

Первопринципные расчеты транспортных свойств алюминия на основе решения кинетического уравнения методом Аллена в рамках псевдопотенциального подхода

И. С. Гальцов^{1,2} и Д. В. Минаков¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: galtsov.is@phystech.edu

Статья поступила в редакцию 13 ноября 2024 г.

Аннотация. В данной работе представлена первопринципная реализация метода расчета транспортных свойств материалов с использованием вариационного метода наименьшего порядка в формулировке Аллена для решения кинетического уравнения. Впервые в рамках реализации метода Аллена для интегрирования в зоне Бриллюэна применена процедура интерполяции Ванье для зонной структуры, фононного спектра и матричных элементов электрон-фононного взаимодействия. Это нововведение существенно расширяет возможности применения данного метода. Подробно описаны технические аспекты выбранной методики и приведены результаты расчетов удельного сопротивления и электронной теплопроводности алюминия. Выполнен анализ сходимости результатов расчетов для различных сеток в обратном пространстве и сравнительный анализ методов интегрирования в зоне Бриллюэна. Продемонстрировано отличное согласие с экспериментальными данными в широком диапазоне температур в твердой фазе. <https://doi.org/10.33849/2024303>

1. ВВЕДЕНИЕ

Расчеты транспортных свойств материалов, таких как удельное сопротивление и теплопроводность, являются ключевыми для понимания поведения электронов в твердых телах, особенно в металлах. Эти свойства играют центральную роль в различных областях науки и техники, включая электронику и термоэлектрические устройства. Одним из основных подходов для описания указанных свойств является решение кинетического уравнения (КУ) Больцмана, которое учитывает рассеяние электронов на квантах колебаний кристаллической решетки — фононах — в виде интеграла столкновений. Пожалуй, наиболее распространенным методом для численных расчетов транспортных свойств в рамках КУ является приближение постоянного времени релаксации [1], которое предоставляет сильно упрощенное описание транспортных свойств. В рамках данного приближения единственным параметром, определяющим величину электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ), служит время свободного пробега τ , которое обычно подбирается из некоторых эмпирических соображений. Необходимо отметить, что это приближение не всегда приводит даже к удовлетворительному согласию с экспериментальными данными. Особенно сильное расхождение наблюдается при наличии сложных механизмов рассеяния, таких как анизотропия ЭФВ, характерная для многих веществ, в том числе простых металлов [2].

Для решения КУ применяются и другие методы, среди которых можно выделить решение методом итераций [3], а также приближение усредненного ЭФВ [4]. В рамках данной работы мы воспользовались вариационным методом наименьшего порядка (ВПНП, LOVA) для решения КУ. Одним из первых, кто применил данный метод для отыскания решения КУ, был Займан [5]. Одним из существенных недостатков полученных Займаном формул для электро- и теплопроводностей является входящий в них параметр числа электронов прово-

димости в единице объема кристалла [6]. Данный параметр может принимать нецелые значения и предполагается известным из некоторых дополнительных соображений.

Позднее Аллен внес существенный вклад в развитие метода ВПНП [7, 8], который более аккуратно учитывает процессы ЭФВ-рассеяния. Метод Аллена позволяет учесть более тонкие особенности поверхности Ферми с использованием гармоник Ферми-поверхности, также введенных Алленом [9].

Ранее метод ВПНП как в формулировке Займана [6], так и в обобщенном виде Аллена [2, 10, 11] был применен для первопринципных расчетов транспортных свойств различных металлов. Эти расчеты опираются на предварительные вычисления электронной зонной структуры методом теории функционала плотности (ТФП). Помимо этого, для метода ВПНП требуются фононный спектр и матричные элементы (МЭ) ЭФВ. Эти величины также возможно вычислять первопринципными методами, например, при помощи теории возмущений функционала плотности (ТВФП) [12]. Стоит отметить, что для достижения сходимости в подходе ВПНП требуется интегрирование электронных и фононных свойств в обратном пространстве на достаточно густых сетках в зоне Бриллюэна (ЗБ). Это требует гораздо более существенных вычислительных ресурсов по сравнению с указанными выше приближениями постоянного времени релаксации и усредненного ЭФВ. Для облегчения расчетов интегралов в ЗБ может быть применена процедура интерполяции электронных и фононных энергий, а также МЭ ЭФВ, с грубых сеток, где расчеты проведены ТФП, на более густые. Одна из таких интерполяционных процедур опирается на формализм максимально локализованных функций Ванье (МЛФВ) [13–15] — далее в тексте “интерполяция Ванье”.

