

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.02.022

氟化锂晶体热输运性质的理论研究

于白茹, 梁 婷, 傅 敏

(四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

摘要: 基于第一性原理理论求解玻尔兹曼运输方程的迭代解方法准确计算了氟化锂的晶格热导率. 采用实空间有限差分超晶胞方法来计算二阶力常数和三阶的力常数. 然后通过二阶力常数和三阶原子力常数计算氟化锂晶体的相关物理性质. 结果表明, 室温下氟化锂的晶格热导率为 $13.89 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 与实验结果一致, 这表明这种计算方法可以准确得到这种材料的晶格热导率.

关键词: 晶格热导率; 第一性原理; ShengBTE

中图分类号: O522 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)02-0345-04

Theoretical study of lattice thermal conductivity of LiF crystal

YU Bai-Ru, LIANG Ting, FU Min

(College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The lattice thermal conductivity of lithium fluoride (LiF) is accurately computed from a first-principles theoretical approach based on an iterative solution of the Boltzmann transport equation. Real-space finite-difference supercell approach is employed to generate the second- and third-order interatomic force constants. Then the related physical quantities of LiF crystal are calculated by the second- and third-order potential interactions at 30 to 1000 K. The calculated lattice thermal conductivity $13.89 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ for LiF at room temperature agrees well with the experimental value, demonstrating that the approach can furnish precise descriptions of the lattice thermal conductivity of this material.

Keywords: Lattice thermal conductivity; First-principles; ShengBTE

1 引言

氟化锂(LiF)是最典型的碱金属氟化物之一, 已经被广泛研究很多年^[1,2]. 由于其良好的光学透明性^[3], 单晶氟化锂通常用于高压和高温实验中的光学器件^[4]. 氟化锂也是一种化学性质稳定的绝缘体, 其熔点为 1118 K ^[3], 所以经常被用作高温热流体^[5]. 在陶瓷工业中, 氟化锂可以用来降低窑温以提高耐热冲击性, 耐磨性和酸腐蚀性^[6]. 此外, 氟化锂可以在下一代核裂变反应堆中作为冷却剂和溶剂^[7]. 氟化锂良好的导热性质和优异的热力

学性质都是非常重要的. 早在 1965 年, Berman 和 Brock^[8] 就测量了氟化锂晶体的晶格热导率, 之后很多工作从实验和理论两方面对氟化锂的热输运性质进行研究^[9-12], 但这些结果的差异比较明显, 理论结果和实验值还存在一定差距.

众所周知, 非磁性晶体中的主要热载体是声子和电子, 声子在半导体和绝缘体中占主导地位, 声子贡献的热导率就是晶格热导率. 目前, 计算晶格热导率最常用的方法是弛豫时间近似^[13,14] 和分子动力学模拟^[15]. 然而, 弛豫时间近似原则上与非弹性散射过程(比如声子与声子散射)不相容, 而

收稿日期: 2017-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(11204192)

作者简介: 于白茹(1982-), 女, 主要研究领域是第一性原理计算. E-mail: yubrscu@126.com

分子动力学模拟主要依靠选择经验势来使结果与实验数据匹配。因此这两种方法都缺乏预测功能。2014年, Li等人^[16]研发了 ShengBTE 软件, 成功用于计算晶体材料和满足扩散边界条件的纳米线的晶格热导率。该软件基于第一性原理, 通过原子间力常数, 应用迭代法求解声子的玻尔兹曼输运方程, 由此得到材料的晶格热导率和相关的物理性质。本文中, 我们拟通过 ShengBTE 软件研究还未被此法计算的氟化锂晶格热导率和其它的相关性质。

