

基于第一性原理分子动力学的填充方钴矿热输运性质及微观过程的研究

王彦成 邱吴劼 杨宏亮 席丽丽 杨炯 张文清

Thermal transport and microscopic dynamics in filled skutterudite $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ studied by *ab initio* molecular dynamics simulation

Wang Yan-Cheng Qiu Wu-Jie Yang Hong-Liang Xi Li-Li Yang Jiong Zhang Wen-Qing

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 016301 (2018) DOI: 10.7498/aps.20171406

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171406>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[单层 GaSe 表面 Fe 原子吸附体系电子自旋性质调控](#)

Modification of spin electronic properties of Fe_n/GaSe monolayer adsorption system

物理学报.2017, 66(16): 166301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166301>

[Rh\(111\) 表面 NO 分子对多层膜的原子结构](#)

Structure of NO dimer multilayer on Rh(111)

物理学报.2017, 66(2): 026301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.026301>

[Au\(111\) 表面甲基联二苯丙硫醇盐单层膜的原子结构](#)

Structure of BP3S monolayer on Au(111)

物理学报.2016, 65(21): 216301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.216301>

[CuGaTe₂ 和 CuInTe₂ 的电子和热电性质的第一性原理研究](#)

The first-principles study of electrical and thermoelectric properties of CuGaTe_2 and CuInTe_2

物理学报.2016, 65(15): 156301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156301>

[固体氩的晶格热导率的非简谐晶格动力学计算](#)

Prediction of lattice thermal conductivity of solid argon from anharmonic lattice dynamics method

物理学报.2013, 62(18): 186302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.186302>

基于第一性原理分子动力学的填充方钴矿热输运性质及微观过程的研究*

王彦成¹⁾²⁾ 邱吴劼¹⁾ 杨宏亮¹⁾²⁾ 席丽丽³⁾ 杨炯³⁾ 张文清^{1)3)†}

1) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444)

(2017年6月17日收到; 2017年9月27日收到修改稿)

对于重要热电材料之一的填充方钴矿材料, 其低热导率的成因存在两种观点: 1) 填充原子的局域振动引起共振散射降低热导率; 2) 填充原子的引入加强了三声子倒逆过程来降低热导率. 本文采用含有限温度效应的第一性原理分子动力学方法模拟了 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 的动力学过程, 并通过温度相关有效势场方法得到了充分包含非线性作用的等效非谐力常数, 研究了微扰近似下的声子输运性质. 结果显示, 在填充原子振动全部参与三声子倒逆散射过程的近似下, 相比于纯方钴矿体系, 声子寿命大幅地降低, 填充原子的振动是热阻的重要来源. 但即便如此, 理论计算结果与实验的晶格热导率之间仍存在明显偏离. 不同填充原子振动之间的较弱关联性质也揭示其明显偏离经典的声子图像, 表现为一种强烈的局域特征振动模式, 并以此散射其他晶格声子, 因而对热阻的贡献也超出了传统三声子的理论框架. 通过将填充原子 Yb 振动模式的寿命进行共振散射形式的修正, 可以使晶格热导率与实验结果符合较好. 以上结果表明, $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 的低晶格热导率是由声子间相互作用以及具有局域振动特征的共振散射两方面因素导致.

关键词: 填充方钴矿, 有限温度, 原子关联性, 超出三声子

PACS: 63.20.Pw, 63.20.kg, 63.20.dk, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20171406

1 引言

热电材料需要优异的电输运性质和低热导率. 理解低晶格热导率的形成机理, 对于提高热电材料的性能非常重要^[1]. 方钴矿材料具有良好的电输运性能, 而且其内部特殊的笼状结构能够容纳外来原子(填充原子), 进而降低材料的晶格热导率. 因此, 填充方钴矿体系是一类在中温区热电性能十分优异的材料. 再考虑到其不含铅、碲等有毒元素的特点, 在过去的十多年里, 方钴矿材料受到了研究人员的广泛关注和研究^[2-4], 其性能也得到了大幅提升, 尤其是以三元填充化合物为代表^[5-7], 热电优值在 800—850 K 范围达到了 1.7—1.9.

然而在填充原子降低晶格热导率的机理上, 理论研究却长期存在着争论. 传统的观点认为, 填充原子与框架间较弱的化学键使其做类似于 Einstein 模式的大幅度独立振动, 并通过共振散射低频的晶格声子来降低晶格热导率^[8,9]. 一般来说, 局域振动模式对材料自身性质所产生的影响, 许多能够在实验上测得并在理论计算中得到一定程度的验证^[10]. 填充原子的这种特殊的振动行为则在非弹性中子散射和热容测量的实验研究中得到了确认^[11-13]. 但另一方面, 第一性原理计算表明填充原子与晶格框架存在着非简谐的耦合^[14], $(\text{La}, \text{Ce})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ 的中子散射实验结果也支持这一观点, 并认为填充原子与框架之间的作用似乎可以用声子

* 国家自然科学基金(编号: 51632005, 51572167, 11574333)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wqzhang@t.shu.edu.cn

与声子作用来描述,即将填充原子的振动描述为具有长程相干性和周期性特征的声子行为^[15]. Li 和 Mingo^[16]用第一性原理方法在三声子框架下计算了全填充体系 YbFe₄Sb₁₂ 的声子输运性质,认为填充方钴矿和其他常规材料一样,填充原子的引入增强了三声子的散射截面,因此降低了晶格热导率,但其晶格热导率的计算结果却远低于实验值. 以上的研究结果都表明了填充原子与晶格之间相互作用的复杂性,而这种复杂性与填充原子偏离平衡位置的大幅度振动行为密切相关. 最近,在具有化学键层级特征的 Cu₃SbSe₃ 化合物的研究^[17,18]中发现,与周围环境的成键较弱的部分, Cu 原子会出现类似于非晶材料中协同特征明显的低频振动,其理论描述偏离了以晶态为基础的“小参数”微扰近似. 虽然在填充方钴矿体系中填充原子处在封闭的笼子中,但是其同样具有弱化学键下的动态涨落的亚晶格特征. 因此,我们初步认为填充原子的振动行为偏离了微扰近似的图像,相应地散射机理也可能同时存在非微扰的特征^[18]. 本文要解决的关键问题是填充原子的运动是否偏离了微扰近似的范畴,并是否具有超出三声子过程的散射机理,以及极低晶格热导率的形成原因.

