (k+1)$, 这里 $k=2$ 和 3 . ϵ_s, ϵ_p 分别是 s 轨道和 p 轨道的电子能量. 同样, $V_2^* = \eta_{pp\pi} h^2 / md^2$, 是 π 键的共价能, $\eta_{pp\pi} = 0.63$ (见文献

[13]), $V_3^* = |\epsilon_p^A - \epsilon_p^B|/2$ 是 π 键的极化能, ϵ_p^A 和 ϵ_p^B 分别是 A、B 原子 p 轨道的能量. 几种 A_N-B_{3-N} 化合物的 σ 键和 π 键的 V_2 、 V_3 和 V_2^* 、 V_3^* 已由文献[5]给出, 进而可由(1)式求出 σ 键和 π 键的极性参量 α_p 、 α_p^* 的值.

按文献[10], 考虑到短程作用后, SiC 的原子相互作用能 $\varphi(d)$ 为一个 σ 键的键能 E_b 和 π 键的键能 $E_{b\pi}$ 之和, 即

$$\varphi(d) = E_{b\sigma} + E_{b\pi} \quad (2)$$

$$E_{b\sigma} = -\frac{2V_2}{\alpha_c} \left[1 - \frac{2}{3}\alpha_c^2 + \frac{3\alpha_c C}{V_2} + \frac{2}{9}\alpha_c^4 (6\alpha_c^2 - 1) \frac{V_1^2}{V_2^2} \right]$$

$$E_{b\pi} = -\frac{2V_2^*}{\sqrt{3}\alpha_c^*} \left(1 - \frac{2}{3}\alpha_c^{*2} \right)$$

文献[5]给出 $C=0.20$ eV. 本文认为, 在(2)式所示原子相互作用能的作用下, 各原子不是静止, 而是在平衡位置附近作非简谐振动, 非简谐效应极大地影响了类石墨烯的热学、力学等性质.

3 SiC 的简谐系数以及非简谐系数

将 $\varphi(d)$ 在平衡位置 d_0 附近展开, 偏离 $\delta = d - d_0$ 很小时, 有

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

其中, ϵ_0 、 ϵ_1 、 ϵ_2 分别是简谐系数、第一和第二非简谐系数. 由(1)式求得: 中心简谐系数为 σ 键和 π 键的简谐系数 $\epsilon_{0\sigma}$ 和 $\epsilon_{0\pi}$ 之和, 即

$$\epsilon_0 = \epsilon_{0\sigma} + \epsilon_{0\pi} \quad (4)$$

$$\epsilon_{0\sigma} = \frac{4}{d_0^2}\alpha_c V_2 \left\{ 1 - 2\alpha_p^2 + \frac{54C}{\alpha_c V_2} - \frac{10}{3}\alpha_c^2 \left(1 - 6\alpha_c^2\alpha_p^2 - \frac{3}{5}\alpha_p^2 \right) \frac{V_1^2}{V_2^2} \right\}$$

$$\epsilon_{0\pi} = \frac{4}{\sqrt{3}d_0^2}\alpha_c^* V_2^* \left(1 - 2\alpha_p^{*2} \right)$$

由(4)式求得第一非简谐系数 $\epsilon_1 = (1/6)(\partial\epsilon_0/\partial d)_{d_0}$ 和第二非简谐系数 $\epsilon_2 = 4(\partial\epsilon_1/\partial d)_{d_0}$ 分别为

$$\epsilon_1 = -\frac{4\alpha_c}{d^3} \left[\left(V_2 - \frac{1}{3}\alpha_c^2 V_2 - 2\alpha_c\alpha_p V_3 + 2\alpha_c^3\alpha_p V_3 \right) + \left(-\frac{10}{3}\alpha_c + 2\alpha_c\alpha_p^2 + \frac{10}{3}\alpha_c^3 + 30\alpha_c^3\alpha_p \right) \frac{V_1^2}{\sqrt{V_2^2 + V_3^2}} \right] \quad (5)$$

$$\epsilon_2 = -\frac{\alpha_c}{d^4} \left[\left(-7 - \frac{17}{3}\alpha_c^2 + 6\alpha_c^4 \right) V_2 + \left(-14\alpha_c + 34\alpha_c^3 - 20\alpha_c^5 \right) \alpha_p V_3 + \left(-\frac{70}{3}\alpha_c + \frac{170}{3}\alpha_c^3 + \alpha_c\alpha_p^2 - \frac{100}{3}\alpha_c^5 + 310\alpha_c^3\alpha_p^2 - 420\alpha_c^5\alpha_p^2 \right) \frac{V_1^2}{\sqrt{V_1^2 + V_2^2}} \right] \quad (6)$$