2 理论方法

本文计算首先采用 VASP 软件^[17]对氟化锂晶体进行结构优化, 运用了 Vosko 等人^[18]建立的局域密度近似方法(LDA), 布里渊区的 K 点取样为 $9 \times 9 \times 9$, 截断能为 500 eV。本文采用实空间超晶胞法^[19]计算二阶力常数和三阶力常数, 力常数通过力的有限差分近似得到。在计算二阶力常数和三阶力常数时, 我们都构建了 $3 \times 3 \times 3$ 的超晶胞。由于氟原子和锂原子的相对原子质量都很小, 它们在很大的范围内也会受到振动的影响, 所以计算三阶力常数的原子间相互作用的截断选取了五阶最近邻。最后, 通过 ShengBTE 软件迭代求解声子玻尔兹曼输运方程, 从而得到氟化锂的晶格热导率和相关物理性质。

3 结果与讨论

我们通过 LDA 方法获得了 LiF 晶体的平衡晶格常数 $a_{\text{LDA}} = 4.002 \text{ \AA}$, 与 Ekinci 和 Toennies^[20]通过 He 原子衍射得到的实验值 $a_{\text{exp}} = 4.027 \text{ \AA}$ 符合得很好, 误差为 0.4%。表 1 对我们的结果与其它理论数据^[12, 21, 22]及实验数据^[20]进行了比较。Lindsay^[12]也通过 LDA 方法计算了晶格常数, 但其计算值小于实验值。我们还计算了零压零温下的体积模量 B (见表 1)。通过 LDA 方法得到的 B 值是 73.59 GPa, 与 Smirnov^[3]采用从头算方法得到的理论结果 73.8 GPa、Yagi^[23]通过 X 衍射实验方法得到的测量值 66.2 GPa 都非常吻合。

图 1 给出了 300 K 时采用迭代法求解声子的玻尔兹曼输运方程所得的晶格热导随布里渊区取样密度的收敛结果。我们根据函数 $\kappa_l = \kappa_l |_{N_1 \rightarrow \infty} [1 + e^{-N_1/A}]$ 外推到 $N_1 \rightarrow \infty$ 得到的晶格热导率 κ_l 值为 13.89 W/(m·K), 与 Petrov 等人^[10]的测量值 14.09 W/(m·K) 符合得很好, 稍低于 Basiev 等人^[24]采

用稳态纵向热流方法 (Stationary longitudinal heat flux) 得到的测量值 16.50 W/(m·K)。

表 1 氟化锂的晶格常数 a (Å) 和体积模量 B (GPa)
Tab. 1 The calculated lattice constant a (Å) and bulk modulus B (GPa)

LiF	Present work	Other Theor.	Expt.
a	4.002	3.886 ^a , 4.02 ^b , 4.07 ^c	4.027 ^d
B	73.59	73.8 ^e	66.2 ^f

^a文献[12]; ^b文献[21]; ^c文献[22]; ^d文献[20]; ^e文献[3]; ^f文献[23]

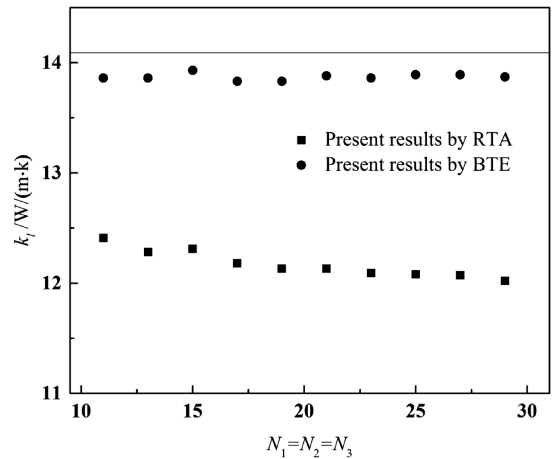


图 1 温度为 300 K 时不同 q 点取样的氟化锂的晶格热导率。圆点为 $\text{scalebroad}=1.0$ 时采用迭代法求解声子玻尔兹曼输运方程的结果; 方块为弛豫时间近似所得结果; 实线为 Petrov 等人^[10]的实验值