在半导体和绝缘体中,材料本征的晶格热导率取决于其内部的声子及其散射过程,可由声子的玻尔兹曼输运方程 (Boltzmann transport equation) 描述. 基于零温的第一性原理方法计算并预测材料晶格热导率的准确程度,受到原子间作用力的计算和非弹性声子散射机理选取的双重影响^[19]. 不同于利用冻声子法^[20,21]得到简谐及非谐力常数的常规手段,本文采用考虑了有限温度效应的第一性原理分子动力学 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 的方法,覆盖了填充原子全部的相互作用,即充分考虑“全”相互作用的力常数. 本文以 YbFe₄Sb₁₂ 为例模拟填充原子这种大幅偏离平衡位置的振动行为,并捕捉得到其更为接近真实情况的轨迹与受力信息. AIMD 的结果结合 Hellman 等^[22,23]最近发展的温度相关有效势场 (temperature-dependent effective potential, TDEP) 方法,统计其动力学轨迹和相应的原子受力信息,拟合得到有效的二阶、三阶力常数. 这实质上是将填充原子的作用等效为非谐作用进行考虑. 在声子非弹性散射方面,仍以三声子过程为主要散射机理,计算声子自能与寿命,以及晶格热导率. 通常情况下,这种做法在非谐作用较强的材

料中符合较好,但是对于可能存在的非微扰的散射机理却难以给予恰当的过程描述和机理解释. 从反证的角度来讲,将计算得到的晶格热导率和实验结果相比较,进而检验填充原子引入的散射机理是否具有非微扰的特征,则可以为解释相关体系热导率降低的机理提供清晰的线索. 因此,为了突出填充原子在热输运微观过程的影响,选用 Yb 原子对方钴矿进行填充. 由于满填充体系具有最好的空间对称性和最少的计算量,且 CoSb₃ 存在填充量上限我们选用 YbFe₄Sb₁₂ 进行研究.

2 计算方法

非谐作用是声子与声子碰撞散射的主要原因,它会使声子的频率发生变化,而且峰也会产生一定的展宽,后者意味着声子存在着有限的寿命. 晶体的势能展开形式可以写为

$$U = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \frac{1}{6} \sum_{ijk\alpha\beta\gamma} \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} u_i^\alpha u_j^\beta u_k^\gamma + \dots, \quad (1)$$

其中, Φ_0 为势能的常数项; u_i 分别为原子 i 的位移; $\alpha\beta\gamma$ 为笛卡尔分量的指标; $\Phi_{ij}^{\alpha\beta}$ 和 $\Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$ 表示二阶与三阶力常数; (1) 式中右边的第二、三项分别为简谐势与立方非谐势,记为 U_2 与 U_3 . 其中立方非谐势的二次量子化形式可以写作三声子碰撞的形式,

$$U_3 = \sum_{\lambda\lambda'\lambda''} \Phi_{\lambda\lambda'\lambda''} \left(\hat{a}_\lambda + \hat{a}_{-\lambda}^\dagger \right) \left(\hat{a}_{\lambda'} + \hat{a}_{-\lambda'}^\dagger \right) \times \left(\hat{a}_{\lambda''} + \hat{a}_{-\lambda''}^\dagger \right), \quad (2)$$

这里 $\lambda = (\mathbf{q}, j)$, $-\lambda = (-\mathbf{q}, j)$, 其中 $\mathbf{q}, j$ 分别为声子模式的波矢和所在格波数, $\hat{a}_\lambda^\dagger$ 和 $\hat{a}_\lambda$ 为声子模式 λ 的增加和湮没算符. $\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}$ 为参与散射的三个声子 λ, λ' 与 λ'' 间的作用强度,其表达式^[24,25]为

$$\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''} = \sum_{ijk} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{e_{\alpha i}^\lambda e_{\beta j}^{\lambda'} e_{\gamma k}^{\lambda''}}{\sqrt{M_i M_j M_k} \sqrt{\omega_\lambda \omega_{\lambda'} \omega_{\lambda''}}} \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \times e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r}_i + \mathbf{q}'\mathbf{r}_j + \mathbf{q}''\mathbf{r}_k)} \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''), \quad (3)$$

这里的 $\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'')$ 表达的是准动量守恒条件,即当 $\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''$ 为 0 或者等于倒格矢 $\mathbf{G}$ 的整数倍时取 1, 否则取 0. 在微扰理论下,考虑三声子过程为一阶近似,利用 Fermi's golden rule^[24]得到声子模式 λ 的自能虚部项 $\Gamma_\lambda(\omega)$,

$$\Gamma_{\lambda}(\omega) = \frac{\hbar\pi}{16} \sum_{\lambda'\lambda''} |\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}|^2 \times \left[(n_{\lambda'} + n_{\lambda''} + 1) \times \delta(\omega - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) + 2(n_{\lambda'} - n_{\lambda''}) \delta(\omega - \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''}) \right], \quad (4)$$

其中, n_{λ} 为平衡态时声子的占据数. 利用声子寿命和声子展宽 $2\Gamma_{\lambda}(\omega)$ 的关系, $\tau_{\lambda}(\omega) = 1/2\Gamma_{\lambda}(\omega)$, 可以计算得到晶格热导率 $\kappa_L = \frac{1}{NV} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda}^2 \tau_{\lambda}$, 其中, C_{λ} 为摩尔热容.

采用基于密度泛函理论的平面波基矢软件 VASP 软件包进行第一性原理分子动力学的模拟, 采用缀加平面波的方法, 交换关联势采取广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式, 平面波截断能为 300 eV, 在正则系综下模拟了 YbFe₄Sb₁₂ 的 $2 \times 2 \times 2$ (272 个原子) 超胞在 300, 400, 500 和 600 K 等温度下的动力学过程, 其中温度控制采取了 Nosé thermostat 的热浴, 布里渊区积分仅限于 Γ 点, 在系统达到平衡状态后模拟时间在 30 ps 以上, 模拟时间步长为 2 fs. 为考虑热膨胀的因素, 不同温度下 YbFe₄Sb₁₂ 的晶胞常数采用了 quasi-harmonic approximation (QHA) 方法进行估算, 所用的软件为 phonopy [20]. 使用 TDEP 软件 [22,23] 对 AIMD 中原子的轨迹与受力进行最小二乘法拟合, 进而得到二阶与三阶力常数. 该方法中考虑了平移不变性和晶格自身的对称性, 以减少力常数矩阵中所需拟合的独立矩阵元数目, 进而减少了计算量. 在计算中, 取二阶力常数的截断半径大致为 10 Å, 三阶力常数的截断半径为 5.0 Å. 这是由于通常情况下三阶力常数比较小 [26], 只需考虑较为邻近的三原子对的受力情况即可. 在二阶和三阶力常数的基础上, 采用 $11 \times 11 \times 11$ 的 q 点网格来计算 YbFe₄Sb₁₂ 的声子寿命以及晶格热导率等热输运性质.

