

二元氧化物 Yb_3TaO_7 的非晶状热传导机理*王学智^{1)†} 汤雨婷²⁾ 车军伟³⁾ 令狐佳璐¹⁾ 侯兆阳¹⁾

1) (长安大学理学院应用物理系, 西安 710064)

2) (湖南大学机械与运载工程学院, 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082)

3) (西安交通大学物理学院, 教育部物质非平衡合成与调控重点实验室, 西安 710049)

(2022年8月6日收到; 2022年12月12日收到修改稿)

具有非晶状热导率的固体材料在热能转换和热管理应用中备受青睐. 因此, 揭示晶体材料的非晶状热传导机理对于开发和设计低热导率材料至关重要. 本文运用原子模拟方法揭示了萤石结构二元简单晶体 Yb_3TaO_7 的非晶状低热导率的物理机理. 研究发现, 萤石 Yb_3TaO_7 的低热导率主要是由 O-Yb 和 O-Ta 之间的原子间结合力相差较大引起的. 这种相差较大的原子键可以极大地软化声子模式, 从而抑制声子输运. 振动模式分解显示, 萤石 Yb_3TaO_7 中的大多数声子模式位于 Ioffe-Regel 极限以下, 表现出强烈的扩散特征. 萤石 Yb_3TaO_7 中绝大部分 (> 90%) 的热流是通过扩散模式而不是传播模式传输. 因此, 萤石 Yb_3TaO_7 中的热传导表现出独特的类非晶特性. 同时发现, 萤石 Yb_3TaO_7 中的光学声子模式在热传导中发挥着重要的作用. 本文对于原子间结合力与低热导率之间关系的认识, 以及开发和设计低热导率材料提供了新思路.

关键词: 非晶热导率, 声子输运, 扩散声子, 热障涂层**PACS:** 61.43.Er, 51.20.+d, 02.70.Ns**DOI:** 10.7498/aps.72.20221581

1 引言

热障涂层 (TBC) 广泛应用于航空发动机和燃气轮机的高温热端部件表面, 以防止部件被高温腐蚀并提高热效率和服役寿命^[1]. 随着航空发动机和燃气轮机向更高温度和高推重比发展, 其内部温度也越来越高. 因此, 开发和设计具有超低热导率的 TBC 材料是提高航空发动机和燃气轮机高温服役性能的有效途径. 由于 TBC 材料为绝缘体, 热能在 TBC 材料中主要以晶格振动 (声子) 为热载体进行传导^[2]. 目前, 基于声子的缺陷工程和高熵工程是降低材料固有热导率的两种主要方式. 通过缺陷工程在基体材料中引入缺陷可显著阻碍声子输

运, 进而降低材料的热导率. 例如, Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 中的大量氧空位有效地降低了 ZrO_2 的热导率, 甚至当 Y_2O_3 的摩尔质量掺杂比为 12% 时出现了非晶热传导现象^[3]. 利用高熵工程在基体中引入外来原子增加材料的结构复杂性亦可使声子发生“瑞利散射”, 进而获得低热导率. Zhu 等^[4] 报道了高熵 TBC 材料 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有类似非晶的超低热导率. 虽然缺陷和高熵工程可有效地减少热导率, 但它们也带来一些科学和工程上的挑战. 例如, 当 Y_2O_3 的摩尔质量掺杂比超过 12% 时, YSZ 的热导率将达到极限^[3]. 同时, 过多的氧空位又会降低 YSZ 的力学稳定性和断裂韧性^[5]. 同样, 高熵工程法会提高成本以及技术复杂性. 例

* 国家自然科学基金 (批准号: 12204063)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 300102122112) 和陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2020JQ-339) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xzh_wang@chd.edu.cn

如, 利用物理气相沉积 (PVD) 或等离子体喷雾 (PS) 制备高熵涂层的过程中, 由于各元素的蒸发度不同, 所获得试样的成分通常会偏离所需的成分, 甚至有可能无法制备出所需的试样^[6]. 因此, 在简单体系的材料中实现低热导率就显得非常重要.

相对于晶体材料, 完全无序或非晶材料具有非常低的热导率^[7]. 稀土钽酸盐 Yb_3TaO_7 通常具有两种晶体结构, 即无序的萤石结构 (fluorite, F) 和有序的冰镁石结构 (weberite, W)^[8]. 近年来, 萤石结构的 Yb_3TaO_7 成为一种重要的 TBC 材料, 并且由于其低热导率和优异的相位稳定性而引起了研究人员极大的兴趣^[9]. 有趣的是, 尽管这种晶体材料成分简单, 却拥有反常的非晶状热传导特性. 然而, 目前对这种低热导率的微观机理仍不清晰. 特别是, 对其表现出的非晶状热传导的机理还缺乏深入理解. 揭示这些机制有利于低热导率材料的开发和设计. 另一方面, 实验测得的热导率通常因试样密度和热辐射的存在而变化^[10,11]. 因此, 仅依靠实验手段研究萤石 Yb_3TaO_7 在更广泛温度范围内的固有热输运性质是具有挑战性的. 为此, 采用原子模拟来研究 Yb_3TaO_7 的固有热导率及其机理.

在本文中, 首先利用分子动力学 (MD) 计算了 Yb_3TaO_7 在 300—1500 K 温度范围内的热导率. 接着, 利用声子谱能量密度和晶格动力学揭示了 Yb_3TaO_7 中的声子模式. 最后, 利用双通道声子模型定量计算了 Yb_3TaO_7 中各声子模式对热导率的贡献. 研究发现, 波动的原子间相互作用所驱动的扩散声子模式导致简单成分的萤石 Yb_3TaO_7 表现出类似非晶的低热导率. 该研究表明, 可以通过增大化学键之间的差异性来软化声子模式, 进而可在简单材料中实现低热导率.

2 计算方法

图 1 所展示的是萤石型和冰镁石型 Yb_3TaO_7 的晶体结构. 对于萤石型 Yb_3TaO_7 , 其晶体结构的空群为 $Fm\bar{3}m$, Yb 和 Ta 原子随机占据 $4a$ (0, 0, 0) 位点, 氧原子和 $1/8$ 的氧空位随机占据 $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) 位点. 对于冰镁石型 Yb_3TaO_7 , 其晶体结构的空群为 $C222_1$, Yb 原子占据 $4b$ (0, $1/2, 0$) 和 $8g$ ($x, y, 1/2$) 位点, Ta 原子占据 $4a$ (0, 0, 0) 位点, O 原子占据 $4c$ ($1/2, y, 1/4$), $16h$ (x, y, z) 和 $8g$ ($x, y, 1/4$) 位点. 本文中的 Yb_3TaO_7 超胞模型包含 $8 \times 8 \times 8$ 个原胞, 共有 6144 个原子.

Yb_3TaO_7 的原子间相互作用以基于刚体的波恩模型描述, 其表达式为

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

其中第一项是长程库仑势能, 后面两项为短程排斥势能. ϵ_0 为真空介电常数, r_{ij} 表示第 i 个原子和第 j 个原子之间的距离, q_i 和 q_j 表示相应的电荷, A_{ij} , ρ_{ij} 和 C_{ij} 是可调参数, 如表 1 所列. 同时, 采用精度为 1.0×10^{-6} 的 Ewald 近似算法来计算长程库仑势. 所有的计算都是通过 LAMMPS 软件来实现, 其中在三维空间的每个方向都是周期性边界, 并利用 Nose-Hoover 热浴法来控制体系的温度和压力.

