

特约专栏

稀土双硅酸盐热学性能的基因与协调机制

罗颐秀, 王京阳

(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 在未来航空发动机先进技术中, 以硅基陶瓷复合材料高温结构部件为基体, 发展先进的多功能热障/环境障一体化涂层 (TEBC) 以实现有效防护是一个重要的研究方向。TEBC 材料的发展和优化需满足低热导率 (κ_L) 和合适的热膨胀系数 (CTE), 以提高涂层体系的隔热性能, 并降低热应力。因此, 深入理解 TEBC 候选材料热传导和热膨胀行为的“基因”和协调机制是本领域的关键问题。采用第一性原理结合晶格动力学方法研究了稀土双硅酸盐 β -、 γ -和 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 多晶型材料的晶体结构、键合非均匀性、声子色散关系及非简谐性特征, 计算了材料本征晶格热导率和热膨胀系数, 揭示了控制材料低热导率和热膨胀系数大小的“基因”。研究发现, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料具有明显的低频光学-声学声子耦合效应, 且低频声子较大的非简谐性是材料低热导率的根源。同时, 晶格中 Si—O—Si“桥”结构的线性或弯折形态导致了低频声子非简谐性的“正负”差异及体模量差异, 是决定 β -和 γ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 热膨胀系数远低于 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的关键因素。研究结果阐明了低频声子非简谐性的“大小”和“正负”特征对 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料热学性能协调机制的关键作用, 为实现 TEBC 热学性能的优化设计提供了指导。

关键词: 稀土双硅酸盐; 多功能热障/环境障一体化涂层; 热导率; 热膨胀; 声子非简谐性

中图分类号: V25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)09-0866-09

Thermal Properties of Rare-Earth Disilicates: Material Genome and Coordinated Mechanism

LUO Yixiu, WANG Jingyang

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: In the future of aeroengine technology, silicon based ceramic matrix composite (CMC) has important applications as structural materials for the hot-section components, which, in the combustion environment, needs to be protected by multifunctional thermal and environmental barrier coating (TEBC). The threshold requirements for the design of advanced TEBC system include low thermal conductivity, which protects the CMC substrates from thermal attack; and compatible thermal expansions with substrates, in order to minimize the thermal stress during thermal cycling. Therefore, a comprehensive understanding of the coordinated mechanism of thermal conduction and thermal expansion for candidate materials, from the perspective of “material genome”, is a key challenge. In this paper, the structural characteristics, heterogeneity of inter-atomic bonding, phonon dispersions and phonon anharmonicity for rare-earth disilicates (β -, γ - and δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) are studied based on first-principles calculations combined with lattice dynamics. Intrinsic lattice thermal conductivity (κ_L) and coefficient of thermal expansion (CTE) are calculated, and the “gene” that controls the thermal properties of $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ polymorphs are discussed. It is found that low-frequency optical phonons are obviously coupled with acoustic phonons, and the high anharmonicity for low-frequency phonons is the origin of low κ_L for β -, γ - and δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Besides, the “gene” that controls the thermal expansions of $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ polymorphs are found to be the linear or bent configuration of Si—O—Si “bridge”, which determines the positive or negative anharmonicity for low-frequency phonons, as well as the bulk modulus, and finally lead to obviously lower CTE for β - and γ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as compared with δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. These results highlight that, the anharmonicity for low-frequency phonons, i. e. the “magnitude” and the “positive or negative” values, is the key for coordinated tuning of κ_L and CTE for $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. These understandings bring new inspirations for the design and optimization of TEBC systems.

Key words: rare-earth disilicate; multifunctional thermal and environmental barrier coating (TEBC); thermal conductivity; thermal expansion; phonon anharmonicity

收稿日期: 2019-06-29 修回日期: 2019-08-07

基金项目: 国家科技重大专项项目 (2017-VI-0020-0093);
国家自然科学基金资助项目 (51772302)

第一作者: 罗颐秀, 女, 1990 年生, 博士研究生

通讯作者: 王京阳, 男, 1971 年生, 研究员, 博士生导师,
Email: jywang@imr.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201906043

1 前言

硅基陶瓷复合材料, 如碳化硅连续纤维增强碳化硅基复合材料(SiC_f/SiC CMC), 具有优异的高温强度、稳定性和低密度特征, 是未来航空发动机高温结构部件的重要候选材料^[1]。为了提高 SiC_f/SiC CMC 部件在高温燃气环境中的稳定性和耐蚀性, 需在其表面涂覆防护涂层。针对提高基体环境耐蚀性的基本目标, 第一代和第二代环境屏障涂层(EBC)以莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和钡锶铝硅酸盐($(1-x)\text{BaO} \cdot x\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $0 \leq x \leq 1$, BSAS)为主体材料^[2], 然而由于高温热循环过程中热膨胀行为不匹配导致涂层开裂或剥落、化学稳定性和相容性差等问题, 这类涂层的服役温度被限制在 1300°C 以下。第三代以后的防护涂层以满足更高的服役温度和更极端的服役环境为目标。因此, 兼具优良隔热性能和环境耐蚀性的热障/环境障一体化涂层(TEBC)受到广泛关注和发展。TEBC 材料需具有优异的综合性能, 例如物理和热化学稳定性, 与 SiC 基体之间良好的化学相容性, 抗高温氧化和腐蚀等^[3]。特别重要的是, 材料的热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)应与基体材料匹配良好, 以降低热循环过程中涂层的热应力, 减缓裂纹产生和涂层剥落。另外, 材料的热导率(κ)应很低, 以实现热障涂层的功能。因此, 候选材料 κ 和 CTE 的协调控制是探索新型 TEBC 材料的关键科学问题。

