

## 材料的非简谐性描述符\*

李环娅 周柯 尹万健†

(苏州大学能源学院, 能源与材料创新研究院, 江苏省先进碳材料与可穿戴能源技术重点实验室, 苏州 215006)

(2023 年 9 月 4 日收到; 2023 年 11 月 18 日收到修改稿)

非简谐效应是诸如软模相变、负热膨胀、多铁性和超低热导率等材料性质的根源. 已有的关于量化材料非简谐性的方法没有给出清晰准确的非简谐性描述符, 并且计算流程复杂, 需要极其耗时的分子动力学模拟. 故亟需提出一个可以快速计算的非简谐性描述符, 用来理解、评估、设计和筛选具有强非简谐性的功能材料. 本研究将晶格非谐性分解为单声子非谐性  $\sigma_{(q,j)}^A$ , 并提出温度依赖的晶格非谐性的定量描述符  $A_{ph}(T)$ . 该描述符既可以定量描述从 Si, GaAs, CdTe, NaCl 到 CsPbI<sub>3</sub> 的晶格非谐性的变化趋势, 又可以成功预测非简谐效应驱动的体积模量和晶格热导率性质的变化. 本工作提出的非简谐性描述符能够快速量化材料非简谐性, 并且可直观地展现材料非简谐效应的声子模态分布. 本方法计算简单、高效且有效, 可为基于非简谐性筛选与设计材料打下基础.

**关键词:** 非简谐效应, 声子非简谐, 晶格热导率, 第一性原理计算**PACS:** 71.15.Mb, 63.20.dk, 63.20.-e, 63.20.Ry**DOI:** 10.7498/aps.73.20231428

## 1 引言

近年来, 凝聚态体系涌现了诸多具有特定性质的功能材料, 如负热膨胀材料<sup>[1-4]</sup>、铁电材料<sup>[5,6]</sup>、超低热导率材料<sup>[7-11]</sup>、光电材料<sup>[12-14]</sup>等. 这些材料具有的特殊性质往往起源于非简谐效应, 无法通过简谐理论来解释. 以其中的光电功能材料为例, 对于传统的光电材料如 Si, GaAs, CdTe 等, 因其非简谐性较弱, 所以以往的研究大部分着眼于其晶体缺陷, 能带等角度来解释影响其光电转换效率的主要因素<sup>[15-17]</sup>, 而并没有关注其非简谐效应. 但新一代光电材料卤化物钙钛矿就是一种典型的强非简谐功能材料, 不同于传统的半导体, 如 Si, GaAs 和 CdTe 等具有刚性的共价网络, 卤化物钙钛矿的晶格非常“软”<sup>[18-20]</sup>. 最近一些研究表明, 钙钛矿的软晶格可能是导致其独特的载流子传输机制、长的

载流子寿命和独特的离子迁移率机制的原因<sup>[21,22]</sup>. 钙钛矿晶体中存在低频、不稳定、八面体倾斜模式的无序振动, 其 A 位阳离子的振动模式和无机 BX<sub>3</sub><sup>-</sup>骨架的振动耦合导致其具有极强的非简谐性, 进而导致其软晶格的形成<sup>[7,23-28]</sup>. 有研究认为, 钙钛矿软晶格的非简谐振动抑制了其载流子的离域, 使载流子自陷成大的极化子, 导致其复合的能垒增大, 进而降低载流子复合速率, 这是钙钛矿材料具有长载流子寿命特性的主要原因<sup>[29-31]</sup>. 钙钛矿的非简谐性也会导致钙钛矿材料中 B—X 键的减弱, 从而加速离子迁移<sup>[32-36]</sup>. 对于像钙钛矿这种强非简谐性的光电功能材料, 对其研究不能如以往的对 Si, GaAs, CdTe 等弱非简谐材料一样忽略非简谐性对其功能性质的影响. 准确评估材料的非简谐性, 不仅有助于研究人员理解、评估其非简谐性的作用机理, 甚至可以帮助其设计和筛选优异的强非简谐太阳能电池材料.

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFB1506400) 和国家自然科学基金 (批准号: 11974257) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wjyin@suda.edu.cn

目前材料的非简谐性常用第一性原理结合分子动力学 (molecular dynamics, MD) 来进行计算模拟, 包括自洽声子理论 (Self-consistent phonon theory, SCP)<sup>[37–40]</sup>、自洽场理论 (Self-consistent field, SCF)<sup>[41,42]</sup>、基于从头算分子动力学 (*ab-initio* molecular dynamics, AIMD) 的变温有效势 (temperature dependent effective potential, TDEP)<sup>[7,43,44]</sup> 等. 模拟结果常由非抛物线冻结声子势、体系自由能修正、三阶原子间力常数、声子频移和弛豫图来表示. 然而, 这些方法没有明确地提出一个非简谐性描述符, 并且需要繁杂和耗时的 MD 计算. 最近, Knoop 等<sup>[13]</sup> 提出了一种表征非简谐性的新方法, 该方法虽然创新地提出了一个以描述对象受力为基础的, 但其仍然依赖于复杂耗时的 AIMD 计算.

因为材料的特定性质往往只与该体系中特定的声子振动模式相关, 为了更好地理解非简谐效应对该特定性质的影响, 探寻其作用机理, 本工作选取声子作为衡量非简谐性强弱的研究对象, 以便单独分析影响某个特定性质的特定振动模式. 本工作中推导并讨论了一种基于声子理论和静态计算的统计方法, 该方法通过计算一个新的非简谐性描述符来量化材料的晶格非简谐性. 该方法将晶格非简谐性分解为独立声子振动模式的非简谐性贡献, 提出了声子的定量非简谐性描述符  $\sigma_{\mathbf{q},j}^A$ , 并将其与玻色-爱因斯坦分布结合起来提出了温度依赖的材料非简谐性的定量描述符  $A_{\text{ph}}(T)$ . 选取具有代表性的单质和化合物体系作为研究对象, 以材料体模量和室温下晶格热导率为参考, 验证了该描述符的正确性. 该描述符的计算过程不需要进行昂贵的分子动力学计算, 能够快速量化材料的非简谐性, 从而对如光电材料一样受非简谐性影响而具有特定性质的功能材料的高通量分类、设计和筛选提供可能.