3 结果与讨论

所用 AIMD 模拟结合 TDEP 的方法的特点, 能够从更趋实际的原子运动轨迹中统计分析出材料的力常数等内在性质. 高温下材料内部原子大幅振动, 并带来显著的非谐效应等, 是这一方法的长处所在 [23]. 而在低温或者材料内原子位移参数 (atomic displacement parameters, ADP) 比较小的情况下, 该方法和冻声子法的图像趋向一致.

方钴矿材料最显著的特点是框架部分与填充原子在振动幅度存在着较大的差别, 框架原子主要是围绕着平衡位置附近做较小的振动, 而填充原子的振动幅度是前者的 3—5 倍之多. 在讨论填充体系 YbFe₄Sb₁₂ 之前, 用 AIMD 结合 TDEP 方法计算纯方钴矿 Co₄Sb₁₂ 的热输运性质, 来检验这一方法的有效性与准确性.

3.1 纯方钴矿材料 Co₄Sb₁₂ 的声子输运性质

用 AIMD 模拟 300 K 时 Co₄Sb₁₂ 的动力学行为, 并用 TDEP 拟合得到其二阶与三阶力常数, 计算得到了声子寿命和晶格热导率的结果, 如图 1 所示. 从图 1 (a) 中可以看出 Co₄Sb₁₂ 的声子寿命

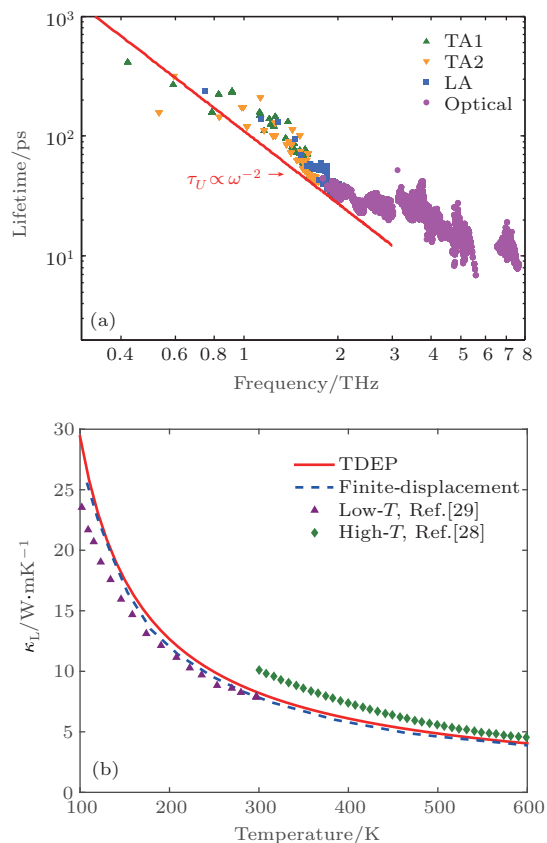


图1 使用 TDEP 方法计算的 Co₄Sb₁₂ (a) 在 300 K 的声子寿命随频率变化的关系, (b) 晶格热导率 κ_L 的温度依赖关系 (红线), 其中低温和高温实验晶格热导率分别来自 Nolas 等 [29] 和 Chen 等 [28] 的研究, 作为对照的冻声子法计算的 κ_L (蓝色虚线) 来自于 Guo 等 [30] 的研究.

Fig. 1. (a) Phonon lifetimes of Co₄Sb₁₂ at 300 K vs. frequency and (b) its lattice thermal conductivity vs. temperature, calculated by TDEP (red solid line). The experimental data of κ_L at low and high temperature is from references of Nolas et al. [29] and Chen et al. [28] respectively. The referent calculated κ_L by finite-displacement approach (blue dash line) is from reference of Guo et al. [30].

$\tau_{\lambda}(\omega)$ 正比于 ω^{-2} . 通常来说, 非谐作用所带来的声子非弹性散射机理主要为三声子 U 过程, 其声子寿命的表达式具有 $\tau_U \propto \omega^{-2}$ 的关系^[27]. 这一结果表明了在纯方钴矿 $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 中, 三声子过程是其主要的散射机理. 因此, 在三声子框架下计算得到的晶格热导率同实验结果^[28,29] 符合得比较好, 而且该结果与 Guo 等^[30] 用冻声子方法计算的结果 (GGA potential 的结果) 几乎一致, 见图 1(b). 这说明用 AIMD 模拟结合 TDEP 方法计算材料热输运性质, 确实是有效可行的.

3.2 全填体系 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 的声子输运性质

不同于纯方钴矿材料 $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 仅用三声子相互作用就能计算得到较为准确的热导率结果, 填

充原子的引入使得体系的热导计算变得复杂起来. 为研究填充原子对于方钴矿材料热输运性质的影响, 计算了 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 在 300 K 时的声子寿命的频率变化关系, 并分析了填充原子振动模式的局域性特征, 以及这些模式在寿命上所具有的特点. 从图 2(b) 中可以看到, 相比于纯的体系 $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 的声子寿命整体降低了许多, 这表明后者的非谐作用比纯的体系增强了很多. 其中低频的声学支模式和部分光学支模式的寿命满足 ω^{-2} 的关系, 但是在填充原子振动频率附近的模式, 其寿命相比 $\tau_U \propto \omega^{-2}$ 趋势有着显著的降低. 考虑到 TDEP 方法仍是在微扰近似的前提下, 以三声子过程为主要框架来计算声子输运性质的这一特点, 我们认为这是由于填充原子的引入带来了非常规的声子散射机理所致.