固体材料的本征晶格热导率(κ_L)和 CTE 均与晶格振动的非简谐性(通常由格林艾森系数 γ 表示)密切相关^[4], 并分别与之成平方反比($\kappa_L \propto \gamma^{-2}$)和线性关系($\text{CTE} \propto \gamma$)。目前广泛研究的 TEBC 候选材料或典型热障涂层(TBC)材料(如图1), 例如莫来石^[5]、YSZ^[5]、 LaPO_4 ^[5]、烧绿石结构氧化物^[6-10]、铝酸盐^[5, 11-14], 以及稀土单硅酸盐($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)^[15]等低热导率陶瓷材料通常具有较大的非简谐性(且 $\gamma > 0$)和较大的热膨胀系数, 无法满足与硅基陶瓷复合材料的良好匹配。因此, 如何通过高效的材料筛选或优化, 获得具有良好隔热性能以及适宜热膨胀系数的候选材料是目前 TEBC 领域研究的瓶颈问题。为了解决这一矛盾, 需要深入挖掘控制材料热学性能的“基因”特征, 进而推动实现精准优化 TEBC 性能的目标。

如图所示, 稀土双硅酸盐($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)中部分晶型材料具有较低热导率(最低热导率的极限约为 $1.0 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$); 同时平均线膨胀系数($(4 \sim 5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)较小, 与 SiC_f/SiC CMC 匹配优异^[16, 17]。显然, 该材料的热学性能突破了关于 κ_L 与 CTE“跷跷板”式关系的常规认知。进一步研究表明, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的部分晶型材料具有良好的高温稳定性和

损伤容限, 有望实际应用于 TEBC 体系, 实现有效的热障功能并降低涂层热应力^[2, 18, 19]。因此, 深入研究控制 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料热导率和热膨胀系数的“基因”特征及协调控制方法对 TEBC 涂层体系的设计和突破具有重要的理论和应用意义。

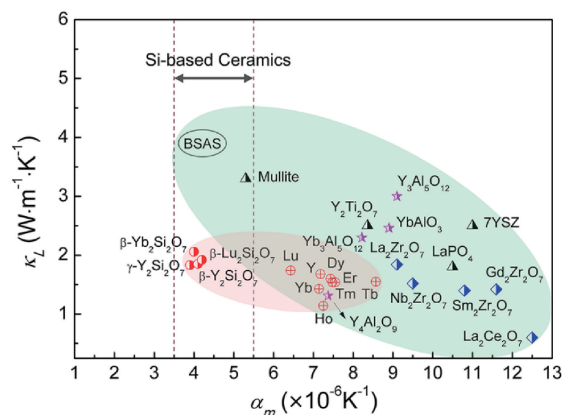


图1 典型低热导陶瓷材料在温度为 1000 K 左右时的热导率与平均线膨胀系数相关性示意图, 图中数据摘自文献[1-14]

Fig. 1 Schematic diagram of correlation between thermal conductivity (collected at around $T = 1000 \text{ K}$) and mean linear coefficient of thermal expansion for some typical low- κ_L materials, data from Ref. [1-14]

本工作采用第一性原理结合晶格动力学方法研究了 $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)、 $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$) 和 $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) 多晶型材料的声子色散关系、态密度、非简谐性, 以及原子热振动模式; 进一步采用 Slack 模型计算材料本征晶格热导率, 并采用准简谐近似方法计算体膨胀系数。研究结果从晶体结构特征和声子非简谐性的角度揭示了 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料热传导和热膨胀行为的微观机制, 为 TEBC 涂层体系的设计提供了指导。本工作关于 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 块体材料本征性能的理论计算结果为其实际应用于涂层体系的性能预测提供了重要的依据。

2 研究方法

2.1 本征晶格热导率及体膨胀系数

固体材料的晶格热导率随温度变化关系采用 Slack 模型^[20]计算, 如式(1):

$$\kappa_L = A \cdot \frac{\bar{M}\theta_a^3\delta n^{1/3}}{\gamma^2 T} (T > \theta_D) \quad (1)$$

式中 \bar{M} 为平均原子质量; δ^3 为平均原子体积; n 为原胞中原子个数; γ 为格林艾森系数; T 为绝对温度; 声学支德拜温度 $\theta_a = \hbar\omega_a/k_B T$, 通过声学声子在布里渊区的截止频率(角频率 ω_a)获得; k_B 为玻尔兹曼常数; \hbar 为约化普朗克常数;

θ_D 为材料总体的德拜温度。 A 为前置系数, 与 γ 相关^[20]:

$$A(\gamma) = \frac{5.720 \times 10^7 \times 0.849}{2 \times \left(1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}\right)} \quad (2)$$

计算材料热导率时采用“声学格林艾森系数(γ_a)”, 表示为频率低于 ω_a 部分声子的模式格林艾森系数(γ_j)绝对值关于热容的加权平均, 如式(3):

$$\gamma_a = \frac{\sum_{j,q} |\gamma_j(\mathbf{q})| C_{vj}(\mathbf{q})}{\sum_{j,q} C_{vj}(\mathbf{q})} \quad (3)$$

式中绝对值的引入是为了避免不同振动模式的 γ 正负值之间相互抵消。 j, \mathbf{q} 用来标注布里渊区各个晶格振动模式; $C_{vj}(\mathbf{q})$ 表示每个声子对晶胞定体热容的贡献; $\gamma_j(\mathbf{q})$ 表示声子的模式格林艾森系数, 表示为晶格在平衡体积附近发生微扰导致声子频率的改变:

$$\gamma_j(\mathbf{q}) = \frac{\partial \ln \omega_j(\mathbf{q})}{\partial \ln V} \quad (4)$$

$$C_{vj}(\mathbf{q}) = k_B \left(\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_j(\mathbf{q}) / k_B T)}{[\exp(\hbar \omega_j(\mathbf{q}) / k_B T) - 1]^2} \quad (5)$$

