

# CeO<sub>2</sub> 的晶格动力学性质和热输运性质的第一性原理计算

李 正, 潘 伟

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 采用基于密度泛函理论的有限位移法和玻尔兹曼方程, 计算了 CeO<sub>2</sub> 的晶格动力学性质、热力学性质和热输运性质, 计算结果和实验结果基本符合。通过分析 CeO<sub>2</sub> 所有声子模式的振动频率、Grüneisen 系数和散射率, 揭示了光学声子对增强晶格振动的非简谐性和声子散射率所起的重要作用。此外, 还计算了不同自由程的声子模式对热导率的贡献, 发现 CeO<sub>2</sub> 的晶格热导率主要由声子自由程在 1~10 nm 之间的声子所贡献。

**关键词:** CeO<sub>2</sub>; 声子谱; 晶格热导率; 声子散射率; 非简谐性

**中图分类号:** TQ175.74<sup>+</sup>8.11; TM911.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)02-0510-05

二氧化铈 (CeO<sub>2</sub>) 是一种在工业领域用途广泛的稀土氧化物材料, 也是近年学术界广泛研究的热点材料<sup>[1,2]</sup>。CeO<sub>2</sub> 具有良好的催化特性, 在三元催化器和低温燃料电池电催化剂中, 使用 CeO<sub>2</sub> 作助催化剂和催化剂载体, 可以提高催化剂的活性和稳定性<sup>[3,4]</sup>。CeO<sub>2</sub> 具有较高氧离子迁移率, CeO<sub>2</sub> 基的固体电解质材料可用于未来的固态氧化物燃料电池<sup>[5]</sup>。另一方面, 由于 CeO<sub>2</sub> 和 Si 单晶的晶格失配很小, 且 CeO<sub>2</sub> 的介电常数很高, 所以 CeO<sub>2</sub> 也适合用来制备微电子器件的绝缘层<sup>[6]</sup>。

上述应用场景对 CeO<sub>2</sub> 的比热容、热导率等性质提出了不同的要求, 因而研究 CeO<sub>2</sub> 的晶格动力学特性和热输运性质对推进其应用有重要意义。在实验方面, Santha 等<sup>[7]</sup>使用红外光谱研究了 CeO<sub>2</sub> 在  $\Gamma$  点的声子振动频率, Clausen 等<sup>[8]</sup>使用非弹性中子散射技术研究了 CeO<sub>2</sub> 的声子在低频率沿高对称点方向的色散关系, Nelson 等<sup>[9]</sup>测量了 CeO<sub>2</sub> 的热导率。计算研究方面, Sevik<sup>[10]</sup>和 Yamamoto 等人<sup>[11]</sup>使用第一性原理计算了 CeO<sub>2</sub> 的晶格动力学特性, 其计算得到的声子色散关系和实验结果比较相符, 为热输运的计算打下了基础。在热导率研究方面, 由于声子散射的计算比较复杂, 传统模型一般基于经验参数来估算热导率, 目前对 CeO<sub>2</sub> 的热输运机理的研究还比较少。近年来发展的基于第一性原理的玻尔兹曼输运方法可以不依赖经验参数, 从声子热输运的基本原理出发来计算材料的晶格热导率, 并给出不同声子模式的热导率、散射率等信

息<sup>[12-15]</sup>, 为本文的研究提供了有力工具。

本文利用第一性原理玻尔兹曼输运方法, 计算了 CeO<sub>2</sub> 的晶格动力学性质和热输运性质, 给出了不同自由程的声子模式对热导率的贡献, 并详细分析了其所有声子模式的非简谐性和散射率。通过对比不同声子模式的 Grüneisen 系数和声子-声子散射率, 揭示了光学声子和声学声子的相互作用对 CeO<sub>2</sub> 的晶格热输运性质的影响。上述计算结果为提高 CeO<sub>2</sub> 基材料的热物理性能提供了理论支持。

