

工程探索

晶格热导率基础理论及其在材料计算中的应用

周 晓 杨凯科 周光辉

(湖南师范大学物理系, 湖南 长沙 410081)

摘 要 后摩尔时代微纳电子器件尺寸不断缩小和厚度逐渐减薄, 研究固体材料热管理和理解热传导微观物理机制具有极其重要的意义。本文介绍晶格热导率的四种计算方法, 从理论上综合分析了 Slack 模型、Boltzmann 方程、Wigner 热输运和 Green-Kubo 方法。在考虑晶格非谐效应和声子散射作用情况下, 结合第一性原理计算, 分别获得了温度依赖的半导体硅(Si)和热电材料碲化铅(PbTe)的热导率, 并与相应实验结果进行了比较, 讨论了上述四种方法产生误差的原因。该研究可为理解和探索一些晶体和非晶材料热输运性质提供理论依据。

关键词 声子; 非谐效应; 热传导; 晶格热导率; 第一性原理计算

FUNDAMENTAL THEORY OF LATTICE THERMAL CONDUCTIVITY
AND ITS APPLICATION IN MATERIALS COMPUTATIONS

ZHOU Xiao YANG Kaike ZHOU Guanghui

(Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha, Hunan 410081)

Abstract With the size and thickness of micro/nano electronic devices shrinking progressively in the post-Moore era, investigating thermal management of solid-state materials and understanding microscopic mechanisms of heat conduction have become critically important. In this work, we systematically analyzed four theoretical approaches for calculating lattice thermal conductivity: the Slack model, Boltzmann transport equation, Wigner thermal transport theory, and Green-Kubo method. By considering anharmonic effects in crystal lattices and phonon scattering processes, we obtained temperature-dependent thermal conductivity for semiconductor Si and the thermoelectric material PbTe through first-principles calculations. We further compared our computational results with experimental data to elucidate the origin of deviations observed in different theoretical approaches, providing theoretical evidence for exploring thermal transport properties in both crystalline and amorphous materials.

Key words phonon; anharmonicity; heat conduction; lattice thermal conductivity; first-principle calculations

声子是晶格中原子集体振动的激发单元, 是晶体中热能传递的主要载流子, 后摩尔时代研究

声子热传导对理解固体材料热性质和器件热耗散具有十分重要的意义^[1-5]。1930年, 苏联理论物理

收稿日期: 2024-05-28

基金项目: 湖南师范大学教学改革研究项目(2024年资助)。

通信作者: 杨凯科, kkyang@hunnu.edu.cn。

引文格式: 周晓, 杨凯科, 周光辉. 晶格热导率基础理论及其在材料计算中的应用[J]. 物理与工程, 2025, 35(3): 270-276.

Cite this article: ZHOU X, YANG K K, ZHOU G H. Fundamental theory of lattice thermal conductivity and its application in materials computations[J]. Physics and Engineering, 2025, 35(3): 270-276. (in Chinese)

学家伊戈尔·塔姆类比光子概念,首次提出“弹性量子”一词。之后弗仑克尔将这种弹性量子正式命名为声子,从此开启了对声子物理领域广泛和深入地研究^[6-8]。一大批科学家包括 Born, Debye, Ziman, Einstein, Fröhlich, Bardeen 等投入探讨声子或与声子有关的物理现象,对这一领域的发展起到了很重要的推动作用^[9-11]。我国固体物理学家黄昆先生通过分析离子晶体中光波的振动,提出了著名的黄方程及光波与格波耦合的极化激元,这一开创性工作至今仍是凝聚态物理的重要研究方向^[12-14]。再后来由于计算机科学技术的发展,采用数值计算模拟量子多体问题和材料性质的新思潮兴起。第一性原理密度泛函理论电子和声子结构计算不依赖任何经验参数,逐渐被采纳并用于研究晶格动力学和晶体热传导等性质^[15-17]。

热导率是表征材料导热性能的关键物理量。在单位温度梯度下,单位时间内通过单位截面积的热量为: $Q = -\kappa \frac{dT}{dx} S \cdot t$, 其中 κ 定义为热导率。不同固体材料的热导系数可以从小于 1 到高于 1000 W/m·K 的范围内变化^[18-20]。对于高热导率材料(如金刚石等),原子间化学键很强,晶格振动引起的非简谐性较弱,准经典模型能够比较准确地预测材料的热导系数^[20]。然而对具有强声子耦合的非谐性材料,热导率计算需要考虑高阶声子相互作用,或者格波相干效应^[21-27]。