式中 $\omega_j(\mathbf{q})$ 为声子角频率。

材料体膨胀系数表示为式(6):

$$\alpha_v = \frac{1}{B} \gamma_t \left(\frac{C_v}{V} \right) \quad (6)$$

其中, 平衡晶格体积(V)通过第一性原理计算获得; 体模量 B 通过二阶弹性常数计算获得, 具体方法参见文献^[14, 21, 22]。热力学格林艾森系数(γ_t)通过布里渊区所有声子的模式格林艾森系数 γ_j 对热容的加权平均获得。晶胞热容(C_v)表示为所有声子贡献的总和:

$$\gamma_t = \frac{\sum_{j,q} \gamma_j(\mathbf{q}) C_{vj}(\mathbf{q})}{\sum_{j,q} C_{vj}(\mathbf{q})} \quad (7)$$

$$C_v = \sum_{j,q} C_{vj}(\mathbf{q}) \quad (8)$$

2.2 计算参数设置

本工作的第一性原理计算采用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的 VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) 软件包^[23], 电子交换关联作用采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法^[24] 描述, 平面波截断能设定为 800 eV。采用 Monkhorst-Pack 方法^[25] 进行布里渊区 k 点采样, β -, γ -和 δ -RE₂Si₂O₇ 材料分别选择以 Γ 为原点的 $5 \times 3 \times 7$, $7 \times 3 \times 5$ 和 $3 \times 7 \times 5$ 计算网格。对体系的晶格常数和原子坐标等参数进行充分弛豫, 使体系总能、原子间作用力、单胞应力最小化, 以获得材料的平衡结构, 收敛判据为: 总能变化小于 1.0×10^{-10} eV, 离子间

Hellmann-Feynman 力小于 1.0×10^{-4} eV $\cdot \text{\AA}^{-1}$ 。

采用晶格动力学计算材料的声子行为, 通过 Phonopy 软件包^[26] 处理。二阶原子间力常数(interatomic force constant, IFC)由有限位移方法(超胞法)计算。对 β -, γ -和 δ -RE₂Si₂O₇ 材料分别构建 $2 \times 1 \times 2$ (88 个原子), $2 \times 1 \times 2$ (88 个原子) 和 $1 \times 3 \times 1$ (132 个原子) 的超胞, 根据晶体学对称性对超胞中原子施加微小位移, 计算不等位置原子的回复力, 通过对位移差分可获得二阶原子间力常数。布里渊区划分为 $3 \times 3 \times 3$ 的 k 点网格。在二阶力常数基础上, 构建动力学矩阵, 通过对角化求得晶格振动的本征值和本征矢量。本工作测试了 RE₂Si₂O₇ 材料声子谱和热力学参数(亥姆霍兹自由能、热容、熵)随 q 点密度变化的收敛情况, 发现将 q 点密度设置为 $21 \times 21 \times 21$ 可以充分保证声子计算的可靠性。例如, 当 q 点密度从 $21 \times 21 \times 21$ 增大至 $51 \times 51 \times 51$ 时, β -, γ -和 δ -Ho₂Si₂O₇ 材料的亥姆霍兹自由能变化分别不超过 0.02%, 0.004% 和 0.01%, 声子色散曲线几乎无变化。

一般认为, 含稀土元素体系(包含 d 电子和 f 电子)的计算模拟需考虑强关联效应的影响。通过计算与实验结果的对比可知, 传统 DFT 方法可以较为准确地模拟 RE₂Si₂O₇ 材料的晶体结构、声子行为、 κ_L 和热膨胀性能。一方面, 本工作测试了 DFT+U 方法对体系晶格参数的矫正。例如, 对于 γ -Y₂Si₂O₇ 材料, 采用不同 U 值(1~8 eV)得到的晶格常数与实验值误差在 1.5%~4% 之间, 高于传统 DFT 方法的误差(小于 1.3%)。另一方面, 对于晶体结构较复杂、对称性较低的材料, 采用 DFT+U 方法会大大增加计算成本。因此, 综合考虑计算可靠性和计算成本, 本工作采用传统 DFT 方法模拟 RE₂Si₂O₇ 材料性能, 而未考虑强关联效应的潜在影响。

3 结 果

3.1 晶体结构

β -, γ -和 δ -RE₂Si₂O₇ 多晶型材料的晶体结构均可看成由 SiO₄ 四面体两两共角构成的双四面体单元(记为 [O₃Si]—O_B—[SiO₃]“桥结构”, 其中 O_B 表示位于“桥”中心位置的氧原子)在 REO₆ 多面体共边构成的框架中堆垛, 如图 2 所示。其中, SiO₄ 四面体和 REO₆ 多面体结合强度具有明显的差异, 使 RE₂Si₂O₇ 材料的键合呈现明显的“非均匀”特征。晶体结构的细致描述详见作者此前的工作^[27]。3 种多晶型结构最重要的差别在于共角双四面体单元 [O₃Si]—O_B—[SiO₃] 的局域原子环境。 β -RE₂Si₂O₇ 和 γ -RE₂Si₂O₇ 中 Si—O_B—Si“桥”为线性, O_B 原子与周围稀土原子之间的相互作用微弱, 并未明显成键; 而 δ -RE₂Si₂O₇ 中 Si—O_B—Si“桥”为弯折(键角约为 158°)形态,

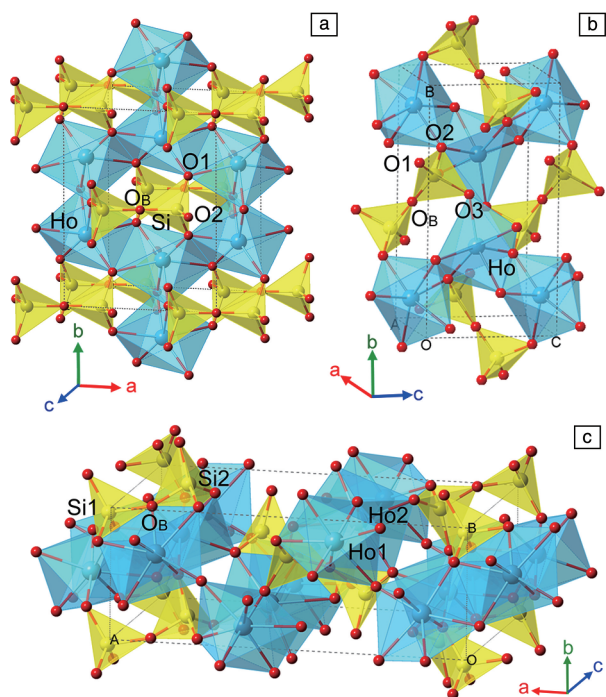


图2 材料晶体结构示意图(以 RE = Ho 为例): (a) β - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (b) γ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (c) δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Fig. 2 Schematic diagram of crystal structure of β - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (a), γ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (b) and δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (c), exemplified by RE = Ho