Ранее метод Аллена был реализован в рамках полноэлектронных расчетов ТФП [10, 11]. В недавней

работе [2] были представлены расчеты, основанные на псевдопотенциальном подходе. Использование псевдопотенциального приближения в ТФП значительно расширяет возможности масштабирования расчетов на более сложные структуры. Однако в работе [2] применялся псевдопотенциал, сохраняющий норму, который проще в реализации, но менее точен по сравнению с PAW (projector augmented waves) потенциалом [16]. Другим ограничением таких расчетов, как уже было сказано, является необходимость использования густых сеток в ЗБ. В упомянутых исследованиях техника интерполяции в ЗБ не применялась, а все предварительные расчеты выполнялись на густых сетках первопринципными методами, что существенно ограничивало максимально допустимые размеры сеток в ЗБ. Наконец, стоит отметить, что на данный момент отсутствуют открытые программные коды, реализующие метод Аллена в рамках псевдопотенциального подхода.

В данной работе мы впервые реализовали метод Аллена с применением псевдопотенциального подхода в формулировке PAW для предварительных расчетов ТФП и ТВФП. Для ускорения расчетов на густых сетках в ЗБ впервые в рамках реализации данного метода была использована процедура интерполяции Ванье. Реализация этих нововведений требует тщательного анализа сходимости и влияния параметров моделирования на точность расчетов.

Для проверки предложенной реализации метода Аллена нами проведены расчеты удельного сопротивления и электронной теплопроводности чистого алюминия в твердой фазе, транспортные свойства которого хорошо изучены экспериментально. Получены температурные зависимости указанных величин вплоть до точки плавления. Особое внимание уделено техническим деталям расчетов, включая сходимость интегралов в ЗБ в зависимости от размера сеток. Также рассмотрены различные методы интегрирования в зоне Бриллюэна. Отметим, что первопринципный расчет транспортных свойств алюминия на основе решения кинетического уравнения методом Аллена в рамках псевдопотенциального подхода ранее в литературе не был представлен.

Статья организована следующим образом: раздел 2 посвящен краткому обзору метода Аллена, далее в разделе 3 подробно рассказано о процедуре проведения расчетов и параметрах моделирования, в разделе 4 представлены результаты, полученные для алюминия, и приведено сравнение с экспериментальными данными. Наконец, раздел 5 подводит итоги выполненной работы.

2. ОБЗОР МЕТОДА АЛЛЕНА

В данном разделе коротко описан метод решения линейаризованного кинетического уравнения Больцмана в рамках вариационного приближения наименьшего порядка. Данный подход был описан Алленом в [7, 8]. Число электронов в состоянии, характеризуемом набором квантовых чисел $k = (\mathbf{k}n)$, определяется функцией распределения F_k . Здесь $\mathbf{k}$ — волновой вектор электрона в зоне Бриллюэна и n — номер зоны. Если к материалу не приложено внешнее электрическое поле и нет градиента температуры, функция F_k является распределением Ферми–Дирака $f_k = [\exp(\beta\epsilon_k) + 1]^{-1}$ (всюду в работе энергия электронов отсчитывается от химического потенциала μ). В присутствии малого внешнего возмущения

распределение F_k может быть записано в виде

$$F_k = f_k + \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right) \phi_k,$$

где введена функция ϕ_k , линейная по полю $\mathbf{E}$ и градиенту температуры ∇T .

При помощи функции распределения выражения для электрического тока и потока тепла можно записать в форме (множитель 2 возникает из-за вырождения по спину)

$$j_e = -2e \sum_k v_x(k) \phi_k \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right) = \sigma E, \quad e > 0, \quad (1)$$

$$j_Q = 2 \sum_k \epsilon_k v_x(k) \phi_k \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k}\right) = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (2)$$

Выписанные формулы подразумевают, что внешнее возмущение направлено вдоль оси x , а среда обладает кубической симметрией, поэтому и отклик направлен туда же. Электронные скорости $\mathbf{v}_k$ представляют собой градиенты электронных энергий по $\mathbf{k}$ -точкам $\mathbf{v}_k = (1/\hbar)\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon_k$. Важно отметить, что в (1) и (2) не учтены термоэлектрические эффекты, учет которых вносит малую поправку в рамках рассматриваемого приближения [8].