本文主要介绍 4 种计算晶格热导率的理论方法,即 Slack 模型^[20]、Boltzmann 方程^[21-23]、Wigner 热输运理论^[24,25] 和 Green-Kubo 方法^[26,27]。Slack 通过分析晶格振动影响因素给出了定量计算声子热导率的简单表达式; Boltzmann 方程是从玻色统计分布函数出发,计及四声子相互作用研究晶格热导率; Wigner 方程同时考虑了波动性和粒子性对热传导的贡献; Green-Kubo 方法结合第一性原理分子动力学模拟晶体热导率,因此也可用于研究多晶或非晶材料的热输运性质。基于上述 4 种理论方法,本文以半导体 Si 和热电材料 PbTe 为例,计算了二者的晶格热导率,其中 Si 具有较高的热导率,非谐性较弱; 而 PbTe 热导率很低,晶格非谐效应强。通过与实验比较,分析了各种方法优缺点及适用范围,期望对探讨晶体和非晶材料热输运性质有益。

1 晶格热导率基础理论

1.1 Slack 模型

1973 年, Slack 根据实验和理论数据系统地分析和总结了调控非金属材料体系导热系数的关键因素,将晶格热导率 κ 表示为^[20]

$$\kappa = A \frac{\bar{M} \delta \Theta_a^3 n^{1/3}}{T \gamma_G^2} \quad (1)$$

其中 A 为物理常量($\approx 3.1 \times 10^6$ W/m·K), $\bar{M}$ 为晶体中各原子的平均质量, δ 为晶格参数, Θ_a 为声学波对应的德拜温度, n 为原胞中的原子数目, T 为温度, γ_G 为 Grüneisen 参数,其大小与晶体非谐性强弱有关,由三阶和二阶力常数比值决定。根据(1)可知组成物质的元素质量越轻,化学键结合越强,非简谐性越弱,则热导率越高。该模型能够较好地解释 IV、III-V 族等闪锌矿结构半导体的晶格热导率趋势。

1.2 基于 Boltzmann 方程的热输运理论

声子是玻色子,服从玻色统计分布。由于晶体中存在温度梯度、杂质、缺陷、或晶格散射等因素,系统从非平衡态达到稳态过程中统计分布函数随时间的演化用玻尔兹曼方程表示为^[21-23]

$$\frac{dn_\lambda}{dt} = \left. \frac{\partial n_\lambda}{\partial t} \right|_{\text{diff}} + \left. \frac{\partial n_\lambda}{\partial t} \right|_{\text{scatt}} = 0 \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial n_\lambda}{\partial t} \right|_{\text{diff}} = -\nabla T \cdot v_\lambda \frac{\partial n_\lambda}{\partial T} \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial n_\lambda}{\partial t} \right|_{\text{scatt}} = \frac{n_\lambda - n_\lambda^0}{\tau_\lambda} \quad (4)$$

其中式(1)右边第一项是由温度在空间中分布不均匀引起的扩散项,第二项是由杂质、缺陷和晶格碰撞等引起的散射项, v_λ 为扩散速率, τ_λ 为弛豫时间, λ 表示声子模式, n_λ^0 为平衡态下玻色-爱因斯坦分布函数, n_λ 为非平衡态下玻色统计分布函数。一般情况下,体系中温度梯度 ∇T 较小, n_λ 近似地写为 $n_\lambda = n_\lambda^0 + g_\lambda$, 且 g_λ 线性依赖于 ∇T , $g_\lambda = -F_\lambda \cdot \nabla T \frac{\partial n_\lambda^0}{\partial T}$ 。类比气体分子的扩散运动,声子平均自由程表示为

$$F_\lambda = \tau_\lambda (v_\lambda + \Delta_\lambda) \quad (5)$$

其中 Δ_λ 为修正项。本文考虑四阶及三阶声子相互作用,将弛豫时间 τ_λ 表示为^[21,22]

$$\frac{1}{\tau_{\lambda}} = \frac{1}{N} \left(\sum_{\lambda'} \Gamma_{\lambda\lambda'}^{\text{iso}} + \sum_{\lambda''} \Gamma_{\lambda\lambda''}^{+} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda''} \Gamma_{\lambda\lambda''}^{-} \right) + \frac{1}{N} \left(\frac{1}{2} \sum_{\lambda'\lambda''} \Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{++} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda'\lambda''} \Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{+-} + \frac{1}{6} \sum_{\lambda'\lambda''} \Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{--} \right) \quad (6)$$

$$\Delta_{\lambda} = \sum_{\lambda'} \Delta_{\lambda\lambda'}^{\text{iso}} + \sum_{\lambda''} \Delta_{\lambda\lambda''}^{3ph} + \sum_{\lambda'\lambda''} \Delta_{\lambda\lambda'\lambda''}^{4ph} \quad (7)$$