## 2 计算模型和方法

### 2.1 声子非简谐性描述符

体系的声子振动对自由能的贡献  $E$  可以分解为单个声子振动贡献的总和:

$$E = \sum_{\mathbf{q},j} V(\mathbf{R}_{\mathbf{q},j}), \quad (1)$$

式中  $V(\mathbf{R}_{\mathbf{q},j})$  是单个声子的振动对自由能的贡献,

$\mathbf{R}_{\mathbf{q},j}$  表示该声子振动模式中, 原子偏离其平衡位置的集体位移. 为了消除量纲影响, 首先对振动模式  $\mathbf{R}_{\mathbf{q},j}$  进行归一化处理, 即  $\alpha_{\mathbf{q},j} = \mathbf{R}_{\mathbf{q},j}/|\mathbf{R}_{\mathbf{q},j}|$ , 令  $\alpha_{\mathbf{q},j} \in [0, 1]$  (为无量纲数), 然后手动设定  $\mathbf{r}_{\mathbf{q},j} = d \cdot \alpha_{\mathbf{q},j}$ ,  $d$  为我们所设定的原子位移的偏离量, 当所有原子都按原振动模式中的位移比例乘以  $d$  偏移时,  $V(\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})$  可以用泰勒展开式表示为

$$V(\mathbf{r}_{\mathbf{q},j}) = \underbrace{\frac{1}{2} \varnothing_{\mathbf{q},j}^1 \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})^2}_{V^H(\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})} + \underbrace{\frac{1}{3} \varnothing_{\mathbf{q},j}^2 \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})^3 + \frac{1}{4} \varnothing_{\mathbf{q},j}^3 \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})^4 + \dots}_{V^A(\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})}, \quad (2)$$

式中  $\varnothing_{\mathbf{q},j}^n$  表示该振动模式中所有原子的弹性常数集合. (2) 式中二阶项部分为振动中的简谐部分, 二阶项往后的部分均为非简谐部分, 其高阶项的展开阶数越多, 则其对真实情况下的能量变化的描述更为准确. (2) 式中高阶项的值随着阶数的增大而减小, 经过统计, 其中三阶项往后部分对总能量的贡献可以忽略不计. 所以为了简化计算, 采用最小二乘法在拟合 (2) 式时,  $\mathbf{r}_{\mathbf{q},j}$  取声子振动模式中, 原子振动位移矢量的最大分量  $|\mathbf{r}_{\mathbf{q},j}|$ ,  $V(\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})$  只取前三阶:

$$V(\mathbf{r}_{\mathbf{q},j}) = \underbrace{\frac{1}{2} \varnothing_{\mathbf{q},j}^1 \cdot (|\mathbf{r}_{\mathbf{q},j}|)^2}_{V^H(\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})} + \underbrace{\frac{1}{3} \varnothing_{\mathbf{q},j}^2 \cdot (|\mathbf{r}_{\mathbf{q},j}|)^3}_{V^A(\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})}. \quad (3)$$

当  $d$  取统一值时,  $\varnothing_n$  只与声子的振动模式有关, 其值不随温度的变化而变化, 是声子的本征属性. 因此, 可定义  $\sigma_{\mathbf{q},j}^A$  为声子的非简谐描述符:

$$\sigma_{\mathbf{q},j}^A = \left| \frac{\varnothing_{\mathbf{q},j}^2}{\varnothing_{\mathbf{q},j}^1} \right|. \quad (4)$$

图 1 为钙钛矿原胞中 300 K 下两种能够被激发的声子振动模式的非简谐性描述符  $\sigma_{\mathbf{q},j}^A$  的示意图 (虚频声子的示意图详见补充材料 (online) 中图 S1). 图 1(a) 中红点和蓝点的符合度较高, 其声子的非简谐性描述符  $\sigma_{\mathbf{q},j}^A$  小于图 1(b), 即图 1(a) 中声子振动模式的非简谐性弱于图 1(b) 中的声子振动模式.

### 2.2 材料非简谐性描述符

声子为玻色子, 其在热平衡状态下服从玻色-

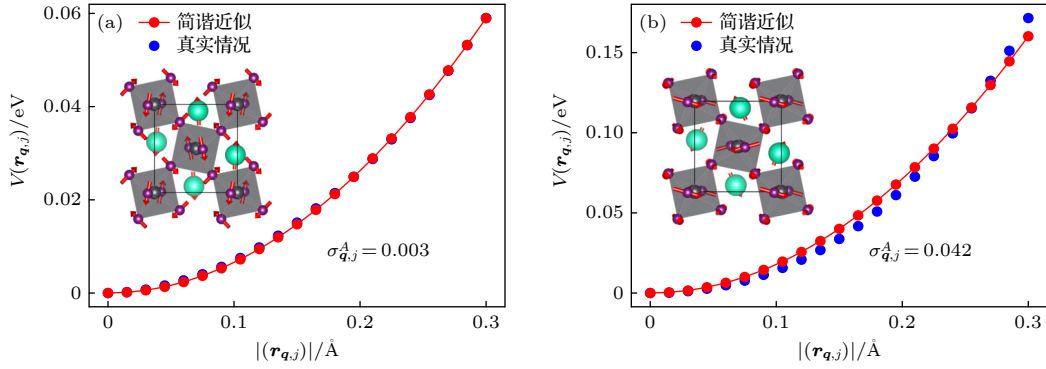


图 1 不同振动模式的声子的非简谐性示意图, 图中红色圆点表示完全简谐情况下声子振动对体系自由能的贡献  $V(\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})$  随着振动幅度  $|\mathbf{r}_{\mathbf{q},j}|$  的变化趋势, 蓝色圆点则表示真实情况下其变化趋势

Fig. 1. The schematic diagram of phonon anharmonicity of different vibration modes. The red dots represent the change trend of the contribution of phonon vibration to the free energy of the system  $V(\mathbf{r}_{\mathbf{q},j})$  with the vibration amplitude  $|\mathbf{r}_{\mathbf{q},j}|$  in harmonic approximation, and the blue dots represent the change trend in the real case.