4 SiC 的热膨胀系数和弹性模量随温度的变化规律

温度不太高时, 键长的平均位移 $\bar{\zeta}$ 与温度的关系为^[14]

$$\bar{\zeta} = -\frac{3\epsilon_1 k_B T}{\epsilon_0^2} \left[1 + \frac{3\epsilon_2 k_B T}{\epsilon_0^2} + \left(\frac{3\epsilon_2 k_B T}{\epsilon_0^2} \right)^2 \right] \quad (7)$$

由(7)式求得在温度不太低和不太高时的热膨胀系数

$$\alpha_1 = \frac{1}{d_0} \frac{d\bar{\zeta}}{dT} \text{ 为}$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{d_0} \frac{3\epsilon_1 k_B}{\epsilon_0^2} \left(1 + \frac{4\epsilon_2 k_B T}{\epsilon_0^2} + \frac{27\epsilon_2^2 k_B^3 T^2}{\epsilon_0^4} \right) \quad (8)$$

弹性模量随温度的变化为

$$B(T) = \frac{\epsilon_0}{\Omega} [d_0(1 + \alpha_1 T)]^2, \quad (9)$$

其中, Ω 为 SiC 的原胞面积, 它与最近邻原子间距离 d_0 的关系为 $\Omega = (\sqrt{3}/2)d_0^2$.

5 形变对 SiC 极性和有效电荷的影响

类石墨烯发生形变时, 它既可能是两离子间距离发生变化(图 2(a)), 也可能是系统绕垂直平面的轴发生旋转(图 2(b)), 前者称大小形变, 后者叫剪切形变.

除图 2 所示的大小形变、剪切形变外, 还有图 3 所示的单轴形变. 此外, 格子振动还会使原子和格子发生相对位移引起形变, 这种形变称为原子振动形变. 这些形变对类石墨烯的极性和有效电荷有重要的影响.

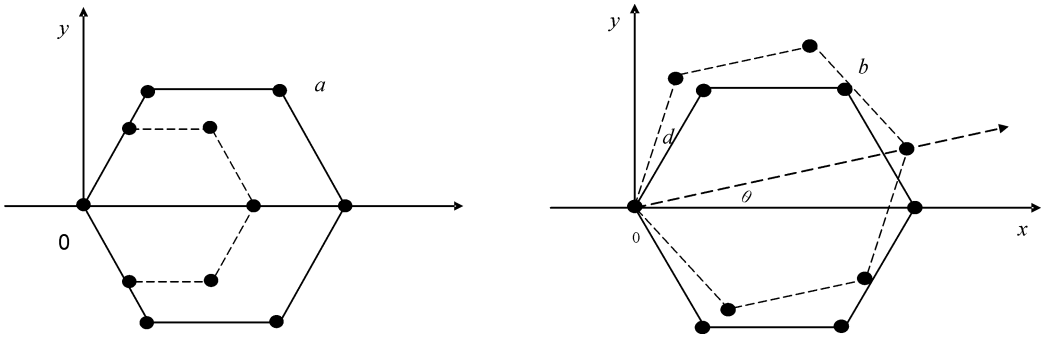


图 2 类石墨烯的大小形变(a)和剪切形变(b)

Fig. 2 The deformation of grapheme-like compounds; (a) size deformation; (b) shear deformation

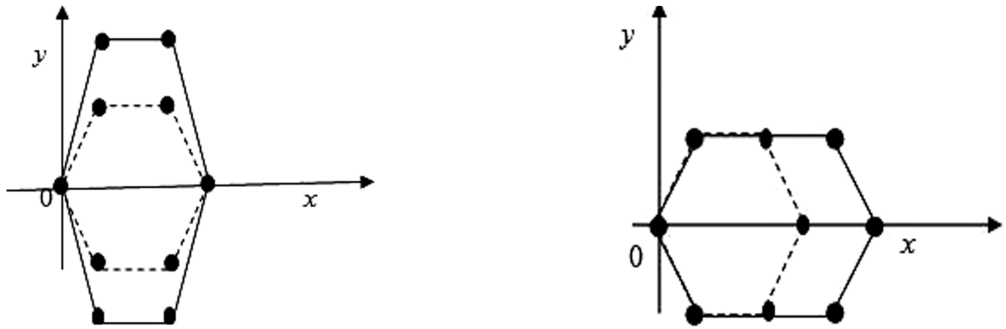


图 3 单轴形变: (a) x 轴拉伸; (b) 沿 y 轴拉伸

Fig. 3 The uniaxial deformation of grapheme-like compounds; (a) x axial tension; (b) y axis tensile