式中 N 为波矢空间 q 点网格的数目, $\Gamma_{\lambda\lambda'}^{\text{iso}}$ 为同位素效应引起的散射项, $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm\pm}$ 为四声子散射率, $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm}$ 为三声子散射率^[21,22]。

$$\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{++} = \frac{\hbar^2 \pi}{8N} \frac{(1+n_{\lambda'}^0)(1+n_{\lambda''}^0)n_{\lambda}^0}{n_{\lambda}^0} |V_{\lambda\lambda'\lambda''}^{++}|^2 \times \delta(\omega_{\lambda} + \omega_{\lambda'} + \omega_{\lambda''} - \omega_{\lambda''}) / \omega_{\lambda}\omega_{\lambda'}\omega_{\lambda''}\omega_{\lambda''} \quad (8)$$

$$\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{--} = \frac{\hbar^2 \pi}{8N} \frac{n_{\lambda}^0 n_{\lambda'}^0 n_{\lambda''}^0}{n_{\lambda}^0} |V_{\lambda\lambda'\lambda''}^{--}|^2 \times \delta(\omega_{\lambda} - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''} - \omega_{\lambda''}) / \omega_{\lambda}\omega_{\lambda'}\omega_{\lambda''}\omega_{\lambda''} \quad (9)$$

$$\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{+-} = \frac{\hbar^2 \pi}{8N} \frac{(1+n_{\lambda'}^0)n_{\lambda}^0 n_{\lambda''}^0}{n_{\lambda}^0} |V_{\lambda\lambda'\lambda''}^{+-}|^2 \times \delta(\omega_{\lambda} + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''} - \omega_{\lambda''}) / \omega_{\lambda}\omega_{\lambda'}\omega_{\lambda''}\omega_{\lambda''} \quad (10)$$

$$\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{+} = \frac{\hbar \pi}{4} \frac{n_{\lambda'}^0 - n_{\lambda''}^0}{\omega_{\lambda}\omega_{\lambda'}\omega_{\lambda''}} |V_{\lambda\lambda'\lambda''}^{+}|^2 \delta(\omega_{\lambda} + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) \quad (11)$$

$$\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{-} = \frac{\hbar \pi}{4} \frac{n_{\lambda'}^0 + n_{\lambda''}^0 + 1}{\omega_{\lambda}\omega_{\lambda'}\omega_{\lambda''}} |V_{\lambda\lambda'\lambda''}^{-}|^2 \delta(\omega_{\lambda} - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) \quad (12)$$

其中 ω_{λ} 、 $\omega_{\lambda'}$ 、 $\omega_{\lambda''}$ 和 $\omega_{\lambda''}$ 为晶格振动频率, $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{+}$ 和 $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{-}$ 分别表示两个声子(λ 和 λ')合并成为另一个声子(λ'')和一个声子(λ)劈裂成另两个声子(λ' 和 λ'')的过程; $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{++}$ 和 $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{--}$ 表示三个声子耦合成为一个和一个声子劈裂成三个声子的过程, 而 $\Gamma_{\lambda\lambda'\lambda''}^{+-}$ 表示两声子相互作用后生成另外两个声子的过程。三声子和四声子散射矩阵元 $V_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm}$ 和 $V_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm\pm}$ 表示为^[21,22]

$$V_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm} = \sum_{ijk} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \frac{e_{\lambda}^{\alpha}(i) e_{\lambda'}^{\beta}(j) e_{\lambda''}^{\gamma}(k)}{\sqrt{M_i M_j M_k}} e^{\pm i q' \cdot r_j} e^{-i q'' \cdot r_k} \quad (13)$$

$$V_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{\pm\pm} = \sum_{ijkl} \sum_{\alpha\beta\gamma\theta} \Phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\theta} \frac{e_{\lambda}^{\alpha}(i) e_{\lambda'}^{\beta}(j) e_{\lambda''}^{\gamma}(k) e_{\lambda'''}^{\theta}(l)}{\sqrt{M_i M_j M_k M_l}} \times e^{\pm i q' \cdot r_j} e^{\pm i q'' \cdot r_k} e^{-i q''' \cdot r_l} \quad (14)$$

