

Фононные спектры и решеточная теплопроводность высокоэффективного термоэлектрика SnSe

А. Н. Филанович^{+,*1)}, А. А. Повзнер⁺

⁺Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^{*}Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 11 июня 2024 г.

После переработки 5 июля 2024 г.

Принята к публикации 5 июля 2024 г.

Селенид олова обладает рекордными значениями термоэлектрической эффективности, что во многом обусловлено его низкой решеточной теплопроводностью, возникающей вследствие сильного решеточного ангармонизма. В данной работе на основе молекулярно-динамических симуляций осуществлен анализ влияния температуры и объема на плотности фононных состояний низкотемпературной фазы SnSe с пространственной группой симметрии $Pnma$. Продемонстрирована стабилизация фазы с кристаллической структурой $Cmcm$ при высоких температурах. Из численного решения линеаризованного транспортного уравнения Больцмана получена аномально низкая решеточная теплопроводность SnSe, которая согласуется с экспериментальными данными в широком интервале температур.

DOI: 10.31857/S0370274X24080072, EDN: RYXQXI

1. Введение. На протяжении последних лет селенид олова является предметом активных исследований ввиду рекордных значений его термоэлектрической эффективности ZT [1–3]. В работе [4] с помощью рентгеновской дифракции синхротронного излучения исследовался размытый по температуре фазовый переход (в интервале 800–810 K) между двумя кристаллическими модификациями SnSe, обе из которых обладают орторомбической элементарной ячейкой с пространственными группами $Pnma$ и $Cmcm$. В [5] сообщалось о рекордном факторе мощности SnSe при комнатной температуре под давлением и совсем недавно в [6] на основе межатомного потенциала, полученного с помощью методов глубоких нейронных сетей, исследовалась решеточная теплопроводность SnSe.

Необходимо отметить, что рекордная термоэлектрическая эффективность SnSe обусловлена, прежде всего, его низкой решеточной теплопроводностью, связанной с сильным решеточным ангармонизмом, который для SnSe был подтвержден в том числе экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [7]. Сильный ангармонизм фононов способен вызывать значительную температурную зависимость фононного спектра, важность учета которой в случае SnSe дополнительно продиктована тем фактом, что максимум ZT приходится на температуры порядка 900 K [1]. Молекулярно-динамические (МД) симуля-

ции позволяют явно учитывать эффекты ангармонизма фононов при конечных температурах, однако молекулярная динамика из первых принципов требует больших вычислительных ресурсов. Лишь сравнительно недавно появились потенциалы межатомного взаимодействия, с помощью которых в рамках классической молекулярной динамики удастся воспроизвести результаты *ab initio* расчетов. Одним из методов, позволяющих получать такие потенциалы, является метод атомного кластерного разложения (Atomic Cluster Expansion – ACE) [8, 9]. Ранее в рамках данного метода нами был разработан потенциал межатомного взаимодействия SnSe [10] и было показано, что данный потенциал хорошо описывает свойства SnSe в основном состоянии. В частности, погрешность в определении равновесного объема относительно данных DFT-расчетов для $Pnma$ -фазы составляет порядка 0.01 %, для $Cmcm$ -фазы 0.5 %. Модуль сдвига с помощью потенциала удастся определить с точностью 14 % для $Pnma$ -фазы и 13 % для $Cmcm$ -фазы. Наряду с количественно правильным описанием фононного спектра (см. [10]) это дает основания использовать рассматриваемый потенциал для расчета фононного спектра SnSe при конечных температурах.

В настоящей работе с помощью проведения МД-симуляций исследуется динамика колебаний решетки SnSe в широком интервале температур. Выполнен расчет решеточной теплопроводности в рамках решения линеаризованного уравнения Больцмана.