O_B 原子与最近邻的两个稀土原子之间成键。因此, 稀土原子在 β -和 γ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中与 O 原子形成 6 配位的 REO_6 八面体; 而在 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中形成 7 配位的 REO_7 多面体。此外, β - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 γ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中线性 $[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}_\text{B}-[\text{SiO}_3]$ “桥结构”和 REO_6 八面体的平均键强分别高于 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中相应的弯折“桥”结构和 REO_7 多面体。可以推测, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料键合的非均匀性, 以及不同多晶型结构中共角双四面体单元 $[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}_\text{B}-[\text{SiO}_3]$ 局域环境的差异将对其微观原子热振动模式及宏观热学性能产生重要的影响。

3.2 声子行为

首先计算了 β -、 γ -和 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料的声子色散关系。结果表明属于同一晶型结构但含有不同稀土元素的材料声子谱特征相似, 因此本节将以 $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型结构为代表进行分析。如图 3a, 3c 和 3e 所示, 几种材料的声子谱中均包含一定数量的低频光学声子, 其色散曲线与声学声子色散曲线在布里渊区多个高对称路径上相互重合, 或在某些 q 点处呈现逐渐靠近但避免相交的趋势。这些特点说明 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料中存在明显的声学-光学声子耦合效应。该现象在晶体结构复杂、键合非均匀性明显的材料, 例如稀土烧绿石结构 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}; \text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 中较易出现^[7]。

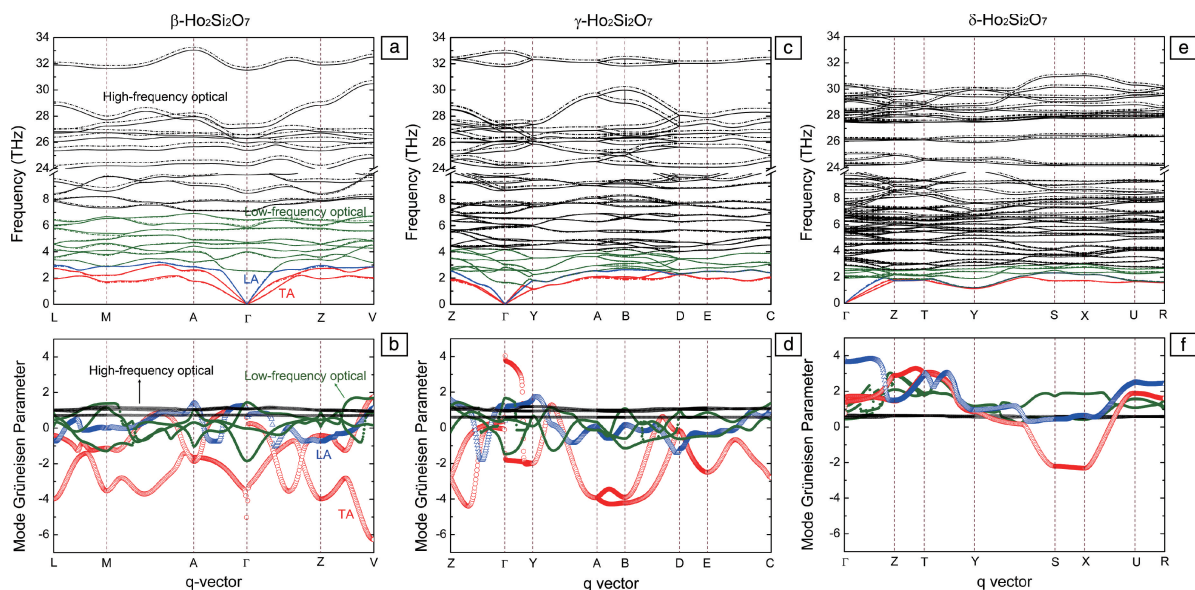


图3 β -(a, b), γ -(c, d) 和 δ -(e, f) $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料的声子色散关系及格林艾森系数。图中红色、蓝色、绿色、黑色线条及符号分别表示横声学声子(TA)、纵声学声子(LA)、低频光学声子和高频光学声子的数据; 图 4a, 4c, 4e 中实线和虚线分别表示材料在平衡体积和晶格体积收缩为 1% 情况下的色散关系

Fig. 3 Phonon dispersions and mode Grüneisen parameters for β - (a, b), γ - (c, d) and δ - (e, f) $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. The red, blue, green, and black lines and symbols present values for transverse acoustic (TA) phonon, longitudinal acoustic (LA) phonons, low-frequency optical phonons, and high-frequency optical phonons, respectively; the solid and dashed lines in fig. 4a, 4c and 4e denotes dispersion curves for equilibrium structure and volume contraction of 1%, respectively

为了研究 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料声子的非简谐性, 本工作计算了几种材料在晶格体积收缩为 1% 条件下的声子谱, 结果如图 3a, 3c 和 3e 中虚线所示。研究发现, $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中几乎所有声子的色散曲线均随晶格收缩呈现上移趋势 (即声子频率增大), 源于晶格收缩导致键强增强, 属于正常现象; 仅低频横声学声子 (TA) 在布里渊区 S 点和 X 点处的频率略有降低。对于 β -和 $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 随着晶格体积收缩, 大部分低频 ($\nu < 5 \text{ THz}$, ν 为声子圆频率) 光学声子和声学声子出现反常的“软化”行为 (即声子频率减小); 高频光学声子 ($\nu > 10 \text{ THz}$) 体现为正常的频率增大; 而中间频率段声子 ($5 \text{ THz} < \nu < 10 \text{ THz}$) 在不同 q 点显示频率增大或减小。

基于材料在平衡晶体结构附近声子谱随体积扰动的变化关系, 可以定量分析声子的非简谐性。图 3b, 3d 和 3f 给出了 3 支声学支和几支代表性低频及高频光学支的模式格林艾森系数 $\gamma_i(q)$ 在布里渊区高对称路径上的分布。结果显示, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料高频光学声子的 γ 值为正, 且绝对值较小 (略高于 0); 而低频光学声子和声学声子 γ 的绝对值明显较大。其中, $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料低频声子 γ 值在布里渊区大部分 q 点处为正值; 而 β -和 $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中几乎所有低频声子显示 $\gamma < 0$ 的特点。这一差异与前文描述材料声子谱随晶格体积扰动所呈现的趋势相吻合。由此可见, β -, γ -和 $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料的低频声子具有较大的非简谐性; 且 β -, γ 晶型与 δ 晶型材料低频声子非简谐性的“正负”性质不同。