Таким образом, для определения электропроводности σ и теплопроводности κ требуется знание поправок ϕ_k к равновесной функции распределения. Для их нахождения служит линейаризованное уравнение Больцмана [17]

$$\left(eE + \frac{\epsilon_k}{T} \frac{dT}{dx}\right) v_x(k) \frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} = \sum_{k'} Q_{kk'} \phi_{k'}. \quad (3)$$

Здесь $Q_{kk'}$ — оператор рассеяния, физический смысл которого становится хорошо понятен, если выписать его связь с вероятностью перехода $P_{kk'}$ электрона из состояния k в состояние k' в единицу времени [17]:

$$P_{kk'} = -TQ_{kk'}, \quad k \neq k'.$$

Эта величина имеет важное значение в теории квантовомеханических переходов, для нее записывается золотое правило Ферми. В частности, в случае электрон-фононного взаимодействия

$$P_{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}\nu} |g_{kk'}^{\mathbf{q}\nu}|^2 f(\epsilon_k)(1 - f(\epsilon_{k'})) \times [(n(\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}, T) + 1)\delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'} - \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}) + n(\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}, T)\delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu})]. \quad (4)$$

Приведенное выражение дает вероятность перехода электрона в процессе взаимодействия с фононом, имеющим волновое число $\mathbf{q}$ и поляризацию ν . В этой формуле $n(\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}, T)$ — распределение Бозе–Эйнштейна для фононов в решетке с температурой T , $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ — частота фонона, $g_{kk'}^{\mathbf{q}\nu}$ — МЭ ЭФВ, который определяет вероятность рассеяния электрона из начального состояния k в конечное k' в результате излучения фонона с $\mathbf{q}$ и ν (первое

слагаемое в квадратных скобках) или его поглощения (второе слагаемое).

Решение уравнения (3) было предложено искать путем подстановки в него приближенного решения для обоих токов (1), (2) в следующей форме:

$$\phi_k^{(E,0)} = -eE v_x(k) \tau_E, \quad (5)$$

$$\phi_k^{(Q,0)} = -\frac{dT}{dx} \frac{\epsilon_k}{T} v_x(k) \tau_Q. \quad (6)$$

Введенные здесь параметры τ_E и τ_Q имеют размерность времени. После подстановки (5) и (6) в (1) и (2) получим выражения ВПНП для электро- и теплопроводности:

$$\sigma^{(0)} = 2N(0) \langle v_x^2 \rangle e^2 \tau_E, \quad (7)$$

$$\kappa^{(0)} = 2N(0) \langle v_x^2 \epsilon^2 \rangle e^2 \tau_Q / T. \quad (8)$$

Здесь введены короткие обозначения для средних (под $N(0)$ подразумевается плотность электронных состояний на энергии Ферми):

$$N(0) \langle v_x^2 \rangle = \sum_k v_x^2(k) \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) \approx \sum_k v_x^2(k) \delta(\epsilon_k),$$

$$\begin{aligned} N(0) \langle v_x^2 \epsilon^2 \rangle &= \sum_k v_x^2(k) \epsilon_k^2 \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) \\ &\approx (1/3) (\pi k_B T)^2 \sum_k v_x^2(k) \delta(\epsilon_k). \end{aligned}$$

В результате дальнейших весьма нехитрых, но громоздких преобразований [8, 17] получаются следующие итоговые выражения ВПНП для удельного сопротивления и теплопроводности:

$$\rho^{(0)} = \frac{1}{\sigma^{(0)}} = \frac{2\pi V k_B T}{e^2 \hbar N(0) \langle v_x^2 \rangle} \int_0^\infty \frac{d\Omega}{\Omega} \frac{x^2}{\sinh^2 x} \alpha_{tr}^2 F(1, \Omega), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa^{(0)}} &= \frac{6V}{\pi \hbar k_B N(0) \langle v_x^2 \rangle} \int_0^\infty \frac{d\Omega}{\Omega} \frac{x^2}{\sinh^2 x} \\ &\times \left[\alpha_{tr}^2 F(1, \Omega) \left(1 + \frac{x^2}{\pi^2} \right) + \frac{3x^2}{\pi^2} \alpha_{tr}^2 (-1, \Omega) \right]. \quad (10) \end{aligned}$$

Здесь V — объем элементарной ячейки, $x = \Omega/(2k_B T)$, а обозначение для подынтегрального выражения $\alpha_{tr}^2 F(\pm 1, \Omega)$

$$\begin{aligned} \alpha_{tr}^2 F(\pm 1, \Omega) &= \frac{1}{2N(0) \langle v_x^2 \rangle} \sum_{\mathbf{q}\nu} \delta(\Omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \\ &\times \sum_{k k'} |g_{kk'}^{\mathbf{q}\nu}|^2 (v_x(k) - v_x(k'))^2 \delta(\epsilon_k) \delta(\epsilon_{k'}) \quad (11) \end{aligned}$$

было введено Алленом и названо транспортной спектральной функцией по аналогии со спектральной функцией Элиашберга из теории электрон-фононного взаимодействия и сверхпроводимости [18].