其中 $\Phi_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$ 和 $\Phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\theta}$ 分别为三阶和四阶力常数, $e_{\lambda}^{\alpha}(i)$ 是 λ 声子模式在第 i 个原子处的本征函数的 α 分量, M_i 和 r_i 分别表示第 i 个原子的质量和偏

离平衡位置后的位移, 依此类推 M_j 、 M_k 、 M_l 和 r_j 、 r_k 、 r_l 。

最后, 根据热流密度表达式,

$$j_q = \frac{1}{NV_{uc}} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} v_{\lambda} n_{\lambda} \quad (15)$$

其中 V_{uc} 为单胞体积, 再由傅里叶定律 $j_{q,\alpha} = -\sum_{\beta} \kappa_{\alpha\beta} (\nabla T)_{\beta}$ 可得^[21-23]

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{k_B T^2 NV_{uc}} \sum_{\lambda} n_0 (n_0 + 1) (\hbar \omega_{\lambda})^2 v_{\lambda}^{\alpha} F_{\lambda}^{\beta} \quad (16)$$

其中 α 和 β 代表热流方向。对于晶体物质, 玻尔兹曼理论能够较好地预测材料的热导率。

1.3 Wigner 热输运理论

尽管玻尔兹曼输运理论能够较好地描述具有周期性结构材料的热输运性质, 但对于非晶或无序体系, 由于不能准确地定义格波和声子, 采用玻尔兹曼方程研究其热传导显然不合适。同时玻尔兹曼方程也没有考虑各格波间的量子相干效应。为了解决这些问题, 2019 年, Mauri 等人发展了一种统一的热输运理论^[24,25]。基于玻恩-奥本海默近似, 把与非谐效应有关的哈密顿量 $\hat{H}^{col}$ 当作微扰, 而简谐近似哈密顿量表示为

$$\hat{H}^{har} = \sum_q \hbar \sqrt{D(q)}_{ba, b'a'} \cdot (\hat{a}^{\dagger}(q)_{ba} \hat{a}(q)_{b'a'} + \frac{1}{2} \delta_{bb'} \delta_{aa'}) \quad (17)$$

其中 $\hbar$ 为约化普朗克常数, $D(q)$ 为动力学矩阵, q 为波矢量, $\hat{a}^{\dagger}(q)_{ba}$ 和 $\hat{a}(q)_{b'a'}$ 分别为产生算符和湮灭算符, b 和 b' 标记不同的原子, α 和 α' 代表原子振动方向。若温度在空间分布不均匀, 描述系统状态随时间演化的主方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}^{har}, \hat{\rho}(t)] = \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) |_{\hat{H}^{col}} \quad (18)$$

其中 $\hat{\rho}(t)$ 为密度矩阵算符, 右边表示由于非谐哈密顿量引起的不同本征态之间的跃迁。考虑简谐近似下单粒子密度矩阵算符^[24],

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_1(q, q', t) + i(\sqrt{D(q)} \rho_1(q, q', t) - \rho_1(q, q', t) \sqrt{D(q')}) = \frac{\partial}{\partial t} \rho_1(q, q', t) |_{\hat{H}^{col}} \quad (19)$$

其中 $\rho_1(q, q', t)_{ba, b'a'} = \text{Tr}(\hat{\rho}(t) \hat{a}^{\dagger}(q')_{b'a'} \hat{a}(q)_{ba})$ 。

为了方便研究非均匀体系的热输运性质, 定义 Wigner 函数 W :

$$W(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t)_{ba, b'a'} = \sum_{\mathbf{q}''} \rho_1(\mathbf{q} + \mathbf{q}'', \mathbf{q} - \mathbf{q}'', t)_{ba, b'a'} e^{2i\mathbf{q}'' \cdot \mathbf{R}} \quad (20)$$

将上式作变换即可获得单粒子密度矩阵算符,并代入式(19)可得

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} W(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t) + i[\sqrt{D(\mathbf{q})}, W(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t)] + \\ & \frac{1}{2} \{ \nabla_{\mathbf{q}} \sqrt{D(\mathbf{q})}, \nabla_{\mathbf{R}} W(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t) \} = \frac{\partial}{\partial t} W(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t) \Big|_{\hat{H}^{\text{col}}} \end{aligned} \quad (21)$$