5.1 形变对 SiC 极性的影响

发生大小形变时, 键的长短发生变化, 使 $V_2 = \eta h^2 / md^2$ 和极性参量 $\alpha_p = V_3^2 / (V_2^2 + V_3^2)^{1/2}$ 发生变化. α_p 对 d 的相对变化量 $\delta_p = d_0 (\partial \alpha_p / \partial d)_{d_0}$ 代表了键长变化引起极性变化的大小, 称键长形变极性变化率, 由 α_p 和 V_2 的表示式求得:

$$\begin{aligned} \delta_p &= 2\alpha_p(1 - \alpha_p^2), \\ \delta_p^* &= 2\alpha_p^*(1 - \alpha_p^{*2}) \end{aligned} \quad (10)$$

发生剪切形变时, 由于转角 θ 的变化, 引起共价能 V_2 发生变化. 设形成 σ 键的两个轨道夹角的变化为 θ , 则引起共价能相应算符的矩阵元就由

$V_{sp\sigma} \equiv \langle s | \hat{V}_2 | p \rangle, V_{pp\sigma} \equiv \langle p | \hat{V}_2 | p \rangle$ 变为 $V_{sp\sigma}^* = V_{sp\sigma} \cos\theta, V_{pp\sigma}^* = V_{pp\sigma} \cos^2\theta$, 令 $\cos\gamma = 1/\sqrt{3}, \sin\gamma = \sqrt{2}/3$, 则共价能由 $V_2 = \cos^2\gamma V_{ss\sigma} - 2\sin\gamma\cos\gamma V_{sp\sigma} - \sin^2\gamma V_{pp\sigma}$ 变为 $V_2^* = \cos^2\gamma V_{ss\sigma}^* - 2\sin\gamma\cos\gamma V_{sp\sigma}^* - \sin^2\gamma V_{pp\sigma}^*$, 文献[15]将 $\cos\theta$ 进行展开时, 只取至前两项时, 由此求得剪切形变引起 V_2 的变化 $\delta V_2 = V_2^* - V_2$ 为

$$\begin{aligned} \delta V_2 &= -\lambda V_2 \theta^2 \\ \lambda &= -\sqrt{2} \frac{V_{sp\sigma} + \sqrt{2} V_{pp\sigma}}{V_{ss\sigma} - 2\sqrt{2} V_{sp\sigma} - 2V_{pp\sigma}} \end{aligned} \quad (11)$$

将 $V_2(\theta) = V_2 + \delta V_2(\theta)$ 和(11)式代入化合物极性定义式 $\alpha_p = V_3 / [V_2^2(\theta) + V_3^2]^{1/2}$, 求得剪切形变

引起的极性变化率 $\tau_p = (\partial^2 \alpha_p / \partial \theta^2)_{\theta=0}$ 为

$$\tau_p = 2\lambda \alpha_p (1 - \alpha_p^2) \quad (12)$$

本文将 $\cos\theta$ 展开取近似取至第三项, 得到的剪切形变引起的极性变化率为

$$\begin{aligned} \tau_p' &= 2\lambda' \alpha_p (1 - \alpha_p^2) \\ \lambda' &= \frac{1}{V_2} \left(\frac{\sqrt{2}}{3} V_{sp\sigma} + \frac{2}{3} V_{pp\sigma} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

单轴形变和原子振动形变对极性的影响只在高温下才有表现, 通常忽略它们的影响. 形变后, σ 键极性参量变为 $\alpha_p^1 = \alpha_p + \Delta\alpha_p = \alpha_p + 2\alpha_p(1 - \alpha_p^2)(\Delta d/d_0)$, π 键极性参量变为 $\alpha_p^{*1} = \alpha_p^* + 2\alpha_p^*(1 - \alpha_p^{*2})(\Delta d/d_0)$, 通常形变量不大, 可取 $\Delta d/d_0 = 0.01$.

