

# Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 的热输运性质的第一性原理研究

刘铖铖<sup>†</sup> 曹全喜

(西安电子科技大学技术物理学院, 西安 710071)

(2009 年 7 月 15 日收到; 2009 年 8 月 11 日收到修改稿)

基于密度泛函微扰理论 (DFPT) 结合模守恒赝势方法进行晶格动力学模拟. 得到了钇铝石榴石 (YAG) 的声子态密度、分波声子态密度和声子的色散谱. 利用第一 Brillouin 区的特殊点取样方法, 计算了 YAG 的比热容和布局数平均的声子群速度. 在非谐相互作用下, 利用 Fermi 黄金公式结合第一 Brillouin 区的特殊点取样方法, 得出了 YAG 非谐声子平均自由程. 综合考虑了两种声子散射机制, 得到了 YAG 陶瓷的热导率. 结果表明, 对于 YAG 陶瓷, 在低温时, 晶界散射将对热阻起主要作用; 在高于一定温度时, 三声子相互作用对热阻的贡献将占主导地位. 同时也从理论上证明了 Sato 等提出的在室温以上, YAG 陶瓷与单晶的热导率的差异可以忽略的观点. 所得到的热导率、比热容随温度的变化与实验结果很好地符合.

**关键词:** 声子平均自由程, 密度泛函微扰理论, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 声子结构, 热导率

**PACC:** 6320, 6310H, 6320M, 6370

## 1. 引 言

钇铝石榴石 (YAG) 由于其优异的光学、力学、热学性质, 在大功率固体激光器中有着重要的应用<sup>[1]</sup>. YAG 透明陶瓷在作为固体激光工作物质时, 一方面吸收光抽运辐射发热, 另一方面由于冷却不均匀造成工作物质内部温度分布不均匀, 导致热应力和应变. 温度的变化通过介质的热光系数改变介质折射率; 介质中的应力和应变则通过光弹系数改变介质的折射率<sup>[2,3]</sup>. 折射率随温度变化而引起的光透镜效应造成波前相位畸变, 对光束质量产生负面影响; 而由应力或应变引起的双折射导致激光束退偏振, 从而降低激光器的输出功率<sup>[4-8]</sup>. 在大功率激光器中, 上述效应尤为显著. 因此, 在设计大功率激光器时, YAG 的良好导热性质和优异的热力学性质非常重要.

作为稀土石榴石家族的典型, YAG 是理论和实验研究的重点. 它的光学、力学、热学性质在实验上都有广泛的研究<sup>[9,10]</sup>. 然而, 由于 YAG 复杂的晶体结构, 用第一性原理对其热输运性质的研究鲜有报道. YAG 作为绝缘材料, 其热力学及热输运性质是由声子决定的. 在决定这些性质时, 声子的平均自

由程是一个重要的物理量. 我们计算了由三声子非谐作用决定的声子平均自由程; 同时研究由三声子相互作用及晶界散射决定的热导率. 本文对 YAG 的晶格动力学和热输运性质进行第一性原理研究.

## 2. 理论模型与计算方法

### 2.1. 理论基础

对于多晶的 YAG 陶瓷, 本文考虑两种声子散射机制: 三声子的非谐相互作用以及晶界散射. 当处理非谐声子相互作用时, 通常使用单模弛豫时间的方法. 考虑相互作用势能的最低的非谐三次项, 利用 Fermi 黄金公式, 得到单模声子的弛豫率为<sup>[11]</sup>

$$\begin{aligned} \tau_{q_s}^{-1} = & \frac{\pi \hbar \gamma^2}{\rho N_0 \Omega v^2} \sum_{q'_s, q''_s, G} w_{q_s} w_{q'_s} w_{q''_s} \\ & \times \left[ \frac{\bar{n}_{q'_s} (\bar{n}_{q''_s} + 1)}{(\bar{n}_{q_s} + 1)} \delta(w_{q_s} + w_{q'_s} - w_{q''_s}) \right. \\ & \times \delta_{q+q', q''+G} + \frac{1}{2} \frac{\bar{n}_{q'_s} \bar{n}_{q''_s}}{\bar{n}_{q_s}} \\ & \left. \times \delta(w_{q_s} - w_{q'_s} - w_{q''_s}) \delta_{q+G, q'+q''} \right], \quad (1) \end{aligned}$$