## 1 计算方法

本文使用密度泛函法 (DFT) 来计算系统的基态能, 价电子和芯电子的相互作用采用投影缀加平面波 (PAW) 方法描述<sup>[16]</sup>, 交换关联能采用局域近似<sup>[17]</sup> (LDA), 使用的软件包是 vienna ab initio simulation package (VASP)<sup>[18,19]</sup>。由于 Ce 的 4f 电子具有较强的电子库伦相互作用, 本文使用参考文献的计算结果<sup>[20]</sup>, 给 Ce-4f 电子增加了 Hubbard 参数  $U_{\text{eff}}=5.0$  eV ( $U_{\text{eff}}=U-J$ )。平面波的最大截止频率设置为 500 eV。在对 CeO<sub>2</sub> 原胞进行的结构优化中, 采用  $14 \times 14 \times 14$  的 Monkhorst-Pack 类型 k 点布里渊区积分<sup>[21]</sup>, 体系总能量收敛到  $10^{-6}$  meV, 每个原子的剩余力小于  $10^{-4}$  eV/nm。优化得到的原胞晶格常数为 0.539 nm, 和实验数据符合较好 (0.541 nm)。

CeO<sub>2</sub> 的声子简谐振动特性 (声子谱, 态密度等)

收稿日期: 2019-02-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51323001)

作者简介: 李 正, 男, 1991 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62772859, E-mail: zlichn@hotmail.com

使用基于有限位移法的 Phonopy<sup>[22]</sup>软件包进行计算。为了避免因周期性边界条件而产生的两个位移原子之间的相互作用,需要采用超晶胞进行计算,本文采用3×3×3超晶胞计算CeO<sub>2</sub>的简谐振动性质(81原子),超晶胞能量计算中采用的k点密度为3×3×3。

CeO<sub>2</sub>的热导率使用基于第一性原理的玻尔兹曼输运方程(BTE)进行计算,使用的软件是 Sheng BTE<sup>[23]</sup>。该软件可以使用数值迭代的方法准确求解声子BTE,而不需要拟合参数。计算中考虑了三阶最近邻相互作用,使用的q点密度为18×18×18。

## 2 结果与讨论

### 2.1 声子谱和态密度

图1是计算得到的CeO<sub>2</sub>声子谱和不同元素的分态密度(partial density of state, PDOS),经过的高对称点为Γ(0 0 0)→X(0.5 0 0.5)→U(0.625 0 0.625)→Γ(0 0 0)→L(0.5 0.5 0.5)→W(0.5 0.25 0.75)。从声子态密度图可以看出,高频率光学支主要来自于O原子的振动,而低频率声学支主要来自于Ce原子的振动。在Ce原子的PDOS可以看到2个明显的峰值,第1个峰的振动频率为4.1 THz,大致对应于横向声学支(transverse acoustic phonons, TA)的顶部。第2个峰的振动频率为6.5 THz,大致对应于纵向声学支(longitudinal acoustic phonons, LA)的顶部和光学支声子的底部。由于纵向声学支和光学支的排斥作用(avoid crossing)<sup>[24,25]</sup>,纵向声学支的色散关系偏离了线性,在后面的讨论中将会看到,这种光学声子和声学声子的相互作用会对CeO<sub>2</sub>的热输运性质产生显著影响。此外,由于Ce、O两种元素的质量差距比较大,O原子的振动模式在低频区域基本没有分布,两种元素的PDOS交叠比较小。

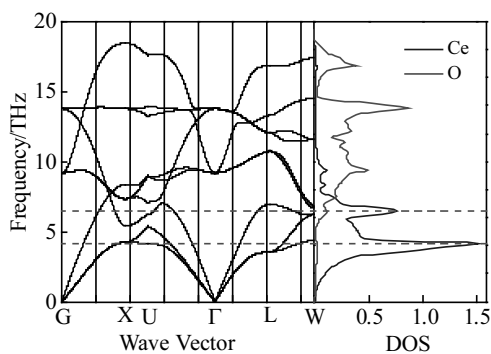


图1 CeO<sub>2</sub>的声子谱和声子态密度

Fig.1 Phonon spectra and phonon partial density of state (PDOS) of CeO<sub>2</sub>

### 2.2 比热容和熵

通过声子的简谐振动频率,可以计算出一系列热力学性质。声子振动的内能和频率的关系为:

$$E = \sum_{qv} \omega(qv) \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(h\omega/2\pi k_B T) - 1} \right] \quad (1)$$