为了探究导致 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 不同晶型材料中声子具有特殊非简谐性的“基因”, 进一步计算材料声子态密度在非等同原子上的投影 (PDOS), 如图 4 所示。由于 RE 原子的相对原子质量较大, 且与周围原子键合较弱, 其振动位于较低频率范围 ($\nu < 15 \text{ THz}$); 而 Si 原子和 O 原子振动的频率范围较宽。图中阴影区域着重表示材料中位于 $\text{Si}-\text{O}_\text{B}-\text{Si}$ “桥”位置氧原子 (O_B) 的振动。可以看出, β -和 $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中 O_B 原子的振动在低频 ($\nu \approx 4 \text{ THz}$) 和高频 ($\nu \approx 32.5 \text{ THz}$) 处具有两个明显的振动峰; 而 $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中 O_B 原子的振动峰位置分别移至 $\nu = 6.5$ 和 $\nu = 30 \text{ THz}$ 左右, 即频率范围缩窄。相比之下, 3 种晶型中位于共角双四面体单元 $[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}_\text{B}-[\text{SiO}_3]$ 两端位置的 O 原子振动频率范围大致相同。

为了直观地说明材料的原子热振动模式, 本工作计算了不同频率声子对应的晶格振动本征矢, 如图 5 所示。3 种多晶型结构中, 高频声子主要对应于 Si-O 键的拉伸及收缩振动。对于 β -和 $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 低频声子对应于稀土原子平移振动与共角双四面体单元 $[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}_\text{B}-[\text{SiO}_3]$ 旋转振动的耦合模式。其中, 线性 $\text{Si}-\text{O}_\text{B}-\text{Si}$ “桥”呈现以 O_B 原子为对称中心的倾斜振动模式, 以及由

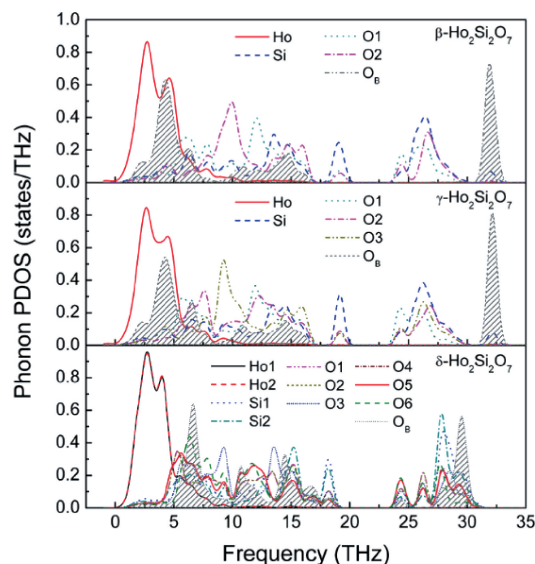


图 4 β - (a), γ - (b) 和 δ - (c) $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料声子态密度在非等同原子上的投影

Fig. 4 Phonon density of states for β - (a), γ - (b), and δ - (c) $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ projected onto non-equivalent atoms

O_B 原子大幅度横向振动导致的弯折振动模式。由于 SiO_4 四面体具有较高的键强, 其几何形状在振动过程中几乎维持不变。已有研究发现, 这种典型的“四面体间”振动方式具有能量低、随晶格收缩而“软化”的特点, 广泛存在于硅酸盐材料中^[28-31]。相比之下, $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 低频声子对应的 $\text{Si}-\text{O}_\text{B}-\text{Si}$ “桥”呈现幅度较小的弯折振动与低能伸缩振动的耦合模式, 同时 SiO_4 四面体呈现一定程度的内部变形。这种振动模式可以理解为: $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中 O_B 原子与近邻稀土原子之间的明显键合作用使其横向振动在一定程度上受到“抑制”, 幅度降低; 同时, 由于弯折结构的 $\text{Si}-\text{O}_\text{B}-\text{Si}$ “桥” (相对于线性结构而言) 刚度较低, 其伸缩振动模式可以由较低能量激发。此外, 弯折 $\text{Si}-\text{O}_\text{B}-\text{Si}$ “桥”的软化也可以解释 $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中 O_B 原子 PDOS 低频和高频峰位置更加靠近的现象。综上可知, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料中具有较大非简谐性的低频声子源于晶体结构中键合强弱差异明显的基本结构单元的耦合振动; 另一方面, 不同多晶型结构中, 共角双四面体单元 $[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}_\text{B}-[\text{SiO}_3]$ 局域环境和振动方式的不同导致材料低频声子非简谐性的“正负”性质不同。这些键合与结构特征对材料的热学性能特点具有重要意义。

3.3 热学性能

基于晶格动力学计算得到的声子参数, 本工作计算了 β -, γ -和 $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料的本征晶格热导率, 结果如图 6 所示。与部分材料的实验测量值^[15] 进行比较可知, 本工作采用的理论计算方法可以较为可靠地预测 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料体系的晶格热导率。研究结果显示, 这类材料均具有