5.2 形变对 SiC 有效电荷的影响

所谓有效电荷, 是指化合物中的实际电荷. 当正、负离子组成化合物时, 其有效电荷与它们单独存在时的电荷不同. 由电荷为 $4e$ 和 $-4e$ 的 Si 和 C 离子组成 SiC 时, 考虑到极性, 正、负离子有效电荷(以 e 为单位)分别为^[6]

$$\begin{aligned} Z_+ &= 4 + 4\alpha_p - 4 + 3\alpha_p + \alpha_p^* \\ Z_- &= 4 - 4\alpha_p - 4 - 3\alpha_p - \alpha_p^* \end{aligned} \quad (14)$$

当化合物发生形变时, 由于键长等的变化, 使化合物极性以及正、负离子周围电荷分布改变, 导致有效原子电荷发生改变.

大小形变使化合物极性由 α_p 改变为 α_p^1, α_p^* 改变为 α_p^{1*} 时, 有效原子电荷由 $Z_+ = 7\alpha_p + \alpha_p^*$ 、 $Z_- = -7\alpha_p - \alpha_p^*$ 变为 $Z_+^1 = 7\alpha_p^1 + \alpha_p^{1*}$ 、 $Z_-^1 = -7\alpha_p^1 - \alpha_p^{1*}$ 。经计算求得大小形变引起的正负离子有效电荷 Z_{\pm} 随键长的变化率 $\zeta_{\pm} = (\partial Z_{\pm} / \partial d)_{d_0}$ 为:

$$\zeta_+ = 3\delta_p + \delta_p^*, \zeta_- = -3\delta_p - \delta_p^* \quad (15)$$

这里 δ_p 和 δ_p^* 分别代表 π 键的极性随键长变化率, 由(10)式表示。由剪切形变引起的正负离子有效电荷随转角 θ 的变化 $\eta_{\pm} = (\partial^2 Z_{\pm} / \partial \theta^2)_{\theta=0}$ 为

$$\eta_+ = 3\lambda\delta_p, \eta_- = -3\lambda\delta_p \quad (16)$$

单轴形变由于改变离子的电荷分布而产生有效原子电荷, 其中沿 x 轴的单轴形变产生的有效原子电荷为:

$$Z_{+x}^* = Z_+ + \left(\delta_p + \frac{1}{3}\delta_p^*\right) \frac{3-\zeta}{2\zeta} \quad (17)$$

式中 ζ 为黎曼相对位移参量, 由 $\zeta = (1-\lambda')/(1+\lambda')$ 求得。当沿 y 轴轴向形变时, 引起的有效原子电荷为

$$Z_{+y}^* = Z_+ + \frac{1}{2}\left(\delta_p + \frac{1}{3}\delta_p^*\right) \quad (18)$$

格子振动形变产生的附加的有效电荷称为横向电荷, 经计算为

$$e_T = Z_+ + \frac{3}{2}\left(\delta_p + \frac{1}{3}\delta_p^*\right) \quad (19)$$

键长变化引起的横向电荷的变化 $\zeta = d_0 (\partial e_T / \partial d)_{d_0}$ 为

$$\zeta = \zeta_+ + 3\delta_p(1 - 3\alpha_p^2) + \delta_p^*(1 - 3\alpha_p^{*2}) \quad (20)$$

几种形变造成的 SiC 的正有效电荷(以 e 为单位)的改变量 ΔZ_+ 为各种形变造成的改变量之和, 其中大小形变造成的改变量为 $7(\alpha_p^1 - \alpha_p) + (\alpha_p^{1*} - \alpha_p^*)$, 单轴形变、振动形变、键长变化引起横向电荷变化率变化造成的改变量分别为 $Z_{+x}, e_T, \zeta(\Delta d/d_0)$ 。同样, 几种形变造成的 SiC 的负有效电荷的改变量 ΔZ_- 为大小形变造成的改变量 $-7(\alpha_p^1 - \alpha_p) - (\alpha_p^{1*} - \alpha_p^*)$, 单轴形变、振动形变、键长变化引起横向电荷变化率变化造成的改变量 $Z_{-x}, e_T, \zeta(\Delta d/d_0)$ 之和, 因剪切形变影响太小可忽略, 由此有

$$\begin{aligned} \Delta Z_+ &= 7(\alpha_p^1 - \alpha_p) + (\alpha_p^{1*} - \alpha_p^*) + \\ &Z_{+x} + e_T + \zeta\left(\frac{\Delta d}{d_0}\right) \\ \Delta Z_- &= -7(\alpha_p^1 - \alpha_p) - (\alpha_p^{1*} - \alpha_p^*) + \\ &Z_{-x} + e_T + \zeta\left(\frac{\Delta d}{d_0}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