声子振动的自由能和频率的关系为:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{qv} \omega(qv) + k_B T \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\omega}{2\pi k_B T}\right) \right] \quad (2)$$

式中,  $q$ 、 $v$  分别代表声子的动量和能带序号,  $\omega$  是声子频率,  $T$  是温度,  $h$  和  $k_B$  分别为普朗克常数和玻尔兹曼常数。根据热力学公式  $C_V = (\partial E / \partial T)_V$  和  $S = -\partial F / \partial T$ , 即可计算出声子振动的比热容和熵随温度的变化, 如图2所示。从图中可以看出, 随温度上升, 熵一直增加, 代表体系内原子振动加剧, 混乱程度增加。而比热容在低温下随温度线性增长, 在中温区(200~400 K)增速降低, 渐渐达到饱和, 而在高温段, 比热容趋于  $75 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ , 符合杜隆-珀替(Dulong-Petit)定律。

### 2.3 热导率

在绝缘体中, 声子输运是热输运的主要形式, 声子-声子散射是产生热阻的主要原因。第一性原理玻尔兹曼输运计算框架下, 立方材料的晶格热导率可以写为:

$$\kappa_L = \sum_{\lambda} \kappa_{\lambda} = \frac{h^2}{4\pi^2 k_B T^2 N V} \sum_{\lambda} f_{\lambda} (1 + f_{\lambda}) \omega_{\lambda}^2 v_{\lambda}^{\alpha} v_{\lambda}^{\alpha} \tau_{\lambda} \quad (3)$$

其中,  $f_{\lambda}$ 、 $\omega_{\lambda}$ 、 $v_{\lambda}^{\alpha}$ 、 $\tau_{\lambda}$  分别代表  $\lambda$  模式声子的分布函数、振动频率、 $\alpha$  方向的群速度和弛豫时间,  $N$  为布里渊区取  $q$  点的数量。公式(3)中, 材料总的晶格热导率为各个声子振动模式的贡献的求和, 计算中  $f_{\lambda}$ 、 $\omega_{\lambda}$  和  $v_{\lambda}^{\alpha}$  都是声子简谐振动性质, 而  $\tau_{\lambda}$  的计算需要考虑所有三声子组合的声子-声子散射作用, 是影响材料晶格热导率的核心参数。

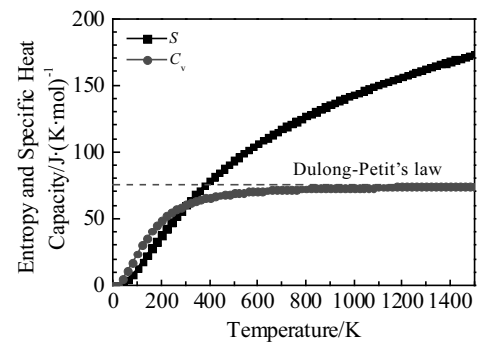


图2 CeO<sub>2</sub>的熵和等容比热容随温度的变化

Fig.2 Entropy ( $S$ ) and specific heat capacity ( $C_V$ ) at constant volume of CeO<sub>2</sub> at different temperatures

本文计算得到的 300 K 温度下  $\text{CeO}_2$  的热导率为  $9.11 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , 对比实验结果略有高估。高估的原因可能是实验样品中不可避免地存在缺陷和晶界, 尤其是在  $\text{CeO}_2$  中有大量本征氧空位, 而这些缺陷的散射效应在计算中没有考虑。计算得到累积热导率随声子自由程的变化关系如图 3 所示。从图中可以发现, 虽然声子自由程的分布范围很宽, 但是对热导率贡献明显的声子集中于一个比较窄的范围内。这部分声子自由程在 1~10 nm, 因而如果需要降低  $\text{CeO}_2$  的热导率, 则可以通过声子工程, 引入周期性在这个范围内的杂质或超晶格; 相反, 如果需要提高  $\text{CeO}_2$  的热导率, 则需要避免材料的晶粒尺寸和缺陷的特征长度在 1~10 nm 范围内。