其中  $\hbar$  为约化 Planck 常数,  $\gamma$  是模平均的 Grüneisen

常数,  $\rho$  为密度,  $N_0$  是原胞的数目,  $\Omega$  为原胞体积,  $\bar{v}$  是声子的平均速度,  $w_{qs}$  为第  $s$  支格波位于波矢  $\mathbf{q}$  处的频率,  $\bar{n}$  是 Bose-Einstein 分布函数,  $\mathbf{G}$  为倒格矢; 方程的第一项代表  $\mathbf{q}s$  与  $\mathbf{q}'s'$  两声子合并产生第三个声子  $\mathbf{q}''s''$ , 第二项代表  $\mathbf{q}s$  声子分裂成两个较低频率的声子  $\mathbf{q}'s'$  和  $\mathbf{q}''s''$ , 这两个过程通过 Dirac  $\delta$  函数和 Kronecker  $\delta$  函数满足能量守恒和准动量选择定则, 在 Kronecker  $\delta$  函数中,  $\mathbf{G} = 0$  和  $\mathbf{G} \neq 0$  分别代表正常过程(N)和倒逆过程(U).

利用单模弛豫时间的方法可以得到声子的平均自由程

$$\lambda = \frac{\sum_{qs} C_{qs} v_{qs}^2 \tau_{qs}}{\bar{v} \sum_{qs} C_{qs}}, \quad (2)$$

(2)式中的  $v_{qs}$  表示  $\mathbf{q}s$  模式声子的速度,  $C_{qs}$  是  $\mathbf{q}s$  模式声子的比热容, 它与总的比热容的关系为

$$C = \sum_{qs} C_{qs} = \frac{\hbar^2}{k_B T^2} \sum_{qs} w_{qs}^2 \bar{n}_{qs} (\bar{n}_{qs} + 1), \quad (3)$$

其中  $k_B$  是 Boltzmann 常数,  $T$  是绝对温度.

对于晶界散射, 其弛豫率为

$$\tau_{bs}^{-1}(\mathbf{q}s) = \frac{v_{qs}}{L}, \quad (4)$$

(4)式中  $L$  表述晶粒尺寸.

## 2.2. 模型构建

理想的 YAG 是立方结构, 空间群  $Ia-3d$ , 晶格常数 1.2002 nm, 其惯用原胞中包含 160 个原子, 有 96 个 O 原子, 24 个 Y 原子占据 O 十二面体中心, 有两种不等价的 Al 原子, 其中有 16 个 Al 原子占据八面体中心 ( $\text{Al}_{\text{octa}}$ ), 24 个 Al 原子占据四面体中心 ( $\text{Al}_{\text{tetra}}$ ). 其结构见图 1.