6 形变和非简谐振动对 SiC 有效电荷和热膨胀以及弹性模量的影响

文献[6]给出 SiC 类石墨烯的有关数据为: $d_0 = 1.79 \times 10^{35} 1.79 \times 10^{10} \text{ m}$, $V_1 = 2.80 \text{ eV}$, $V_2 = 7.75 \text{ eV}$, $V_2^* = 1.52 \text{ eV}$, $V_3 = 1.93 \text{ eV}$, $V_3^* = 2.94 \text{ eV}$ 。由(1)式求得 α_p 等值见表 1, 代入(4)~(6)式, 求得 $\epsilon_0 = 3.97 \times 10^{12} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $\epsilon_1 = -2.53 \times 10^{12} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\epsilon_2 = 3.20 \times 10^{22} \text{ J} \cdot \text{m}^{-4}$ 。

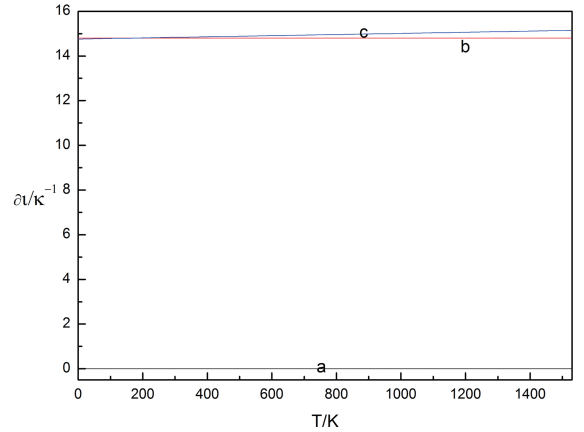


图 4 SiC 的热膨胀系数随温度的变化
Fig. 4 The influence of temperature on the coefficient of thermal expansion of SiC

将 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ 以及玻尔兹曼常数 k_B 一起代入(8)式, 得到 SiC 类石墨烯的热膨胀系数随温度的变化见图 4, 图中的 a 是只计算到简谐项的结果, b 是只计算到第一非简谐项的结果, c 是同时计算到第一、第二非简谐项的结果。

由图 4 看出:若不考虑非简谐项, 则热膨胀系数为零;考虑非简谐项后, SiC 的热膨胀系数明显增大;考虑第一非简谐项和同时考虑到第一、二非简谐项时, SiC 的热膨胀系数随温度升高而缓慢增大, 几乎成正比关系, 这与文献[16]对三维 SiC 实验研究所得出的热膨胀系数随温度升高而增大的结论相符合;且只考虑第一非简谐项和同时考虑到第一、二非简谐项相比, 同时考虑到第一、二非简谐项后, SiC 的热膨胀系数随温度的变化更快(斜率更大)。

将 $d_0 = 1.79 \times 10^{10} \text{ m}$ 代入 $\Omega = (\sqrt{3}/2)d_0^2$ 求得 $\Omega = 2.77 \times 10^{-20} \text{ m}^3$ 再将 $\Omega, \epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ 以及玻尔兹曼常数 k_B 一起代入(11)式, 得到 SiC 类石墨烯的弹性模量随温度的变化见图 5, 图中的 a 是只计算到简谐项的结果, b 是只计算到第一非简谐项的结果, c 是同时计算到第一、第二非简谐项的结果。

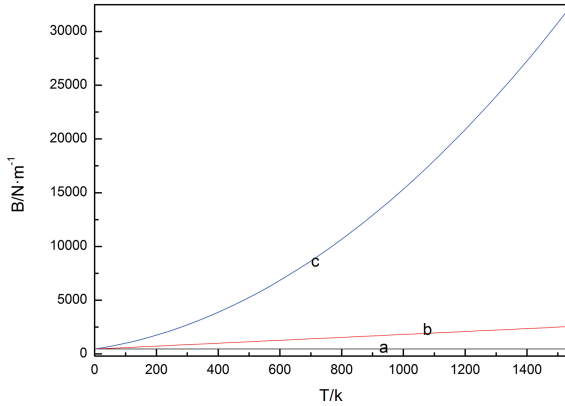


图 5 SiC 类石墨的弹性模量随温度 T 的变化
Fig. 5 The influence of temperature on the elastic modulus of SiC