爱因斯坦统计. 体系中不同振动模式的声子占据数与其频率关系为

$$\overline{n_{\mathbf{q},j}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q},j}}{k_B T}\right) - 1}, \quad (5)$$

其中  $\omega_{\mathbf{q},j}$  代表声子的频率,  $T$  代表温度. 因此, 理论上体系中所有被激发声子的非简谐贡献的加和即为该温度下该体系的总非简谐贡献. 在此定义  $A_{\text{ph}}(T)$  为材料的非简谐性描述符:

$$A_{\text{ph}}(T) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q},j} \sigma_{(\mathbf{q},j)}^A \cdot \overline{n_{\mathbf{q},j}}, \quad (6)$$

$A_{\text{ph}}(T)$  是依赖于温度的材料的本征属性,  $N$  是体系中声子振动模式的总取样数.

以 Ge 元素为中心, 挑选了弱非简谐性的 C, Si, Ge, Sn, GaAs, CdTe, NaCl 晶体 (如图 2(a) 所示) 和强非简谐性的  $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> 晶体作为研究对象, 其组成元素在元素周期表中横纵向均涵盖了较广的范围. 所选晶体的结构如图 2(b) 所示, C, Si, Ge, Sn 的空间群均为  $Fd\bar{3}m$ , 而 GaAs, CdTe, NaCl 的空间群均为  $F\bar{4}3m$ . 这 7 种晶体用于验证我们所提出的非简谐性描述符对于量化同构型不同元素组成的晶体的非简谐性的适用性.  $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub> 的空间群为  $I4/mcm$ ,  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> 的空间群为  $Pnma$ , 这两者用于验证我们所提出的非简谐性描述符对于量化同元素组成不同构型的晶体的非简谐性的适用性.

计算流程如图 2(c) 所示, 首先利用 Phonopy 软件计算出所选晶体的声子谱, 然后取样分析单个声子的振动模式  $\mathbf{R}_{\mathbf{q},j}$  对应的原胞中原子的位移矢

量, 并将归一化后的位移矢量比例乘以位移  $d$  得到新的位移矢量, 然后将晶体原胞中的原子按照新的位移矢量手动调整位置, 直至原胞中新位移矢量中的最大位移偏离达到我们所设定的偏离标准. 因 300 K 下原子振动位移一般不超过键长的 1/10, 所以将偏离标准设置为 0.3 Å, 这个大小在经验上既不会过大到对真实情况的模拟失真, 也不会过小到忽略非简谐效应. 随后我们通过对手动调整偏离后的原胞进行静态自洽计算来得到该体系的能量, 就可以得到不同  $d$  值对应的体系能量, 即该声子模式的振动对自由能的贡献. 可以通过最小二乘法得到该声子的振动能量-位移曲线. 最后, 由 (4) 式得到单个声子的非简谐描述符  $\sigma_{(\mathbf{q},j)}^A$ , 由 (6) 式得到与温度相关的材料非简谐描述符  $A_{\text{ph}}(T)$ .

本工作中密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算均采用 VASP 软件包实现. 我们使用投影缀加波 (PAW) 和 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函来对核与电子之间的相互作用进行模拟. 其中结构优化和静态计算所用的平面波截止能量为 500 eV, 能量收敛精度则分别设为  $10^{-6}$  eV 和  $10^{-8}$  eV, C, Si, Ge, Sn, GaAs, CdTe 和 NaCl 晶体对应的布里渊区  $k$  点网格选取为  $5 \times 5 \times 5$ ,  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> 和  $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub> 晶体对应的布里渊区  $k$  点网格选取分别为  $3 \times 2 \times 3$  和  $3 \times 3 \times 4$ . 其中声子谱采用密度泛函微扰理论 (density functional perturbation theory, DFPT) 方法计算, 其计算采用 Phonopy 软件<sup>[45,46]</sup>. 晶格热导率计算则采用 Phono3py<sup>[46,47]</sup>. 其中声子谱和热导率计算所用的平面波截断能为 500 eV, 能量收敛精度为  $10^{-8}$  eV, C,