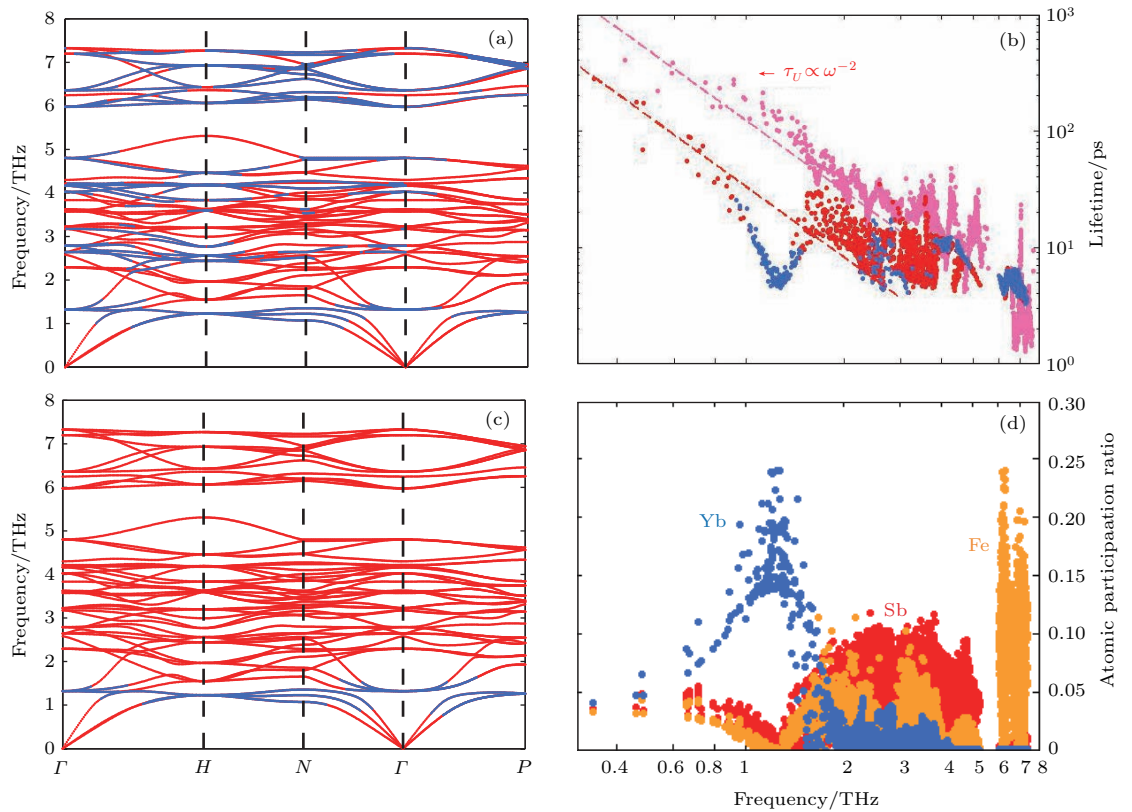


图2 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 的声子色散关系 (a), (c) 和声子寿命的频率变化关系 (b), 以及不同频率的原子参与率 APR 分布 (d), 其中 (a) 和 (b) 中的蓝色部分为声子参与率 $PR < 0.2$ 部分, 红色部分为 $PR > 0.2$ 部分, (b) 中粉红色点为 $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 的声子寿命, (b) 中虚线为拟合得到的各自颜色部分的频率变化趋势, 均为 ω^{-2} 关系, (c) 中蓝色部分为填充原子 APR(Yb) > 0.1 的部分

Fig. 2. Calculated phonon dispersions of $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ (left), its phonon lifetimes (b) and atomic participation ratio for phonon modes of $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ (d). Blue parts of top panels (a), (b) mean modes with low PR ($PR < 0.2$). In panel (b) pink dots are phonon lifetimes of $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, while red ($PR > 0.2$) and blue dots ($PR < 0.2$) are lifetimes of $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$, and dash lines are fitted ω^{-2} trends of lifetimes for U process. In panel (c), blue part means phonon modes with high APR of Yb, which is larger than 0.1.

为分析这部分振动模式的性质及其与 Yb 的关系, 计算了声子参与率 $p(\omega_\lambda)$ (participation ratio, PR) 和原子参与率 $p_i(\omega_\lambda)$ (atomic participation ratio, APR), 它们分别描述了所有原子在声子模式 λ 中的参与程度^[31]与不同原子 i 对于声子模式 λ 的贡献^[32], 其公式如下:

$$p(\omega_\lambda) = \frac{\left(\sum_{i=1}^N |\mathbf{u}_i(\omega_\lambda)|^2 \right)^2}{N \sum_{i=1}^N |\mathbf{u}_i(\omega_\lambda)|^4}, \quad (5)$$

$$p_i(\omega_\lambda) = \frac{|\mathbf{u}_i(\omega_\lambda)|^2}{\left(N \sum_{i=1}^N |\mathbf{u}_i(\omega_\lambda)|^4 \right)^{1/2}}, \quad (6)$$

其中, $\mathbf{u}_i(\omega_\lambda) = \mathbf{e}(\omega_\lambda, i)/\sqrt{M_i}$ 为原子 i 的振幅. 当 $PR \approx 1.0$ 时, 表明大部分的原子都有参与到此声子的运动, 具有集体激发和传播的特性; 而 $PR < 0.2$ 表征的则是局域振动模, 即只有少数的几个原子具有较大的振动, 其他的原子振幅很小或者没有参与振动^[32,33].

图 2(b) 中偏离 $\tau_U \propto \omega^{-2}$ 关系的振动模式, 其 PR 值恰好小于 0.2, 可知这部分模式为局域振动模式. 这些低频局域模式的波矢分布可参见图 2(a) 中 0—2 THz 范围内的蓝色部分. 而原子参与率 APR 的分析能够帮助我们找到这些局域模式中的主要参与原子. 图 2(d) 中 0.8—1.4 THz 范围内 Yb 的参与率要远高于框架原子 Fe 和 Sb, 这一频率范围又和图 2(b) 中的低频局域振动模重合, 其波矢分布 (图 2(c) 中蓝色部分) 与图 2(a) 中局域振动模式的低频部分一致. 这些表明填充原子 Yb 的振动属于分布在较大的波矢区间内的低频局域振动模. 因此可以认为声子寿命偏离 ω^{-2} 关系所对应的散射机理, 实际是由填充原子 Yb 主导的局域振动模式参与的声子散射过程. 这一物理过程的实质是在材料内部传播的晶格声子, 借助填充原子与局域振动模发生不停的转换, 而这种振动特征的变换, 正是除去较强非谐作用之外填充方钴矿材料热阻的主要来源. 这种相似的结论在 Pailhès 等^[32]的研究中也有所体现. 因此, 鉴于填充原子 Yb 的局域振动特点, 其对于晶格框架的影响原则上可以近似认为具有累加的特点, 即当 Yb 的填充量减小时, 填充体系的非谐作用以及非常规的声子散射均会减弱. 实验上填充体系晶格热导率随填充量增加而降

低^[34], 也印证了这一点.