В заключение этого раздела особо отметим важный высокотемпературный предел приведенных выражений для транспортных свойств (9), (10) [8]:

$$\rho^{(0)} = \frac{\pi V k_B T}{e^2 \hbar N(0) \langle v_x^2 \rangle} \lambda_{tr}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{\kappa^{(0)}} = \frac{3V}{\pi \hbar k_B N(0) \langle v_x^2 \rangle} \lambda_{tr}, \quad (13)$$

где λ_{tr} — безразмерная величина, транспортный аналог параметра, традиционно обозначаемого λ в теории сверхпроводимости. Он полезен для оценки величины электрон-фононного взаимодействия и температуры сверхпроводящего перехода [17]:

$$\lambda_{tr} = 2 \int_0^\infty \frac{d\Omega}{\Omega} \alpha_{tr}^2 F(1, \Omega). \quad (14)$$

В рамках данной работы величина λ_{tr} интересна в первую очередь для оценки величин удельного сопротивления и теплопроводности при высоких температурах. Из (12) видно, что удельное сопротивление в этом пределе должно быть прямо пропорционально температуре, а из (13) — что величина теплопроводности должна выйти на некоторое постоянное значение.

3. МЕТОДИКА И ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТОВ

Всю последовательность расчетов для получения итоговых результатов для транспортных свойств можно разделить на три основные части. В первой части выполняются предварительные первопринципные расчеты электронных свойств методом ТФП (электронный спектр $\epsilon_{\mathbf{k}n}$, электронные скорости $v_{\mathbf{k}n}$), фононных свойств на основе ТВФП (фононный спектр $\omega_{\mathbf{q}\nu}$) и МЭ ЭФВ также методом ТВФП ($g_{kk'}^{\mathbf{q}\nu}$). Эта группа расчетов была проведена полностью в пакете Quantum ESPRESSO (далее QE) [19]. Во второй части на основе электронных и фононных свойств, полученных на первом этапе для грубых сеток $\mathbf{k}$ - и $\mathbf{q}$ -точек, при помощи отдельного модуля EPW (Electron Phonon Wannier) [20] для QE формируется желаемый набор МЛФВ, который используется впоследствии для процедуры интерполяции в обратном пространстве.

Наконец, на третьем этапе проводятся расчеты для спектральной функции по формулам (11) на гораздо более густых сетках при помощи интерполяции Ванье. Формулы, по которым производится интерполяция, также реализованы в EPW, но в этом модуле не поддерживан расчет транспортной спектральной функции Аллена. Также в нем есть лишь один способ интегрирования в ЗБ — метод суммирования “функций-размытий” для дельта-функций Дирака (например, часто применяется гауссово размытие: $1/\sqrt{2\pi\sigma} \cdot F(\epsilon/\sigma)$, $F(x) = \exp(-x^2/2)$ с параметром размытия σ). Существенным недостатком метода размытия является необходимость тщательного согласования и проверки сходимости для параметров σ и плотности $\mathbf{k}$ -точек для интегрирования. Этот недостаток полностью отсутствует в альтернативном способе интегрирования в ЗБ — методе тетраэдров [21], [22]. Этот подход требует проверки сходимости лишь по числу $\mathbf{k}$ -точек и, как правило, дает заметно более точное

описание характерных особенностей в плотности состояний электронов, фононов и, самое главное для метода Аллена, транспортной спектральной функции. Отдельно стоит отметить, что формулировка метода тетраэдров для двойных дельта-функций (как в (11)) была также предложена Алленом [22].

В связи с описанными проблемами, присутствующими в EPW, мы выполнили численную реализацию метода Аллена в виде отдельной программы, которая использует EPW как стороннюю библиотеку для интерполяционных процедур. Расчет транспортной спектральной функции возможно выполнять как при помощи размытия дельта-функций в (11), так и при помощи метода тетраэдров. На основе найденных спектральных функций далее возможно получить удельное сопротивление (9) и теплопроводность (10) для заданного диапазона температур в твердой фазе. В этих выражениях в знаменателе присутствует транспортная плотность состояний на энергии Ферми $N(0)\langle v_x^2 \rangle$, также рассчитываемая методом тетраэдров.

Первопринципные расчеты в QE проводились в рамках псевдопотенциального подхода с применением формализма PAW. Обменно-корреляционный функционал в форме GGA PBE [23] использовался во всех расчетах. Рассматривалась элементарная ячейка алюминия, предварительно была проведена релаксация параметра гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) и получено значение $a = 4.047 \text{ \AA}$, использованное далее во всех QE-расчетах. Параметр обрезания при разложении волновых функций в базисе плоских волн во всех расчетах составлял $E_{\text{cut}} = 1200 \text{ эВ}$. Было выбрано два варианта для исходной однородной грубой сетки $\mathbf{k}$ -точек в ЗБ: $6 \times 6 \times 6$ и $8 \times 8 \times 8$. При расчете фононных свойств были выставлены в точности такие же соответствующие сетки $\mathbf{q}$ -точек. Эти однородные сетки в QE построены по схеме Монкхорста–Пака [24].