求解上式可获得 Wigner 函数,其与粒子数分布函数满足如下关系:

$$N(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t)_{s, s'} = \mathcal{E}^*(\mathbf{q})_{s, ba} W(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t)_{ba, b'a'} \mathcal{E}(\mathbf{q})_{s', b'a'} \quad (22)$$

其中 $\mathcal{E}^*(\mathbf{q})$ 为将动力学矩阵对角化的幺正矩阵, 因此,

$$\begin{aligned} \kappa_{\alpha\beta} = & \frac{\hbar^2}{k_B T^2 V_{uc} N_c} \sum_{\mathbf{q}, s} \frac{\omega^2(\mathbf{q})_s \bar{N}(\mathbf{q})_s (\bar{N}(\mathbf{q})_s + 1)}{\Gamma(\mathbf{q})_s} V^\alpha(\mathbf{q})_{s, s} V^\beta(\mathbf{q})_{s, s} + \\ & \frac{\hbar^2}{k_B T^2 V_{uc} N_c} \sum_{\mathbf{q}, s \neq s'} \frac{\omega(\mathbf{q})_s + \omega(\mathbf{q})_{s'}}{2} V^\alpha(\mathbf{q})_{s, s'} V^\beta(\mathbf{q})_{s', s} \times \\ & \frac{\omega(\mathbf{q})_s \bar{N}(\mathbf{q})_s (\bar{N}(\mathbf{q})_s + 1) + \omega(\mathbf{q})_{s'} \bar{N}(\mathbf{q})_{s'} (\bar{N}(\mathbf{q})_{s'} + 1)}{4(\omega(\mathbf{q})_s - \omega(\mathbf{q})_{s'})^2 + (\Gamma(\mathbf{q})_s + \Gamma(\mathbf{q})_{s'})^2} \times (\Gamma(\mathbf{q})_s + \Gamma(\mathbf{q})_{s'}) \end{aligned} \quad (25)$$

其中 N_c 是晶体中单胞的数目, $\bar{N}(\mathbf{q})_s$ 是平衡态下玻色-爱因斯坦分布函数, $\Gamma(\mathbf{q})_s$ 是声子线宽。可见热导率来源两部分贡献,前一项对应准粒子输运,与玻尔兹曼方程计算的结果一致,后一项是由于格波相干性所致。因此,理论上 Wigner 方法可用于研究具有强耦合的低热导率材料性质。

1.4 Green-Kubo 方法

以上基于微扰理论方法计算的晶格热导率在很多情况下与实验一致,但由于只考虑了三阶或四阶声子非简谐项,对少数具有更高阶声子相互作用或一些多晶或不定形材料,所得结果仍可能有一定的不准确性。基于第一性原理的分子动力学方法,并结合 Green-Kubo 公式,由于充分考虑了振动模之间的散射效应可以避免此不足。对于给定的压力 P 、体积 V 和温度 T ,热通量表示为^[26,27]

$$J(t) = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{R}_i E_i \quad (26)$$

其中 $\mathbf{R}_i$ 为第 i 个原子的位置矢量, E_i 表示第 i 个原子的能量,进一步将关联函数写为^[26]

$$G[\mathbf{J}]_{\alpha\beta}(\tau) = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \frac{1}{t_0} \int_{t_0}^{t_0 - \tau} J_\alpha(t) J_\beta(t + \tau) dt \quad (27)$$

$\mathcal{E}^*(\mathbf{q})_{s, ba} D(\mathbf{q})_{ba, b'a'} \mathcal{E}(\mathbf{q})_{s', b'a'} = \omega^2(\mathbf{q})_s \delta_{s, s'}$, s 和 s' 标记不同的声学支或光学支。将式(22)代入式(21)可得^[24]

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} N(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t) + i[\Omega(\mathbf{q}), N(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t)] + \\ & \frac{1}{2} \{ \mathbf{V}(\mathbf{q}), \nabla_{\mathbf{R}} N(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t) \} = \frac{\partial}{\partial t} N(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t) \Big|_{\hat{H}^{\text{col}}} \end{aligned} \quad (23)$$

其中 $\mathbf{V}(\mathbf{q})_{s, s'} = \mathcal{E}^*(\mathbf{q})_{s, ba} \nabla_{\mathbf{q}} \sqrt{D(\mathbf{q})}_{ba, b'a'} \mathcal{E}(\mathbf{q})_{s', b'a'}$ 为群速度。

为了计算热导率,将热通量表示为^[24]

$$\mathbf{J}(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{2V_{uc} N_c} \sum_{\mathbf{q}, s} \{ \mathbf{V}(\mathbf{q}), N(\mathbf{R}, \mathbf{q}, t) \} \hbar \Omega(\mathbf{q})_{s, s} \quad (24)$$