Yb_3TaO_7 的热导率 (κ) 由基于波动耗散理论的平衡分子动力学 (equilibrium molecular dynamics, EMD) 计算而来, 具体表达式如 Green-Kubo (G-K) 公式所示^[14]:

$$\kappa = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle dt, \quad (2)$$

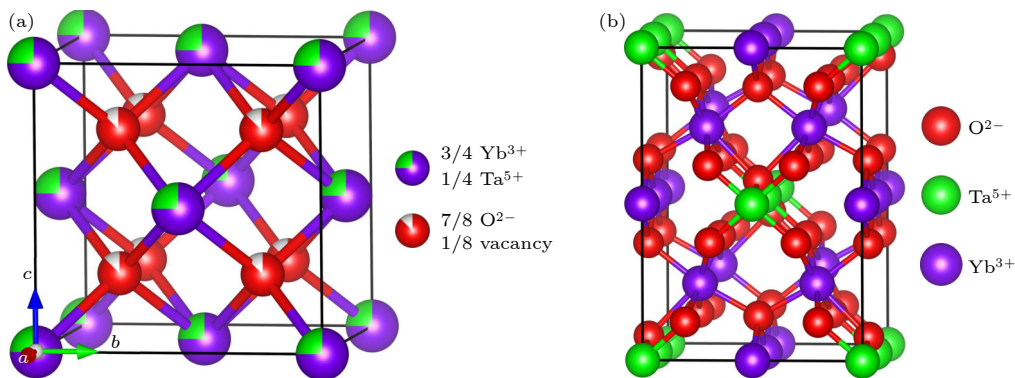


图 1 Yb_3TaO_7 (a) 萤石结构; (b) 冰镁石结构

Fig. 1. Yb_3TaO_7 : (a) Fluorite-type; (b) weberite-type.

其中 k_B 表示玻尔兹曼常数; T 表示温度; V 表示模拟体系的体积, $\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle$ 表示热流自相关函数 (heat current autocorrelation function, HCACF). EMD-GK 方法可消除模拟体系的尺寸效应, 即得到材料的固有热导率. 热电流 \mathbf{J} 计算表达式为

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \left[\sum_i \mathbf{r}_i \left(\frac{1}{2} m_i v_i^2 + U_i \right) \mathbf{v}_i + \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial U_j}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{v}_i \right) \mathbf{r}_{ij} \right], \quad (3)$$

其中 \mathbf{v}_i , \mathbf{r}_i , m_i , \mathbf{v}_i 和 U_i 分别表示第 i 个原子的速度、位置、质量、位力和势能. 本文对体系进行了 10 次独立计算以计算出平均热导率和误差.

表 1 Yb₃TaO₇ 的力场参数 [12,13]

Table 1. Force field parameters for Yb₃TaO₇ [12,13].

原子间作用	A/eV	$\rho/\text{\AA}$	$C/(\text{eV} \cdot \text{\AA}^6)$
O—O	9547.96	0.2192	32.00
O—Ta	1315.57	0.3690	0
O—Yb	1649.80	0.3386	16.57

本文采用声子谱能量密度 (spectral energy density, SED) 法计算 Yb₃TaO₇ 的声子色散关系. 该方法直接将原子的振动轨迹投影到振动模式上, 以确定振动能量在波矢-频率空间的分布 [15–18]:

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{q}, \omega_\lambda) &= \frac{1}{4\pi\tau_0 N_s} \\ &\times \sum_\alpha \sum_b^B m_b \left| \int_0^{\tau_0} \sum_{n_{x,y,z}}^{N_s} \dot{u}_\alpha \left(\begin{matrix} n_{x,y,z} \\ b \end{matrix}; t \right) \right. \\ &\times \exp \left[\mathbf{i}\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \left(\begin{matrix} n_{x,y,z} \\ 0 \end{matrix} \right) - i\omega_\lambda t \right] dt \Big|^2, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 \mathbf{q} 表示波矢; ω 表示声子频率; τ_0 表示模拟时; N_s 表示模拟体系中的原胞数量; $u_\alpha \left(\begin{matrix} n_{x,y,z} \\ b \end{matrix}; t \right)$ 表示质量为 m_b 的原子在原胞 $n_{x,y,z}$ 内 α 方向的位移; \mathbf{r} 表示原胞的平衡位置.

晶格振动模式 (声子) 的分析基于经典晶格动

力学 (lattice dynamics, LD) 展开 [19]:

$$u_{i\lambda\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{m_i}} e_{\lambda,i\alpha} \exp(i\omega_\lambda t), \quad (5)$$

其中 $u_{i\lambda\alpha}$ 表示质量为 m_i 的原子在 α 方向的振动位移; $e_{\lambda,i\alpha}$ 表示声子本征矢量; ω_λ 表示模式 λ 的声子本征值 (频率); t 表示时间. 为了获得本征值 ω_λ , 需求解波动方程:

$$\omega_\lambda^2 \cdot \mathbf{e}_{\lambda,i\alpha} = \sum_{j\beta} \mathbf{D}_{\beta\alpha}^{ij} \cdot \mathbf{e}_{\lambda,j\beta}, \quad (6)$$

其中 \mathbf{D} 表示动力学矩阵. \mathbf{D} 可根据下式计算而来:

$$\mathbf{D}_{\beta\alpha}^{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 E_p}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}}, \quad (7)$$

式中, E_p 表示总势能.

3 结果与讨论

3.1 热导率

为了对比研究, 本文以冰镁石结构的 Yb₃TaO₇ 为参照物. 在计算热导率前, 首先需要对模型和力场的可靠性进行验证. 为此, 将晶格常数、格林艾森常数和弹性模量的计算值与文献报道的实验值 [8] 进行了对比, 如表 2 所列. 从表 2 可以看出, 晶格常数的计算值与实验值非常吻合, 故本文的力场参数可以正确描述 Yb₃TaO₇ 的晶体结构. 格林艾森常数可以定量地描述固体材料中声子间的非简谐相互作用强度 [20], 故可用来验证力场描述声子的可靠性. 此外, 格林艾森常数的计算值与实验值也相当吻合. 最后, 对比了弹性模量, 因为弹性模量也与声子热输运有关. 从表 2 还可以看出, 弹性模量的计算值与实验值吻合较好. 总之, 通过对比 Yb₃TaO₇ 的结构参数和热力学性质的计算值与实验值, 证实了我们所采用力场的可靠性.

基于验证的原子模型和力场, 利用 EMD-GK 法计算了热导率. 为了获得 Yb₃TaO₇ 的固有热导率, 需要对模拟时间进行验证. 图 2(a) 和图 2(b) 显示的是萤石 Yb₃TaO₇ 在 1500 K 下的 HCACF 和

表 2 计算的 La₂Zr₂O₇ 和 Yb₃TaO₇ 的晶格常数、格林艾森常数和弹性模量

Table 2. Calculated lattice constants, Grüneisen constants, and elastic modulus for La₂Zr₂O₇ and Yb₃TaO₇.