从以上讨论中, 我们对填充原子带来的散射机理有了较为初步的整体了解. 接下来从细节的角度来验证这一论断, 并分析填充原子在低热导率成因中所起的具体作用. 通常来讲, 非谐作用对于材料声子谱的影响, 主要表现在声子的峰位和半高宽, 峰位的变化即为频率的位移, 展宽则表明存在着声子的阻尼, 意味着其有限的声子寿命. 这分别对应着声子自能 $\Sigma(\Omega) = \Delta(\Omega) + i\Gamma(\Omega)$ 中的实部 Δ 与虚部 Γ , 其中 $\Omega = E/\hbar$, E 为中子的探测能量, 这些都可以在声子的中子散射截面 $\sigma_\lambda(\Omega)$ 中得到比较直观的反映. 其公式^[35]写作

$$\sigma_\lambda(\Omega) \propto \frac{2\omega_\lambda \Gamma_\lambda(\Omega)}{(\Omega^2 - \omega_\lambda^2 - 2\omega_\lambda \Delta_\lambda(\Omega))^2 + 4\omega_\lambda^2 \Gamma_\lambda^2(\Omega)}, \quad (7)$$

其中 ω_λ 为声子模式 λ 的本征频率.

图 3(a) 为 Γ - P 方向中子散射截面的计算结果. 声子模式振动特征的分析, 显示出 YbFe₄Sb₁₂ 的低频声子具有类似于 clathrate 的 avoid crossing^[36] 的特征, 如图 3(a) 中标识的横光学支 TO/TO', 与纵声学支 LA/LA', 在其相互临近的区域 (Q3 点附近) 产生作用, 然后彼此分开 (即为 TO' 与 LA' 部分). 可以看出 TO/TO' 的展宽都比较大, 相应地寿命都比较小. 从图 2 的结论中, 我们了解到这部分振动模式中 Yb 的贡献很大, 通过分析振动模式中 Yb 原子的权重 $|\mathbf{e}(\lambda, \text{Yb})/\sqrt{M_{\text{Yb}}}|^2$, 定量地得到了在 avoid crossing 前后部分 TO/TO', 以及 LA/LA' 中填充原子 Yb 在声子展宽上的具体贡献, 如图 3(b) 和图 3(c) 所示. 可以看到, Q1, Q2, Q4 和 Q5 处 TO/TO' 中 Yb 所贡献的展宽较为一致, 且都很高, 这说明 Yb 的振动模式寿命比较低. 而在 Q3 处, 由于相互作用, TO 中的 Yb 的振动有一部分转移到了 LA 中, 提高了 LA 的展宽. 如果将 Q3 处 TO 与 LA 展宽中 Yb 的贡献量加起来, 得到的 Yb 振动模式的展宽同 avoid crossing 前后 Q1, Q2, Q4 和 Q5 处也保持相近的水平. 这说明填充原子 Yb 的振动模式自身展宽比较大, 寿命很低, 而与之发生相互作用的声学支声子由于混入了低弛豫时间的填充原子 Yb 的振动, 其寿命也随之降低. 这种图像与填充原子 Yb 局域振动模参与的非常规的三声子过程, 令这部分模式的寿命比 ω^{-2} 关系更低的结果是相近的, 也能够部分地解释晶格热导率降低的原因.

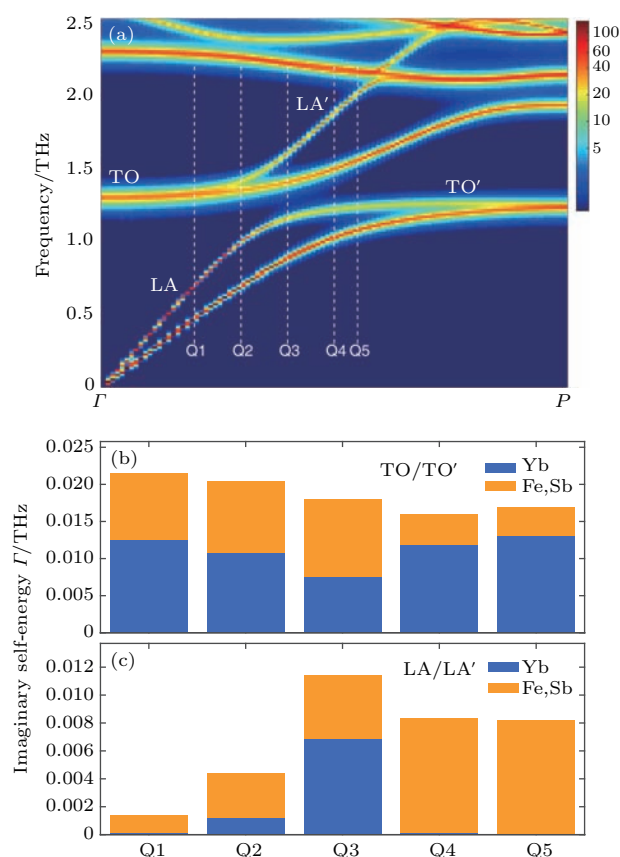


图3 YbFe₄Sb₁₂在 Γ - P 方向的(a)中子散射截面 σ 的计算结果,其中颜色表示峰的强度;(b)横光学支TO/TO';(c)纵声学支LA/LA'在avoid crossing前后部分的声子自能虚部 Γ ; (b)和(c)中Q1—Q5对应(a)中白色虚线标识的5个波矢,蓝色和橘色分别对应Yb和框架原子Fe/Sb各自的贡献量

Fig. 3. (a) Calculated scattering cross section of YbFe₄Sb₁₂ along Γ - P direction. Intensities is plotted on a logarithmic scale. Imaginary self energy $\Gamma(\omega)$ of TO/TO' branch (b) and LA/LA' branch (c) at Q1-Q5 wave vector points around the avoid crossing part, which are labeled in panel (a). In panels (b) and (c), blue and orange parts mean contributions of Yb and Fe/Sb atoms to $\Gamma(\omega)$ respectively.

3.3 动力学上填充原子的局域振动特征

以上讨论均是从晶格动力学的角度出发,以声子以及声子与声子相互作用为前提,即将晶体材料中原子的振动简化为声子这一集体振动的元激发行为.虽然前面的讨论中,确定了填充原子Yb的振动模式具有局域振动的特征,但是填充原子之间的在振动行为上的关联性质,以及是否适用于声子的图像,仍旧没有确切的结论.而这又是回答填充原子以何种方式与框架原子或晶格声子作用的物理图像上关键的基础问题.