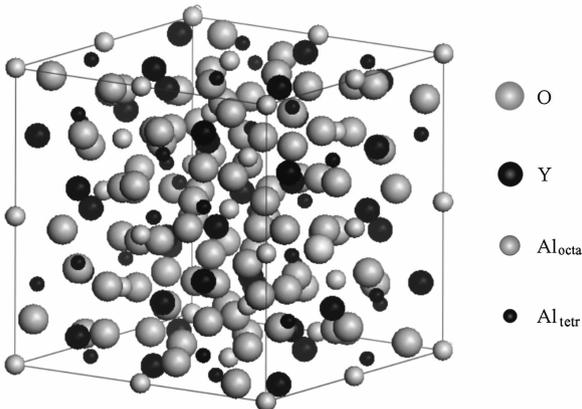


图 1 YAG 的晶体结构

## 2.3. 计算方法

本文采用了密度泛函微扰理论 (DFPT) 进行晶格动力学模拟<sup>[12]</sup>. 交换关联势采用广义梯度近似 (GGA)<sup>[13]</sup> 的 PW91<sup>[14]</sup>. 对于不同 Monkhorst-Pack 型的 Brillouin 区中  $\mathbf{q}$  点网格<sup>[15]</sup> 进行了收敛性测试, 结果表明共有 20 个不可约的 Brillouin 区的特殊  $\mathbf{q}$  点即  $7 \times 7 \times 7$  的 MP 网格可以得到很好的收敛结果. 此外, 在计算过程中, O 的 2s, 2p, Al 的 3s, 3p, Y 的 4d, 5s 电子视为价电子处理, 价电子与原子芯之间的相互作用以模守恒 (norm-conserving) 赝势描述.

数值计算时, 对  $\mathbf{G}$  求和选用最短的 12 个体心立方的倒格矢, 对  $\mathbf{q}''$  求和借助于 Kronecker  $\delta$  函数, 最后剩下对  $\mathbf{q}'$  求和是通过 Brillouin 区的特殊点取样方法, 即

$$\sum_{\mathbf{q}'} f(\mathbf{q}') = N_0 \sum_{i=1}^{N_{\text{sp}}} W_i f(\mathbf{q}'_i), \quad (5)$$

其中  $N_{\text{sp}}$  是第一 Brillouin 区特殊点的数目,  $W_i$  是特殊点  $\mathbf{q}'_i$  的权重因子,  $N_0$  是原胞数目. 对 Brillouin 区中的波矢求和, 本文均采用 Brillouin 区的特殊点取样方法. 准动量守恒条件  $\mathbf{q} + \mathbf{q}' \pm \mathbf{q}'' = \mathbf{G}$  的满足是通过下列不等式来实现的<sup>[16]</sup>

$$\begin{aligned} |\mathbf{q}_x + \mathbf{q}'_x \pm \mathbf{q}''_x - \mathbf{G}_x| &\leq \Delta_1, \\ |\mathbf{q}_y + \mathbf{q}'_y \pm \mathbf{q}''_y - \mathbf{G}_y| &\leq \Delta_2, \\ |\mathbf{q}_z + \mathbf{q}'_z \pm \mathbf{q}''_z - \mathbf{G}_z| &\leq \Delta_3, \end{aligned} \quad (6)$$

选取式中的  $\Delta_i$  为 Brillouin 区特殊点集合中的最短波矢  $|\mathbf{q}_i|$ . 计算时, Dirac  $\delta$  函数用 Gauss 函数替代

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{\varepsilon^2}\right), \quad (7)$$

对于模平均及温度平均的 Grüneisen 常数  $\gamma$ , 选取  $\gamma = 0.65$ <sup>[17]</sup>.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. YAG 结构优化和声子结构

首先, 对立方结构的 YAG 进行了结构优化, 计算所得到的晶格常数为  $a = 1.2237$  nm, 与实验值 1.2008 nm<sup>[18]</sup> 很接近, 偏差仅在 1.9%. 这说明本文所采用的计算方法和计算所选取的参数是可靠的.

根据优化后的晶体结构, 我们计算了 YAG 的声子态密度和声子的色散谱. 如图 2 和图 3 所示.

