

К теории теплопроводности диэлектриков при учете связи с термостатом (теория и численный эксперимент)

© С.О. Гладков, И.В. Гладышев

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), 119454 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 1 декабря 2003 г.)

Исследованы внутренние микроскопические диссипативные явления, имеющие место в кристаллических диэлектриках, в которых главным взаимодействием является связь всех подсистем с термостатом.

Показано, что в реальных физических случаях, если учитывается связь не только между взаимодействующими фоновыми подсистемами диэлектрика, но и с термостатом, процессы переброса для размера образца, меньшего некоторого критического значения L_0 , играют довольно слабую роль. Для этого случая доказано, что газ фононов „сверхтечет“ по объему без торможения и останавливается лишь благодаря взаимодействию с неподвижными поверхностными фононами термостата.

Численными методами установлено, что *umklapp*-процессы начинают проявляться лишь при высоких температурах T (когда T превышает величину, приблизительно равную $\Theta_D/4$, где Θ_D — температура Дебая) и для размеров образца L , больших L_0 , значение которого, согласно приведенным оценкам, должно быть порядка 10 см.

При построении теории теплопроводности в кристаллах принципиальное значение имеет, как известно, диссипативная картина установления внутреннего теплового равновесия в релаксирующих подсистемах.

Традиционным этапом окончательного установления равновесия в диэлектриках считался и до сих пор считается механизм переброса (так называемые *umklapp*-процессы (см., к примеру, монографии [1,2])), ответственный за релаксацию импульса системы фононов. Этот механизм впервые был введен в терминологию Р. Пайерлсом в 1929 г. Процессы переброса действительно играют чрезвычайно важную роль, однако лишь в том случае, если образец массивный. В самом деле, легко представить ситуацию, когда размер образца L сравнительно невелик и время свободного пробега фонона от границы до границы τ_0 есть L/c_s , где c_s — средняя скорость звука (так называемый кнудсенский случай). Поскольку же соответствующее время релаксации, обязанное перебросом, экспоненциально велико [1,2], с очевидностью можно утверждать, что часто может быть реализована ситуация, когда неравенство $\tau_u < L/c_s$ нарушается и становится обратным начиная с некоторых значений $L < \tau_u c_s$. С качественной точки зрения это означает, что фононы в этом случае получают любопытнейшую возможность „сверхтечь“, не успевая затормозиться *umklapp*-процессами. Окончательное же из торможение должно осуществляться только благодаря связи с термостатом, поскольку изучаемый образец в реальных условиях (как правило) должен находиться в контакте с тепловым резервуаром при фиксированной температуре T_0 . Это означает, что объемные неравновесные „сверхтекущие“ фононы, взаимодействуя в некотором слое δ с поверхностными равновесными и неподвижными фононами (которые находятся в непосредственном контакте с тепловым резервуаром), будут тормозиться ими и релаксация по импульсу прекратится. Исследованию именно такого случая и посвящена настоящая работа.

Предположим, что в результате некоторого внешнего воздействия (акустической волной или импульсным лазерным излучением) внутренняя фоновая подсистема диэлектрика была выведена из положения равновесия, а затем диэлектрик мгновенно поместили в термостат с температурой T_0 . Поставим перед собой цель описать ход установления внутренней релаксации с учетом связи всех фоновых подсистем с термостатом в поверхностном слое δ .

В результате контакта поверхности диэлектрика с некоторым тепловым резервуаром (рис. 1) у поверхностных трехмерных фононов в области δ за время $\tau_{\min} = \delta/c_l$, где c_l — продольная скорость звука, всегда большая поперечной скорости c_t , установилось равновесное бозевское распределение $\bar{N}_s = [\exp(\hbar\omega_{t,k}/T_0) - 1]^{-1}$, где $\omega_{t,l} = c_{t,l}k$ — дисперсия фононов, k — волновой вектор. Постоянную Больцмана k_B здесь и далее будем полагать равной единице.

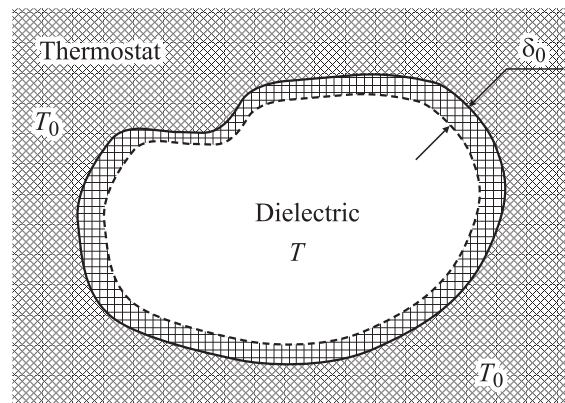


Рис. 1. Схематическое изображение области δ , благодаря связи с которой устанавливается равновесное состояние в системе объемных неравновесных фононов, в случае, когда размер образца $L < L_0$ (относительно L_0 см. текст статьи).