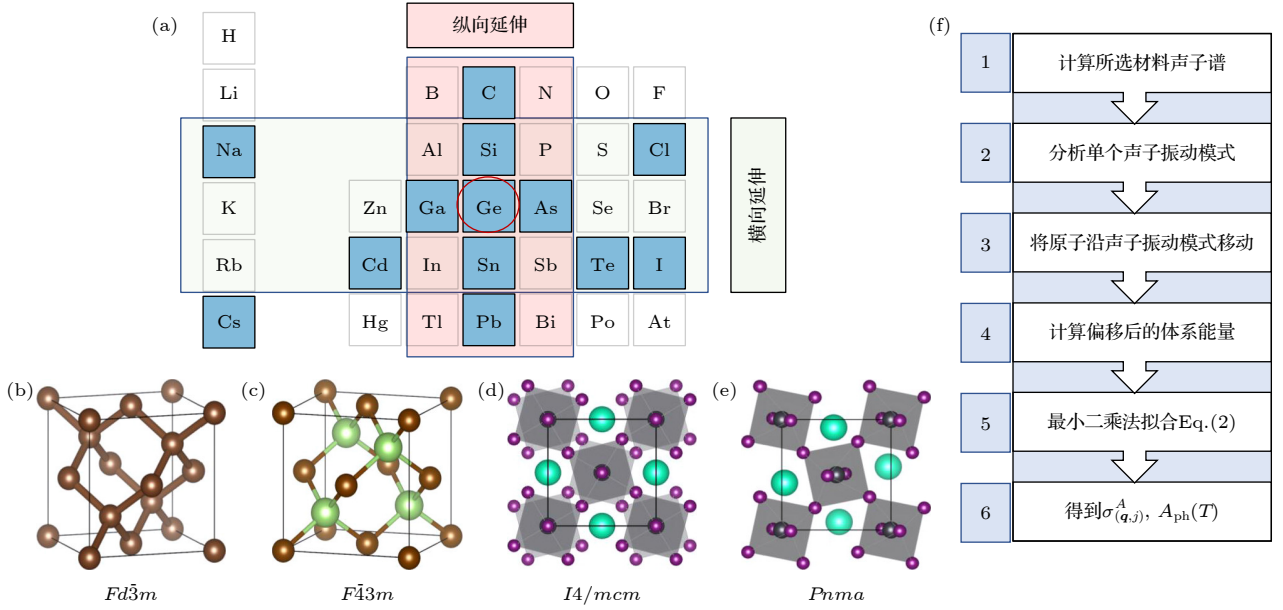


图 2 (a) 所选材料的组成元素分布; (b)  $Fd\bar{3}m$  (C, Si, Ge, Sn); (c)  $F\bar{4}3m$  (GaAs, CdTe, NaCl); (d)  $I4/mcm$  ( $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub>); (e)  $Pnma$  ( $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub>); (f) 计算流程图

Fig. 2. (a) The distribution of constituent elements of typical materials we selected; (b)  $Fd\bar{3}m$  (C, Si, Ge, Sn); (c)  $F\bar{4}3m$  (GaAs, CdTe, NaCl); (d)  $I4/mcm$  ( $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub>); (e)  $Pnma$  ( $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub>); (f) calculation flow diagram.

Si, Ge, Sn, GaAs, CdTe 和 NaCl 晶体的超胞尺寸分别为  $2 \times 2 \times 2$ , 原子总数为 16, 对应的布里渊区  $k$  点网格选取为  $5 \times 5 \times 5$ ,  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> 和  $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub> 晶体的超胞尺寸为  $1 \times 1 \times 1$ , 原子总数分别为 20 和 10, 对应的布里渊区  $k$  点网格选取分别为  $3 \times 2 \times 3$  和  $3 \times 3 \times 4$ . 其中体模量计算中所用的平面波截止能量为 500 eV, 能量收敛精度则为  $10^{-5}$  eV, 施加的弹性应变小于 2%, 选取的一组应变值分别为 -2%, -1%, 0%, 1%, 2%.

### 3 结果和讨论

我们计算了所选 9 种材料的声子谱, 然后在完整的布里渊区路径上等间隔取样计算该点声子模态的非简谐性描述符  $\sigma_{q,j}^A$ , 并将计算出的样点声子的  $\sigma_{q,j}^A$  值作为颜色值标注在声子谱上. 为方便展示, 将横轴截取为  $\Gamma$  点到原布里渊区路径的前  $1/4$ , 纵轴截取到 4.3 THz (300 K 下能被激发的声子的最高频率) 然后汇总成图 3 (完整的声子谱非简谐模态分布图详见补充材料 (online) 图 S2—图 S10). 通过对数据的分析, 研究发现图 3 中存在的简并声子模态的非简谐性描述符值  $\sigma_{q,j}^A$  相同. 如图 3 所示, 该描述符  $\sigma_{q,j}^A$  可以直观地展示材料非简谐性在整个声子谱中不同模态的分布, 从而为实现

与特定性质相关的声子模态的独立分析提供可能. 从图 3 可以看出, 当声子的频率分布接近时, 例如图 3(e), (g), 可以直接从图中点的颜色判断该材料非简谐性的强弱. 而当点的颜色相近时, 例如图 3(e), (f), 其声子的  $\sigma_{q,j}^A$  比较接近, 这时就需要考虑声子的频率分布对总非简谐性的影响.

图 4(a) 展示了 GaAs 和 CdTe 的一条横模声学声子支 (TA) 的  $\sigma_{q,j}^A$  的差值  $\Delta\sigma_{q,j}^A$ , 从图 3(e), (f) 可以看出, 该声子支在两种材料中的颜色接近, 从图 4(a) 也可以得出两者  $\Delta\sigma_{q,j}^A$  数值差异不大, 但是从图 3(f) 可以看出, CdTe 中低频声子占据数远高于图 3(e) 中的 GaAs, 因此总非简谐性 CdTe 强于 GaAs. 图 4(b) 统计了我们所选材料在  $\Gamma$  点附近的低频声子的非简谐性贡献和所有路径上的声子非简谐贡献总和. 如图 4(b) 所示, 对 9 种材料中  $\Gamma$  点附近低频声子的非简谐贡献的分析显示, 随着非简谐性的增加,  $\Gamma$  点附近的低频声子对整体非简谐性贡献占比逐渐减小. 因此结合图 4(a), (b), 可以得出材料的非简谐性既取决于声子的非简谐性, 也取决于给定温度下被激发的声子占比分布. 我们提出的描述符  $A_{ph}(T)$  同时考虑了这两个因素, 为评估温度依赖的材料非简谐性提供了一个清晰而准确的标准.

