

文章编号: 1004-4353(2022)04-0298-05

## 高压下 $\text{CoSb}_3$ 的结构相变及其电子性质

张奥<sup>1</sup>, 李俊达<sup>2</sup>, 岳金城<sup>2</sup>, 刘艳辉<sup>1</sup>

( 1. 延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002;  
2. 宁波大学物理科学与技术学院 高压物理科学研究院, 宁波 315000 )

**摘要:** 基于第一性原理计算研究了  $\text{CoSb}_3$  在 0~100 GPa 范围内的相变行为. 研究表明: 当压强为 25.3 GPa 时,  $\text{CoSb}_3$  的结构由  $Im-3$  相(常压下)转变到  $P-1$  相; 当压强为 32.8 GPa 时,  $\text{CoSb}_3$  的结构由  $P-1$  相转变为  $I-42m$  相. 计算  $\text{CoSb}_3$  晶体结构的声子显示,  $Im-3$  相、 $P-1$  相和  $I-42m$  相在各自的压强范围内其动力学均具有稳定性. 计算  $\text{CoSb}_3$  的能带结构结果显示,  $Im-3$  相在  $\Gamma$  对称点的带隙为 0.224 eV,  $P-1$  相、 $I-42m$  相在费米表面附近其导带和价带重叠, 且均为金属相. 计算  $\text{CoSb}_3$  晶体结构的电子局域函数显示, 在 3 个相的结构中 Co 原子和 Sb 原子之间均存在极性共价键. 计算  $\text{CoSb}_3$  晶体结构的 Bader 电荷转移显示, Co 原子是受主, Sb 原子是施主, 即电荷从 Sb 原子向 Co 原子转移.

**关键词:** 第一性原理;  $\text{CoSb}_3$ ; 高压; 晶格结构; 能带结构

**中图分类号:** O521.2

**文献标识码:** A

## The phase transformation and electronic properties of $\text{CoSb}_3$ under high pressure

ZHANG Ao<sup>1</sup>, LI Junda<sup>2</sup>, YUE Jincheng<sup>2</sup>, LIU Yanhui<sup>1</sup>

( 1. College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China; 2. Institute of High Pressure Physics, School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315000, China )

**Abstract:** Based on the first-principles calculations, the phase transition behavior of  $\text{CoSb}_3$  at pressures ranging from 0 GPa to 100 GPa is studied. The reaserch shows that, at the pressure of 25.3 GPa, the crystal structure of  $\text{CoSb}_3$  changes from  $Im-3$  phase to  $P-1$  phase. When the pressure is 32.8 GPa, the phase of the crystal structure changes to  $I-42m$  phase. Phonon calculations show that the  $Im-3$  phase, the  $P-1$  phase and the  $I-42m$  phase are dynamically stable at their respective pressures. The results of band structure calculation show that the bandgap of  $\text{CoSb}_3$  with space group  $Im-3$  at  $\Gamma$  symmetric points is calculated to be 0.224 eV at ambient pressure, the conduction band and valence band of the  $P-1$  phase and the  $I-42m$  phase overlap near the Fermi surface, and both of them are metallic phases. The calculation of the electron localization function of crystal structure shows that there are polar covalent bonds between Co and Sb atoms in all three phase structures. The calculation of Bader charge transfer in crystal structure shows that Co atom is acceptor, Sb atom is donor, so charge transfer from Sb atom to Co atom.

**Keywords:** first-principle;  $\text{CoSb}_3$ ; high pressure; crystal structure; band structure

收稿日期: 2022-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(11764043)

第一作者: 张奥(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为凝聚态物理.

通信作者: 刘艳辉(1971—), 女, 博士, 教授, 研究方向为凝聚态物理.