计算时, 采用 YAG 的初基元胞, 一共包含了 80

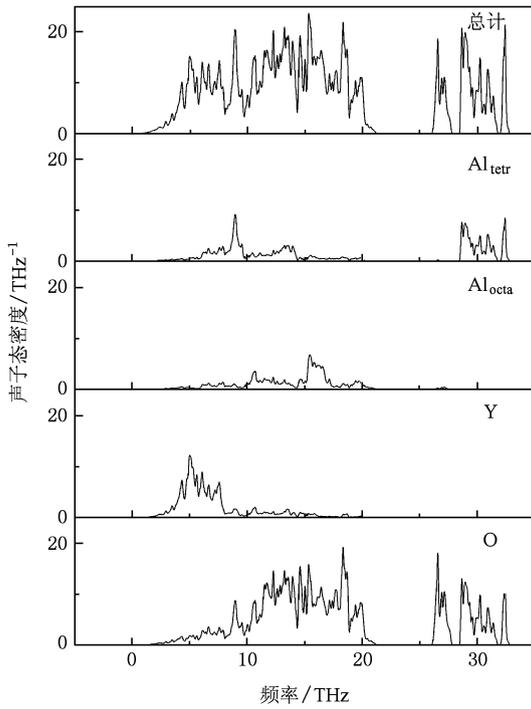


图2 声子态密度

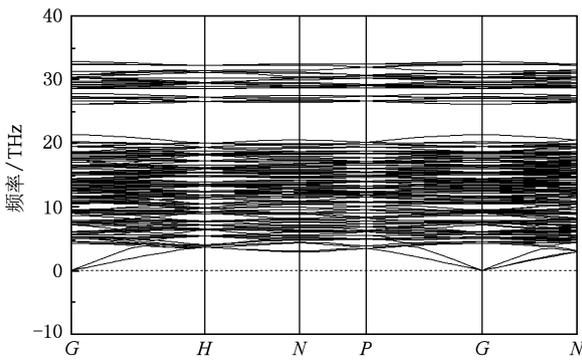


图3 YAG 的声子色散谱

个原子,48个O原子,12个Y原子,8个 $Al_{octa}$ ,12个 $Al_{tetr}$ .图2所示为YAG总声子态密度(TDOS)及分波声子态密度(PDOS).从图2中可以看出,在负的频率区,DOS是为零的,即计算的结果无负频,这说明体系处于一个能量最低的状态.在21—26 THz处,会出现声子禁带.由分波态密度可见,声子禁带以上的模式主要是由部分 $Al_{octa}$ 与部分O原子贡献的.同样质量的 $Al_{octa}$ 与 $Al_{tetr}$ ,其PDOS却不相同,究其原因, $Al_{octa}$ 与 $Al_{tetr}$ 处于不同的晶体场中,力常数是不同的,所以振动模式就有差别,从而造成PDOS的不同.YAG的声子色散谱如图3所示,共有240支格波,其中3支是声学支,在Brillouin区中心附

近,2支声学横波是简并的,紧挨着的是1支声学纵波.上面还有237支光学支格波.与只含有2个质量不等原子的单胞不同,在YAG的色散谱中,并没有出现声学支与光学支之间的带隙.

### 3.2. YAG 的比热容

由(3)式,可以得出比热容与温度的关系,如图4所示.

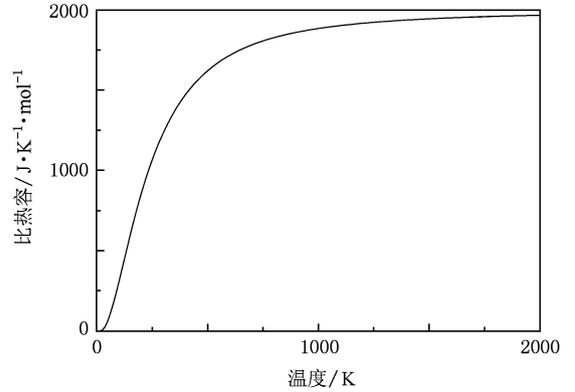


图4 YAG 的比热容与温度的关系

从图4可以看出,比热容随温度的变化在低温时是呈三次方关系即Debye的 $T^3$ 律,高温时趋于常数 $3R \times 80 = 1995.36 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 即Dulong-Petit定律.在室温(25 °C)到200 °C范围内的比热容大小与Sato等的实验值相一致<sup>[19]</sup>.