目前一些研究证明, 非简谐性往往是材料软晶格形成的原因 [51–53], 晶格的软硬程度则可以用体

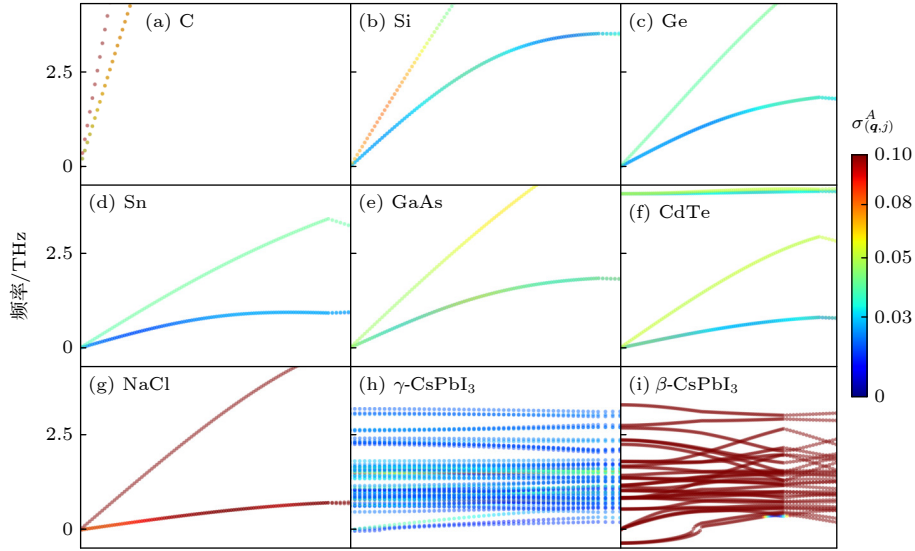


图3 所选材料的声子谱, 图中点的颜色值为对应声子模式的非简谐性描述符  $\sigma_{q,j}^A$  (a) C; (b) Si; (c) Ge; (d) Sn; (e) GaAs; (f) CdTe; (g) NaCl; (h)  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub>; (i)  $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub>

Fig. 3. The phonon spectrum of the selected material, the color value of the point in the graph is the anharmonic descriptor  $\sigma_{q,j}^A$  of the corresponding phonon mode: (a) C; (b) Si; (c) Ge; (d) Sn; (e) GaAs; (f) CdTe; (g) NaCl; (h)  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub>; (i)  $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub>.

模量来进行衡量. 具有较强非简谐性的材料往往具有较小的体模量, 弱非简谐材料则具有较大的体模量 [53–56]. 因此我们分别计算了室温下所选 9 种材料的晶体非简谐性描述符和体模量来验证此描述符的正确性. C, Si, Ge, Sn 是以 Ge 为中心, 并沿周期表纵向延伸的同族元素组成的材料, 随着晶体的非简谐性逐渐增大, 这 4 种材料的体模量逐渐减小. 我们对其的计算表明,  $A_{ph}(300\text{ K})(\text{C}) : A_{ph}(300\text{ K})(\text{Si}) : A_{ph}(300\text{ K})(\text{Ge}) : A_{ph}(300\text{ K})(\text{Sn}) = 1 : 1.2 : 2.2 : 3.8$ . 从图 4(c) 可以看出, 我们所计算的晶体非简谐性描述符  $A_{ph}(300\text{ K})$  与体模量  $B_L$  的变化趋势一致, 表明该描述符适用于同族晶体之间的非简谐性的量化比较. Ge, GaAs, CdTe, NaCl 是以 Ge 为中心横向延伸的同周期元素组成的材料. 我们的计算结果表明, 300 K 条件下,  $A_{ph}(\text{Ge}) : A_{ph}(\text{GaAs}) : A_{ph}(\text{CdTe}) : A_{ph}(\text{NaCl}) = 1 : 2.7 : 5.8 : 8.7$ . 我们所计算的晶体非简谐性描述符  $A_{ph}(300\text{ K})$  与晶体体模量  $B_L$  变化趋势一致, 同理可推论该描述符适用于同周期晶体之间的非简谐性的量化比较. 在计算相同元素组成但不同构型的 CsPbI<sub>3</sub> 时,  $A_{ph}(300\text{ K})(\gamma\text{-CsPbI}_3) : A_{ph}(300\text{ K})(\beta\text{-CsPbI}_3) = 1 : 2.7$ . 目前研究认为  $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub> 的非简谐性高于  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> [57], 图 4(c) 表明两种不同构型的 CsPbI<sub>3</sub> 的非简谐描述符与其材料体模量的变化趋势一致, 同理可推论该描述符适用于相同元素比例下不同构型的晶体的非简谐性的量化比较.

此外, 非简谐性是导致材料低热导率的一个重要原因 [58,7,10], 最近 Knoop 等 [8] 研究了强非简谐性在超低热导率材料中的微观作用机制, 通过非简谐角度对 465 种材料进行了分类, 并从中找出了 6 种超低热导率材料. 非简谐性会限制声子的热传导, 因此通常情况下晶格热导率会随着晶格非简谐性的增强而减弱. 我们计算了所选 9 种材料在 300 K 下的晶格热导率, 并结合已知实验所测 300 K 下的材料热导率绘制了  $\kappa_L(300\text{ K})$  与我们提出的非简谐描述符  $A_{ph}(300\text{ K})$  之间的关系. 由于计算时选取的模型是理想模型, 而实际材料会存在缺陷、杂质等不可避免地影响测量数值的因素, 因此理论值与实验值存在一些误差, 但理论模型与实验值存在的差异并不影响材料热导率的变化趋势 [59]. 图 4(d) 显示了  $\kappa_L(300\text{ K})$  与  $A_{ph}(300\text{ K})$  之间存在明显的线性关系, 所选 9 种材料的晶格热导率的变化趋势与我们所提出的晶体非简谐性描述符的变化趋势一致. 这一线性趋势验证了我们提出的晶体非简谐性描述符  $A_{ph}(T)$  的准确性.

从图 4(c), (d) 中可以看出, 两幅图中强非简谐性材料 CsPbI<sub>3</sub> 的非简谐性描述符偏离线性趋势的幅度均大于其余 7 种弱非简谐性材料, 这是因为在我们的假设中原子振动平衡位置是固定的, 而类似于 CsPbI<sub>3</sub> 这类强非简谐性材料在高温下的原子振动平衡位置会随着振动而改变, 这增大了我们所提出的描述符对于此类材料的描述误差. 因此在未