我们从动力学的角度出发,分析填充原子与周围框架原子在微观运动过程中的关联性质,力求为理解其相互作用构建一个清晰而准确的物理图像.研究中引入了原子速度的相干性这一物理量,它实际上是归一化的原子速度的互关联谱.可以将原子对中的两个原子的速度理解为两个或随机或存在着某种程度线性关系的信号,它们在特定频率上的关联性质可以用互关联谱

$$s_{ij}(\omega) = \int_0^\infty \langle v_i(0)v_j(\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau$$

来表示.借助于和卷积相似的数学手段,除下原子 i 或 j 的速度自关联函数的功率谱 $s_{ii}(\omega)$ 或 $s_{jj}(\omega)$,得到归一化后的互关联谱,

$$c_{ij}(\omega) = \frac{|s_{ij}(\omega)|^2}{s_{ii}(\omega)s_{jj}(\omega)}, \quad (8)$$

这里称 $c_{ij}(\omega)$ 为原子 i 和 j 速度在频率 ω 上的相干性; $c_{ij}(\omega)$ 是一无量纲的数,取值范围为 $0 \leq c_{ij}(\omega) \leq 1$.当 $c_{ij}(\omega) \approx 1.0$ 时, $v_i(t)$ 和 $v_j(t)$ 是线性相关的;当 $c_{ij}(\omega) \approx 0$ 时, $v_i(t)$ 和 $v_j(t)$ 彼此之间是相互独立和随机的关系.

图4是分析YbFe₄Sb₁₂在600 K时AIMD的数据得到的填充原子Yb和框架原子Fe/Sb之间的速度关联性质的结果,其中原子对中原子的距离选为9.2 Å,即为晶胞Yb₂Fe₈Sb₂₄的周期长度.从YbFe₄Sb₁₂的声子分波态密度的结果中可知填充原子Yb振动模式的频率范围在1—1.3 THz, Sb原子的振动频率主要在1—5 THz, Fe的振动频率主要为6—7.5 THz.由图4可以看到,在1—1.3 THz的特征振动频率范围内,原子对Yb-Yb的相干性小于0.1,可知其关联性非常弱.而框架原子Sb-Sb和Fe-Fe的在其特征振动频率范围的相干性均在0.35左右,其关联性比Yb要强很多.鉴于框架原子Fe/Sb这种具有关联性的运动,通常被解释为具有周期性和集体振动等元激发特征的晶格声子,基本可以认为填充原子Yb这种关联性较弱且周期性不明显的运动偏离了声子的图像,更倾向于彼此间相互独立的局域振动.有了这一认识,再将填充原子和框架部分的晶格声子间的作用解释为三声子过程则是不合适的.前面部分中用TDEP的三声子框架来计算声子输运性质,可以视作一种等效的处理,而等效的效果如何,则可以从其晶格热导率的计算结果直观地看出来.

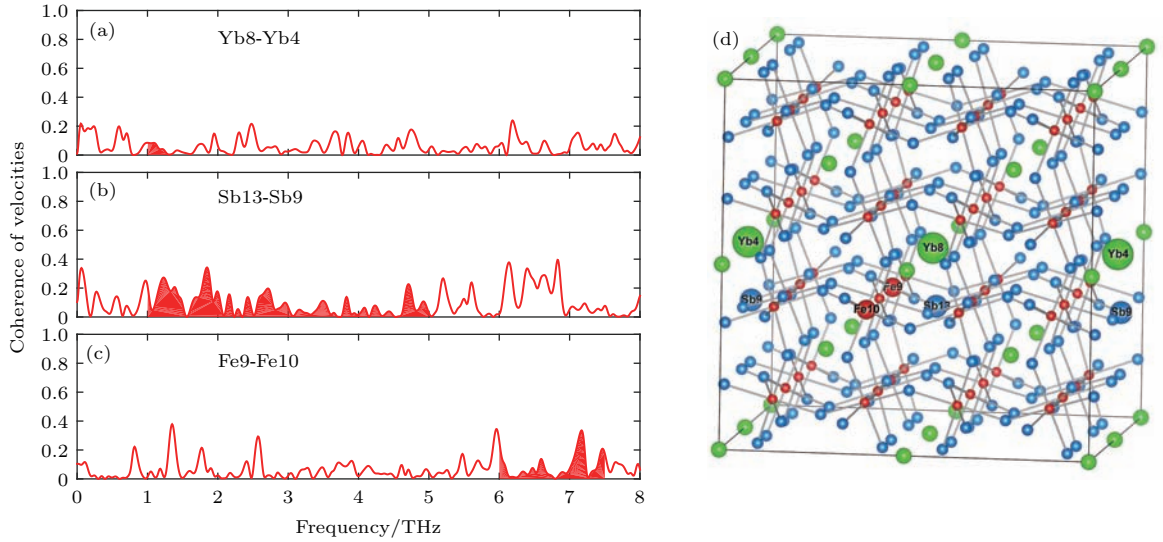


图4 在 600 K 时 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 中不同种类原子对 (a) Yb-Yb, (b) Sb-Sb, (c) Fe-Fe 的原子速度相关性. 为方便查看, 各自原子主要贡献的振动频率范围由红色填充作为标识, 且原子对中的原子编号在图 (d) 中均有标明, 其彼此间的距离均为 9.2 Å

Fig. 4. Coherence of velocities between pairs of atoms in $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ at 600 K: (a) Yb-Yb, (b) Sb-Sb, (c) Fe-Fe, and numbers behind atom name are index of these atoms in the supercell. As a guide to see, the portion under curves within the range of vibration frequency dominated by each element is filled with red color. Distances between pairs of atoms in (a)–(c) labeled in panel (d) are both 9.2 Å.

3.4 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 晶格热导率的计算与修正

如图 5 所示, 在 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 的晶格热导率的计算上做了以下的几点尝试. 首先用 300 K 时的二阶和三阶力常数, 计算得到的晶格热导率随温度变化的关系, 不出意料地满足 T^{-1} 的规律, 这是其散射机理以三声子过程为主所决定的. 然后, 考虑填充原子作用可能受温度的影响, 我们通过 AIMD 和 TDEP 方法得到了 300–600 K 几个不同温度下的力常数, 在三声子框架下分别计算得到各自温度下的晶格热导率. 可以看到其温度依赖关系不再为 T^{-1} 的关系, 变得和实验数据的趋势有些接近, 这说明考虑温度对于非谐或者填充原子作用的影响的思路是对的. 但是在数值上, 采用不同温度力常数得到的结果与实验结果仍然存在着一一定的差距. 结合动力学上原子关联性讨论的结果, 我们认为这种差距的原因在于三声子散射过程的图像不适用于填充原子与晶格声子的相互作用.