材料	晶格常数/ \AA				格林艾森常数		弹性模量/GPa			
	计算值		实验值		计算值	实验值	计算值	实验值		
F-Yb ₃ TaO ₇	5.195	5.195	5.195	5.186	5.186	5.186 [9]	1.64	1.55 [9]	176	209 [9]
W-Yb ₃ TaO ₇	10.411	7.401	7.400	10.380	7.330	7.330 [8]	1.51	—	191	—

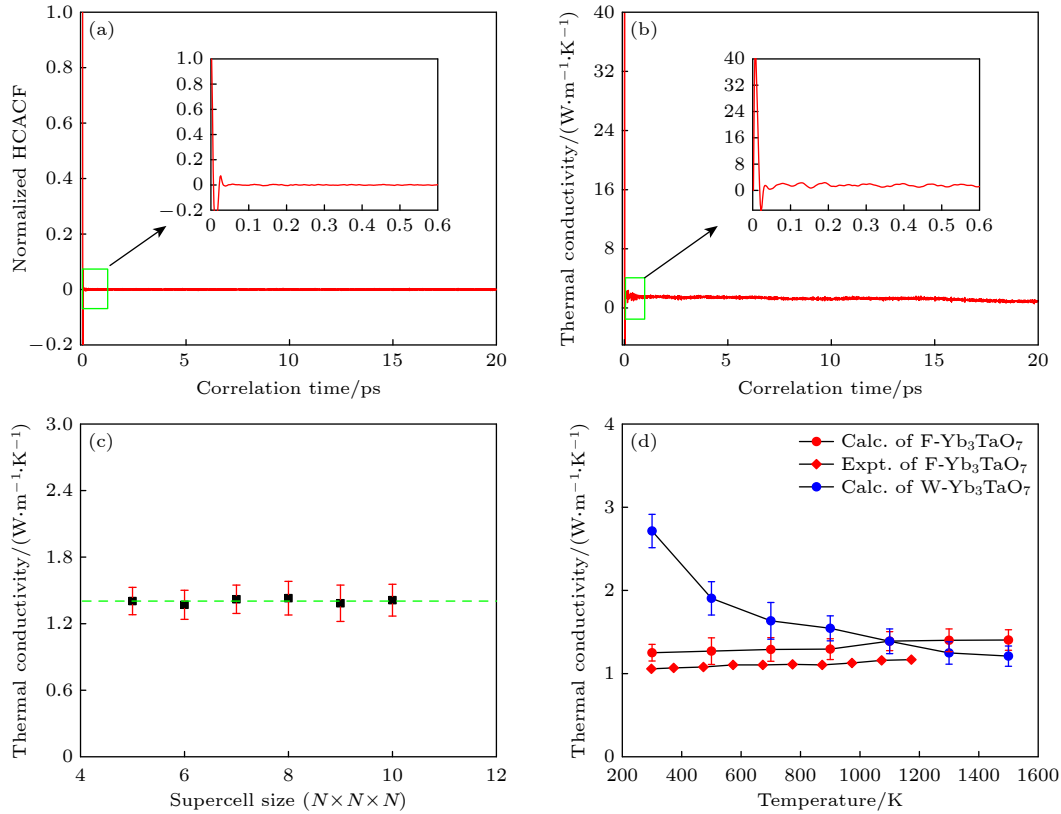


图 2 1500 K 温度下的热导率计算结果 (a) 归一化热流关联函数随关联时间的变化关系; (b) 热导率随关联时间的变化关系; (c) 不同超胞的热导率; (d) 热导率随温度的变化关系

Fig. 2. Calculated thermal conductivity at 1500 K: (a) Normalized HCACF versus correlation time; (2) thermal conductivity versus correlation time; (c) calculated thermal conductivity with different supercell; (d) temperature dependence of thermal conductivity.

热导率随关联时间的变化关系. 从图 2(a) 和图 2(b) 中可以看出, HCACF 随着关联时间的增加而迅速衰减, 同时热导率趋于收敛, 这与波动-耗散理论是一致的. 因此, 本文中使用的 20 ps 的关联时间足以获得收敛的热导率. 接着, 研究了超胞的大小对计算热导率的影响, 如图 2(c) 所示. 从图 2(c) 可以看出, 热导率随着超胞的大小的增加依然保持收敛, 这是因为本文中选取的超胞尺寸远大于声子平均自由程 (phonon mean free path, PMFP)(0.41—0.33 nm). 该结果同时与 EMD-GK 方法可以消除尺寸效应的原则是一致的. 总之, 上述结果说明本研究中选择的模拟时间和超胞尺寸足以获得固有的热导率.

图 2(d) 显示的是萤石型和冰镁石型 Yb₃TaO₇ 在 300—1500 K 的温度范围内热导率的计算结果. 同时, 将热导率的计算结果与文献报道的实验结果进行了对比. 从图 2(d) 可以看出, 萤石型 Yb₃TaO₇ 的热导率的计算结果与实验结果非常吻合, 但目前还没有冰镁石型 Yb₃TaO₇ 的热导率的实验报道. 计算结果表明, 萤石型 Yb₃TaO₇ 的热导率随温度

的增大而增大, 表现出反常的非晶热传导特征. 相反, 冰镁石型 Yb₃TaO₇ 的热导率随温度的增大而减小, 表现出经典的晶体热传导特征. 热导率对温度的依赖关系可定量地描述为

$$\kappa(T) = A + B(1/T)^n, \quad (8)$$

其中 A , B 和 n 是材料参数. 根据 (8) 式, 萤石结构和冰镁石结构的 n 值分别为 -0.08 和 1.032 . 更重要的是, 在低温下, 萤石结构的热导率远低于冰镁石结构的热导率. 上述结果表明, 萤石型二氧化物 Yb₃TaO₇ 具有类非晶的低热导率. 因此, 揭示这一现象背后的机理对于开发和设计低热导率的材料具有重要的意义.

3.2 声子散射

尽管 EMD-GK 计算给出了和实验值相一致的热导率, 但它并没给出关于声子层面的机理描述. 声子气模型 (PGM) 是理解微纳尺度热运输的经典模型^[21]. 假设晶体萤石 Yb₃TaO₇ 中所有声子模式都是正常模式, 即声子有明确的波矢和周期性

的本征矢量 (速度场). 基于 PGM, 萤石 Yb_3TaO_7 的微观热传导可描述为

$$\kappa_{\text{PGM}} = \frac{1}{3V} \sum_{\lambda} C(\omega_{\lambda}) v_g^2(\omega_{\lambda}) \tau(\omega_{\lambda}), \quad (9)$$

其中 V 是晶胞体积; $C(\omega_{\lambda})$ 是模式比热容; $v_g(\omega_{\lambda})$ 是声子群速度; $\tau(\omega_{\lambda})$ 是声子寿命 (弛豫时间). $C(\omega_{\lambda})$ 由玻色-爱因斯坦统计学计算:

$$C(\omega_{\lambda}) = \frac{\hbar^2 \omega_{\lambda}^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\lambda}}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\lambda}}{k_B T}\right) - 1\right]^2}, \quad (10)$$

其中 \hbar 是约化普朗克常数. 基于声子色散关系, 群速度 v_g 可根据公式 $v_g = \partial \omega / \partial q$ 计算而来. 利用洛伦兹函数拟合 SED 可计算出声子寿命 $\tau(\omega_{\lambda})$ ^[15]:

$$\phi(q, \omega_{\lambda}) = \frac{I}{1 + [(\omega_{\lambda} - \omega_c) / \gamma]^2}, \quad (11)$$

其中 I 表示 SED 的峰值; ω_c 表示峰中心对应的频率; γ 表示 SED 峰的半高宽 (HWHM). 据此, 声子寿命可表示为 $\tau_{\lambda} = 1/2\gamma$. 以 300 K 为例, 图 3 显示的是萤石 Yb_3TaO_7 的模式比热容、声子群速度和声子寿命的计算结果. 基于 PGM, Yb_3TaO_7 的热导率为 $0.36 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 该值远小于 EMD-GK 值

($1.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 以及实验值 ($1.10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). 如此大的差异表明, 基于 PGM 的单通道模型无法准确描述萤石 Yb_3TaO_7 的声子热传导性质. 事实上, 这并不是 PGM 第一次在描述声子热传导时失效. 例如, PGM 无法准确处理超晶格^[22] 和声子晶体中的相干声子^[23], 也无法处理 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[24] 和 $\alpha\text{-DX}$ ^[25] 中的扩散声子. 上述结果意味着萤石 Yb_3TaO_7 中包含不明确的声子模式, 而这些模式无法用 PGM 描述.