因此,

$$\kappa_{\alpha\beta}(T, p) = \frac{V}{k_B T^2} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau \langle G[\mathbf{J}]_{\alpha\beta}(\tau') \rangle_{(T, p)} d\tau' \quad (28)$$

式中 $\langle \cdot \rangle_{(T, p)}$ 表示对关联函数进行系综平均, τ 和 τ' 表示时间。

2 应用实例

2.1 第一性原理电子结构与声子谱计算

本文涉及电子结构的计算均采用基于密度泛函理论的第一性原理 Quantum Espresso 软件^[28,29]。交换关联势选取基于广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 模守恒赝势^[30,31],平面波截止能量取为 80Ry。首先进行结构优化,第一布里渊区中 $\mathbf{k}$ 点网格取为 $15 \times 15 \times 15$ Monkhorst-Pack 方式^[32],能量收敛阈值为 10^{-10} a. u.,原子间相互作用力收敛阈值为 10^{-8} a. u.,电子波函数自洽计算收敛阈值取为 10^{-12} a. u.。其次采用密度泛函微扰理论研究晶格动力学性质^[33,34],声子谱计算采用 $3 \times 3 \times 3$ 的 $\mathbf{q}$ 网格。玻尔兹曼方程和

Wigner 热输运方法中计算二阶力常数均采用 $3 \times 3 \times 3$ 的超胞,三阶和四阶力常数计算采用 $4 \times 4 \times 4$ 的超胞。三阶力常数计算考虑了第一至第六近邻原子间的相互作用。一般来说,越高阶的力常数,原子相互作用有效距离越小。因此,对于四阶力常数,由于算力限制,本文只考虑第一近邻原子间相互作用。最后用 ShengBTE 软件选取 $42 \times 42 \times 42$ 的 q 网格计算体材料 Si 和热电材料 PbTe 的晶格热导率^[21,22]。

2.2 Si 和 PbTe 晶格热导率计算研究

本文以半导体 Si 和热电材料 PbTe 为例,应用上述 4 种晶格热导率基础理论,结合第一性原理计算,研究固体材料热输运性质。图 1 展示 Si 晶格热导率随温度的变化。实心点线分别对应 Wigner, Slack 和 Boltzmann 方法计算的结果,其中 Boltzmann 计算包含了四声子相互作用。空心四边形来自 Green-Kubo 方法计算的结果^[26],空心五边形来源于 Glassbrenner 等人实验测得的 Si 热导率数据^[35]。可以看到 4 种不同理论方法计算结果与实验基本一致。Slack 和 Boltzmann 方法计算结果很接近。低温情况下 Wigner, Slack 和 Boltzmann 方法计算结果稍低于 Green-Kubo 计算结果,高温时都趋于同一值。

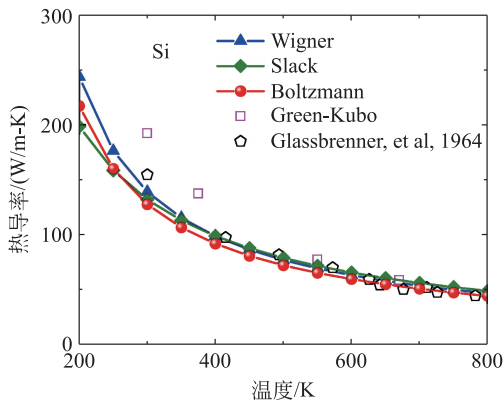


图 1 硅(Si)晶格热导率随温度的变化

其中实心点线对应 Wigner, Slack 和 Boltzmann 方法计算的结果,空心四边形为 Green-Kubo 方法计算的结果^[26],空心五边形为实验测得的 Si 热导率数据^[35]

图 2 展示了 PbTe 晶格热导率随温度的变化,其中灰色(三角形、菱形、圆、方框)分别对应 Wigner, Slack, Boltzmann 和 Green-Kubo 计算结果^[36,37],灰色五角星数据来源 Morelli 和 He 等人实验测量的 PbTe 晶格热导率^[38,39]。可以看到热导率随温度的升高逐渐下降,这主要是由于温