### 2.4 散射率

声子-声子散射率是影响绝缘材料热导率的核心因素。为了研究  $\text{CeO}_2$  中声子-声子散射的过程, 图 4a 给出了各个声子模式的散射率 ( $\Gamma$ )。总体上, 声子的散射率随着频率的升高而升高, 说明高频率光学声子的散射比较强, 相应地其热导率比较小。Callaway<sup>[26]</sup> 指出, 声子-声子的散射率与频率的关系满足  $\Gamma \propto \omega^2$ , 这个结论被广泛用于预测材料的声子弛豫时间<sup>[27-30]</sup>。图 4a 中红色实线给出了  $\Gamma$  对  $\omega^2$  的拟合结果。可以发现, 低频声子的散射率随频率的变化大致与传统理论的预测相符, 高频声子散射率则低于该模型的预测结果。原因可能是传统模型在推理过程中, 一般假设声子的能量和波矢存在线性关系 (Debye 模型), 而在高频率区域声子的色散关系往往偏离了线性。图 4a 中虚线指出了横向和纵向声学声子的顶部所对应的振动频率 (4.1 THz 和 6.5 THz, 见图 1), 在该频率处声学声子的色散关系偏离了线性, 相应地在该频率处散射率和频率的关系也偏离了  $\Gamma \propto \omega^2$ 。

图 4b 给出了  $\text{CeO}_2$  的各个声子模式的 Grüneisen 系数

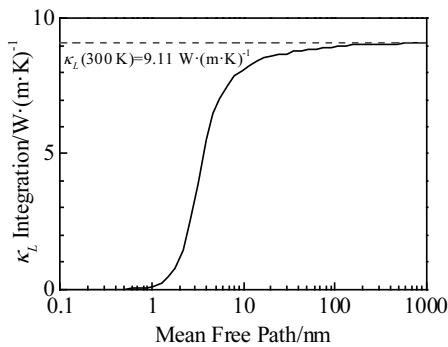


图 3  $\text{CeO}_2$  的累积热导率随声子平均自由程的变化  
Fig.3 Cumulative thermal conductivity of  $\text{CeO}_2$  versus the phonon free path

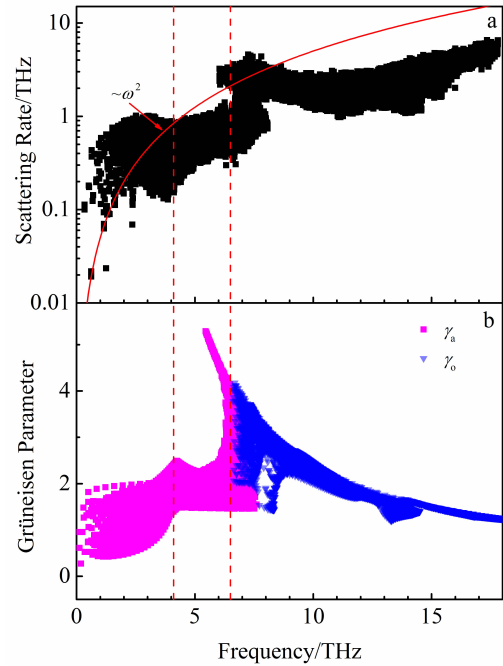


图 4  $\text{CeO}_2$  中各个声子模式声子-声子散射率和 Grüneisen 系数  
Fig.4 Phonon-phonon scattering rate (a) and Grüneisen parameter (b) of each phonon mode in  $\text{CeO}_2$

系数, 其中声学声子和光学声子的 Grüneisen 系数分别用  $\gamma_a$  和  $\gamma_o$  表示。Grüneisen 系数可以表征材料晶格振动的非简谐性, 而晶格振动的非简谐性被认为是纯相材料中造成声子-声子散射的原因。 $\text{CeO}_2$  的 Grüneisen 系数在光学声子和声学声子的交界处出现了 1 个明显的峰值, 该频率处声学声子受到光学声子较强的散射作用, 振动的非简谐性很强。对比图 4a 和图 4b, 可以发现, 对应于非简谐性比较强的声子模式, 声子的散射率在 6.5 THz 处出现急剧上升。因此, 光学声子显著地影响了  $\text{CeO}_2$  的晶格热输运性质。低频率的光学支和纵向声学支相互作用, 产生了非简谐性比较强的声子振动模式, 提高了体系的声子散射率, 降低了材料的晶格热导率。