基于此, 利用 SED 考察了声子色散关系, 如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 萤石 Yb_3TaO_7 的色散关系只有在 1.5 THz 以下的声学支部分是清晰的, 而高频光学模式有很大的声子线宽且色散曲线极其模糊. 相比于萤石 Yb_3TaO_7 , 冰镁石 Yb_3TaO_7 的声子色散关系就显得相对清晰明确. 接着, 将 SED 投影到频率空间, 每个峰对应一支色散关系, 其峰宽和声子散射率有关. 从图 4 可以看到, 萤石 Yb_3TaO_7 的 SED 峰在低频时较尖锐, 而在高频时则明显变宽, 说明萤石 Yb_3TaO_7 中存在很强的声子散射. 然而, 冰镁石 Yb_3TaO_7 的 SED 峰相比于萤石 Yb_3TaO_7 更尖锐, 该结果与其相对清晰的色散关系相一致. 同时可以看到, 萤石 Yb_3TaO_7 的 SED 峰值远小于

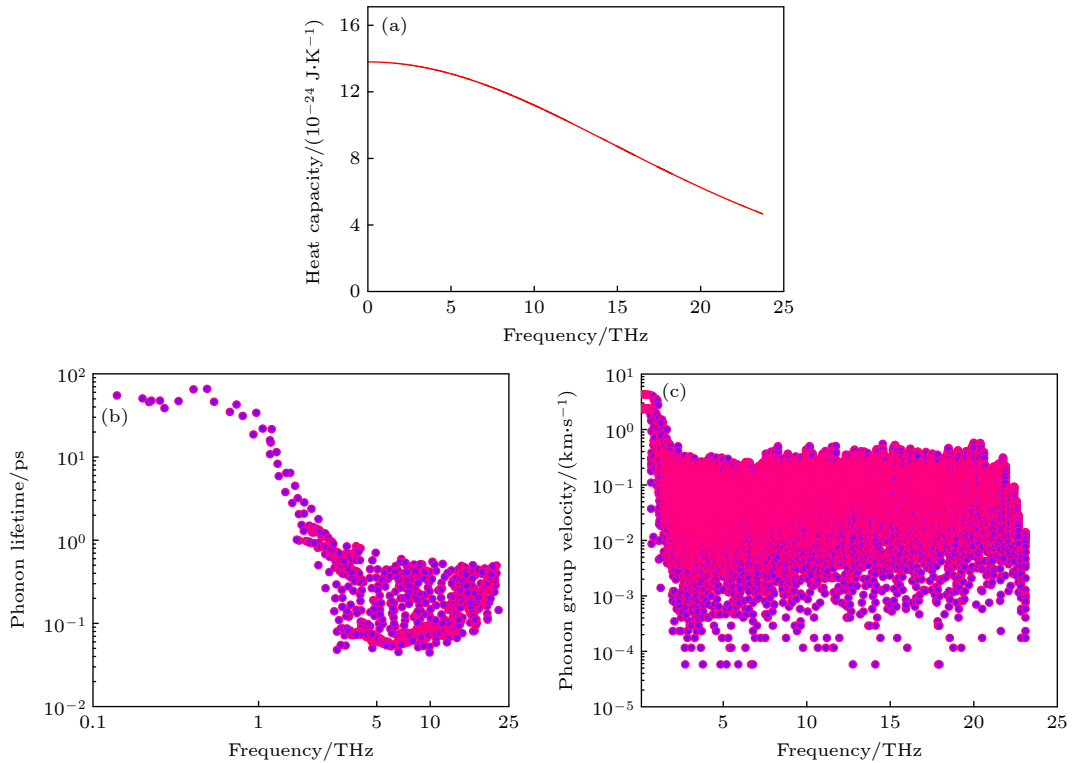


图 3 在 300 K 温度下, 萤石 Yb_3TaO_7 的热输运性质 (a) 模式比热容; (b) 声子寿命; (c) 声子群速度

Fig. 3. Thermal transport properties of F- Yb_3TaO_7 at 300 K: (a) Mode capacity; (b) phonon lifetime; (c) phonon group velocity.

冰镁石 Yb_3TaO_7 的 SED 峰值, 说明萤石 Yb_3TaO_7 中的声子模式具有非常低的振动能量和传热率, 进而表现为低热导率. 综上, SED 分析表明, 萤石 Yb_3TaO_7 由于强声子散射而包含非正常的声子模式.

萤石型和冰镁石型的 Yb_3TaO_7 具有完全相同的元素成份和氧空位浓度, 故离子半径差、离子质量差和氧空位无法解释萤石型 Yb_3TaO_7 的强声子散射. 声子是晶格的集体振动, 故强声子散射可能

和原子间相互作用有关. 目前, 还没有可以定量地描述声子散射率和原子间相互作用的理论. 因此, 分别计算了萤石型和冰镁石型 Yb_3TaO_7 的原子间相互作用力, 以给出定性解释. 如图 5(a) 所示, 萤石型 Yb_3TaO_7 中 O-Ta 和 O-Yb 之间的结合力差值远大于冰镁石结构中的差值, 即萤石型 Yb_3TaO_7 的原子间相互作用是高度不均匀的. 为了解释这种不均匀相互作用力对声子的散射, 以一维双原子链

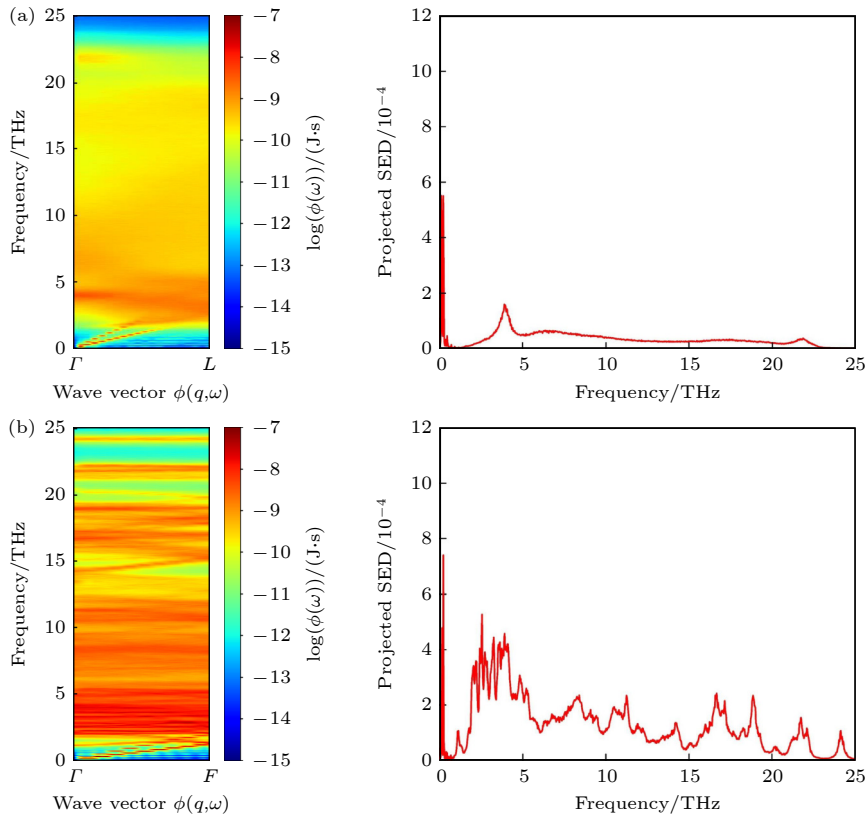


图 4 Yb_3TaO_7 的 SED 计算结果 (a) 萤石; (b) 冰镁石

Fig. 4. Calculated SED plots of Yb_3TaO_7 : (a) F-type; (b) W-type.