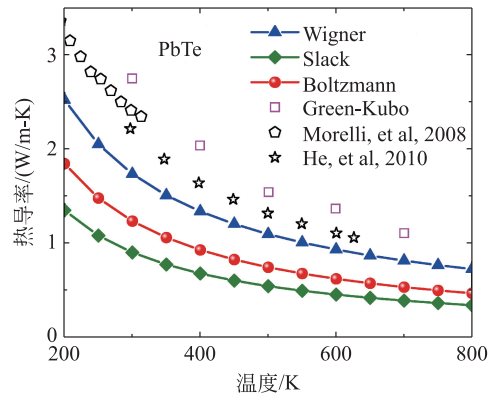


图 2 碲化铅(PbTe)晶格热导率随温度的变化

其中灰色(三角形、菱形、圆、方框)分别对应 Wigner, Slack, Boltzmann 和 Green-Kubo 方法计算的结果^[36,37],灰色五角星数据来源不同实验测得的 PbTe 热导率^[38,39]

度升高晶格振动引起的声子散射增强所致。此外,Slack 方法模拟结果略小于 Boltzmann 的值。由式(1)可知 Slack 模型对 Grüneisen 参数具有很强的依赖性^[37],因此选取合适的参数值相当重要。对比之下,Wigner 和 Green-Kubo 方法计算的热导率更接近实验值。由于 PbTe 具有很强的非简谐效应,温度升高时声子模式常出现软化现象。Boltzmann 方法基于零温下三阶和四阶力常数计算,没有考虑温度引起的动力学矩阵修正和声子模式软化。Wigner 方法考虑了格波相干性,因此计算结果比 Boltzmann 和 Slack 方法更接近实验值。与基于微扰方法不同,第一性原理分子动力学计算考虑了所有阶声子散射效应。对于非谐性很强的材料,声子寿命一般较短,平均自由程很小,因此采用 Green-Kubo 方法计算结果更加准确。

尽管如此,理论与实验也存在误差,如测量样品的纯度、仪器精度等因素引起的,计算中常忽略了杂质、缺陷散射,同时第一性原理计算赝势的选取、自旋-轨道耦合作用等也有一定的影响。晶体势能面的重新分布会改变原子相互作用,从而导致图 1 和 2 中的热导率有一定的误差。

总之,对于非简谐性很弱的晶体材料如 Si 等,采用 Slack, Boltzmann, Wigner 和 Green-Kubo 方法计算晶格热导率是有效的,与实验一致,但是对于非谐性较强的材料如 PbTe,后两种方法计算结果更加准确。Wigner 理论考虑了晶格振动中格波的相位相干性对热输运的贡献,Green-Kubo 方法可用于模拟多晶或非晶材料的热导率,因此适用范围更广泛。

3 总结

本文主要介绍了四种计算晶格热导率的理论方法,比较分析了 Slack 模型、Boltzmann 方程、Wigner 热输运理论和 Green-Kubo 方法。结合第一性原理密度泛函理论电子结构和声子谱计算,考虑晶格非谐效应,模拟了半导体 Si 和热电材料 PbTe 的热导率。由于 PbTe 具有很强的非简谐效应,声子散射显著大于 Si 的散射率,解释了二者热导率差异的原因。该研究为探索固体材料热传导性质提供了理论基础。