由图 5 看出:若不考虑非简谐项,则弹性模量为零;考虑非简谐项后 SiC 的弹性模量明显增大;

表 1 形变对 SiC 的极性和键长的影响

Tab. 1 The influence of deformation on the polarity and bond length of SiC

	α_p	α_p^*	α_c	α_c^*	δ_p	δ_p^*	τ_p	τ_p'
形变前	0.24	0.89	0.97	0.46	0	0	0	0
形变后	0.2445	0.8937	0.9696	0.4487	0.97	0.64	0.30	2.09

由表 1 看出:形变会引起 SiC 的极性改变,其中 σ 键的极性由 $\alpha_p = 0.24$ 变为 $\alpha_p' = 0.2445$, 而 π 键的极性由 $\alpha_p^* = 0.89$ 变为 $\alpha_p'^* = 0.8937$. 相应地, σ 键和 π 键的共价性参量 α_c, α_c^* 也改变. 形变对 SiC 的 σ 键的极性影响中, 大小形变的相对影响量为 $\delta_p \alpha_p (\Delta d/d) = 0.0023$, 它要小于剪切形变的相对影响量 $\tau_p \alpha_p (\Delta d/d_0) = 0.020$.

表 2 形变对 SiC 的有效电荷的影响

Tab. 2 The influence of deformation on the effective charge of SiC

	Z_+ (e)	Z_- (e)	η_+	η_-	Z_{+x}^* (e)	Z_{+y}^* (e)	e_T (e)	ζ (e)
形变前	2.57	-2.57	0	0	0	0	0	0
形变后	2.20	-2.35	0.89	-0.89	4.0	2.9	4.34	3.77

由表 2 看出:(1)形变会引起 SiC 的有效电荷的改变,其中正离子的有效电荷由 $Z_+ = 2.57$ 变为 $Z_+ = 2.20$, 而负离子的有效电荷由 $Z_- = -2.57$ 变为 $Z_- = -2.35$, 即形变会使 SiC 的正、负离子的有效电荷的大小均减小, 正离子有效电荷减小量为 14.5%, 而负离子有效电荷减小量为百分之 8.56%, 即形变对正离子有效电荷的影响大于负离子;(2)在使 SiC 的有效电荷改变的几种形变中, 以沿 x 轴拉伸形变引起的有效原子电荷 Z_{+x}^* 为最大(相对影响量为 4), 其次是由格子振动引起的形

考虑第一非简谐项和同时考虑到第一、二非简谐项时 SiC 的弹性模量均随温度升高而增大, 其中只考虑第一非简谐项时, SiC 的弹性模量随温度升高而缓慢增大, 且几乎成正比关系;同时考虑到第一、二非简谐项时, SiC 的弹性模量随温度升高而迅速增大. 温度愈高, 非简谐项时与简谐近似时的弹性模量的差愈大, 即非简谐效应愈显著.

文献[11]给出 $V_{ss\sigma} = -4.9885$ eV、 $V_{sp\sigma} = 5.3663$ eV、 $V_{pp\sigma} = 8.3896$ eV. 将这些数据以及前面计算的 α_p 等数字代入(12)~(15)式, 求得: SiC 的极性参量 $\alpha_p, \alpha_p^*, \alpha_c, \alpha_c^*$ 和形变对键长影响的量(即大小形变引起的极性变化率 δ_p 、剪切形变引起的极性变化率按文献[6]将 $\cos\theta$ 展开取近似, 取至前两项时所得的 τ_p 和按本文计算 τ_p' , 结果见表 1.

将这些数据代入(16)~(22)式, 求得: SiC 的有效电荷 Z_{\pm} 、形变对 SiC 的有效电荷影响的量, 即由剪切形变引起的正负离子有效电荷转角变化率 η_{\pm} 、沿 x 轴轴向形变时引起的有效原子电荷 Z_{+x}^* 、沿 y 轴轴向形变引起的有效原子电荷 Z_{+y}^* 、由格子振动引起的形变产生的附加的有效电荷 e_T 及其键长变化率 ζ 的数据见表 2.

变, 再次是沿 y 轴轴向形变(相对影响量为 2.9), 影响最小的是大小形变和剪切形变.