前面关于填充原子 Yb 的振动与声学支声子耦合, 并降低其寿命的表述, 也适合于共振散射的解释. 用共振散射的寿命形式 [37], 即

$$\tau_R^{-1}(\omega) = C^* \omega^2 / [(\omega_0^2 - \omega^2) + \Delta^2],$$

作为由 Yb 所主导的局域振动模式的寿命, 其他模式的声子寿命保持不变, 代入到热导率的计算中, 即

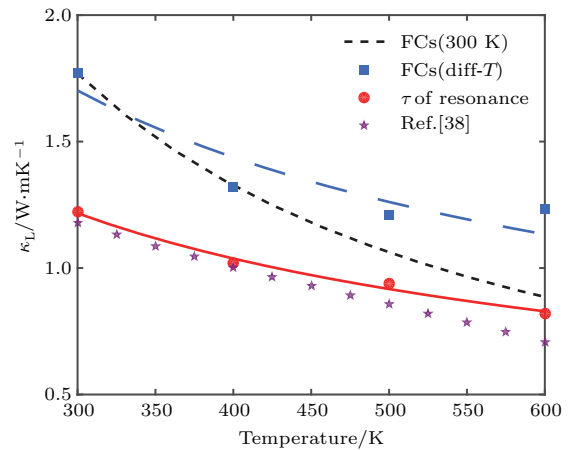


图5 用 TDEP 方法计算得到的 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 晶格热导率 κ_L 结果. 黑色虚线为 300 K 的单一力常数的计算结果, 蓝色方块为不同温度下力常数计算得到的 κ_L , 红色圆点为 Yb 振动模式寿命经过共振散射修正后所得到的 κ_L , 紫色五角星为 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 的实验晶格热导率结果, 蓝色、红色线为各自数据拟合所得趋势线

Fig. 5. Calculated lattice thermal conductivity κ_L of $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ vs. temperature through TDEP method. Black dash line is the calculated κ_L with 2nd/3rd force constants at 300 K and is proportional to $1/T$. Blue squares are κ_L of 300–600 K calculated by 2nd/3rd force constants at each temperature. Red dots are κ_L got by modified lifetimes of Yb-dominant modes by resonant scattering form. Blue dash line and red solid line are fitted by the data of blue squares and red dots respectively. Purple pentagrams are experimental κ_L of $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ from Ref. [38].

$$\kappa_L = \frac{1}{NV} \left[\sum_{\lambda \notin \lambda_{Yb}} C_\lambda v_\lambda^2 \tau_U(\lambda) + \sum_{\lambda_{Yb}} C_{\lambda_{Yb}} v_{\lambda_{Yb}}^2 \tau_R(\lambda_{Yb}) \right], \quad (9)$$

则可以将晶格热导率大致降低到了和实验结果^[38]相近的水平. 这说明了填充原子降低晶格热导率的原因, 需要用超出三声子过程的非微扰的散射机理来解释, 而共振散射是其中的一种可能.

4 结 论

以全填充方钴矿 $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ 为例, 采用第一性原理分子动力学模拟 (AIMD), 并结合温度相关有效势场 (TDEP) 的方法研究了填充原子在热输运过程中的作用, 发现填充原子 Yb 的振动模式具有强烈的局域特征, 其降低晶格热导率的机理超出了三声子倒逆过程的范畴. 由于 AIMD 充分考虑了有限温度下填充原子与框架的相互作用, 而 TDEP 方法将之纳入到了等效的非谐力常数内. 在此基础上计算得到的声子输运性质表明, Yb 局域振动模式通过与声学支耦合, 确实大幅降低了声学支模式的寿命, 但是将之作为三声子倒逆过程考虑, 理论计算的晶格热导和实验结果存在着严重的偏离. 而且动力学过程中原子运动的关联性分析表明, 填充原子 Yb 的运动存在明确的局域和独立特征, 不符合声子周期性的集体振动图像, 所以填充原子散射晶格声子、贡献热阻的机理具有超出传统三声子框架的特征. 将填充原子 Yb 局域振动模式的寿命做共振散射的修正, 可以将晶格热导率的计算结果降到和实验相符的水平. 因此, 在类似于 Yb 原子填充体系中, 即在填充方钴矿体系中存在强烈且孤立的局域振动模时, 填充原子的局域振动通过与声学支声子耦合, 以共振散射为主、声子间相互作用为辅的形式大幅降低传热声子的寿命, 进而降低了材料的晶格热导率.