Сразу подчеркнем, что речь идет о не слишком низких температурах, по крайней мере больших температуры жидкого гелия. Описание установления термодинамического равновесия при температурах, близких к абсолютному нулю, является отдельной задачей.

Взаимодействие объемных фононов с поверхностными приводит к выравниванию неравновесных параметров ($T \rightarrow T_0$, $\mu_l \rightarrow 0$, $\mathbf{V}_l \rightarrow 0$) и полному термостатированию внутренних подсистем. Забегая вперед, скажем, что это становится ясным после сравнения обратных времен релаксации со временем *umklapp*-процесса и наглядно показано с помощью численного расчета на рис. 2. Как видно из приведенного рисунка, при температурах, меньших температуры Дебая, *umklapp*-процессы подавляются и становятся менее эффективными, а газ фононов „сверхтечет“ до границ образца. Такая ситуация в каком-то смысле сходна с баллистическим течением электронов в металлах в условиях их слабого взаимодействия с фононами.

Для массивных образцов (оценки размеров см. далее) *umklapp*-процессы играют главную роль, и торможение неравновесного фононного газа происходит раньше, чем этот газ успеет достичь границ диэлектрика.

Для рассматриваемой модельной ситуации будем предполагать, что время $\tau_{\max} = \delta/c_l$ меньше всех возможных времен релаксации в системах ($\tau_{\max} < \tau_{\text{rel}}$); этим условием накладывается вполне конкретное ограничение на ширину области поверхности контакта δ . К примеру, если температура $T \cong 100$ К, то $\tau_{\text{rel}} = \tau_{ll} = 5 \cdot 10^{-9}$ с (рис. 2) и для $c_l = 1.8 \cdot 10^6$ см/с (взятой нами для алмаза) будет выполняться условие $\delta < 10^{-2}$ см.

С повышением температуры времена τ_{rel} уменьшаются, а потому величина δ также должна уменьшаться. При этом фононы вблизи поверхности становятся полностью двумерными. Связь с ними объемных фононов приведет к термализации последних. Заметим, что температурная зависимость времен релаксации весьма сильно изменяется при учете взаимодействия с двумерными фононами.

При анализе внутреннего теплового равновесия в диэлектрике мы рассмотрели следующие четыре подсистемы: а) продольные фононы (*l*), б) поперечные фононы (*t*), в) оптические фононы (*o*) и г) термостат (*T*) с температурой $T_0 = \text{const}$.

Исходя из принципов, изложенных, например, в монографии [2] (см. также работы [3,4]), можно сделать вывод о том, что самое малое время релаксации соответствует трехчастичному процессу рассеяния в системе поперечных фононов, которое обозначим через τ_{ttt} . Следующим в иерархической цепочке времен будет время τ_{ltt} , отвечающее процессу взаимодействия $b_{lk}^+ b_{lk_1}^+ b_{lk_2}^+$, где b_{lk}^+ (b_{lk}) — оператор рождения (уничтожения) продольного фонона с волновым вектором \mathbf{k} , а b_{lk}^+ (b_{lk}) — то же самое для поперечных фононов. Конкурирующий с этим механизмом взаимодействия процесс представляет собой примесное рассеяние продольного фонона с его последующей трансформацией в поперечный. Время релаксации этого

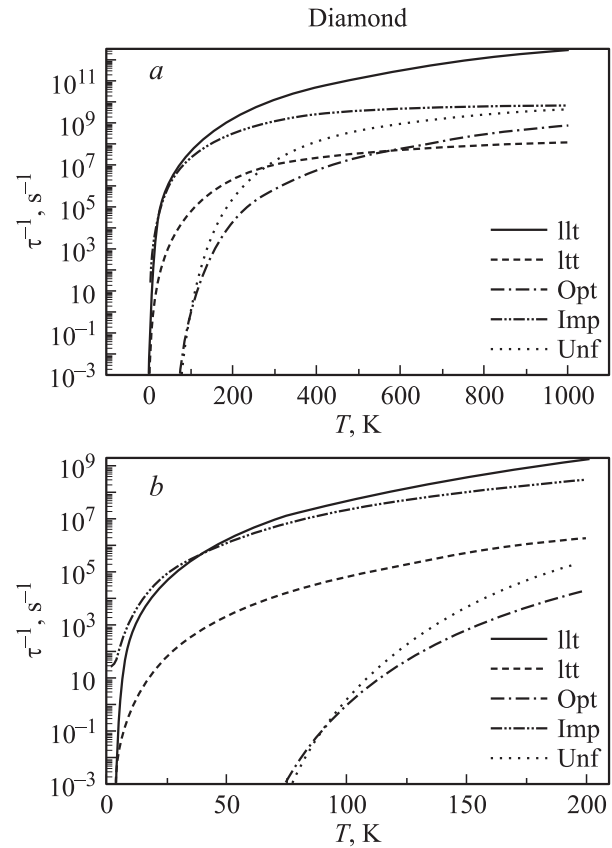


Рис. 2. Соотношения между временами релаксации для алмаза, полученные численным расчетом. Здесь введены сокращенные обозначения: *llt* — обратное время релаксации для процессов с двумя продольными и одним поперечным фононами; *ltt* — то же, но для одного продольного и двух поперечных фононов; *Opt* — обратное время релаксации для процесса слияния двух продольных в один оптический фонон; *Imp* — обратное время релаксации для процесса трансформации продольного в поперечный в результате рассеяния на примесях; *Unf* — обратное время релаксации продольных фононов для *umklapp*-процессов.