В приведенных далее расчетах с помощью модуля EPW для формирования желаемых МЛФВ (фактически на этом этапе происходит обращение к другому известному коду Wannier90 [15]) требуется задать диапазон из J электронных зон, для которых нужно провести интерполяцию Ванье. Основная проблема на данном этапе состоит в том, что электронные зоны для большинства материалов, даже простых металлов, “переплетаются” (т.е. между ними отсутствует энергетическая щель заметной величины) в определенных участках ЗБ. Для того, чтобы более точно восстановить зонную структуру путем интерполяции Ванье, в EPW-расчетах может быть применена процедура “распутывания” зон (disentanglement), предложенная в [25] и реализованная в Wannier90. Для применения процедуры задаются два энергетических окна: “внешнее” (E_{outer}) и “замороженное” (E_{frozen}). В случае с алюминием в данной работе мы выбрали $E_{\text{outer}} = 70 \text{ эВ}$ и $E_{\text{frozen}} = 30 \text{ эВ}$. Применение этой процедуры не обязательно, но качество интерполированной зонной структуры без “распутывания” оказалось заметно хуже и не приведено далее в результатах.

Заключительная часть расчетов была проведена в авторской программе. Происходило считывание МЛФВ, сформированных на предыдущем этапе, и последующий расчет транспортной спектральной функции по формуле (11) с вспомогательным вызовом про-

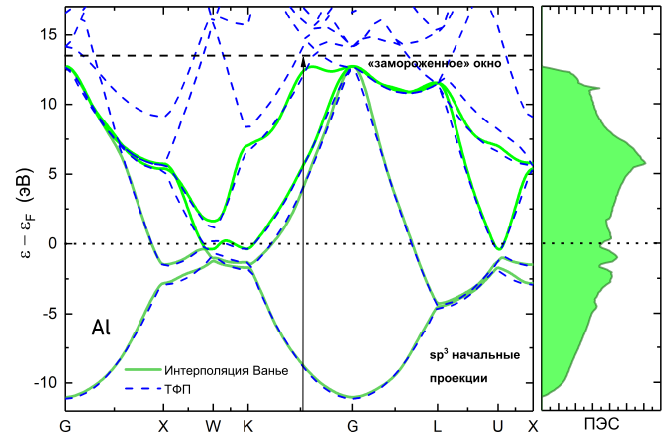


Рисунок 1. Зонная структура алюминия вдоль пути точек высокой симметрии ГЦК решетки. Синим показаны зоны, рассчитанные по ТФП, зеленым — результаты интерполяции Ванье. Видно отличное согласие результатов, по крайней мере, внутри “замороженного” окна. Справа приведена рассчитанная методом тетраэдров плотность электронных состояний.

цедур EPW для интерполяции не только электронных энергий, но также энергий фононов и МЭ ЭФВ, как описано в [14]. О выборе сеток для интерполяции Ванье и о сходимости подробнее сказано в следующем разделе. Там же приведены итоговые результаты для транспортных свойств.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки изложенного первопринципного подхода к нахождению транспортных свойств мы провели расчеты для удельного сопротивления и электронной теплопроводности твердого алюминия. Выбор материала для валидации обусловлен в первую очередь тем, что алюминий обладает достаточно простой электронной структурой, которая хорошо описывается моделью свободных электронов. Таким образом, нам удалось тщательно проверить качество Ванье-интерполяции при описании зонной структуры и фононного спектра.

Результаты для зонной структуры алюминия вдоль пути $G-X-W-K-G-L-U-X$ (стандартные обозначения точек высокой симметрии для ГЦК решетки) в первой зоне Бриллюэна показаны на рисунке 1 (энергии отсчитываются от энергии Ферми). Синим цветом на этом рисунке показан электронный спектр, полученный из полноценного расчета ТФП (без интерполяции). В данном расчете только две зоны пересекают энергию Ферми алюминия. В качестве начального приближения для локализованных функций Ванье мы применили проектирование на sp^3 -гибридизованные электронные орбитали. Такой выбор позволяет охватить четыре зоны, изображенные зеленым цветом на рисунке 1. Видно очень хорошее согласие результатов интерполяции с данными расчета ТФП не только вблизи уровня Ферми, но и в достаточно широкой области сверху и снизу от него. Исходные грубые сетки составляли $8 \times 8 \times 8 / 8 \times 8 \times 8$ для $\mathbf{k}$ - и $\mathbf{q}$ -точек соответственно. Важно обратить внимание, что столь заметного