### 3.3. YAG 的声子群速度和非谐声子平均自由程

群速度代表了能量传递的速度.这对于讨论热输运性质很重要.群速度 $v_{qs} = \nabla_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}_s)$ .下面的讨论都是基于声子群速度的,并且研究了YAG的声子群速度的布局数平均随温度的变化关系.

$$\bar{v}_g = \frac{\sum_{qs} v_{qs} \bar{n}_{qs}}{\sum_{qs} \bar{n}_{qs}}, \quad (8)$$

声子的布局数平均的群速度随温度的变化关系如图5所示.

从图5可以看出,在低温时声子的群速度较大,随温度升高,群速度递减,大约在300 K以后,速度趋于稳定.在1000 K时,大约为2867 m/s.这是因为,低温时,大部分被激发的声子局限于小 $\mathbf{q}$ 或者说是长波长的声学支,这些声子有较大的群速度;随温度的升高,更高的格波支处的声子被激发,而这些声子的群速度都很小,所以平均的群速度会递

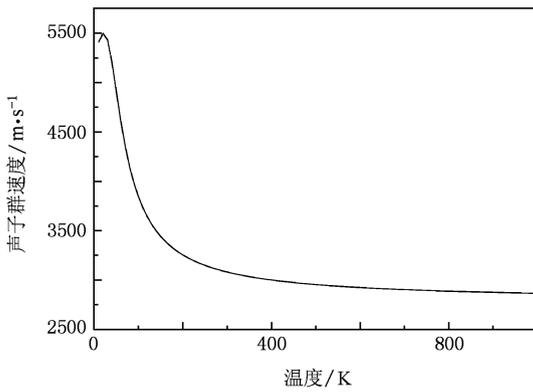


图5 YAG 的布局数平均的声子群速度

减;高于一定温度时,所有的格波支都被激发,此时的群速度将不随温度而有显著的变化。

对于三声子相互作用,采用单模弛豫时间方法,根据(1)和(2)式,数值求解得到声子的平均自由程随温度的变化如图6。

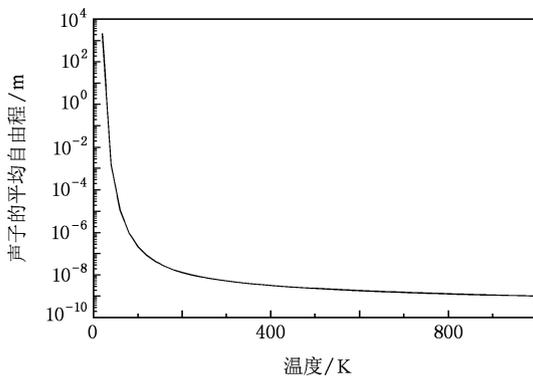


图6 YAG 声子的平均自由程

从图6可知,在极低温时,YAG 声子的平均自由程很大,可以达到1 m,随着温度的升高,平均自由程快速下降,在60 K左右,平均自由程的大小为10 μm,温度高于200 K时,YAG 声子的平均自由程趋于稳定,室温298 K时的平均自由程为5.3 nm,500 K时平均自由程为2.4 nm,1000 K时,其值为1.03 nm.通常YAG透明陶瓷晶粒在10 μm左右.为了便于讨论,可以认为YAG陶瓷的晶粒尺寸为10 μm.所以当温度低于60 K时,晶界散射的作用将不可忽视。

### 3.4. YAG 的热导率

对于YAG这种绝缘材料,在热传导过程中起作用的是声子导热.根据气体动力学理论,得到声子

气的热导率为

$$K(T) = \frac{1}{3} \bar{C}_v(T) \bar{v}_g(T) \lambda(T), \quad (9)$$

式中 $\bar{C}_v(T)$ 是单位体积比热容, $\bar{v}_g(T)$ 是声子平均群速度, $\lambda(T)$ 为声子平均自由程.导热过程中热阻是由声子散射造成的.本文考虑了两种声子散射机制.一种是三声子相互作用,另一种是晶界散射.计算热导率的三要素 $\bar{C}_v(T)$ , $\bar{v}_g(T)$ , $\lambda(T)$ 已经得到.首先,我们计算了完全由三声子相互作用产生的热导率,其次依据(4)式、(2)式,并取YAG陶瓷晶粒尺寸为10 μm,计算了由晶界散射决定的热导率,最后,根据Matthiessen规则<sup>[20]</sup>,我们得到了考虑两种散射机制后的热导率.如图7。