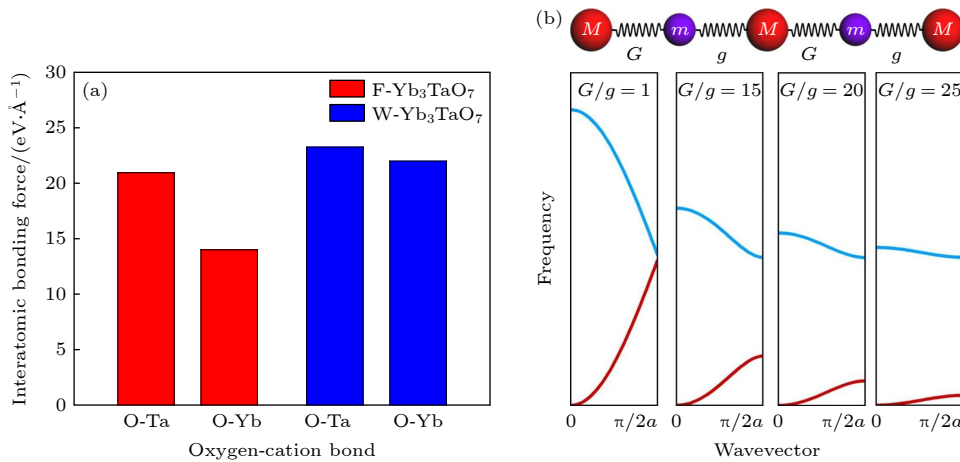


图 5 (a) 原子间相互作用力; (b) 一维双原子链的声子色散关系

Fig. 5. (a) Calculated interatomic bonding force; (b) phonon dispersion relationship of for a one-dimensional diatomic chain.

为例. 一维双原子链的声子色散关系为

$$\omega_k^2 = \frac{(M+m)(G+g)}{2Mm} \pm \frac{[(M+m)^2(G+g)^2 - 16MmGg \sin^2(ka/2)]^{1/2}}{2Mm},$$

其中 M 和 m 为相邻原子的质量; G 和 g 为相应的力常数 (详细推导过程请见 [补充材料](#)). 如图 5(b) 所示, 随着力常数 G 和 g 之间差异的增大, 声子模式变得软化, 声子群速度降低, 表明声子散射增强. 因此, 萤石型 Yb_3TaO_7 的强声子散射是由其高度不均匀的原子间相互作用所导致.

3.3 声子模式

上述内容揭示了萤石 Yb_3TaO_7 中存在非正常的声子模式及其原因. 为了直观地理解这些声子模式, 将声子本征矢量归一化到单位极化球上 [3]:

$$\varepsilon_{i,\lambda} = \frac{\sum_{\alpha} e_{i\alpha,\lambda}}{\sum_{\alpha} (e_{i\alpha}^* \cdot e_{i\alpha})}, \quad (12)$$

其中 $e_{i\alpha,\lambda}$ 表示第 i 个原子在模式 λ 中 α 方向的本征矢量; e^* 为共轭本征矢量. 如果一个给定的声子模式 λ 是正常的声子模式, 即它具有类似于平面波的周期性波矢和本征矢量, 那么它的极化矢量将聚

焦于极化球表面. 这种正常的模式即传播模式, 也叫作传播子 (propagons). 如果极化矢量随机地散布在极化球表面, 那么这种模式是不明确的, 对应于局域化模式和扩散模式, 也叫作局域子 (locons) 和扩散子 (diffusons). 如图 6 所示, 当频率范围小于 1.0 THz 时, 萤石和冰镁石型 Yb_3TaO_7 的声子极化均聚焦于球面上点, 这对应于具有明确色散关系的声学模式. 当频率范围扩大到 2.5 THz 时, 萤石结构的声子极化开始随机分布在球面上, 声子本征矢量的极化表现出明显的局域化特点. 然而, 冰镁石结构的声子极化仍聚焦于球面, 且可以分辨. 萤石结构中随机分布的模式对应于非正常模式. 最后, 我们将频率范围扩大到 25 THz. 从图 6 可以看出, 萤石结构中绝大多数的声子极化随机分布于球面而无法区分, 而冰镁石结构的大量声子聚焦于极化球的赤道区域. 这一显著差异是因为萤石结构的原子间相互作用是高度不均匀的, 而冰镁石结构的原子间相互作用是相对均匀的. 总之, 声子本征矢量的极化分析直观地证实了 Yb_3TaO_7 同时具有局域化和非局域化的声子模式.

接下来, 对整个声子谱进行了模式分解, 以精确确定局域子、传播子和扩散子的分布区间. 局域子可直接通过声子参与率 (participation ratio, PR)

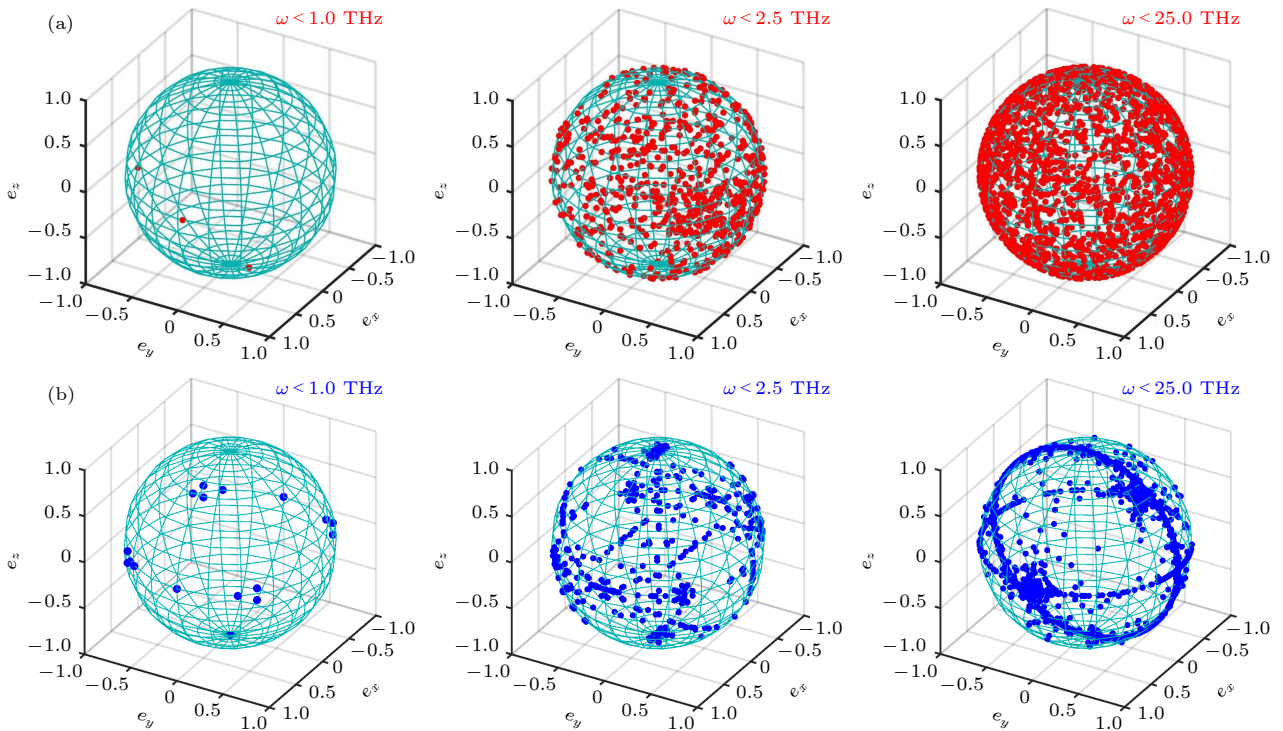


图 6 Yb_3TaO_7 在不同频率区间内的声子极化 (a) 萤石; (b) 冰镁石

Fig. 6. Phonon polarization of Yb_3TaO_7 in different frequency domains: (a) F-type; (b) W-type.