## 0 引言

近年来,热电材料作为一种重要的能源转换材料受到学者的关注. 研究显示,CoSb<sub>3</sub> 具有带隙小、载流子迁移率高、热电功率适中等优点,但由于其电导率过高,因此其应用受到一定限制<sup>[1-2]</sup>. 为此,一些学者采用掺杂、纳米化等手段对 CoSb<sub>3</sub> 的热电性质进行了改善<sup>[3-5]</sup>. 高压作为一个基本的状态参数,它不仅可以有效调整 CoSb<sub>3</sub> 的晶格以及电子状态,而且对 CoSb<sub>3</sub> 的热电功率也具有很大影响. 例如:2017 年,Chen 等<sup>[6]</sup>在高压条件下合成了掺杂镧的 CoSb<sub>3</sub>, 研究显示掺杂镧后的 CoSb<sub>3</sub> 其热电性质得到大幅提高;2019 年,Yang 等<sup>[7]</sup>研究了 CoSb<sub>3</sub> 在 0~58 GPa 的热电性能,并发现压强能够显著提高 CoSb<sub>3</sub> 的热电性能;2022 年,Xiao 等<sup>[8]</sup>在高温高压条件下制备了掺杂氯的 CoSb<sub>3</sub>, 研究显示掺杂后的 CoSb<sub>3</sub> 其热电性质得到了大幅提高. 基于上述研究,为了进一步了解高压下 CoSb<sub>3</sub> 的相变序列以及其电子性质和成键行为,本文基于密度泛函理论的第一性原理并结合晶体结构的预测技术,在 0~100 GPa 压强范围内研究了 CoSb<sub>3</sub> 的性质,以为在实验条件下高压合成 CoSb<sub>3</sub> 提供理论依据.

## 1 计算方法

本文利用基于粒子群优化算法的 CALYPSO 软件预测 CoSb<sub>3</sub> 的晶体结构<sup>[9]</sup>, 预测的压强范围为 0~100 GPa, 模拟晶胞为二倍胞和四倍胞. 使用基于密度泛函理论的 VASP 软件包<sup>[10]</sup>对预测结构进行优化. 利用 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块计算能带等电子结构<sup>[11]</sup>. 采用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerh 广义梯度近似(PBE-GGA)函数描述电子的交换关联函数<sup>[12]</sup>. 为了使计算结果更精确,在能量收敛测试后将截止能量设置为 900 eV. 利用 Monkhorst-Pack 方式表示第一布里渊区  $k$  点网格(网格为  $2\pi \times 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>. 所有计算能量的收敛标准为 1 meV/atom. 在空间群不变的情况下,力的收敛标准设置为 0.001 eV/Å. 声子色散计算采用 Phonopy 程序中的超晶胞方法<sup>[14]</sup>. 使用 VESTA 软件绘制 CoSb<sub>3</sub> 的结构图<sup>[15]</sup>.

## 2 结果与讨论

利用 CALYPSO 晶体结构搜索方法在 0~100 GPa 压强范围内获取 CoSb<sub>3</sub> 晶体结构的相变序列. 由于本文在预测过程中不考虑温度因素(即设  $T=0$ ), 因此根据公式  $G=H-TS$  (其中  $G$  是吉布斯自由能,  $H$  是焓值,  $T$  是温度,  $S$  是熵值)可知,系统的自由能可以用系统的焓值代替. 形成焓与压强的关系如图 1 所示. 由图 1 可见, CoSb<sub>3</sub> 晶体结构的相变顺序为:常压下,晶体结构为  $Im-3$  相;当压强为 25.3 GPa 时,晶体结构为  $P-1$  相;当压强为 32.8 GPa 时,晶体结构为  $I-42m$ .