参 考 文 献

- [1] MOORE G E. Cramming more components onto integrated circuits[J]. Proceedings of the IEEE 1998, 86(1): 82-85.
- [2] WALDROP M M. The chips are down for Moore's law[J]. Nature, 2016, 530(7589): 144-147.
- [3] GIRI A, HOPKINS P E. Achieving a better heat conductor[J]. Nature Materials, 2020, 19(5): 482-484.
- [4] GU X, WEI Y, YIN X, LI B, YANG R. Phononic thermal properties of two-dimensional materials[J]. Review of Modern Physics, 2018, 90(4): 041002.
- [5] GEBAUER R, CAR R. Kinetic theory of quantum transport at the nanoscale[J]. Physical Review B, 2004, 70(12): 125324.
- [6] KANG J S, LI M, WU H, et al. Experimental observation of high thermal conductivity in boron arsenide[J]. Science, 2018, 361(6402): 575-578.
- [7] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals[J]. Nature, 2014, 508(7496): 373-377.
- [8] LEE S, ESFARJANI K, LUO T, et al. Resonant bonding leads to low lattice thermal conductivity[J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 3525.
- [9] FRENKEL J. On the transformation of light into heat in solids[J]. Physical Review, 1931, 37(10): 17-44.
- [10] DEBYE P. Zur theorie der spezifischen warmen[J]. Annalen der Physik, 1912, 344(14): 789-839.
- [11] ZIMAN J M. Electrons and phonons: The theory of transport phenomena in solids[M]. New York: Oxford University Press, 2001.
- [12] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [13] WANG B, Ge W. Historical survey on Born-Huang equations; In memory of 100 anniversary of professor Kun Huang' Birthday[J]. Physics and Engineering, 2019, 29(5): 3-7.
- [14] PAN Z, LU G, LI X, et al. Remarkable heat conduction mediated by non-equilibrium phonon polaritons[J]. Nature, 2023, 623(7986): 307-312.
- [15] TOGO A, CHAPUT L, TANAKA I. Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones[J]. Physical Review B, 2015, 91(9): 094306.
- [16] WARD A, BROID D A. Intrinsic phonon relaxation times from first-principles studies of the thermal conductivities of Si and Ge[J]. Physical Review B, 2010, 81(8): 085205.
- [17] OMINI M, SPARAVIGNA A. Beyond the isotropic-model approximation in the theory of thermal conductivity[J]. Physical Review B, 1996, 53(14): 9064.
- [18] WANG A, SHENG Y.-F, BAO H. Recent advances in thermal transport theory of metals[J]. Acta Physica Sinica 2024, 73(3): 037201.
- [19] FANG Y, SHEN H, CUI X, HUANG Z, FENG R, LIAO D, PANG X. Heat conductivity of poor heat conductor by plane heat source method with constant heating rate under quasi-steady state and its COMSOL simulation[J]. Physics and Engineering, 2023, 33(5): 87-94.
- [20] SLACK G A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1973, 34(2): 321-335.
- [21] LI W, CARRETE J, KATCHO N A, et al. ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons[J]. Computer Physics Communications, 2014, 185(6): 1747-1758.
- [22] HAN Z, YANG X, LI W, FENG T, RUAN X. FourPhonon: An extension module to ShengBTE for computing four-phonon scattering rates and thermal conductivity[J]. Computer Physics Communications, 2022, 270: 108179.
- [23] SHI H.-X, YANG K.-K, LUO J.-W. Origin of abnormal thermal conductivity in group III-V boron compound semiconductors[J]. Acta Physica Sinica 2021, 70(14): 147302.
- [24] SIMONCELLI M, MARZARI N, MAURI F. Unified theory of thermal transport in crystals and glasses[J]. Nature Physics, 2019, 15(8): 809-813.
- [25] SIMONCELLI M, MARZARI N, MAURI F. Wigner Formulation of thermal transport in solids[J]. Physical Review X, 2022, 12(4): 041011.
- [26] CARBOGNO C, RAMPRASAD R, SCHEFFLER M. Ab initio Green-Kubo approach for the thermal conductivity of solids[J]. Physical Review Letters, 2017, 118(17): 175901.
- [27] MARCOLONGO A, UMARI P, BARONI S. Microscopic theory and quantum simulation of atomic heat transport[J]. Nature Physics, 2016, 12(1): 80-84.
- [28] GIANNOZZI P, BARONI S, BONINI N, et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(39): 395502.
- [29] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including

- exchange and correlation effects[J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [30] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [31] GUO F, WANG Y, YIN G. The influence of the different pseudopotentials on calculations of the phonon spectrum for graphene: A first-principles study[J]. *Physics and Engineering*, 2016, 26(5): 66-70.
- [32] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188.
- [33] BARONI S, DE GIRONCOLI S, DAL CORSO A, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2001, 73(2): 515.
- [34] BORN M, HUANG K. *Dynamical theory of crystal lattices*[M]. London: Oxford University Press, 1954.
- [35] GLASSBRENNER C J, SLACK G. A. Thermal conductivity of silicon and germanium from 3°K to the melting point[J]. *Physical Review*, 1964, 134(4A): A1058-A1069.
- [36] QIU B, BAO H, ZHANG G, et al. Molecular dynamics simulations of lattice thermal conductivity and spectral phonon mean free path of PbTe: Bulk and nanostructures[J]. *Computational Materials Science*, 2012, 53(1): 278-285.
- [37] ZHANG Y, KE X, CHEN C, et al. Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles study[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(2): 024304.
- [38] MORELLI D T, JOVOVIC V, HEREMANS J P. Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic I-V-VI₂ semiconductors[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(3): 035901.
- [39] HE J, GIRARD S N, KANATZIDIS M G, et al. Microstructure-lattice thermal conductivity correlation in nanostructured PbTe_{0.7}S_{0.3} thermoelectric materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(5): 764-772.