最后要指出:形变对 SiC 的极性和有效电荷的影响的大小, 与原子的非简谐振动有关. 这是因为, 原子作非简谐振动时, 原子间的平均距离(键长)要随温度升高而增大, 进而使共价能 $V_2 = \eta \hbar^2 / md^2$ 变化, 引起极性参量 α_p 和 α_p^* 以及有效电荷的改变. 总之, 温度愈高, 原子的非简谐振动效应愈显著, 形变对 SiC 的极性和有效电荷的影响愈大.

7 结 论

上述讨论表明:(1)SiC的热膨胀系数和弹性模量均随温度升高而缓慢增大,但变化较缓慢,具体由公式(8)和(9)表示。(2)原子非简谐振动对SiC的热膨胀系数和弹性模量有重要影响。若不考虑非简谐项,则SiC的热膨胀系数和弹性模量均为零。考虑到第一、二非简谐项后, SiC的热膨胀系数和弹性模量均随温度升高而增大。温度愈高,非简谐效应愈显著。(3)形变会使SiC的极性有所改变,其中大小形变对极性的影响要小于剪切形变对极性的影响。(4)形变会使SiC正、负离子的有效电荷大小均减小,减小的幅度分别为14.5%和8.56%,形变对正离子有效电荷的影响大于负离子;在所述的大小形变、剪切形变、轴向拉伸形变、原子振动形变这几种形变中,以轴向拉伸形变对有效电荷的影响最大,以大小形变和剪切形变的影响最小。(5)形变对SiC的极性和有效电荷的影响的大小与温度和原子的非简谐振动情况有关。温度愈高,原子的非简谐振动效应愈显著,形变对SiC的极性和有效电荷的影响愈大。

参考文献:

- [1] 陈敏,陈源,刘碧桃,等. 石墨烯复合BiOCl纳米片及其光催化性能研究[J]. 重庆文理学院学报, 2015, 34: 29.
- [2] 刘霜,张建霞,刘希东. 氧化石墨烯增强鲁米诺—过氧化氢化学发光测定姜黄素[J]. 重庆文理学院学报, 2014, 33: 99.
- [3] 高君华,刘炜. 空穴浓度和基底对金属基外延石墨烯态密度的影响[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2017, 54: 1067.
- [4] 陈自然,徐友辉,何展荣. 磷掺杂石墨烯的结构、光

- 谱及电学性质[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2016, 53: 587.
- [5] Kotov V N, Uchoa B, Pereira V M, *et al.* Electron-electron interactions in graphene: current status and perspectives [J]. *Rev Mod Phys*, 2010, 84: 1067.
- [6] Kara A, Enriquez H, Seitsonen A P, *et al.* A review on silicene-new candidate for electronics [J]. *Surf Sci Rep*, 2012, 67: 1.
- [7] CastroNeto A H, Novoselov K. New directions in science and technology: two-dimensional crystals [J]. *Prog Phys*, 2011, 74: 082501.
- [8] Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures [J]. *Nature*, 2013, 499: 419.
- [9] Davydov S Y. Elastic and dielectric properties of A-B like graphene compounds [J]. *Semicond Phys Technol*, 2013, 47: 1065 (in Russia)
- [10] Davydov S Y. Contribution of π -bonds to effective charges, cohesive energy, and force constants of graphene-like compounds [J]. *Phys Solid State*, 2016, 58: 402.
- [11] 刘福,周继承. SiC薄膜力学性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29: 55.
- [12] Davydov S Y. Elasticity of graphene and SiC [J]. *Phys Solid State*, 2010, 52: 172 (in Russia).
- [13] Wills J M, Harrison W A. Interionic interactions in transition metals [J]. *Phys Rev B*, 1983, 28:35 (in Russia)
- [14] 郑瑞伦,胡先权. 面心立方晶格的非简谐效应[J]. 大学物理, 1994, 13: 15.
- [15] Davydov S Y. Estimation of elastic properties of graphene [J]. *Phys Solid State*, 2009, 51: 2041.
- [16] 吴清仁,文璧滢. SiC材料导热系数和热膨胀系数与温度关系[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 1996, 24: 11.

引用本文格式:

中文:查小婷,程正富,郑瑞伦,等. 形变和非简谐振动对SiC有效电荷和热膨胀系数以及弹性模量的影响[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2018, 55: 781.

英文:Zha X T, Cheng Z F, Zheng R L, *et al.* Effects of deformation and non-harmonic vibration on effective charge, thermal expansion and elastic modulus of SiC [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 781.