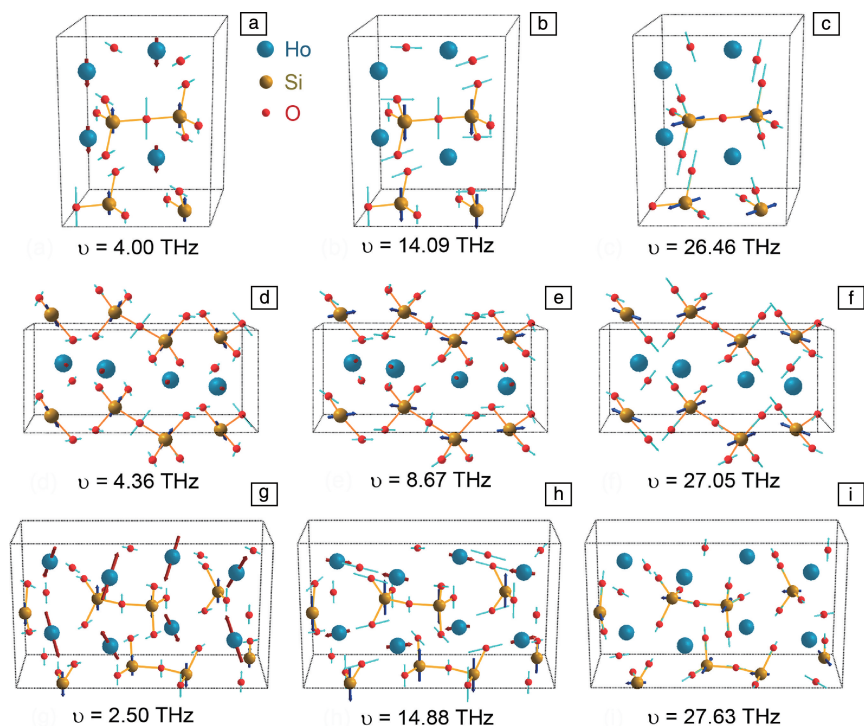


图5 多晶型原子热振动示意图：(a~c) β - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ，(d~f) γ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ，(g~i) δ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。图中蓝色、黄色和红色小球分别代表 Ho、Si 和 O 原子

Fig. 5 Schematic diagram of atomic vibration patterns for β - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (a~c), γ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (d~f) and δ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (g~i). The blue, yellow and red balls represent Ho, Si and O atoms, respectively

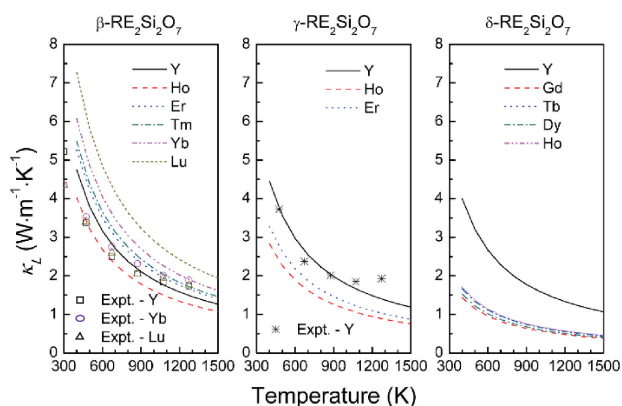


图6 β -, γ -和 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料本征晶格热导率随温度变化关系, 图中实验数据摘自文献[15]

Fig. 6 Temperature dependence of intrinsic lattice thermal conductivity for β -, γ - and δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Experimental data are collected from Ref. [15]

低的晶格热导率。其中, β 晶型材料热导率高于 γ 晶型, δ 晶型的热导率最低。这一规律可通过比较同时具有 3 种晶型结构的 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的数据获得。

表 1 列出了热导率计算中采用的主要参数。总体而言, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 体系材料较低晶格热导率源于较低的声学支德拜温度(θ_a)和较大的声学格林艾森系数(γ_a)。该

表 1 β -, γ -和 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料的重要参数 (原胞中原子个数、平均原子半径、声学支德拜温度、声学格林艾森系数、热力学格林艾森系数、体模量、单位体积热容参数的计算值)

Table 1 Calculated parameters of β -, γ - and δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (i. e. number of atoms in primitive unit cell, average interatomic distance, acoustic Grüneisen parameter, thermal Grüneisen parameter, bulk modulus, and heat capacity per volume)

RE	n	δ /Å	θ_a /K	γ_a	γ_t	B /GPa	$(C_V/V)/$ $(10^5 \text{ J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K}))$ $T=300 \text{ K}$
β -Y	11	2.37	196	1.45	0.446	139	21.83
β -Ho	11	2.36	154	1.32	0.469	143	22.06
β -Er	11	2.36	155	1.18	0.482	145	22.23
β -Tm	11	2.35	156	1.18	0.443	147	22.42
β -Yb	11	2.34	155	1.12	0.474	149	22.60
β -Lu	11	2.33	156	1.04	0.451	152	22.80
γ -Y	22	2.36	170	1.37	0.439	133	21.99
γ -Ho	22	2.36	132	1.40	0.448	137	22.28
γ -Er	22	2.35	132	1.31	0.469	138	22.46
δ -Y	44	2.35	144	1.27	1.027	109	22.30
δ -Gd	44	2.38	104	1.53	1.001	109	21.87
δ -Tb	44	2.37	108	1.49	1.016	110	22.13
δ -Dy	44	2.36	108	1.56	1.043	111	22.38
δ -Ho	44	2.35	111	1.55	1.057	112	22.61

现象与前文提到的声学-光学声子耦合以及低频声子较大的非简谐性特征吻合。比较并分析 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 3 种多晶型结构的各个参数可知, 首先, 各材料的 δ 数值差别较小, 源于晶体结构的相似性。其次, β (δ) 晶型具有较小(大)的 n 值和较大(小)的 θ_a 值, 二者的依赖关系可以从声子谱的特点来理解。对于结构复杂的 δ 晶型, 由于其原胞中包含 44 个原子, 声子谱中包含多达 132 支振动模式(其中 3 支声学支, 129 支光学支), 因此声子谱将通过更加严重的“压缩折叠”使声学声子具有较低的截止频率, 进而导致较低的 θ_a 值。此外, δ 晶型材料较大的 γ_a 值也是导致其热导率更低的原因。

本工作进一步计算了 β -, γ -和 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料的热膨胀系数, 如图 7 所示。将文献中高温 X 射线衍射结果^[17]进行拟合可获得材料体膨胀系数随温度变化关系, 结果与计算值吻合。关于这一点, 作者此前的工作中也有细致的阐述^[32]。研究表明, 属于同一晶型结构、含有不同稀土元素的 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 具有相近的热膨胀行为。其中, β 和 γ 晶型材料的 α_V 数值十分接近, 仅为 δ 相的二分之一左右。事实上, 材料体膨胀行为主要取决于 3 个因素^[33]: ① 单位体积内晶体热容 (C_V/V), 决定材料在温度升高过程中能量的积累; ② 热力学格林艾森系数(γ_l), 代表这些能量用以改变体系热压的能力; ③ 体模量 (B), 表示材料在热压驱动下改变体积的能力。这些参数的计算值在表 1 中列出。其中, β -和 γ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的参数均比较接近, 可以用于解释二者接近的 α_V 。相比之下, δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 较大的 α_V 源于其较大的热力学非简谐性(γ_l)以及较低的体模量(B)。