¹⁾e-mail: a.n.filanovich@urfu.ru

2. Методы. Для вычисления фононного спектра при различных температурах использовался программный пакет DynaPhoPy [11], реализующий метод декомпозиции нормальных мод [12]. В рамках этого метода сначала осуществляется МД-симуляция, позволяющая получить траектории движения атомов, которые затем проецируются на собственные вектора фононов. Далее с помощью Фурье-преобразования определяются ангармонические свойства фононов при конечных температурах, в частности, плотности состояний. МД-симуляции были выполнены с использованием программного пакета LAMMPS [13], в котором в качестве потенциала межатомного взаимодействия использовался вышеупомянутый АСЕ-потенциал [10]. Для выполнения симуляций были сгенерированы суперячейки размером $5 \times 5 \times 5$ (общее число атомов – 1000), при генерации траекторий использовался термостат Нозе–Гувера при фиксированном объеме [14], в качестве алгоритма интегрирования использовался скоростной алгоритм Верле (Velocity Verlet Algorithm). В начале симуляции выполнялось 100000 шагов для релаксации структуры и затем еще 300000 шагов непосредственно для фиксации траекторий атомов (длина одного шага составляла 1 фс). Для низкотемпературной фазы с пространственной группой симметрии $Pnma$ симуляции были выполнены для нескольких значений объема элементарной ячейки в интервале $0.9V_0 - 1.1V_0$, где $V_0 = 226 \text{ \AA}^3$ – равновесное значение объема при нуле температур, соответствующего кристаллической структуре, релаксированной в рамках DFT-расчетов [10], на основе которых фиттировался потенциал. DFT-релаксация кристаллической структуры $Pnma$ -фазы базировалась на основе экспериментальных данных [15]. При выполнении МД-симуляций для расчета дисперсионных кривых $Pnma$ -фазы при 600 К и $Cmcm$ -фазы при 810 К использовалась элементарная ячейка, соответствующая равновесному объему при соответствующей температуре. Для этого предварительно была выполнена МД-симуляция при постоянном давлении (0 ГПа) в интервале температур 300–900 К, откуда были заимствованы значения объема ячейки ($235 \text{ \AA}^3$ при 600 К для $Pnma$ -фазы и $240 \text{ \AA}^3$ при 810 К для $Cmcm$ -фазы).

Решеточная теплопроводность κ рассчитывалась с использованием программного пакета Phono3Py [16], позволяющего решать линеаризованное транспортное уравнение Больцмана в приближении одно-модового времени релаксации (RTA) [15]. Выражение для κ в рамках данного метода записывается как

$$\kappa \frac{1}{NV_0} \sum_{\lambda} C_{\lambda} \mathbf{v}_{\lambda} \otimes \mathbf{v}_{\lambda} \tau_{\lambda},$$

где N – число элементарных ячеек в системе, V_0 – объем элементарной ячейки, λ нумерует фононные моды ($j, \lambda \equiv (\mathbf{q}, j)$), C_{λ} – теплоемкость моды, $\mathbf{v}_{\lambda} = \nabla_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}, j)$ – групповая скорость фононов, τ_{λ} – одно-модовое время релаксации (подробнее см. [17]). При этом генерируется ряд суперячеек со смещенными атомами для расчета сил межатомного взаимодействия, на основе которых далее вычисляются силовые постоянные второго и третьего порядков, и в конечном счете теплопроводность. В данной работе размер суперячеек составлял $2 \times 2 \times 2$, смещение атомов $0.03 \text{ \AA}$ [17], сетка в $\mathbf{q}$ -пространстве при расчете теплопроводности $11 \times 11 \times 11$. Общее число суперячеек составило 2570, поэтому использование DFT-расчетов для определения сил межатомного взаимодействия потребовало бы очень значительных вычислительных ресурсов. Вместо этого в качестве вычислителя сил нами был использован потенциал межатомного взаимодействия [10].