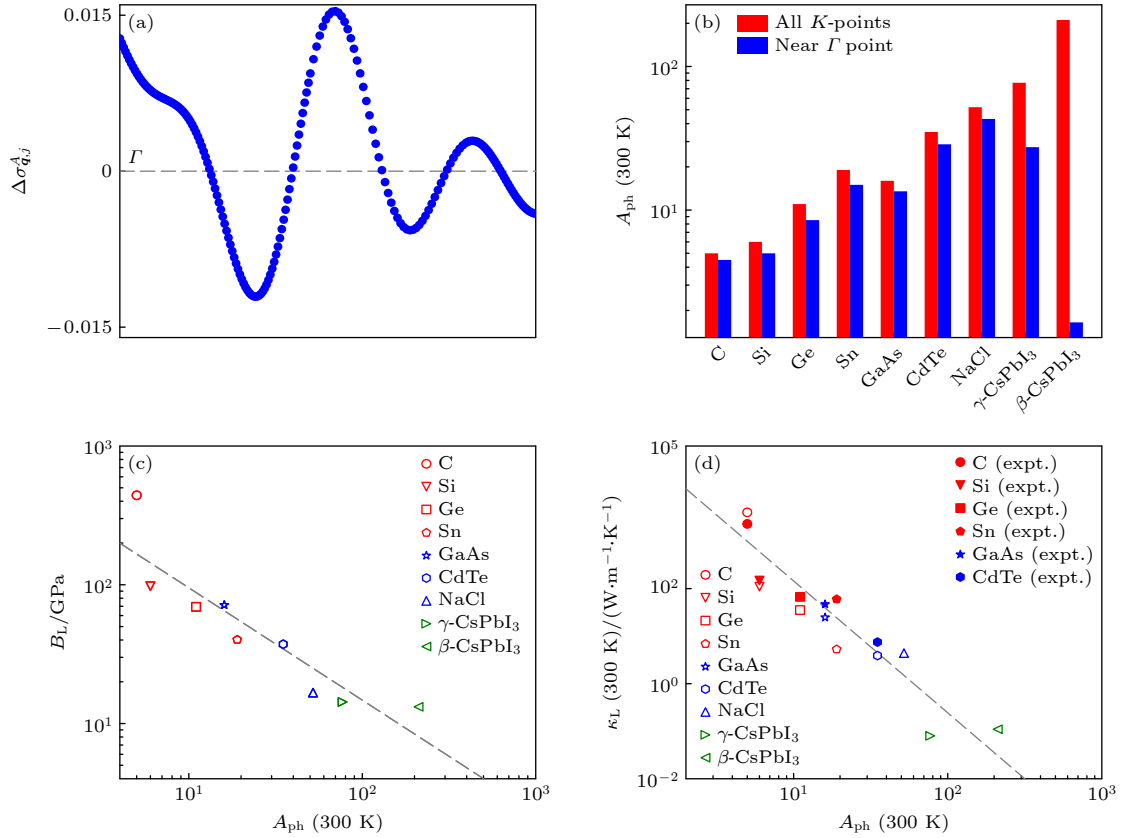


图 4 (a) 所选材料横模声学声子支 (TA) 的声子非谐性描述符差值,  $\Delta\sigma_{q,j}^A = \sigma_{q,j}^A(\text{GaAs}) - \sigma_{q,j}^A(\text{CdTe})$ ; (b) 所选材料的总声子非简谐贡献 (红色) 和  $\Gamma$  点附近的声子非简谐贡献 (蓝色); (c) 材料非简谐性描述符  $A_{ph}(300\text{ K})$  与材料体模量  $B_L$  的关联图; (d) 所选材料  $A_{ph}(300\text{ K})$  与晶格热导率  $\kappa_L(300\text{ K})$  的关联图. 图 (c), (d) 中红色标记晶体为金刚石结构, 蓝色标记晶体为闪锌矿结构, 绿色标记为钙钛矿结构; 其中空心标签是工作中的 DFT 模拟结果, 实心标签则是引用实验测得的数据, 包括 C (expt.)<sup>[48]</sup>, Si (expt.)<sup>[48]</sup>, Ge (expt.)<sup>[48]</sup>, Sn (expt.)<sup>[48]</sup>, GaAs (expt.)<sup>[49]</sup>, CdTe (expt.)<sup>[50]</sup> (数据详见补充材料 (online) 表 S1)

Fig. 4. (a) The phonon anharmonicity descriptor value difference of the transverse acoustic phonon branch (TA) of the selected material,  $\Delta\sigma_{q,j}^A = \sigma_{q,j}^A(\text{GaAs}) - \sigma_{q,j}^A(\text{CdTe})$ ; (b) the total phonon anharmonic contribution in all  $K$ -points (red) and the phonon anharmonic contribution near the  $\Gamma$  point (blue) of the selected material; (c) the correlation graph of  $A_{ph}(300\text{ K})$  and Bulk Modulus  $B_L$  of the material; (d) the correlation graph of  $A_{ph}(300\text{ K})$  and lattice thermal conductivity  $\kappa_L(300\text{ K})$ . In Fig. (c)(d), the red label crystal is a diamond structure, the blue label crystal is a zinc blende structure, and the green label is a perovskite structure. The hollow tag is the DFT simulation results in our work, and the solid tag is the data measured by the citation experiment, including C (expt.)<sup>[48]</sup>, Si (expt.)<sup>[48]</sup>, Ge (expt.)<sup>[48]</sup>, Sn (expt.)<sup>[48]</sup>, GaAs (expt.)<sup>[49]</sup>, CdTe (expt.)<sup>[50]</sup> (The data are shown in Table S1 of the support material (online)).

来的工作中将着重于探寻强非简谐性材料的原子振动平衡位置的分布规律, 以改进我们所提出的材料非简谐性描述符, 以求提高此描述符对强非简谐性材料的描述准确性.