Fig. 1 Lattice thermal conductivities κ_l of LiF for different numbers of q points along each axis. Circles; our results with $\text{scalebroad}=1.0$ from the iterative solution of BTE; squares; our results from RTA; horizontal solid line; experimental value from Petrov *et al.* ^[10]

2010年, Elhadj 等人^[25]由高吸收系数和低吸收系数分别得到 15.1 和 13.2 W/(m·K), 这是最新的实验结果。我们的晶格热导率 13.89 W/(m·K) 刚好在 13.2 和 15.1 W/(m·K) 之间, 说明我们的结果是合理的。为了进行对比, Singh 等人^[26]采用 Callaway-Holland 模型得到了 300 K 的理论值是 13.6 W/(m·K), Gheribi 和 Chartrand^[27]采用 CALPHAD 方法得到了 300 K 时的理论值 14.8 W/(m·K) 和估计值 17.8 W/(m·K)。

在考虑晶格热膨胀的情况下, 我们得到在 $T = 300 \text{ K}$ 时, $a = 4.03 \text{ \AA}$, $\kappa_l = 13.48 \text{ W/(m·K)}$ 。Lindsay^[12]分别用平衡晶格常数 $a_0 = 3.886 \text{ \AA}$ 和

热膨胀晶格常数 $a(300\text{ K}) = 3.951\text{ \AA}$ 计算了晶格热导率, 得到的结果分别是 22.42 和 $14.59\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 所有这些结果均列在表 2 中. 可以看出, 计算所得结果与实验值和其它理论值符合较好, 说明采用第一性原理求解玻尔兹曼输运方程, 且无可调参数的方法可以准确计算绝缘体材料的晶格热导率. 此外, 我们也给出了采用弛豫时间近似方法计算得到 300 K 时的晶格热导率是 $12.07\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 比采用迭代法求解声子玻尔兹曼输运方程所得的结果小了约 13% . 这说明氟化锂具有较强的声子散射, 只有在这种情况下弛豫时间近似方法的结果才是合理的.

表 2 300 K 时氟化锂的晶格热导率 κ_i

Tab. 2 The calculated thermal conductivities κ_i at 300 K

LiF	Present work	Expt.	Other Theor.
$\kappa_i/\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	13.89 ^{a1} , 13.48 ^{a2}	14.09 ^b , 16.5 ^c , 13.2 ^d , 15.5 ^d	13.6 ^e , 14.8 ^f , 17.8 ^f , 22.42 ^g , 14.59 ^g

^{a1} 本文通过平衡晶格常数计算所得晶格热导率; ^{a2} 本文考虑热膨胀后计算所得晶格热导率; ^b 文献[10]; ^c 文献[24]; ^d 文献[25]; ^e 文献[26]; ^f 文献[27]; ^g 文献[12]

4 结 论

本文采用基于第一性原理求解玻尔兹曼输运方程的方法计算了氟化锂的晶格热导率. 结果发现, 在温度为 300 K 时得到的氟化锂的晶格热导率为 $13.89\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 与实验数据吻合很好. 这也说明本文采用的计算方法可以成功计算出绝缘体和半导体材料的晶格热导率.

参考文献:

[1] Slater J C. Measurement of the compressibility of the alkali halides [J]. Proc Am Acad, 1926, 61: 135.
 [2] Havighurst R J. The intensity of reflection of X-rays by powdered crystals, I. sodium chloride and sodium, lithium and calcium fluorides [J]. Phys Rev, 1926, 28: 869.
 [3] Smimov N A. Ab initio calculations of the thermodynamic properties of LiF crystal [J]. Phys Rev B, 2011, 83: 014109.
 [4] Huang J L, Sun S Y. Investigation of high - alumina spinel; effect of LiF and CaCO₃ addition [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80: 3237.
 [5] Jones R E, Ward D K. Estimates of crystalline LiF thermal conductivity at high temperature and pres-