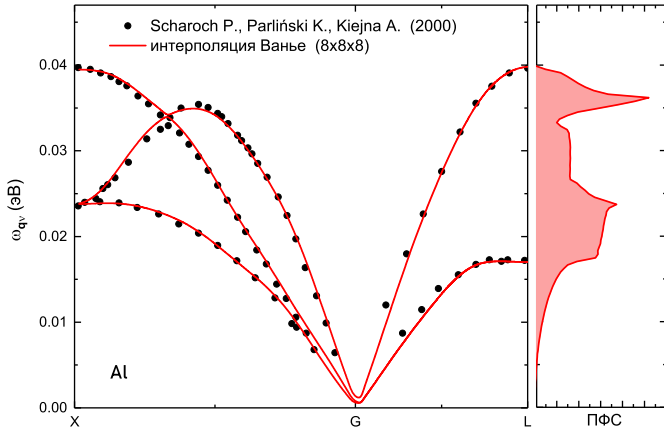


Рисунок 2. Фононная дисперсия алюминия. Результаты расчета ТВФП и результаты интерполяции Ванье полностью совпадают, показаны только результаты интерполяции. Для сравнения нанесены данные эксперимента из [26], с которыми также наблюдается хорошее согласие. Справа приведена плотность состояний фононов, полученная методом тетраэдров.

согласия удалось добиться во многом благодаря заданию достаточно большой величины “замороженного” окна в процедуре “распутывания” зон (ширина окна составила 30 эВ). Приведенная справа на том же рисунке плотность электронных состояний алюминия, полученная на основе зон из интерполяции Ванье методом тетраэдров, демонстрирует известную корневую зависимость.

При описании фононных свойств при помощи интерполяции Ванье была получена дисперсионная кривая, приведенная на рисунке 2. На том же рисунке показаны результаты эксперимента [26]. Наблюдается отличное согласие с результатами интерполяции Ванье. При этом на рисунке не показаны результаты для расчета ТВФП, так как они оказались полностью идентичны интерполированным.

На рисунке 3 показана сходимость по сеткам $\mathbf{k}$ - и $\mathbf{q}$ -точек для транспортной спектральной функции $\alpha^2 F(+1, \Omega)$ (11). Основная часть расчетов была выполнена для начальных грубых сеток $6 \times 6 \times 6 / 6 \times 6 \times 6$ (первой указана сетка $\mathbf{k}$ -точек). При этом сходимость можно считать достигнутой для соотношения густых сеток $32 \times 32 \times 32 / 10 \times 10 \times 10$, что видно из рисунка 3. Также нами были выполнены расчеты и для более густых начальных сеток $8 \times 8 \times 8 / 8 \times 8 \times 8$. Пик на частоте около 8 ТГц, соответствующий продольным колебаниям решетки, является самым заметным и присутствует на всех приведенных кривых, однако его высота немного различается в зависимости от выбранного метода и плотности сеток. Например, красная и синяя линии (густые сетки для метода гауссова размытия) показывают более сглаженные и менее выраженные пики, чем зеленая пунктирная линия (метод тетраэдров). Видно, что метод тетраэдров подчеркивает детали спектральной функции и делает пики более выраженными, чем при гауссовом размытии. Видно, что смена начальных сеток приводит к занижению высокочастотного пика в спектральной функции. При этом интегральная величина λ_{tr} , описанная в (14),

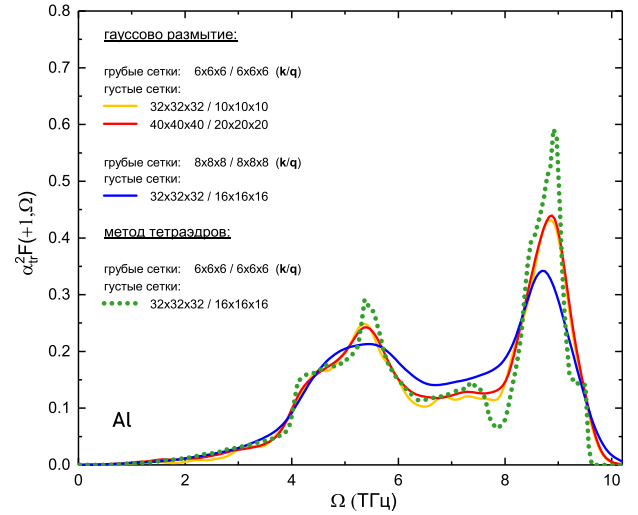


Рисунок 3. Транспортная спектральная функция алюминия, рассчитанная для различных сеток в обратном пространстве. Сходимость при начальных грубых сетках $6 \times 6 \times 6$ достигается для мелких сеток $32^3 / 10^3$. Отдельно проведен расчет для исходных грубых сеток $8 \times 8 \times 8$.