在玻尔兹曼输运计算中, 三声子的散射过程可以分为发射过程和吸收过程 2 种。其中发射过程指 1 个声子分裂为 2 个声子的散射过程, 需要满足能量守恒定律 ( $\omega_\lambda = \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''}$ ,  $\lambda$  是被散射的声子模式); 与之相反, 吸收过程指 2 个声子合并成 1 个声子的过程, 需要满足能量守恒定律 ( $\omega_\lambda + \omega_{\lambda'} = \omega_{\lambda''}$ ,  $\lambda$  是被散射的声子模式)。图 5 分别画出了各个声子模式的发射过程散射率 ( $\Gamma_-$ ) 和吸收过程散射率 ( $\Gamma_+$ )。从中可以看出, 低频下, 声子散射被吸收过程主导,  $\Gamma_-$  远小于  $\Gamma_+$ 。因为低频下只有 3 个声学支声子, 态密度很小, 当声

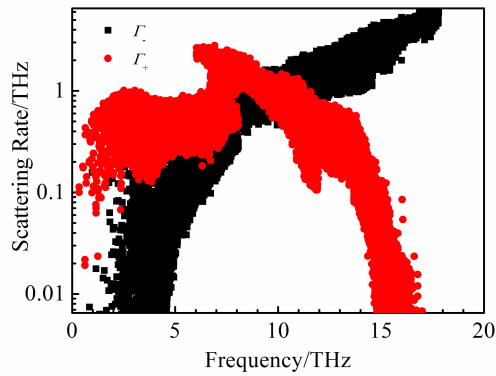


图5 CeO<sub>2</sub>中各个声子模式发射过程散射率( $\Gamma_-$ )和吸收过程散射率( $\Gamma_+$ )

Fig.5 Phono-phonon scattering rate of emission processes ( $\Gamma_-$ ) and absorption processes ( $\Gamma_+$ ) for each phonon modes in CeO<sub>2</sub>

子 $\lambda$ 的频率比较小时,受到能量守恒定律 $\omega_\lambda = \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''}$ 的约束,需要声子 $\lambda'$ 和 $\lambda''$ 具有更低的频率,满足这类要求的声子模式很少,因而散射相空间很小,造成发射过程的散射率低。类似地,受到能量守恒 $\omega_\lambda + \omega_{\lambda'} = \omega_{\lambda''}$ 的限制,高频时声子散射由发射过程主导( $\Gamma_+$ 远小于 $\Gamma_-$ )。此外,还可以看出在6.5 THz处的非简谐性比较强的声子模式主要影响吸收过程的散射率,而对发射过程散射率影响较小。

### 3 结 论

1) 采用基于密度泛函理论的第一性原理系统研究了CeO<sub>2</sub>材料的晶格动力学特性和热输运性质,计算结果和实验结果基本相符。

2) CeO<sub>2</sub>的热导率主要由自由程为1~10 nm的声子所贡献,因而相似尺度的缺陷、晶界或超晶格可以显著影响CeO<sub>2</sub>的热导率。

3) 低频率声子满足线性的能量-波矢色散关系时,散射率和频率的关系符合经典模型给出的趋势,即散射率正比于频率的平方。而随着声子色散关系偏离线性,散射率随频率的变化偏离了上述经典模型所预测的变化趋势。

4) 光学声子和声学声子的相互作用造成了6.5 THz频率附近的声子模式具有比较强的非简谐性。这些非简谐性强的声子模式提高了体系的声子散射率,降低了材料热导率。

#### 参考文献 References

[1] Li Hongmei(李红梅), Zhang Yunfeng(张云峰), Mei Ying(梅

英) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(5): 1269

[2] Ashok J, Das S, Dewangan N *et al. Energy Conversion and Management: X*[J], 2019, 1: 100 003

[3] Dresselhaus M S, Thomas I L. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 332

[4] Ao Hongliang(敖洪亮), Zhang Lijuan(张丽娟), Li Fan(李 钊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2865