3. Результаты и обсуждение. Результаты расчета фононного спектра для двух кристаллических модификаций SnSe представлены на рис. 1. Видно, что низкотемпературная фаза с пространственной группой симметрии $Pnma$ стабильна в основном состоянии, а при 600 К в области Γ -точки появляется небольшая аномалия, свидетельствующая о приближающемся фазовом переходе. Также можно видеть, что между акустическими и оптическими ветвями спектра при 0 К наблюдается заметная энергетическая щель, причем частоты оптических фононов начинаются примерно с 3 ТГц. Как видно из рис. 1b, для фазы с пространственной группой симметрии $Cmcm$ при нуле температур в спектре наблюдается большое количество мнимых ветвей, в то время как при 810 К (примерная температура окончания фазового перехода между фазами с пространственными группами симметрии $Pnma$ и $Cmcm$ согласно экспериментальным наблюдениям [4, 18]) аномалии в фононном спектре практически исчезают, что говорит о стабилизации данной структуры.

Установлены два механизма возникновения фононного ангармонизма. Первый возникает за счет неявной температурной зависимости частот фононного спектра – через их зависимость от объема, который изменяется с температурой за счет теплового расширения. Природа данного типа ангармонизма – асимметричность потенциала межатомного взаимодействия. Другой тип фононного ангармонизма проявляется через прямую зависимость частот фононного спектра от температуры (при неизмен-

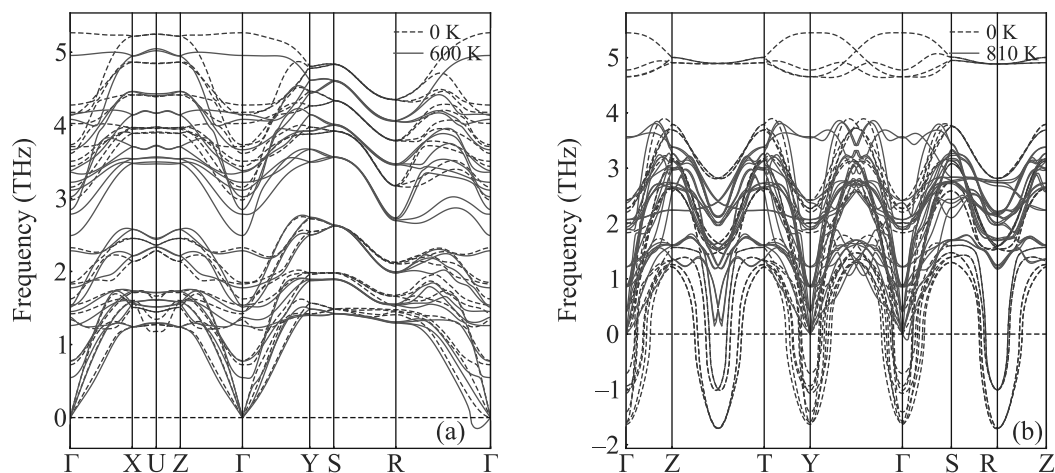


Рис. 1. (Цветной онлайн) Фононный спектр SnSe при различных температурах (объем элементарной ячейки равен равновесному при данной температуре): (a) – *Pnma*-фаза; (b) – *Cmc21*-фаза

ном объеме) и возникает преимущественно за счет фонон-фононного взаимодействия.

Для демонстрации второго из описанных выше типов ангармонизма, на рис. 2 представлены результаты расчетов фононной плотности состояний SnSe для различных температур при фиксированном объеме (прямой температурный эффект). Можно видеть что с ростом температуры происходит размягчение оптической части спектра, а также уменьшение ширины щели между акустическими и оптическими фононами с ее полным исчезновением при $T > 400$ К. В симуляциях с увеличением температуры объем оставался неизменным, что соответствует увеличению давления. Соответствующие значения давления (рассчитанные в ходе МД-симуляций) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Взаимосвязь температуры и давления для симуляций при постоянном объеме элементарной ячейки $V_{\text{uc}} = 226 \text{ \AA}^3$

T , К	0	200	400	600
p , ГПа	0	0.30	0.58	0.90

Влияние объема элементарной ячейки при фиксированной температуре на плотность фононных состояний SnSe представлено на рис. 3, откуда можно видеть, что в отличие от чисто температурного эффекта с увеличением объема происходит размягчение не только оптических, но и акустических фононов. Любопытно что ширина щели при увеличении объема возрастает т.е. с ростом объема при увеличении температуры за счет теплового расширения получаем эффект, обратный тому, что наблюдается за счет “непосредственного” увеличения температуры.