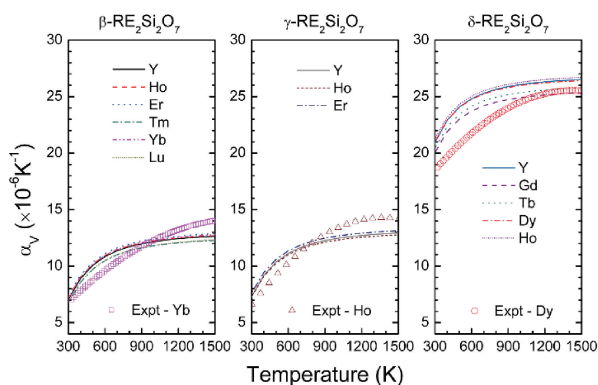


图 7 β -, γ -和 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料体膨胀系数随温度变化关系, 与拟合文献^[17]中数据获得的实验结果对比

Fig. 7 Volumetric coefficient of thermal expansion for β -, γ - and δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as a function of temperature, in comparison with experimental data gathered after fitted from Ref. [17]

进一步结合材料的结构信息来阐明控制不同晶型结构 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料热膨胀行为的本质因素。首先, δ 晶型

中弯折的 $\text{Si}-\text{O}_B-\text{Si}$ “桥”结构以及 O_B 原子与 RE 配位形成较弱的 $\text{RE}-\text{O}_B$ 键合, 导致其体模量低于 β 和 γ 晶型材料。其次, 分析了布里渊区所有声子的模式格林艾森系数随频率的分布关系, 如图 8 所示。结果表明, β 和 γ 晶型中线性 $\text{Si}-\text{O}_B-\text{Si}$ “桥”的弯折或倾斜振动模式对应的低频声子具有负的格林艾森系数值($\gamma < 0$), 与高频声子的非简谐性($\gamma > 0$)相互抵消, 导致材料总体具有较低的 γ_l 值; 而 δ 晶型结构中弯折 $\text{Si}-\text{O}_B-\text{Si}$ “桥”的振动模式对应的低频声子体现 $\gamma > 0$ 特征, 与高频声子的非简谐性($\gamma > 0$)相互叠加, 导致材料总体具有较大的 γ_l 值。因此, β -, γ -和 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型材料中共角双四面体单元 $[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}_B-[\text{SiO}_3]$ 构型及其“桥”氧(O_B)原子与近邻稀土原子的键合强弱决定了晶体结构中多面体单元的刚度、低频声子热振动模式和非简谐性正负的特征, 是控制材料热膨胀行为的关键“基因”。

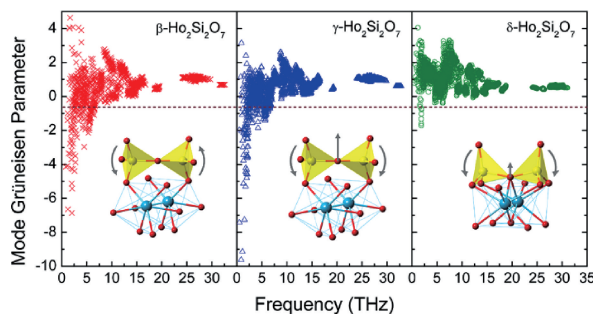


图 8 β -, γ -和 δ - $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料声子的模式格林艾森系数随频率分布关系及低频声子对应的多面体振动模式示意图

Fig. 8 Schematic diagram of Frequency-dependent mode Grüneisen parameter for β -, γ - and δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, with schematic plots of the polyhedral vibrations for low-frequency phonons

4 讨论

基于以上结果可以总结并讨论稀土双硅酸盐陶瓷材料热导率和热膨胀系数的协调控制机理, 如图 9 所示。一方面, β -, γ -和 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型的复杂晶胞使材料具有复杂的声子色散关系; 强结合 SiO_4 四面体与较弱结合 REO_x ($x=6$ 或 7) 键合的“非均匀”特征导致大量低频光学声子的存在, 其与声学声子间具有明显的耦合作用, 体现出较大的非简谐性, 是材料低晶格热导率的根本原因。而高频声子普遍具有较低的非简谐性(且 $\gamma > 0$), 因而对材料“低热导率”的贡献较小。另一方面, β -, γ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 以及 δ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 多晶型中线性或弯折结构的共角双四面体单元 $[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}_B-[\text{SiO}_3]$ 对应的低频声子分别具有“负”和“正”的非简谐性特征。当其 $\gamma > 0$ 时, 与高频声子的贡献相互叠加, 材料具有较大的热膨胀系数(如

$\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)；当其 $\gamma < 0$ 时，与高频声子的作用“相互抵消”，材料具有较低的热膨胀系数(如 β -和 $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)。因此，低频声子非简谐性的“大小”和“正负”为稀土双硅酸盐材料热学性能的协调控制提供了关键机遇。

目前，一种先进的 TEBC 设计方案采用具有低热导率和抗高温腐蚀性能优异的稀土单硅酸盐作为面层；以热膨胀系数更接近 SiC 复合材料基体的 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 作为中间层，来提高热 TBEC 涂层与基体之间热膨胀系数的匹配性^[34]。本工作获得的认识可以为该设计方案的热学性能匹配与调控提供创新思路：例如，可以针对 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 体系进行成分设计，通过复杂 RE 掺杂控制局域晶格畸变，来精准调控材料“基因”，进而实现低热导率与合适热膨胀系数的协同控制与优化。