来确定^[26]:

$$PR_{\lambda} = 1 / \left[N \sum_i \left(\sum_{\alpha} e_{i\alpha,\lambda}^* \cdot e_{i\alpha,\lambda} \right) \right], \quad (13)$$

其中 N 是体系的总原子数. PR 定量地衡量了体系中有多少原子对给定的声子模式 λ 有贡献. 一般地, 如果 $PR < 0.1$, 则该模式是局域子. 如图 7(a) 和图 7(b) 所示, 萤石 Yb_3TaO_7 在高频有大量的局域子, 而冰镁石 Yb_3TaO_7 在低频和低频均存在少量的局域子. 这些局域子是局域化的振动模式, 对热传导的贡献可以忽略不计. 同时可以看到, 萤石结构的声子 PR 小于冰镁石结构的声子 PR, 说明非均匀的原子间相互作用抑制了声子模式的激发. 总的声子 PR 可以进一步投影到各原子上, 以确定不同的原子对声子模式的贡献:

$$PR_{g,\lambda} = \frac{\sum_{i \in g} e_{i\alpha,\lambda}^* \cdot e_{i\alpha,\lambda}}{N \sum_{i \in g} \left(\sum_{\alpha} e_{i\alpha,\lambda}^* \cdot e_{i\alpha,\lambda} \right)}. \quad (14)$$

如图 7(c) 所示, 萤石 Yb_3TaO_7 低于 7 THz 的低频声子主要来源于 Yb 原子的振动, 高于 7 THz 的高频声子主要来源于 O 原子的振动, 而 Yb 的振

动对声子的贡献相当小. 此外, Ta 原子的 PR 在 7 THz 处达到最大值, 而 Yb 原子的 PR 在 4 THz 处达到最大值. 这一差异可归因于 O-Ta 的原子间结合力远大于 O-Yb 的原子间结合力. 如图 7(d) 所示, 冰镁石 Yb_3TaO_7 低于 7 THz 的低频声子也主要来源于 Yb 原子的振动, 介于 7—8 THz 的声子主要来源于 Ta 原子的振动, 高于 8 THz 的声子则主要来源于 O 原子的振动. 与萤石 Yb_3TaO_7 不同的是, 冰镁石 Yb_3TaO_7 中 Ta 原子对声子的贡献明显较大.

传播子和扩散子可利用 Ioffe-Regel 准则区分^[27]. 根据该准则, 若给定声子的平均自由程 (MFP) 大于体系的原子间最小距离, 则该声子是传播子, 否则是扩散子. 如图 8 所示, 萤石 Yb_3TaO_7 中 90% 的声子模式落在 Ioffe-Regel 区间, 表现出扩散子特征. 然而, 冰镁石 Yb_3TaO_7 存在大量的传播子. 此外, 通过对比可发现, 萤石 Yb_3TaO_7 中声子的 MFP 整体上远小于冰镁石 Yb_3TaO_7 , 这说明高度不均匀的原子间相互作用导致萤石 Yb_3TaO_7 的声子表现出强烈的扩散特征.

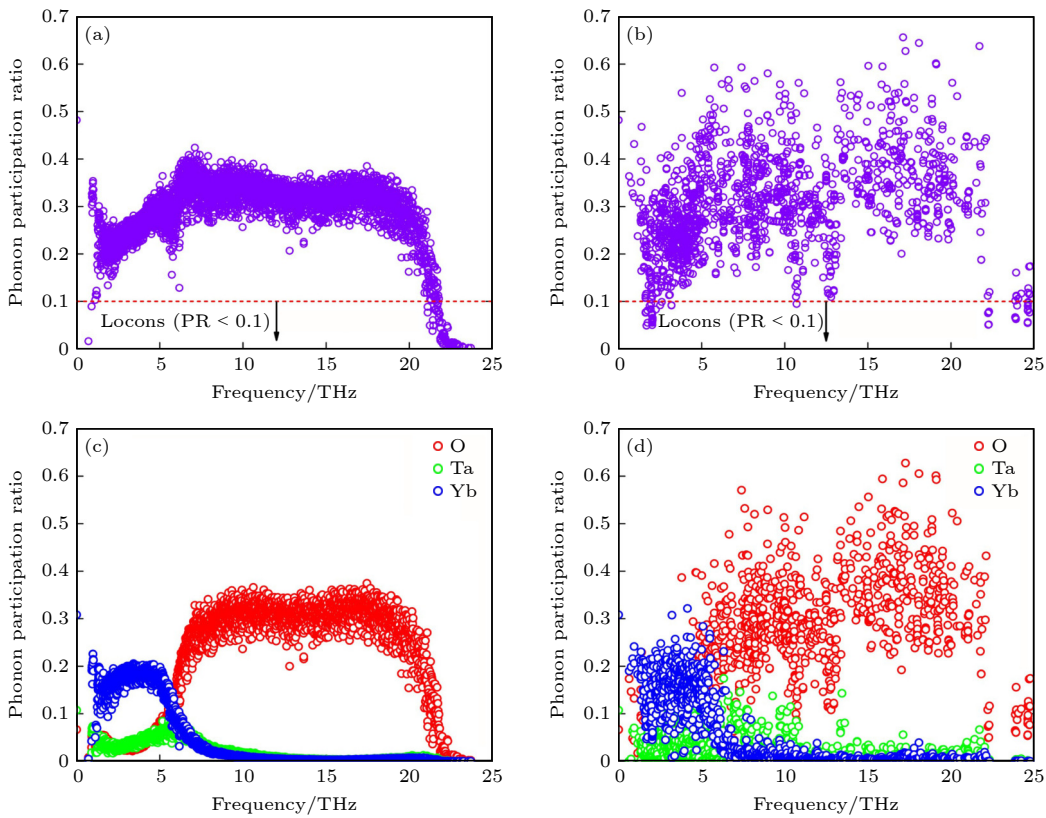


图 7 (a) 萤石 Yb_3TaO_7 和 (b) 冰镁石 Yb_3TaO_7 的总参与率; (c) 萤石 Yb_3TaO_7 和 (d) 冰镁石 Yb_3TaO_7 中各元素的参与率

Fig. 7. Total phonon participation ratio of (a) F- Yb_3TaO_7 and (b) W- Yb_3TaO_7 ; atomic phonon participation ratio of (c) F- Yb_3TaO_7 and (d) W- Yb_3TaO_7 .