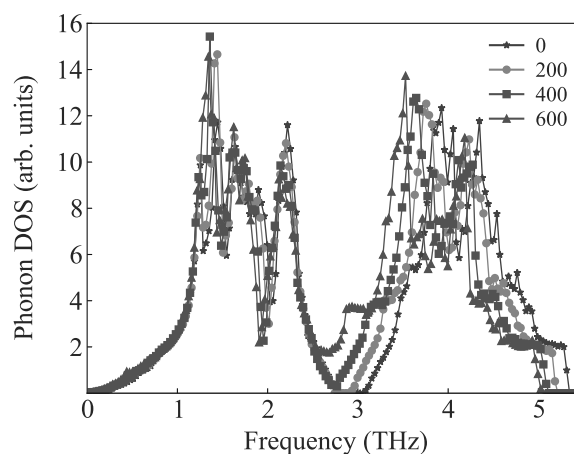


Рис. 2. (Цветной онлайн) Влияние температуры (в Кельвинах) на плотность состояний фононов *Pnma*-фазы SnSe (при фиксированном объеме элементарной ячейки $V_{\text{uc}} = 226 \text{ \AA}^3$)

В таблице 2 приведены значения давления, соответствующие каждому из приведенных на рис. 3 значений объема (при $T = 300$ К).

Таблица 2. Взаимосвязь объема и давления для симуляций при постоянной температуре $T = 300$ К

V , $\text{\AA}^3$	203	217	230	248
p , ГПа	4.16	1.61	−0.01	−1.25

Как упоминалось во введении, недавно в работе [6] с использованием метода Грина–Кубо рассчитывалась решеточная теплопроводность SnSe. Этот метод требует достаточно больших вычислительных ресурсов, поскольку для его реализации необходимо проведение большого количества молекулярно-

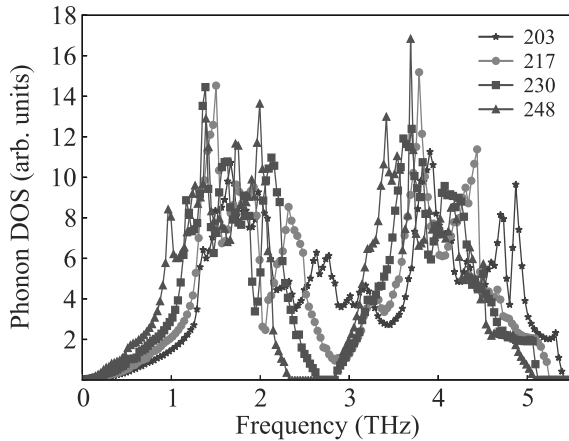


Рис. 3. (Цветной онлайн) Влияние объема элементарной ячейки (в Å³) на плотность состояний фононов *Pnma*-фазы SnSe (при $T = 300$ K)

динамических симуляций. На основе межатомного потенциала [10] нами был выполнен расчет решеточной теплопроводности SnSe через решение линейаризованного транспортного уравнения Больцмана в приближении одномодового времени релаксации (см. п. 2). Данный подход позволяет выполнить расчет теплопроводности в широком интервале температур и является значительно менее затратным с точки зрения вычислительных ресурсов в сравнении с методом Грина–Кубо. При этом, как можно видеть из рис. 4, результаты расчета в рамках данного метода находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [19, 20], в особенности вдоль направления *yy*, соответствующего большему из параметров кристаллической решетки в орторомбической *Pnma*-структуре.