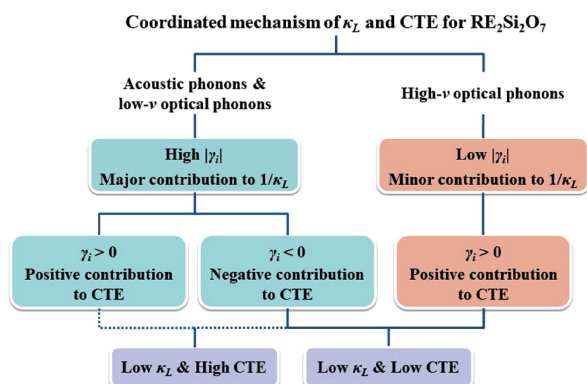


图9 稀土双硅酸盐材料热导率与热膨胀系数协调控制机理

Fig. 9 Coordinated mechanism of κ_L and CTE for $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ polymorphs

5 结论

采用第一性原理结合晶格动力学方法研究了稀土双硅酸盐 β -、 γ -和 $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 多晶型材料的本征晶格热导率和热膨胀系数，并通过对材料晶体结构、化学键、原子热振动模式和声子非简谐性的细致分析，揭示了控制材料低热导率和热膨胀系数大小的“基因”特征。 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 体系复杂的晶体结构和化学键非均匀性使材料具有明显的低频光学-声学声子耦合效应，且低频声子具有较大的非简谐性，是材料低热导率的根源。此外，不同晶型材料中共角双四面体单元 $[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}_\text{B}-[\text{SiO}_3]$ 的线性或弯折形态导致低频声子非简谐参数的“正负”差异及体模量差异是决定 β -和 $\gamma\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 热膨胀系数远低于 $\delta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的关键因素。本研究工作为 TEBC 材料热学性能的优化设计与精准调控提供了指导。

参考文献 References

[1] SPITSBERG I, STEIBEL J. International Journal of Applied Ceramic

Technology[J], 2004, 1(4): 291-301.

[2] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Journal of the European Ceramic Society[J], 2005, 25(10): 1705-1715.

[3] BASU S N, SARIN V K. Thermal and Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics. Editor(s): Sarin V K. Comprehensive Hard Materials[M]. Elsevier Ltd. 2014, 2: 469-489.

[4] PATTERSON J D, BAILEY B C. Solid-State Physics Introduction to the Theory[M], New York: Springer, 2007.

[5] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEVER D. Journal of the European Ceramic Society[J], 2004, 24(1): 1-10.

[6] VASSEN R, CAO X, TIETZ F, et al. Journal of the American Ceramic Society[J], 2000, 83(8): 2023-2028.

[7] WU J, WEI X, PADTURE N P, et al. Journal of the American Ceramic Society[J], 2002, 85(12): 3031-3035.

[8] LAN G, OUYANG B, SONG J. Acta Materialia[J], 2015, 91: 304-317.

[9] LEHMANN H, PITZER D, PRACHT G, et al. Journal of the American Ceramic Society[J], 2003, 86(8): 1338-1344.

[10] CAO X, VASSEN R, FISCHER W, et al. Advanced Materials[J], 2003, 15(17): 1438-1442.

[11] XUE Z, MA Y, GONG S, et al. Ceramics International[J], 2017, 43(9): 7153-7158.

[12] WANG X, XIANG H, SUN X, et al. Journal of Materials Research[J], 2014, 29(22): 2673-2681.

[13] ZHOU Y, LU X, XIANG H, et al. Journal of Advanced Ceramics[J], 2015, 4(2): 94-102.

[14] XIANG H, FENG Z, ZHOU Y. Journal of the European Ceramic Society[J], 2015, 35(5): 1549-1557.

[15] TIAN Z, ZHENG L, WANG J, et al. Journal of the European Ceramic Society[J], 2016, 36(1): 189-202.

[16] TIAN Z, ZHENG L, LI Z, et al. Journal of the European Ceramic Society[J], 2016, 36(11): 2813-2823.

[17] FERNÁNDEZ-CARRIÓN A J, ALLIX M, BECERRO A I. Journal of the American Ceramic Society[J], 2013, 96(7): 2298-2305.

[18] SUN Z, LI M, ZHOU Y. International Materials Reviews[J], 2014, 59(7): 357-383.

[19] 田志林. 几种稀土硅酸盐陶瓷的预测、制备和性能研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2016.

TIAN Z L. Prediction, Synthesis, and Properties of Some Rare Earth Silicates [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2016.

[20] MORELLI D T, SLACK, G A. High Lattice Thermal Conductivity Solids. In: Shindé S L, Goela J S. (eds) High Thermal Conductivity Materials[M]. New York: Springer, NY, 2006, 37-68.

[21] LIU B, WANG J, LI F, et al. Acta Materialia[J], 2010, 58(13): 4369-4377.

[22] LI Z, MIAO N, ZHOU J, et al. Journal of Applied Physics[J], 2017, 122(19): 195107

[23] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Physical Review B[J], 1996, 54

- (16): 11169–11186.
- [24] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. *Physical Review Letters* [J], 1996, 77(18): 3865–3868.
- [25] MONKHORST H J, PACK J D. *Physical Review B* [J], 1976, 13(12): 5188–5192.
- [26] TOGO A, TANAKA I. *Scripta Materialia* [J], 2015, 108: 1–5.
- [27] LUO Y, WANG J, LI J, *et al.* *Journal of Materials Research* [J], 2015, 30(4): 493–502.
- [28] MILLER M, SMITH C W, MACKENZIE D S, *et al.* *Journal of Materials Science* [J], 2009, 44(20): 5441–5451.
- [29] WELCHE P R L, HEINE V, DOVE M T. *Physics and Chemistry of Minerals* [J], 1998, 26(1): 63–77.
- [30] SMIRNOV M B. *Physical Review B* [J], 1999, 59(6): 4036–4043.
- [31] HAMMONDS K D, DOVE M T, GIDDY A P, *et al.* *American Mineralogist* [J], 1996, 81(9/10): 1057–1079.
- [32] LUO Y, SUN L, WANG J, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2018, 38(10): 3547–3554.
- [33] BARRERA G D, BRUNO J A O, BARRON T H K, *et al.* *Journal of Physics-Condensed Matter* [J], 2005, 17(4): R217–R252.
- [34] POERSCHKE D L, JACKSON R W, CARLOS G L. *Annual Review of Materials Research* [J], 2017, 47: 297–330.
- (编辑 费蒙飞 张雨明)