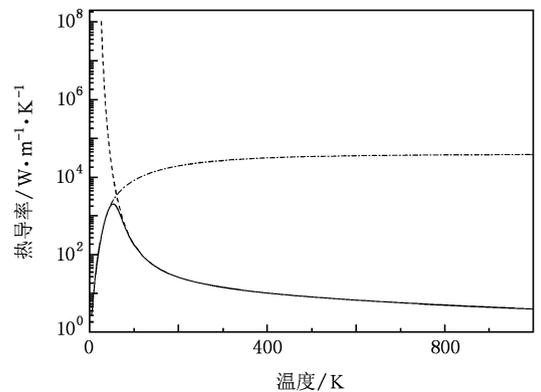


图7 YAG 的热导率 虚线为仅考虑三声子相互作用时的热导率,点虚线是仅考虑晶界散射时的热导率,实线为综合两种散射机制时的热导率

从图7可见,对于晶粒尺寸为10 μm的YAG陶瓷,低于60 K时,晶界散射对热导率的贡献将占主导地位,可以预期此时的热导率也将按照 $T^3$ 律变化,当声子的平均自由程与样品尺寸可比拟时,就会出现尺寸效应;高于60 K时,三声子相互作用将起主要作用.在60 K左右热导率将达到最大值.高于300 K时,热导率趋于稳定.室温时,热导率为14 W/m·K,200 °C时为8 W/m·K,1000 K时为4 W/m·K.考虑到热导率测量的实验误差,在室温(25 °C)到200 °C范围内的热导率大小与Sato等的实验值相一致<sup>[19]</sup>.图7中,虚线没有考虑晶界效应,相当于无限大的YAG单晶,实线考虑了晶界效应,相当于YAG陶瓷,在100 K以上的温度时,两者就几乎完全重合了.这说明在100 K以上YAG单晶与YAG陶瓷的热导率应该没有差别.这与Sato等<sup>[19]</sup>实验验证的在室温(25 °C)到200 °C范围内,YAG单晶与

YAG 陶瓷的热导率相一致. 只有在低温时, 低于 60 K, 此时的声子平均自由程与晶粒尺寸相当, 晶界散射将起作用, YAG 单晶与 YAG 陶瓷的热导率才有明显的差异.

#### 4. 结 论

基于 DFPT 的模守恒赝势方法结合 GGA, 对 YAG 的声子结构、热输运性质进行了研究. 在非谐相互作用下, 利用 Fermi 黄金公式和 Brillouin 区特殊点取样方法计算了声子的非谐平均自由程. YAG

平均自由程的变化区间从 1000 K 时的 1 nm, 到低温 60 K 下的 10  $\mu\text{m}$ . 综合考虑了两种声子散射机制, 即三声子相互作用及晶界散射, 计算了 YAG 陶瓷的热导率. 结果表明, 对于晶粒尺寸在 10  $\mu\text{m}$  的 YAG 陶瓷, 在低于 60 K 时, 晶界散射将对热阻起主要作用; 在高于 100 K 时, 三声子相互作用对热阻的贡献将占主导地位. 同时也从理论上证明了 Sato 等提出的在室温以上, YAG 陶瓷与单晶的热导率的差异可以忽略. 并且本文所得到的 YAG 陶瓷的热导率及比热容随温度的变化与实验结果都符合得较好.