参考文献

- [1] Shi X, Xi L L, Yang J, Zhang W Q, Chen L D 2011 *Physics* **40** 710 (in Chinese) [史迅, 席丽丽, 杨炯, 张文清, 陈立东 2011 物理 **40** 710]
- [2] Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M 1999 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** 89
- [3] Shi X, Bai S, Xi L, Yang J, Zhang W, Chen L, Yang J 2011 *J. Mater. Res.* **26** 1745
- [4] Rull-Bravo M, Moure A, Fernández J F, Martín-González M 2015 *RSC Adv.* **5** 41653
- [5] Shi X, Yang J, Salvador J R, Chi M, Cho J Y, Wang H, Bai S, Yang J, Zhang W, Chen L 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 7837
- [6] Rogl G, Aabdin Z, Schafler E, Horky J, Setman D, Zehetbauer M, Kriegisch M, Eibl O, Grytsiv A, Bauer E 2012 *J. Alloys Compd.* **537** 183
- [7] Xi L L, Yang J, Shi X, Zhang W Q, Chen L D, Yang J H 2011 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **41** 706 (in Chinese) [席丽丽, 杨炯, 史迅, 张文清, 陈立东, 杨继辉 2011 中国科学: 物理学力学天文学 **41** 706]
- [8] Slack G A, Tsoukala V G 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 1665
- [9] Nolas G, Cohn J, Slack G 1998 *Phys. Rev. B* **58** 164
- [10] Huang L F, Li Y L, Ni M Y, Wang X L, Zhang G R, Zeng Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 306 (in Chinese) [黄良峰, 李延龄, 倪美燕, 王贤龙, 张国仁, 曾雄 2009 物理学报 **58** 306]
- [11] Keppens V, Mandrus D, Sales B C, Chakoumakos B C, Dai P, Coldea R, Maple M B, Gajewski D A, Freeman E J, Bennington S 1998 *Nature* **395** 876
- [12] Hermann R P, Jin R, Schweika W, Grandjean F, Mandrus D, Sales B C, Long G J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 135505
- [13] Dimitrov I K, Manley M E, Shapiro S M, Yang J, Zhang W, Chen L D, Jie Q, Ehlers G, Podlesnyak A, Camacho J, Li Q 2010 *Phys. Rev. B* **82** 174301
- [14] Feldman J L, Singh D J, Mazin I I, Mandrus D, Sales B C 2000 *Phys. Rev. B* **61** R9209
- [15] Koza M M, Johnson M R, Viennois R, Mutka H, Girard L, Ravot D 2008 *Nat. Mater.* **7** 805
- [16] Li W, Mingo N 2015 *Phys. Rev. B* **91** 144304
- [17] Qiu W, Xi L, Wei P, Ke X, Yang J, Zhang W 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 15031
- [18] Qiu W, Ke X, Xi L, Wu L, Yang J, Zhang W 2016 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **59** 627001
- [19] Broido D A, Malorny M, Birner G, Mingo N, Stewart D A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231922
- [20] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [21] Li W, Carrete J, A. Katcho N, Mingo N 2014 *Comput. Phys. Commun.* **185** 1747
- [22] Hellman O, Steneteg P, Abrikosov I A, Simak S I 2013 *Phys. Rev. B* **87** 104111
- [23] Hellman O, Abrikosov I A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 144301
- [24] Srivastava G P 1990 *The Physics of Phonons* (Boca Raton: CRC press) p88
- [25] Hellman O, Broido D A 2014 *Phys. Rev. B* **90** 134309
- [26] Li C W, Hellman O, Ma J, May A F, Cao H B, Chen X, Christianson A D, Ehlers G, Singh D J, Sales B C, Delaite O 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 175501
- [27] Slack G A, Galginitis S 1964 *Phys. Rev.* **133** A253
- [28] Chen L D, Kawahara T, Tang X F, Goto T, Hirai T, Dyck J S, Chen W, Uher C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1864
- [29] Nolas G S, Fowler G, Yang J 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 043705
- [30] Guo R, Wang X, Huang B 2015 *Sci. Rep.* **5** 7806
- [31] Hafner J, Krajci M 1993 *J. Phys.: Condens. Matter* **5** 2489

- [32] Pailhes S, Euchner H, Giordano V M, Debord R, Assy A, Gomes S, Bosak A, Machon D, Paschen S, de Boissieu M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 025506
- [33] Euchner H, Pailhès S, Nguyen L T K, Assmus W, Ritter F, Haghighirad A, Grin Y, Paschen S, de Boissieu M 2012 *Phys. Rev. B* **86** 224303
- [34] Zhao X Y, Shi X, Chen L D, Zhang W Q, Bai S Q, Pei Y Z, Li X Y, Goto T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 092121
- [35] Cowley R A 1968 *Rep. Prog. Phys.* **31** 123
- [36] Christensen M, Abrahamsen A B, Christensen N B, Juranyi F, Andersen N H, Lefmann K, Andreasson J, Bahl C R, Iversen B B 2008 *Nat. Mater.* **7** 811
- [37] Pohl R 1962 *Phys. Rev. Lett.* **8** 481
- [38] Qiu P F, Yang J, Liu R H, Shi X, Huang X Y, Snyder G J, Zhang W, Chen L D 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 063713

Thermal transport and microscopic dynamics in filled skutterudite $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ studied by *ab initio* molecular dynamics simulation*

Wang Yan-Cheng¹⁾²⁾ Qiu Wu-Jie¹⁾ Yang Hong-Liang¹⁾²⁾ Xi Li-Li³⁾
Yang Jiong³⁾ Zhang Wen-Qing¹⁾³⁾†

1) (State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

2) (University of Chinese Academy of Science, 19 Yuquan Road, Beijing 100049, China)

3) (Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 17 June 2017; revised manuscript received 27 September 2017)

Abstract

Filled skutterudite is a typical thermoelectric material with high thermoelectric figure of merit at intermediate temperatures. One of the important features is the low lattice thermal conductivity (κ_L) caused by the low frequency vibrations of filler atoms in the oversized void cages. In the past decades, it has been still under debate whether the underlying phonon scattering mechanism should be considered to be resonant scattering or enhanced three-phonon process. To clarify the role played by the filler atoms in reducing the lattice thermal conductivity, we study the microscopic dynamical process of filler and related interactions by means of *ab initio* molecular dynamics (AIMD) and temperature dependent effective potential (TDEP) technique. Firstly, we simulate the dynamical trajectories of fully filled skutterudite $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ at different temperatures through AIMD. In this approach, the nonlinear guest-host interactions at finite temperatures are taken into consideration naturally from dynamical trajectories. Then, we extract the effective temperature-dependent harmonic and anharmonic interatomic force constants (IFCs) by TDEP method through the statistical analyses of both trajectories and forces. The atomic participation ratios and lifetimes of phonon modes are calculated based on the effective IFCs. The results demonstrate that the local vibration modes of Yb couple with acoustic branches and reduce the lifetimes of the lattice phonons significantly. However, the calculated κ_L , which is on the assumption that the filler interacts with lattice phonons through three-phonon collision, still deviates from the experimental result. In order to rationalize the discrepancy, we analyze the correlation properties between different Yb atoms by velocity coherence in atomic dynamical motions. The localized and independent vibration characteristic of Yb is found in this analysis. This implies that the motions of Yb atoms deviate from the periodic and collective vibration excitation paradigm of phonon. Therefore, the mechanism for how filler atoms scatter lattice phonon and enhance thermal resistance is beyond three-phonon scattering process. We thus introduce resonant scattering into the lifetimes of Yb-dominant localized vibration modes, and so-calculated κ_L is in a good agreement with the experimental data. Overall, we come to a conclusion that both the phonon-phonon interaction and the resonant scattering due to the localized oscillators cause the low lattice thermal conductivity of $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$.

Keywords: filled skutterudite, finite temperature, correlation of atoms, beyond three-phonon scattering

PACS: 63.20.Pw, 63.20.kg, 63.20.dk, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.67.20171406

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51632005, 51572167, 11574333).

† Corresponding author. E-mail: wqzhang@t.shu.edu.cn