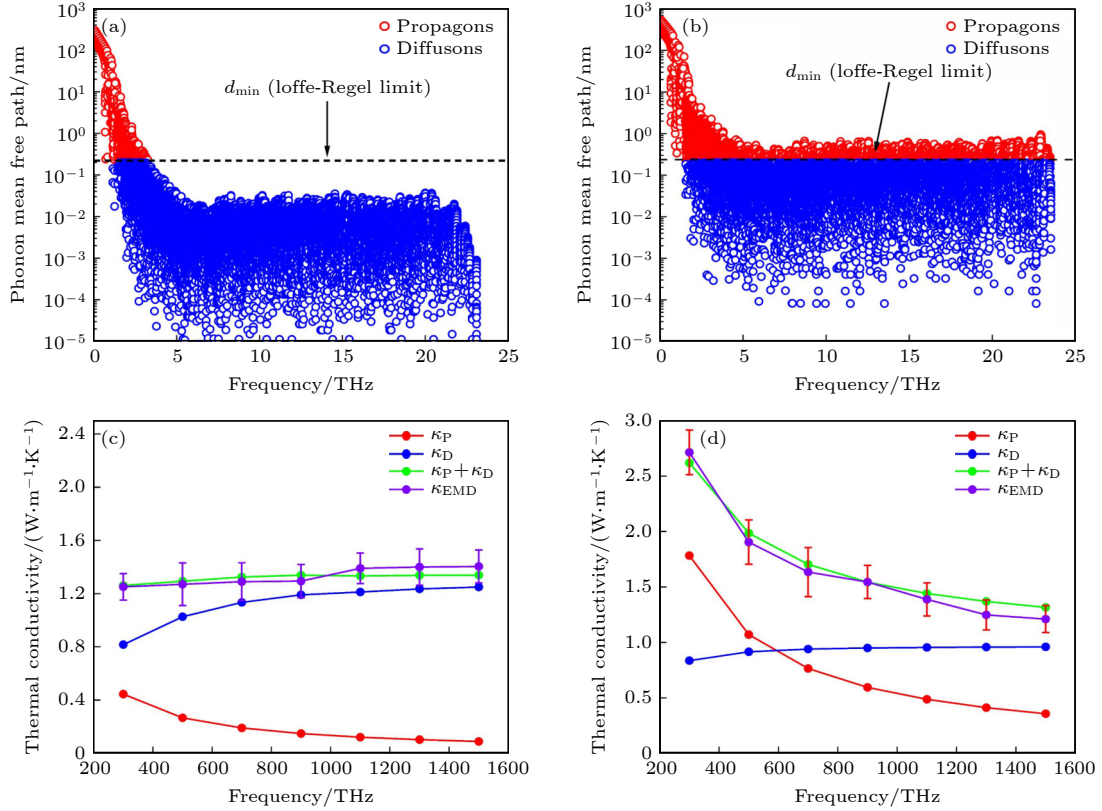


图 8 Yb_3TaO_7 的声子平均自由程 (a) 萤石, (b) 冰镁石; Yb_3TaO_7 中传播子和扩散子的热导率 (c) 萤石, (d) 冰镁石
 Fig. 8. Phonon mean free paths of (a) F- Yb_3TaO_7 and (b) F- Yb_3TaO_7 ; thermal conductivity of propagations and diffusons in (c) F- Yb_3TaO_7 and (d) F- Yb_3TaO_7 .

上述模式分解表明, 热能在 Yb_3TaO_7 中是由传播子和扩散子传导的. 为了定量地描述传播子和扩散子对热导率的贡献, 我们对热导率进行了谱分解. 如前所述, 传播子具有周期性的波矢和本征矢量, 其对热导率的贡献 (κ_P) 可根据 (9) 式计算. 扩散子无周期性的波矢和本征矢量, 且以随机扩散的方式进行热传导, 故扩散子对热导率的贡献 (κ_D) 可根据 Allen-Feldman (A-F) 扩散理论计算^[28]:

$$\kappa_D = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} C(\omega_{\lambda}) D_{\lambda}(\omega_{\lambda}), \quad (15)$$

式中, $D(\omega_{\lambda})$ 是声子模式 λ 的扩散率:

$$D_{\lambda} = \frac{\pi V^2}{3\hbar^2 \omega_{\lambda}^2} \sum_{\lambda'}^{\lambda \neq \lambda'} |S_{\lambda\lambda'}|^2 \delta(\omega_{\lambda} - \omega_{\lambda'}). \quad (16)$$

(15) 式中的 $S_{\lambda\lambda'}$ 是非对角化的热流矩阵:

$$S_{\lambda\lambda'} = \frac{\hbar}{2V} \Theta_{Q\lambda\lambda'} (\omega_{Q\lambda} + \omega_{Q\lambda'}), \quad (17)$$

其中 \mathbf{Q} 为布里渊区内的波矢量之和; λ 和 λ' 代表不同的声子模式. $\Theta_{Q\lambda\lambda'}$ 可根据晶格动力学矩阵计算:

$$\begin{aligned} \Theta_{Q\lambda\lambda'} = & \frac{i}{2\sqrt{\omega_{Q\lambda}\omega_{Q\lambda'}}} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{m,k,k'} e_{\alpha}(k; \mathbf{Q}, \lambda) \\ & \times D_{\beta\alpha}^{k'k}(0, s) (\mathbf{R}_s + \mathbf{R}_{kk'}) e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_s + \mathbf{R}_{\lambda\lambda'})} \\ & \times e_{\beta}(k'; \mathbf{Q}, \lambda'), \end{aligned} \quad (18)$$

式中, \mathbf{e} 是声子本征矢量; α 和 β 表示笛卡尔方向; \mathbf{R}_s 表示周期性超胞内每个单胞 (标记为 s) 相对原胞 (标记为 0) 的位移矢量; $\mathbf{R}_{kk'}$ 表示单胞内原子 k 相对原子 k' 的位移矢量, $D_{\beta\alpha}^{k'k}$ 是根据 (7) 式计算的动力学矩阵. 图 8(a) 和图 8(b) 展示的是萤石型和冰镁石型 Yb_3TaO_7 的模式热导率. 从图 8(a) 和图 8(b) 中可看出, 萤石 Yb_3TaO_7 的热导率主要由扩散子贡献, 故萤石 Yb_3TaO_7 的热导率整体表现出非晶热传导特性. 虽然当温度高于 500 K 时, 冰镁石 Yb_3TaO_7 的热导率主要由扩散子贡献, 但热导率随温度的变化关系仍由传播子主导, 故冰镁石 Yb_3TaO_7 的热导率表现出晶体热传导特性.

综上, PR 和 Ioffe-Regel 准则准确给出了萤石 Yb_3TaO_7 的局域子、传播子和扩散子的分布. 因此, 在 Yb_3TaO_7 中存在双通道声子热传导现象. 热传导的模式分解表明, 萤石 Yb_3TaO_7 的热导率主要

是由高频的扩散子贡献的. 为了预测或计算材料的热导率, 目前已经建立了一些简化的物理模型, 即通过一些简单的物理参数即可得到材料的热导率, 且这些模型大都建立在高频光学声子对热导率可忽略的假设上^[29–32]. 然而, 本文中萤石 Yb_3TaO_7 的结果证实, 高频的光学声子在热传导中起着不可忽视甚至是决定性的作用. 这一结果为调控热传导提供了新视角.

4 结 论

本文从原子间结合和晶格振动模式的角度出发, 研究了萤石 Yb_3TaO_7 晶体的非晶状热传导机理. 萤石 Yb_3TaO_7 的低热导率主要是由 O-Ta 和 O-Yb 之间较大的差异驱动的软化声子导致的. 由于存在大量的扩散振动模式, 基于 PGM 的单通道模型无法合理描述萤石 Yb_3TaO_7 的热传导. 振动模式分解发现, 萤石 Yb_3TaO_7 中的绝大部分热量是由扩散模式传输的, 导致其热传导具有类似非晶的特性. 同时发现, 萤石 Yb_3TaO_7 中的光学声子模式在热传导中具有重要的作用, 这可为调控热传导提供新的物理维度. 该研究启发我们, 增强化学键的不均匀性可以激发更多的扩散振动模式, 从而有利于在简单材料中实现非常低的热导率.