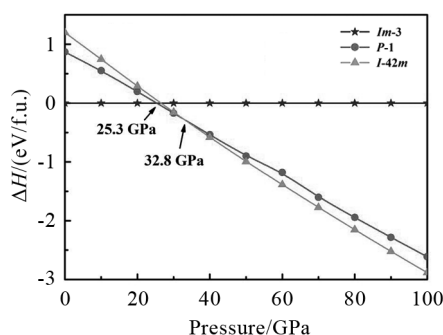


图1 CoSb<sub>3</sub> 在 0~100 GPa 范围内的焓值

表 1 为  $Im-3$  相、 $P-1$  相和  $I-42m$  相的晶格常数和原子位置. 3 个相的晶体结构如图 2 所示. 由图 2(a)可以看出,  $Im-3$  相的晶格参数为:  $a=b=c=9.115 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90.0^\circ$ . Co 原子周围有 6 个邻近的 Sb 原子(形成六配位的八面体, Co—Sb 键长为  $2.540 \text{ \AA}$ ). 由表 1 可以看出, Co 原子和 Sb 原子的 Wyckoff 占位分别为  $8c(0.250, 0.250, 0.250)$  和  $24g(0.000, 0.160, 0.333)$ .

由图 2(b)可以看出,  $P-1$  相的晶格参数为:  $a=3.432 \text{ \AA}$ ,  $b=6.137 \text{ \AA}$ ,  $c=7.293 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=95.1^\circ$ ,  $\beta=90.1^\circ$ ,  $\gamma=73.8^\circ$ . Co 原子周围有 4 个邻近的 Sb 原子(形成四配位的四棱锥, Co—Sb 键长为  $2.557 \text{ \AA}$ ). 由表 1 可以看出, 在 Wyckoff 占位中 Co 占据  $2i(0.602, 0.796, 0.921)$  位置, 3 个不等价的 Sb1、Sb2 和 Sb3 原子分别占据  $2i(0.380, 0.244, 0.457)$ 、 $2i(0.037, 0.927, 0.192)$  和  $2i(0.753, 0.497, 0.171)$  位置.

由图 2(c)可以看出,  $I-42m$  相的晶格参数为:  $a=b=10.435 \text{ \AA}$ ,  $c=5.108 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=$

90.0°. Co 原子周围有 2 个最邻近的 Sb 原子和 6 个次近邻的 Sb 原子(形成八配位的不规则十一面体, Co—Sb 的键长分别为 2.51 Å 和 2.63 Å). 由表 1 可以看出, 在 Wyckoff 占位中, Co 占据 8g

(0.291, 0.000, 0.500) 位置, 3 个不等价的 Sb1、Sb2 和 Sb3 原子分别占据 8f(0.363, 0.000, 0.000)、8i(0.798, 0.202, 0.302) 和 8i(0.902, 0.098, 0.766) 位置.

表 1 CoSb<sub>3</sub> 各相的晶格常数及 Wyckoff 占位

Phase	Lattice Parameters/Å		Atoms	Wyckoff position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>Im</i> -3 0 GPa	<i>a</i> = 9.115	$\alpha$ = 90.0°	Co1	8c	0.250	0.250	0.250
	<i>b</i> = 9.115	$\beta$ = 90.0°	Sb1	24g	0.000	0.160	0.333
	<i>c</i> = 9.115	$\gamma$ = 90.0°					
<i>P</i> -1 25.3 GPa	<i>a</i> = 3.432	$\alpha$ = 95.1°	Co1	2i	0.602	0.796	0.921
	<i>b</i> = 6.137	$\beta$ = 90.1°	Sb1	2i	0.380	0.244	0.457
	<i>c</i> = 7.293	$\gamma$ = 73.8°	Sb2	2i	0.037	0.927	0.192
			Sb3	2i	0.753	0.497	0.171
<i>I</i> -42 <i>m</i> 32.8 GPa	<i>a</i> = 10.435	$\alpha$ = 90.0°	Co1	8g	0.291	0.000	0.500
	<i>b</i> = 10.435	$\beta$ = 90.0°	Sb1	8f	0.363	0.000	0.000
	<i>c</i> = 5.108	$\gamma$ = 90.0°	Sb2	8i	0.798	0.202	0.302
			Sb3	8i	0.902	0.098	0.766