[5] Minh Nguyen Q. *Solid State Ionics*[J], 2004, 174(1): 271

[6] Inoue T, Yamamoto Y, Koyama S *et al. Appl Phys Lett*[J], 1990, 56(14): 1332

[7] Santha Narayana Iyer, Sebastian Mailadil Thomas, Mohanan Pezholil *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2004, 87(7): 1233

[8] Clausen Kurt, Hayes William, Macdonald J Emyr *et al. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*[J], 1987, 83(7): 1109

[9] Nelson Andrew T, Rittman Dylan R, White Joshua T *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2014, 97(11): 3652

[10] Sevik C, Çağın T. *Phys Rev B*[J], 2009, 80(1): 14 108

[11] Yamamoto Takenori, Momida Hiroyoshi, Hamada Tomoyuki *et al. Thin Solid Films*[J], 2005, 486(1): 136

[12] Li C W, Hong J, May A F *et al. Nature Physics*[J], 2015, 11(12): 1063

[13] Gorai Prashun, Stevanović Vladan, Toberer Eric S. *Nature Reviews Materials*[J], 2017, 2(9): 17 053

[14] Li Wu, Mingo Natalio. *Phys Rev B*[J], 2014, 90(9): 94 302

[15] Dong Baojuan, Wang Zhenhai, Hung Nguyen T *et al. Physical Review Materials*[J], 2019, 3(1): 13 405

[16] Blöchl P E. *Phys Rev B*[J], 1994, 50(24): 17 953

[17] Perdew John P, Burke Kieron, Ernzerhof Matthias. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77(18): 3865

[18] Kresse G, Furthmüller J. *Computational Materials Science*[J], 1996, 6(1): 15

[19] Kresse G, Joubert D. *Phys Rev B*[J], 1999, 59(3): 1758

[20] Loschen Christoph, Carrasco Javier, Neyman Konstantin M *et al. Phys Rev B*[J], 2007, 75(3): 35 115

[21] Monkhorst Hendrik J, Pack James D. *Phys Rev B*[J], 1976, 13(12): 5188

[22] Togo Atsushi, Tanaka Isao. *Scripta Mater*[J], 2015, 108: 1

[23] Li Wu, Carrete Jesús, Nebil A Katcho *et al. Comput Phys Commun*[J], 2014, 185(6): 1747

[24] Delaire O, Ma J, Marty K *et al. Nat Mater*[J], 2011, 10(8): 614

[25] Li Wu, Carrete Jesús, Madsen Georg K H *et al. Phys Rev B*[J], 2016, 93(20): 205 203

- [26] Callaway Joseph. *Physical Review*[J], 1959, 113(4): 1046  
7(12): 5379
- [27] Wu J, Wei X Z, Padture N P *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2002, 85(12): 3031
- [29] Li Wu, Mingo Natalio. *Phys Rev B*[J], 2014, 89(18): 184 304
- [30] Guo R, Wang X, Huang B. *Sci Rep*[J], 2015, 5: 7806
- [28] Roufosse Micheline, Klemens P G. *Phys Rev B*[J], 1973,

## Lattice Dynamical Properties and Thermal Transport Properties of CeO<sub>2</sub>: a First-Principle Study

Li Zheng, Pan Wei

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The lattice dynamics, thermodynamic properties and thermal transport properties of CeO<sub>2</sub> were calculated by the finite displacement method and the Boltzmann equation based on density functional theory. Results show that the calculated results are in good agreement with corresponding experimental results. The important role of optical phonons in enhancing the lattice anharmonicity and phonon scattering rates is revealed by analyzing the vibration frequency, Grüneisen coefficient and scattering rate of all phonon modes. Moreover, by calculating the relationship between the cumulative lattice thermal conductivity and the phonon free path, it is found that the thermal conductivity of CeO<sub>2</sub> is mainly contributed by phonons with a phonon free path between 1 nm and 10 nm.

**Key words:** CeO<sub>2</sub>; phonon spectra; lattice thermal conductivity; phonon scattering rate; anharmonicity

---

Corresponding author: Pan Wei, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772858, E-mail: panw@mail.tsinghua.edu.cn