## 4 结 论

通过对周期表中以 Ge 为中心及其与周围元素组成的晶体 (C, Si, Ge, Sn, GaAs, CdTe, NaCl,  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> 和  $\beta$ -CsPbI<sub>3</sub>) 的第一性原理计算及分析, 引入了一种新的描述符来量化材料的非谐性. 区别于传统非简谐模拟所需要的复杂耗时的 MD 计算,

我们所提出的描述符只需要材料声子谱、静态自洽计算以及后续的数据拟合, 大大简化了过程, 降低了计算成本. 将总的晶格非谐性分解成单个声子振动模式, 引入声子非谐性描述符  $\sigma_{q,j}^A$ . 然后, 将其与玻色-爱因斯坦分布相结合, 提出了温度依赖的非谐性描述符  $A_{ph}(T)$ . 计算了具有广泛代表性的 9 种材料的晶体体模量和 300 K 下的晶格热导率, 两者与我们所提出的定量描述符  $A_{ph}(300\text{ K})$  之间均具有明显线性趋势, 此结果验证了所提出描述符的准确性. 本研究为未来受非简谐效应驱动的特殊功能材料的高通量研究提供了范例, 为其设计 and 应用开辟了新的可能性. 此外, 对于以 CsPbI<sub>3</sub> 为例

的强非简谐材料, 在高温下, 其原子的平衡位置不固定, 导致使用我们所提出的描述符量化非简谐性的准确性降低. 为了解决这一局限性, 我们未来的研究将致力于研究强非简谐材料在高温下的原子平衡位置的分布, 以求提出一种更准确的理论方法来量化强非简谐材料中的非简谐性.

## 参考文献

- [1] Demiroglu I, Sevik C 2021 *Phys. Rev. B* **103** 085430
- [2] Evans J S O, Mary T A, Sleight A W 1997 *Physica B: Condensed Matter* **241–243** 311
- [3] Gao W, Huang R 2014 *J. Mech. Phys. Solids* **66** 42
- [4] Tyagi A K, Achary S N, Mathews M D 2002 *J. Alloys Compd.* **339** 207
- [5] Pugachev A M, Zaytseva I V, Surovtsev N V, Krylov A S 2020 *Ceram. Int.* **46** 22619
- [6] Poojitha B, Rubi K, Sarkar S, Mahendiran R, Venkatesan T, Saha S 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 024412
- [7] Klarbring J, Hellman O, Abrikosov I A, Simak S I 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 045701
- [8] Knoop F, Purcell T A R, Scheffler M, Carbogno C 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 236301
- [9] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, et al. 2014 *Nature* **508** 373
- [10] Mukhopadhyay S, Bansal D, Delaire O, et al. 2017 *Phys. Rev. B* **96** 100301
- [11] Xia Y, Pal K, He J, Ozoliņš V, Wolverton C 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 065901
- [12] Yang J, Li S 2022 *Mater. Horiz.* **9** 1896
- [13] Knoop F, Purcell T A R, Scheffler M, Carbogno C 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 083809
- [14] Munson K T, Swartzfager J R, Asbury J B 2019 *ACS Energy Lett.* **4** 1888
- [15] Li C, Wu Y, Pennycook T J, Lupini A R, Leonard D N, Yin W, Paudel N, Al-Jassim M, Yan Y, Pennycook S J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 096403
- [16] Northrup J E, Zhang S B 1993 *Phys. Rev. B* **47** 6791
- [17] Zhang D, Lou W, Miao M, Zhang S cheng, Chang K 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 156402
- [18] Miyata K, Meggiolaro D, Trinh M T, Joshi P P, Mosconi E, Jones S C, De Angelis F, Zhu X Y 2017 *Sci. Adv.* **3** e1701217
- [19] Batignani G, Fumero G, Srimath Kandada A R, Cerullo G, Gandini M, Ferrante C, Petrozza A, Scopigno T 2018 *Nat. Commun.* **9** 1971
- [20] Nishida J, Breen J P, Lindquist K P, Umeyama D, Karunadasa H I, Fayer M D 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 9882
- [21] Zhang M, Zhang X, Huang L Y, Lin H Q, Lu G 2017 *Phys. Rev. B* **96** 195203
- [22] Chen Y, Yi H T, Wu X, Haroldson R, Gartstein Y N, Rodionov Y I, Tikhonov K S, Zakhidov A, Zhu X Y, Podzorov V 2016 *Nat. Commun.* **7** 12253
- [23] Jong U G, Yu C J, Kye Y H, Kim Y S, Kim C H, Ri S G 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 17994
- [24] Yang R X, Skelton J M, Da Silva E L, Frost J M, Walsh A 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 024703
- [25] Jung Y K, Lee J H, Walsh A, Soon A 2017 *Chem. Mater.* **29** 3181
- [26] Guo Y, Yaffe O, Paley D W, et al. 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 042401
- [27] Yaffe O, Guo Y, Tan L Z, et al. 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 136001
- [28] Yang R X, Skelton J M, Da Silva E L, Frost J M, Walsh A 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4720
- [29] Emin D 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 055105
- [30] Zhu X Y, Podzorov V 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4758
- [31] Schlipf M, Poncé S, Giustino F 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 086402
- [32] Brennan M C, Draguta S, Kamat P V, Kuno M 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 204
- [33] Haruyama J, Sodeyama K, Han L, Tateyama Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10048
- [34] Karakus M, Jensen S A, D'Angelo F, Turchinovich D, Bonn M, Cánovas E 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4991
- [35] Rehman W, McMeekin D P, Patel J B, Milot R L, Johnston M B, Snaith H J, Herz L M 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 361
- [36] Gallop N P, Selig O, Giubertoni G, et al. 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 5987
- [37] Souvatzis P, Eriksson O, Katsnelson M I, Rudin S P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 095901
- [38] Errea I, Rousseau B, Bergara A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 165501
- [39] Errea I, Calandra M, Mauri F 2014 *Phys. Rev. B* **89** 064302
- [40] Monacelli L, Bianco R, Cherubini M, Calandra M, Errea I, Mauri F 2021 *J. Phys. Condens. Matter* **33** 363001
- [41] Monserrat B, Drummond N D, Needs R J 2013 *Phys. Rev. B* **87** 144302
- [42] Bowman J M 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 608
- [43] Hellman O, Abrikosov I A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 144301
- [44] Hellman O, Steneteg P, Abrikosov I A, Simak S I 2013 *Phys. Rev. B* **87** 104111
- [45] Togo A, Tanaka I 2015 *Scrip. Mater.* **108** 1
- [46] Togo A 2023 *J. Phys. Soc. Jpn.* **92** 012001
- [47] Togo A, Chaput L, Tanaka I 2015 *Phys. Rev. B* **91** 094306
- [48] Haynes W M 2014 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press)
- [49] Inyushkin A V, Taldenkov A N, Yakubovsky A Y, Markov A V, Moreno-Garsia L, Sharonov B N 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** 685
- [50] Slack G A, Galginitis S 1964 *Phys. Rev.* **133** A253
- [51] Guo Z, Wang J, Yin W J 2022 *Energy Environ. Sci.* **15** 660
- [52] Varotsos P, Alexopoulos K 1981 *Phys. Rev. B* **24** 904
- [53] Yang J, Jain A, Fan L, Ang Y S, Li H, Ong W L 2023 *Chem. Mater.* **35** 5185
- [54] Allen P B 2015 *Phys. Rev. B* **92** 064106
- [55] Fanggao C, Cankurtaran M, Saunders G A, Al-Kheffaji A, Almond D P, Ford P J 1991 *Supercond. Sci. Technol.* **4** 13
- [56] Gao Z P 1981 *Acta Phys. Sin.* **30** 679 (in Chinese) [高占鹏 1981 物理学报 **30** 679]
- [57] Gu H Y, Yin W J, Gong X G 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 191101
- [58] Yang K K, Yang H, Sun Y J, et al. 2021 arXiv: 2102.12619
- [59] Liu N N, Song R B, Sun H Y, Du D W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7145 (in Chinese) [刘娜娜, 宋仁伯, 孙翰英, 杜大伟 2008 物理学报 **57** 7145]