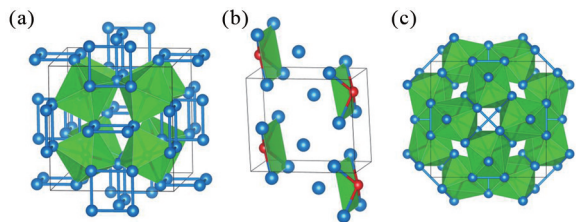


图 2 *Im*-3 相(a)、*P*-1 相(b)和 *I*-42*m* 相(c)的晶体结构(红色球为 Co 原子,蓝色球为 Sb 原子)

研究表明,若晶格结构中的布里渊区的声子振动频率均为正值,则表明晶体结构具有动力学稳定性<sup>[16]</sup>. 为了准确地预测 CoSb<sub>3</sub> 晶体结构的动力学稳定性,本文计算了 *Im*-3 相、*P*-1 相和 *I*-42*m* 相的声子谱. 图 3 分别为 *Im*-3 相、*P*-1 相和 *I*-42*m* 相的声子色散关系及其投影态密度. 由图

3 可见,在各自的布里渊区,3 个相都不存在虚频率,这表明这 3 个相均具有动力学稳定性.

为了确定预测结构在高压下的热力学稳定性,利用公式  $\Delta H_m(\text{CoSb}_3) = [H_{\text{tot}}(\text{CoSb}_3) - H_{\text{bin}}(\text{Co}) - 3H_{\text{bin}}(\text{Sb})]/4$  计算了 3 个相的形成焓,式中  $\Delta H_m(\text{CoSb}_3)$  表示 3 个相的生成焓,  $H_{\text{tot}}(\text{CoSb}_3)$  表示 3 个相的结构焓值,  $H_{\text{bin}}(\text{Co})$  和  $H_{\text{bin}}(\text{Sb})$  分别表示 Co 原子和 Sb 原子的焓. 计算各相的形成焓显示,3 个相的生成焓均小于零,由此表明这 3 个相均具有热力学稳定性<sup>[17]</sup>.

为了研究 CoSb<sub>3</sub> 的电子结构随压强的变化,计算了 CoSb<sub>3</sub> 各相的能带结构和电子态密度,结果如图 4 所示(图中能带结构中的虚线和实线分别表示使用 PBE 和 HSE 泛函计算得到的结果).

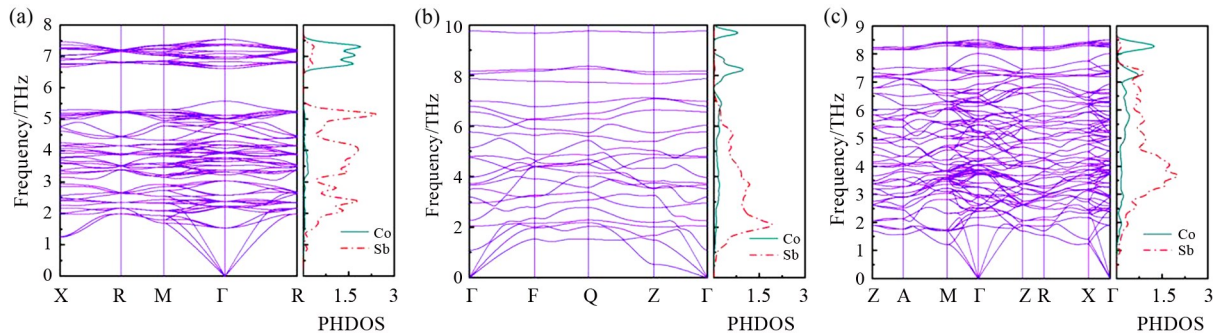


图 3 *Im*-3 相(a)、*P*-1 相(b)和 *I*-42*m* 相(c)的声子色散关系及其投影态密度

由图 4 可以看出:计算得到的  $Im-3$  相的禁带宽度为 0.224 eV,该值与文献[18]所得结果一致; $P-1$  相和  $I-42m$  相的导带和价带在费米表面附近重叠并穿过费米表面,表明其结构具有金属特征.由图 4 中的电子态密度可以看出,费米能级的态密度主要是由 Co 原子的  $d$  轨道原子与 Sb 原子的  $p$  轨道杂化引起的,说明 Co 原子和 Sb 原子之间形成的是 Co—Sb 共价键.