4. Заключение. Таким образом, в данной работе путем проведения молекулярно-динамических симуляций была проанализирована эволюция фононных плотностей состояний SnSe с изменением температуры и объема. Показано, что увеличение температуры приводит к размягчению преимущественно оптической части спектра, в то время как с возрастанием объема происходит размягчение как оптических, так и акустических фононов. В целом, наблюдаются достаточно сильные трансформации плотностей состояний с изменением как температуры, так и (в особенности) объема, что подтверждает сильный решеточный ангармонизм SnSe. На основе того же потенциала межатомного взаимодействия, который использовался при проведении МД-симуляций, рассчитана температурная зависимость решеточной теплопроводности SnSe. Показано, что используемый при этом метод решения линейаризованного транспортно-

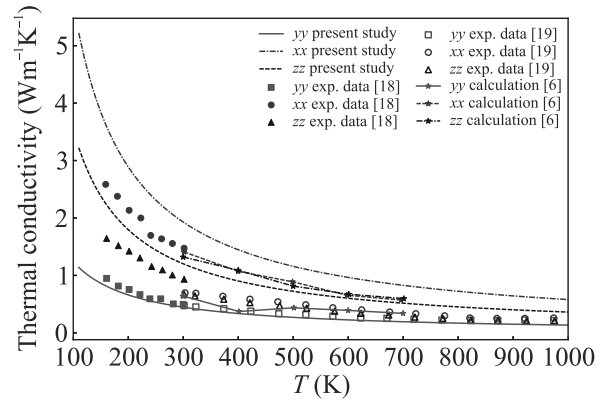


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость решеточной теплопроводности SnSe

го уравнения Больцмана в приближении одномодового времени релаксации позволяет получить хорошее согласие с экспериментальными данными в широком интервале температур.

Финансирование работы. Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы FEUZ-2023-0015 и “Электрон” 122021000039-4)

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. Z.-G. Chen, X. Shi, L. Zhao, and J. Zou, *Prog. Mater. Sci.* **97**, 283 (2018).
2. L. Xie, D. Hea and J. He, *Mater. Horiz.* **8**, 1847 (2021).
3. D. Guo, C. Li, K. Li, B. Shao, D. Chen, Y. Ma, J. Sun, X. Cao, W. Zeng, and X. Chang, *Mater. Today Energy* **20**, 100665 (2021).
4. Y. Wang, B. Qin, and L. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 044103 (2021).
5. N. V. Morozova, I. V. Korobeynikov, N. Miyajima, and S. V. Ovsyannikov, *Adv. Sci.* **9**, 2103720 (2022).
6. P. Zhang, D. Jin, M. Qin, Z. Zhang, Y. Liu, Z. Wang, Z. Lu, R. Xiong, and J. Shi, *Phys. Rev. Appl.* **21**, 024043 (2024).
7. C. W. Li, J. Hong, A. F. May, D. Bansal, S. Chi, T. Hong, G. Ehlers, and O. Delaire, *Nature Phys.* **11**, 1063 (2015).
8. R. Drautz, *Phys. Rev. B* **99**, 014104 (2019).
9. Y. Lysogorskiy, C. v. d. Oord, A. Bochkarev, S. Menon, M. Rinaldi, T. Hammerschmidt, M. Mrovec, A. Thompson, G. Csanyi, C. Ortner, and R. Drautz, *npj Comput. Mater.* **7**, 97 (2021).
10. А. Н. Филанович, Ю. В. Лысогорский, А. А. Повзнер, *Физика и техника полупроводников* **55**, 1149 (2021).
11. A. Carreras, A. Togo, and I. Tanaka, *Comput. Phys. Commun.* **221**, 221 (2017).

12. A. McGaughey and J. Larkin, *Annu. Rev. Heat Transf.* **17**, 49 (2014).
13. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**(1), 1 (1995).
14. W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
15. S. Chen, K.F. Cai, and W. Zhao, *Physica B: Condens. Matter* **407**, 4154 (2012).
16. A. Togo, L. Chaput, T. Tadano, and I. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* **35**, 353001 (2023).
17. A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **91**, 094306 (2015).
18. T. Chattopadhyay, J. Pannetier, and H.G. von Schnering, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 879 (1986).
19. J.S. Kang, H. Wu, M. Li, and Y. Hu, *Nano Lett.* **19**, 4941 (2019).
20. L.-D. Zhao, S.H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, and M.G. Kanatzidis, *Nature* **508**, 373 (2014).