# Quantitative descriptor of lattice anharmonicity in crystal<sup>\*</sup>

Li Huan-Ya    Zhou Ke    Yin Wan-Jian<sup>†</sup>

(*Jiangsu Provincial Key Laboratory for Advanced Carbon Materials and Wearable Energy Technologies, Soochow Institute for Energy and Materials InnovationS (SIEMIS), College of Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

( Received 4 September 2023; revised manuscript received 18 November 2023 )

## Abstract

Anharmonic effect is often one of the physical root causes of some special material properties, such as soft mode phase transition, negative thermal expansion, multiferroicity, and ultra-low thermal conductivity. However, the existing methods of quantifying the anharmonicity of material do not give a clear and accurate anharmonicity descriptor. The calculation of the anharmonic effect requires extremely time-consuming molecular dynamics simulation, the calculation process is complex and costly. Therefore, a quantitative descriptor is urgently needed, which can be used to implement quick calculation so as to understand, evaluate, design, and screen functional materials with strong anharmonicity.

In this paper, we propose a method to quantify the anharmonicity of materials by only phonon spectrum and static self-consistent calculation through calculating and analyzing the material composed of germanium and its surrounding elements. In this method, the lattice anharmonicity is decomposed into the anharmonic contribution of independent phonon vibration modes, and the quantitative anharmonicity descriptor  $\sigma_{q,j}^A$  of phonons is proposed. Combining it with the Bose-Einstein distribution, the quantitative descriptor  $A_{ph}(T)$  of temperature-dependent material anharmonicity is proposed. We calculate the bulk moduli and lattice thermal conductivities at 300 K of nine widely representative materials. There is a clear linear trend between them and our proposed quantitative descriptor  $A_{ph}(T)$ , which verifies the accuracy of our proposed descriptor. The results show that the descriptor has the following functions. i) It can systematically and quantitatively classify materials as the strength of anharmonicity; ii) it intuitively shows the distribution of the anharmonic effect of the material on the phonon spectrum, and realizes the separate analysis of the phonon anharmonicity that affects the specific properties of the material; iii) it is cost-effective in first-principles molecular dynamics calculations and lays a foundation for screening and designing materials based on anharmonicity.

This study provides an example for the high-throughput study of functional materials driven by anharmonic effect in the future, and opens up new possibilities for material design and application. In addition, for strongly anharmonic materials such as CsPbI<sub>3</sub>, the equilibrium position of the atoms is not fixed at high temperatures, resulting in a decrease in the accuracy of quantifying anharmonicity using our proposed descriptor. In order to get rid of this limitation, our future research will focus on the distribution of atomic equilibrium positions in strongly anharmonic materials at high temperatures, so as to propose a more accurate theoretical method to quantify the anharmonicity in strongly anharmonic materials.

**Keywords:** anharmonic effect, anharmonicity of phonon, lattice thermal conductivity, first-principles calculation

**PACS:** 71.15.Mb, 63.20.dk, 63.20.-e, 63.20.Ry

**DOI:** [10.7498/aps.73.20231428](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231428)

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2020YFB1506400) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974257).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [wjyin@suda.edu.cn](mailto:wjyin@suda.edu.cn)



## 材料的非简谐性描述符

李环娅 周柯 尹万健

## Quantitative descriptor of lattice anharmonicity in crystal

Li Huan-Ya Zhou Ke Yin Wan-Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 057101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231428

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231428>

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

具有本征低晶格热导率的硫化银快离子导体的热电性能

Thermoelectric properties of  $\text{Ag}_2\text{S}$  superionic conductor with intrinsically low lattice thermal conductivity

物理学报. 2019, 68(9): 090201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190073>

Cr二维单层薄片Jahn-Teller效应的第一性原理研究

First-principles study on Jahn-Teller effect in Cr monolayer film

物理学报. 2018, 67(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181669>

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ 掺杂Ag和Li的热电性能对比

Comparative study of thermoelectric properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$  doped by Ag or Li

物理学报. 2019, 68(11): 117201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190247>

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>

磁无序及合金化效应影响 $\text{Co}_2\text{CrZ}$  ( $Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$ )合金相稳定性和弹性常数的第一性原理研究

First-principles study of magnetic disordering and alloying effects on phase stability and elastic constants of  $\text{Co}_2\text{CrZ}$  ( $Z = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) alloys

物理学报. 2022, 71(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212254>