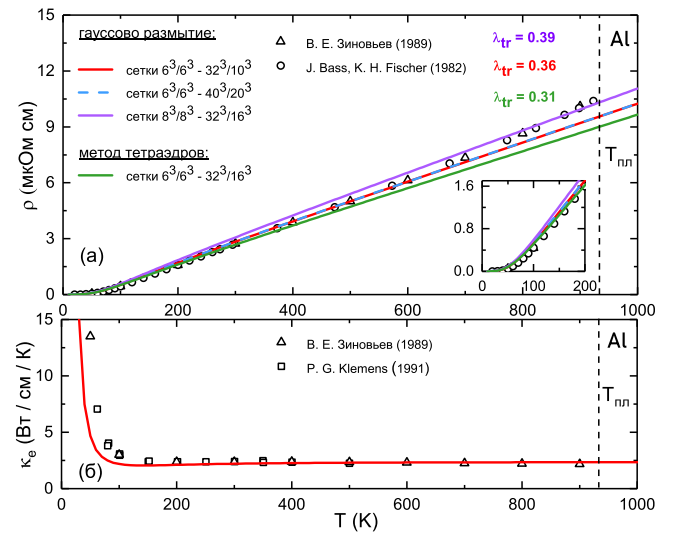


Рисунок 4. Результаты для транспортных свойств алюминия. (а) — Удельное сопротивление в зависимости от температуры. Различными цветами показаны результаты для набора грубых/мелких сеток. Также приведены величины λ_{tr} для этих сеток. Результаты в отличии с экспериментальными данными из [27] и [28], [29]. (б) — Электронная теплопроводность в зависимости от температуры. Отличное согласие со справочными данными.

слабо меняется, что, в свою очередь, практически не сказывается на ходе температурной зависимости удельного сопротивления, приведенной на рисунке 4.

Результаты для удельного сопротивления (рисунок 4(а)) демонстрируют превосходное согласие с известными экспериментальными данными [27] и [28] вне зависимости от выбранного метода интегрирования ЗБ (удивительно, но метод тетраэдров дает чуть худшее согласие в области температур выше 600 К по сравнению с гауссовым размытием дельта-функций). Не видно также и заметного отличия при увеличении густоты сеток

для интерполяции выше чем $32 \times 32 \times 32$ для **k**-точек и $10 \times 10 \times 10$ для **q**-точек. В области низких температур отчетливо виден криволинейный характер зависимости удельного сопротивления, касающийся оси температур при $T = 0$, что показано на вставке справа. При этом все полученные результаты идут чуть выше эксперимента. Кривая, полученная методом тетраэдров, согласуется лучше всего.

В области высоких температур, особенно в окрестности плавления, наблюдается наибольшее расхождение наших результатов с данными экспериментов (порядка 5% для гауссова размытия и 8% для метода тетраэдров). Такое расхождение в первую очередь связано с необходимостью учета в этой области температур эффектов ангармонизма при описании колебаний кристаллической решетки. Так как использованная в работе методика принципиально учитывает лишь малые (гармонические) колебания решетки при описании фононных свойств и МЭ ЭФВ, описать криволинейный ход удельного сопротивления возможно только с учетом теплового расширения (например, из уравнения состояния). В будущем мы планируем обобщить выбранный метод расчета и применить квазигармоническое приближение для учета теплового расширения кристалла.

На рисунке 4(б) приведены результаты для электронной теплопроводности. Наблюдается отличное согласие с экспериментальными данными практически для всей области температур вплоть до плавления. Показаны только результаты, полученные при помощи гауссова размытия для исходных грубых сеток $6 \times 6 \times 6/6 \times 6 \times 6$ и густых сеток $32 \times 32 \times 32/10 \times 10 \times 10$. Отличие от хода экспериментальной зависимости при температурах ниже 100 К может быть связано с возбуждением длинноволновых акустических фононов, которые не могут быть учтены для ограниченного размера суперъячейки, используемого в расчетах по ТФП.