- 
- [1] Fields R C, Birnbaum M, Fincher L 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 1885
- [2] Li S M, Huang W L 2005 *Theory and Design of Laser Devices* (2th) (Beijing: National Defense Industry Press) p179 (in Chinese) [李适民、黄维玲 2005 激光器件原理与设计 (第二版) (北京: 国防工业出版社) 第 179 页]
- [3] Koechner W 2006 *Solid State Laser Engineering* (6th Ed.) (Berlin: Springer) p55
- [4] Liu C, Ge J H, Xiang Z, Chen J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1704 (in Chinese) [刘 崇、葛剑虹、项 震、陈 军 2008 物理学报 **57** 1704]
- [5] Song X L, Guo Z, Li B B, Wang S Y, Cai D F, Wen J G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1700 (in Chinese) [宋小鹿、过 振、李兵斌、王石语、蔡德芳、文建国 2009 物理学报 **58** 1700]
- [6] Tang B, Shu X J, Chen F L 2005 *High Power Laser Part. Beams* **17** 71 (in Chinese) [唐 兵、束小建、陈发良 2005 强激光与粒子束 **17** 71]
- [7] Zhang Y P, Zhang H Y, Zhong K, Wang P, Li X F, Yao J Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3193 (in Chinese) [张玉萍、张会云、钟 凯、王 鹏、李喜福、姚建铨 2009 物理学报 **58** 3193]
- [8] Wang N, Lu Y T, Li X L, Jiao Z Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5632 (in Chinese) [王 宁、陆雨田、李晓莉、焦志勇 2008 物理学报 **57** 5632]
- [9] Hurrell J P, Porto S P S, Chan I F, Mirta S S, Bauman P 1968 *Phys. Rev.* **173** 851
- [10] Stoddart P R, Ngoepe P E, Mjwara P M, Comis J D, Saunders G A 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 7298
- [11] Srivastava G P 1990 *The Physics of Phonons* (Bristol: Adam Hilger)
- [12] Baroni S, Gironcoli S, Corso A D, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [13] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [14] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [15] Monkhorst H J, Park J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [16] AlShaikhi A, Srivastava G P 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195205
- [17] Yagurtcu Y K, Miller A J, Saunders G A 1980 *J. Phys. C* **13** 6585
- [18] Euler F, Bruce J A 1965 *Acta Crystallogr.* **19** 971
- [19] Sato Y, Akiyama J, Taira T 2009 *Opt. Mater.* **31** 720
- [20] Ziman J M 1960 *Electrons and Phonons* (Oxford: Clarendon)

# First-principles study of the thermal transport property of $Y_3Al_5O_{12}$

Liu Cheng-Cheng<sup>†</sup> Cao Quan-Xi

(School of Technical Physics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 15 July 2009; revised manuscript received 11 August 2009)

## Abstract

Based on density functional perturbation theory (DFPT) combined with the norm-conserving pseudopotential method, the lattice dynamic simulation is presented. The total phonon density of states, partial phonon density of states and phonon dispersion spectrum of YAG are obtained. By using the special point sampling method within the first Brillouin zone, the special heat capacity and the population averaged group speed of phonon of YAG are calculated. The anharmonic phonon mean free path is calculated theoretically within anharmonic interaction and by using the Fermi's golden rule scheme combined with the special point sampling method within the first Brillouin zone. We comprehensively considered two types of the phonon scattering mechanisms, the thermal conductivity of YAG ceramic is obtained. The result indicates that the grain boundary scattering plays a major role in the thermal resistance at low temperature in YAG ceramic, while the three-phonon interaction contribution to the thermal resistance will prevail above a certain temperature. Meanwhile, the viewpoint held by Y. Sato *et al.* that the difference of the thermal conductivity of between YAG ceramic and single crystal can be ignored above room temperature is theoretically proved. The temperature variations of the calculated thermal conductivity and special heat capacity agree well with the experimental results.

**Keywords:** anharmonic phonon mean free path, density functional perturbation theory,  $Y_3Al_5O_{12}$  phonon structure, thermal conductivity

**PACC:** 6320, 6310H, 6320M, 6370

<sup>†</sup> E-mail: lcc0552@gmail.com