为了研究  $Im-3$  相、 $P-1$  相和  $I-42m$  相的化学键合行为,利用电子局域化函数<sup>[19]</sup>计算了各相

的化学键,结果如图 5 所示(计算时等值面选择 0.8).由图 5 可以看出,Co 原子与 Sb 原子之间存在明显的电子局域性,且电子局域性围绕在 Sb 原子周围,这说明 Co 原子与 Sb 原子之间的共价键是一个极性共价键.此外,在  $Im-3$  相中还可以看出,Sb 原子之间存在非极性共价键.

不同压强下计算所得的 CoSb<sub>3</sub> 各相的 Bader 电荷转移结果如表 2 所示.由表 2 可以看出,Co 原子的电负性(1.88)小于 Sb 原子(2.05),因此可知 Co 原子是受主,Sb 原子是施主.

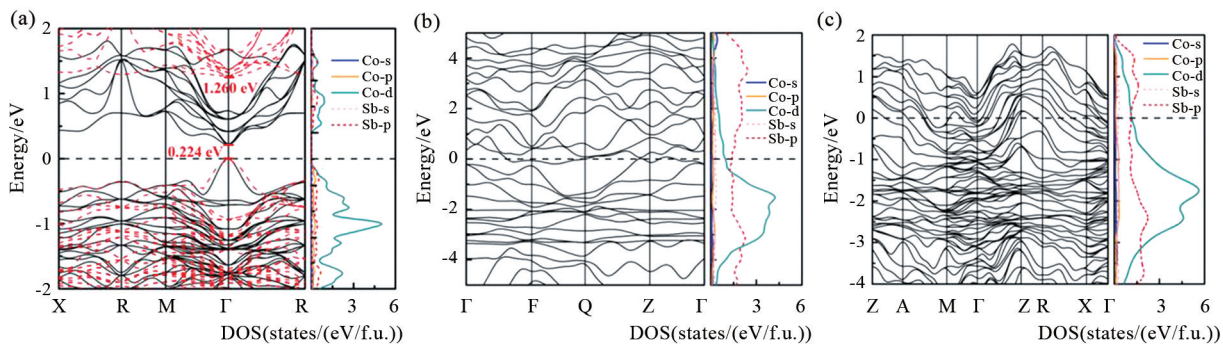


图 4  $Im-3$  相(a)、 $P-1$  相(b)和  $I-42m$  相(c)的能带结构和电子态密度

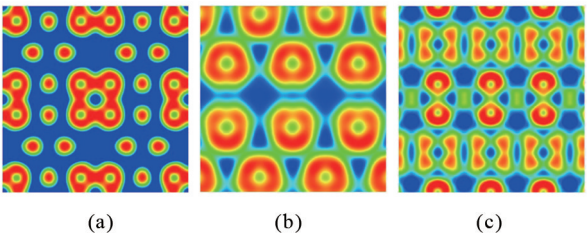


图 5  $Im-3$  相(a)、 $P-1$  相(b)和  $I-42m$  相(c)的电子局域化函数

表 2 不同压强下 CoSb<sub>3</sub> 各相的 Bader 电荷转移

phase	Pressure/ GPa	Atom	Number	Charge value/e	$\delta/e$
$Im-3$	0	Co	1	9.84	-0.84
		Sb	3	4.72	0.28
$P-1$	25.3	Co	1	9.76	-0.76
		Sb	1	4.91	0.09
		Sb	1	4.65	0.35
		Sb	1	4.68	0.32
$I-42m$	32.8	Co	1	9.80	-0.80
		Sb	1	4.61	0.39
		Sb	1	4.76	0.24
		Sb	1	4.83	0.17