В завершение обсуждения результатов для транспортных свойств отметим справедливость выполнения соотношений (12) и (13). Действительно, как и ожидалось, удельное сопротивление демонстрирует линейный характер в области высоких температур, причем наклон прямой тем выше, чем выше величина константы ЭФВ λ_{tr} , определенной в (14). Электронная электропроводность, в свою очередь, выходит на плато с ростом T . На рисунке 4 значения параметра λ_{tr} показаны цветами в соответствии с цветами графиков. Мы оценили также значение λ_{tr} , опираясь на приведенные экспериментальные данные по теплопроводности и формулу (13). В качестве величин объема элементарной ячейки V и транспортной плотности состояний $N(0)\langle v_x^2 \rangle$ были взяты расчетные значения. Полученная таким способом оценка величины $\lambda_{\text{tr}}^* = 0.352$ отлично согласуется с усредненным величин, приведенных на рисунке 4: $\lambda_{\text{tr}} = 0.353$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлена реализация метода для расчета транспортных свойств материалов с использованием вариационного метода наименьшего порядка, предложенного Алленом, в сочетании с процедурой интерполяции Ванье для описания зонной структуры и фононного спектра. Применение интерполяции Ванье, впервые использованной авторами в рамках данного подхода, позволило значительно ускорить интегрирова-

ние в ЗБ, существенно увеличив плотность **k**- и **q**-точек и повысив точность расчетов электронных и фононных свойств.

Мы продемонстрировали высокую надежность реализованного метода расчета транспортных свойств на примере алюминия, получив отличное согласие с экспериментальными данными для удельного сопротивления и электронной теплопроводности.

Особое внимание уделено техническим аспектам интерполяции Ванье и анализу сходимости по густоте сеток в ЗБ. Сравнение различных методов интегрирования в ЗБ, таких как гауссово размытие дельта-функций и метод тетраэдров, показало, что метод тетраэдров обеспечивает более точное воспроизведение тонких деталей спектральной функции.

В заключение отметим, что предложенный подход может быть применен и для более сложных материалов, включая учет эффектов теплового расширения и ангармонизма колебаний кристаллической решетки. Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение расчетов в области высоких температур с использованием квазигармонического приближения, а также на расширение методики для описания сложных кристаллических структур и материалов с анизотропными свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру Российской академии наук, суперкомпьютерному центру Объединенного института высоких температур и центру коллективного пользования “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН за время, предоставленное ими для проведения расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ashcroft N W, Mermin N D and Rodriguez S 1978 *Am. J. Phys.* **46** 116–117
2. Xu B, Di Gennaro M and Verstraete M J 2020 *Phys. Rev. B* **102** 155128
3. Omini M and Sparavigna A 1997 *Nuovo Cimento D* **19** 1537–1564
4. Samsonidze G and Kozinsky B 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800246
5. Ziman J M 2001 *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids* (Oxford university press)
6. Giri A, Gaskins J T, Li L, Wang Y S, Prezhdov O V and Hopkins P E 2019 *Phys. Rev. B* **99** 165139
7. Allen P 1978 *Phys. Rev. B* **17** 3725
8. Pinski F J, Allen P B and Butler W H *Phys. Rev. B*
9. Allen P B 1976 *Phys. Rev. B* **13** 1416
10. Savrasov S Y and Savrasov D Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16487
11. Smirnov N 2022 *Phys. Rev. B* **106** 024109
12. Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A and Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
13. Marzari N, Mostofi A A, Yates J R, Souza I and Vanderbilt D 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1419–1475
14. Giustino F, Cohen M L and Louie S G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165108
15. Pizzi G et al 2020 *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 165902
16. Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
17. Allen P 1996 *Kluwer International Series In Engineering And Computer Science* 219–250
18. Allen P B and Mitrović B 1983 *Solid State Phys.* **37** 1–92

19. Giannozzi P *et al* 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 465901
20. Poncé S, Margine E R, Verdi C and Giustino F 2016 *Comput. Phys. Commun.* **209** 116–133
21. Lambin P and Vigneron J P 1984 *Phys. Rev. B* **29** 3430
22. Allen P 1983 *Phys. Status Solidi B* **120** 529–538
23. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
24. Monkhorst H J and Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
25. Souza I, Marzari N and Vanderbilt D 2001 *Phys. Rev. B* **65** 035109
26. Stedman R t and Nilsson G 1966 *Phys. Rev.* **145** 492
27. Зиновьев Владислав Евгеньевич 1989 *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник* (Металлургия)
28. Bass J and Fischer K H 1982 *Electrical Resistivity, Kondo and Spin Fluctuation Systems, Spin Glasses and Thermopower* vol 15 (Berlin: Springer)
29. Madelung O, Klemens P G, Neuer G, White G K, Sundqvist B and Uher C 1991 *Thermal Conductivity of Pure Metals and Alloys* vol 15 (Berlin: Springer)