参考文献

- [1] Padture N P, Gell M, Jordan E H 2002 *Science* **296** 280
- [2] Wu J, Wei X, Padture N P, Klemens P G, Gell M, Garcia E, Miranzo P, Osendi M I 2003 *Chem. Inform.* **34** 3031
- [3] Schelling P K, Phillpot S R 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 2997
- [4] Zhu J, Meng X, Zhang P, Li Z, Xu J, Reece M J, Gao F 2021 *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 2861
- [5] Chevalier J, Gremillard L, Virkar A V, Clarke D R 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 1901
- [6] Anupam A, Kottada R S, Kashyap S, Meghwal A, Murty B S, Berndt C C, Ang A S M 2020 *Appl. Surf. Sci.* **505** 144117
- [7] Li S B, Wu Z M, Yuan K, Liao N M, Li W, Jiang Y D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3126 (in Chinese) [李世彬, 吴志明, 袁凯, 廖乃钺, 李伟, 蒋亚东 2008 *物理学报* **57** 3126]
- [8] King G, Thompson C M, Greedanb J E, Llobet A 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 10487
- [9] Chen L, Hu M, Wu F, Song P, Feng J 2019 *J. Alloys Compd.* **788** 1231
- [10] Schlichting K W, Padture N P, Klemens P G 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 3003
- [11] Zarichnyak Y P, Ramazanov A E, Emirov S N 2013 *Phys. Solid State* **55** 2436
- [12] Stanek C R, Minervini L, Grimes R W 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 2792
- [13] Tealdi C, Islam M S, Malavasi L, Flor G 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 4359
- [14] Zhang Z Q, Qian S, W R J, Zhu Z F 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 054401 (in Chinese) [张智奇, 钱胜, 王瑞金, 朱泽飞 2019 *物理学报* **68** 054401]
- [15] Thomas J A, Turney J E, Iutzi R M, Amon C H, McGaughey A J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 081411
- [16] Turney J E, Landry E S, McGaughey A J H, Amon C H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 064301
- [17] Su R, Yuan Z, Wang J, Zhang Z 2015 *Phys. Rev. E* **91** 012136
- [18] Su R X, Yuan Z Q, Wang J, Zheng Z G 2016 *Front. Phys.* **11** 114401
- [19] Zheng C H, Yang J, Xie G F, Zhou W X, Ouyang T 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 056101 (in Chinese) [郑翠红, 杨剑, 谢国锋, 周五星, 欧阳滔 2022 *物理学报* **71** 056101]
- [20] Lee C H, Gan C K 2017 *Phys. Rev. B* **96** 035105
- [21] Lü W, Henry A 2016 *Sci. Rep.* **6** 35720
- [22] Yang B, Chen G 2003 *Phys. Rev. B* **67** 195311
- [23] Dechaumphai E, Chen R 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 073508
- [24] Luo Y X, Yang X L, Feng T L, Wang J Y, Ruan X L 2020 *Nat. Commun.* **11** 1
- [25] Kumar G, Vangessel F G, Elton D C, Chung P W 2019 *MRS Adv.* **4** 2191
- [26] Seyf H R, Henry A 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 25101
- [27] Beltukov Y M, Kozub V I, Parshin D A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 134203
- [28] Allen P B, Feldman J L 1993 *Phys. Rev. B* **48** 12581
- [29] Clarke D R 2003 *Surf. Coat. Technol.* **163** 67
- [30] Cahill D G, Watson S K, Pohl R O 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6131
- [31] Morelli D T, Heremans J P, Slack G A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 195304
- [32] Slack G A 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 321

Mechanism of amorphous-like thermal conductivity in binary oxide Yb_3TaO_7 *

Wang Xue-Zhi^{1)†} Tang Yu-Ting²⁾ Che Jun-Wei³⁾
Linghu Jia-Jun¹⁾ Hou Zhao-Yang¹⁾

1) (*Department of Applied Physics, School of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China*)

2) (*State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, College of Mechanical and Vehicle Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*)

3) (*MOE Key Lab for Non-equilibrium Synthesis and Modulation Condensed Matter, School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 6 August 2022; revised manuscript received 12 December 2022)

Abstract

The materials with low thermal conductivity (κ) are both fundamentally interesting and technologically important in applications relevant to thermal energy conversion and thermal management, such as thermoelectric conversion devices, thermal barrier coatings, and thermal storage. Therefore, understanding the physical mechanisms of glass-like heat conduction in crystalline materials is essential for the development and design of low- κ materials. In this work, the microscopic phonon mechanism of glass-like low κ in binary simple crystal Yb_3TaO_7 with fluorite structure is investigated by using the equilibrium molecular dynamics, phonon spectral energy density, and lattice dynamics. Meanwhile, the weberite-structured Yb_3TaO_7 is also mentioned for comparison. The calculated κ indicates that fluorite Yb_3TaO_7 has a glass-like low κ while weberite Yb_3TaO_7 has a crystal κ . Such a low κ in fluorite Yb_3TaO_7 is mainly due to the large difference in interatomic force between O-Yb and O-Ta. This different atomic bonding can significantly soften the phonon mode and thus limit phonon transport. To further describe the microscopic phonon thermal conduction, the single-channel model based on the phonon gas model is first used to calculate the total κ . However, the single-channel model significantly underestimates the κ , suggesting the presence of non-normal phonons in Yb_3TaO_7 . Based on this, vibrational mode decomposition is conducted throughout the entire phonon spectrum of fluorite- and weberite-type Yb_3TaO_7 . It is found that most modes in fluorite Yb_3TaO_7 fall in the Ioffe–Regel regime and exhibit a strongly diffusive nature. Such diffusive modes cannot be described by the phonon gas model. Based on the decomposed phonon modes, the dual-channel model involving diffusive mode and propagating mode is used to describe the phonon thermal conduction, by which the obtained results accord well with the experimental values. The vast majority ($> 90\%$) of heat in fluorite Yb_3TaO_7 is found to be transported by diffusive modes rather than propagating modes. Consequently, the κ of fluorite Yb_3TaO_7 increases with temperature rising, exhibiting a unique glass-like nature. In particular, contrary to conventional wisdom, the optical phonon mode in fluorite Yb_3TaO_7 plays a significant or even decisive role in thermal conduction, which could serve as a new physical factor to adjust κ in solid materials. Overall, the new understanding of the link between chemical bonding and glass-like κ can contribute to the development and design of low- κ materials.

Keywords: glass-like thermal conductivity, phonon transport, diffusive phonons, thermal barrier coatings

PACS: 61.43.Er, 51.20.+d, 02.70.Ns

DOI: 10.7498/aps.72.20221581

* Projected supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12204063), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 300102122112), and the Natural Science Basic Research Plan of Shaanxi Province, China (Grant No. 2020JQ-339).

† Corresponding author. E-mail: xzh_wang@chd.edu.cn



二元氧化物 Yb_3TaO_7 的非晶状热传导机理

王学智 汤雨婷 车军伟 令狐佳璐 侯兆阳

Mechanism of amorphous-like thermal conductivity in binary oxide Yb_3TaO_7

Wang Xue-Zhi Tang Yu-Ting Che Jun-Wei Linghu Jia-Jun Hou Zhao-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 056101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221581

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221581>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米尺度热物理中的声子弱耦合问题

Phonon weak couplings in nanoscale thermophysics

物理学报. 2022, 71(8): 086302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220036>

超导转变边沿探测器梁架尺寸估算方法

Estimation method for beam size of superconducting transition edge detector

物理学报. 2022, 71(15): 158502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220335>

声子角动量与手性声子

Phonon angular momentum and chiral phonons

物理学报. 2018, 67(7): 076302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172407>

III-V族硼基化合物半导体反常热导率机理

Origin of abnormal thermal conductivity in group III-V boron compound semiconductors

物理学报. 2021, 70(14): 147302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210797>

表面低配位原子对声子的散射机制

Mechanism of phonon scattering by under-coordinated atoms on surface

物理学报. 2019, 68(8): 086501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190194>

纳米机械谐振器耦合量子比特非厄米哈密顿量诱导的声子阻塞

Phonon blockade induced by a non-Hermitian Hamiltonian in a nanomechanical resonator coupled with a qubit

物理学报. 2019, 68(11): 114203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182263>