3 结论

在 0~100 GPa 范围内,本文基于第一性原理预测了 CoSb<sub>3</sub> 在高压下的相变,结果显示 CoSb<sub>3</sub> 发生了两次相变,相变序列为  $Im-3 \rightarrow P-1 \rightarrow I-42m$ . 计算 CoSb<sub>3</sub> 的声子色散关系显示,3 个相均具有动力学稳定性. 计算 CoSb<sub>3</sub> 的能带结构显示,  $Im-3$  相为非金属相,  $P-1$  相和  $I-42m$  相为金属相. 计算 CoSb<sub>3</sub> 的电子态密度显示,费米能级的态密度主要由 Co 原子的  $d$  轨道和 Sb 原子的  $p$  轨道贡献. 计算 CoSb<sub>3</sub> 的电子局域函数显示, Co 原子与 Sb 原子之间存在电子局域,且电子局域围绕在 Sb 原子周围,表明 Co 原子与 Sb 原子之间形成的是极性共价键. 另外,在  $Im-3$  结构中还存在由 Sb—Sb 形成的非极性共价键. 计算和分析 CoSb<sub>3</sub> 的 Bader 电荷转移显示, Co 原子具有较强的电负性,且在高压下可以诱导电荷从 Sb 原子转移到 Co 原子. 本文研究结果对研究 CoSb<sub>3</sub> 在高压下的物理性质及化学性质具有重要参考意义. 在今后的研究中,我们将在高压下研究 CoSb<sub>3</sub> 的热电性质.



## 参考文献:

- [1] SINGHD J, PICJETT W E. Skutterudite antimonides: Quasilinear bands and unusual transport[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(15):11235.
- [2] CAILLAT T, BORSHCHEVSKY A, FLEURIAL J P. Properties of single crystalline semiconducting  $\text{CoSb}_3$  [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(8): 4442-4449.
- [3] LI J L, DUAN B, YANG H J, et al. Thermoelectric properties of electronegatively filled  $\text{S}_y\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$  skutterudites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(26):8079-8085.
- [4] WANG H T, DUAN B, BAI G H, et al. Beneficial effect of S-filling on thermoelectric properties of  $\text{S}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{11.2}\text{Te}_{0.8}$  skutterudite [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 47(6):3061-3066.
- [5] KHAN A U, KOBAYASHI K, TANG D M, et al. Nano-micro-porous skutterudites with 100% enhancement in ZT for high performance thermoelectricity[J]. *Nano Energy*, 2017, 31:152-159.
- [6] CHEN C, ZHANG L, LI J H, et al. Enhanced thermoelectric performance of lanthanum filled  $\text{CoSb}_3$  synthesized under high pressure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699:751-755.
- [7] YANG X X, DAI Z L, ZHAO Y C, et al. Pressure induced excellent thermoelectric behavior in skutterudites  $\text{CoSb}_3$  and  $\text{IrSb}_3$  [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(2):851-858.
- [8] XIAO C Y, LI J L, DUAN B, et al. Microstructure and thermoelectric properties of chlorine-filled  $\text{CoSb}_3$  skutterudites synthesized by HPHT process [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(3): 4270-4275.
- [9] WANG Y C, LV J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(9):094116.
- [10] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16):11169.
- [11] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2005, 220(5/6):567-570.
- [12] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18):3865.
- [13] CHADI D J. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1977, 16(4): 1746.
- [14] BORN M, HUANG K, LAX M. Dynamical theory of crystal lattices[J]. *American Journal of Physics*, 1955, 23(7):474.
- [15] MOMMA K, IZUMI F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, 44(6):1272-1276.
- [16] WANG Y C, LV J, MA Y M, et al. Superconductivity of  $\text{MgB}_2$  under ultrahigh pressure: A first principles study[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(9):092505.
- [17] MIAO M S. Caesium in high oxidation states and as a p-block element [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(10):846-852.
- [18] ZHAO D G, TIAN C W, TANG S Q, et al. Fabrication of a  $\text{CoSb}_3$ -based thermoelectric module[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2010, 13(3):221-224.
- [19] BECKE A D, EDGEcombe K E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 92(9):5397-5403.