sure by a Green-Kubo method [J]. Phys Rev B, 2016, 94: 014309.
 [6] Suzuki Y, Kondo N, Ohji T. Reactive synthesis of a porous calcium Zirconate/Spinel composite with idiomorphic spinel grains [J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86: 1128.
 [7] Ishii Y, Sato K, Salanne M, *et al.* Thermal conductivity of molten alkali metal fluorides (LiF, NaF, KF) and their mixtures [J]. J Phys Chem B, 2014, 118: 3385.
 [8] Berman R, Brock J C F. The effect of isotopes on lattice heat conduction lithium fluoride [J]. Proc Roy Soc A, 1965, 289: 46.
 [9] MacDonald W M, Anderson A C. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of neutron-irradiated lithium fluoride [J]. J Phys Chem Solids, 1982, 43: 369.
 [10] Petrov A V, Tsyphkina N S, Seleznev V E. Behaviour of lattice thermal conductivity of crystals at high temperatures [J]. High Temp High Press, 1976, 8: 537.
 [11] Kaburaki H, Kogure Y, Hiki Y. Thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of lithium fluoride crystals containing dislocation [J]. J Phys Soc Jpn 1980, 49: 1106.
 [12] Lindsay L. Isotope scattering and phonon thermal conductivity in light atom compounds: LiH and LiF [J]. Phys Rev B, 2016, 94: 174304.
 [13] Tang X, Dong J. Lattice thermal conductivity of MgO at conditions of Earth's interior [J]. P Natl Acad Sci Usa, 2010, 107: 4539.
 [14] Ziman J M. Electrons and Phonons [M]. London: Oxford University Press, 1960.
 [15] Sun L, Murthy J Y. Domain size effects in molecular dynamics simulation of phonon transport in silicon [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89: 171919.
 [16] Li W, Carrete J, Katcho N A, *et al.* ShengBTE: a solver of the Boltzmann transport equation for phonons [J]. Comput Phys Commun, 2014, 185: 1747.
 [17] Blöchl P E. Projector augmented-wave method [J]. Phys Rev B, 1994, 50: 17953.
 [18] Vosko S H, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis [J]. Can J Phys, 1980, 58: 1200.
 [19] Togo A, Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science [J]. Scripta Mater, 2015,

- 108: 1.
- [20] Ekinici Y, Toennies J P. Thermal expansion of the LiF(0 0 1) surface [J]. *Surf Sci*, 2004, 563: 127.
- [21] Prencipe M, Zupan A, Dovesi R, *et al.* Ab initio study of the structural properties of LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl and KCl [J]. *Phys Rev B*, 1995, 51: 3391.
- [22] Hou H J, Guan H, Zhang S R, *et al.* Structural, phonon and thermodynamic properties of the rock-salt structure LiF from first principles [J]. *Mater Sci Forum*, 2016, 850: 348.
- [23] Yagi T. Experimental determination of thermal expansivity of several alkali halides at high pressures [J]. *J Phys Chem Solids*, 1978, 39: 563.
- [24] Basiev T T, Konyushkin V A, Kuznetsov S V, *et al.* Thermal conductivity of γ -irradiated LiF single crystals [J]. *Tech Phys Lett*, 2008, 34: 702.
- [25] Elhadj S, Matthews M J, Yang S T, *et al.* Determination of the intrinsic temperature dependent thermal conductivity from analysis of surface temperature of laser irradiated materials [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 071110.
- [26] Singh B K, Roy M K, Menon V J, *et al.* Effects of dispersion, correction term, and isotopes on the thermal conductivity of LiF crystal [J]. *Phys Rev B*, 2003, 67: 014302.
- [27] Gheribi A E, Chartrand P. Application of the CALPHAD method to predict the thermal conductivity in dielectric and semiconductor crystals [J]. *Calphad*, 2012, 39: 70.