процесса обозначим как $\tau_{\text{imp}lt}$. Время установления квазиравновесного распределения продольных фононов τ_{lll} оказывается самым большим из перечисленных, но, однако, меньшим, чем время релаксации продольного фонона, за счет процесса $b_{lk}^+ b_{ok_1}^+ b_{ok_2}$ с участием оптических фононов. Это время обозначим как τ_{loo} . Замыкает цепочку самый медленный по отношению к упомянутым механизмам процесс релаксации — механизм переброса с характерным временем τ_u . Как показал численный анализ, существует, однако, некоторая область на плоскости $T-L$, внутри которой процессы переброса являются главными (рис. 3); этот случай мы сейчас не рассматриваем. Это означает, что все упомянутые времена объединяются в единое математическое неравенство вида $\tau_{lll} \ll \tau_{ltt} \leq \tau_{\text{imp}lt} < \tau_{lll} \ll \tau_{loo} < \tau_u$. Принимая эти неравенства как факт, легко установить качественную картину прихода всех подсистем в состояние термодинамического равновесия.

В случае важного для нашей задачи учета связи с термостатом (схема на рис. 1) мы имеем право записать следующие неравенства: $\tau_{TT} < \tau_{uu} \leq \tau_{uT_i} \ll \tau_{T_iT_i}$, $\tau_{imp|T_i} \ll \tau_u$, где индекс „ T “ характеризует взаимодействие с термостатом, роль которого, как уже упоминалось, играют неподвижные поверхностные фононы из области контакта δ (рис. 1). Можно привести следующие оценочные соотношения между временами:

$$\begin{aligned}\tau_{uT_i} &= \left(\frac{L}{2\delta}\right) \cdot \tau_{uu}, \\ \tau_{T_iT_i} &= \left(\frac{L}{2\delta}\right) \cdot \tau_{T_iT_i}, \\ \tau_{imp|T_i} &= \left(\frac{L}{2\delta}\right) \cdot \tau_{imp|T_i}.\end{aligned}\quad (1)$$

С учетом этого теперь просто записать кинетическое уравнение, которое в τ -приближении оказывается вполне достаточным для наших целей. Проводя далее его линеаризацию по независимым параметрам \mathbf{V}_i , μ_i и $\delta T = T_i - T_0$, где μ_i — химический потенциал продольных фононов, получаем уравнения, описывающие релаксацию этих параметров

$$\begin{aligned}\delta\dot{T} &= -\frac{1}{\tau_1} \delta T, \\ \dot{\mu}_i &= -\frac{1}{\tau_2} \mu_i, \\ \dot{\mathbf{V}}_i &= -\left(\frac{1}{\tau_3} + \frac{1}{\tau_u}\right) \mathbf{V}_i,\end{aligned}\quad (2)$$

где обратные времена есть

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{\int \frac{\hbar\omega_{lk}}{\tau_{T_iT_i}} \frac{\partial \bar{N}_{lk}}{\partial T_i} \Big|_{T_i=T_0, \mu_i=\mathbf{V}_i=0} d^3k}{\int \hbar\omega_{lk} \frac{\partial \bar{N}_{lk}}{\partial T_i} \Big|_{T_i=T_0, \mu_i=\mathbf{V}_i=0} d^3k},\quad (3)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{\int \frac{1}{\tau_{T_iT_i}} \frac{\partial \bar{N}_{lk}}{\partial (\hbar\omega_{lk})} \Big|_{T_i=T_0, \mu_i=\mathbf{V}_i=0} d^3k}{\int \frac{\partial \bar{N}_{lk}}{\partial (\hbar\omega_{lk})} \Big|_{T_i=T_0, \mu_i=\mathbf{V}_i=0} d^3k},\quad (4)$$

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{\int \frac{k^2}{\tau_{T_iT_i}} \frac{\partial \bar{N}_{lk}}{\partial (\hbar\omega_{lk})} \Big|_{T_i=T_0, \mu_i=\mathbf{V}_i=0} d^3k}{\int k^2 \frac{\partial \bar{N}_{lk}}{\partial (\hbar\omega_{lk})} \Big|_{T_i=T_0, \mu_i=\mathbf{V}_i=0} d^3k}.\quad (5)$$

Система уравнений (2) определяется следующим образом. Первое уравнение, выражающее закон сохранения энергии, получено путем умножения обеих частей кинетического уравнения на $\hbar\omega_{lk}$ и последующим интегрированием по d^3k . Второе уравнение выражает закон сохранения числа продольных фононов и найдено просто интегрированием обеих сторон кинетического

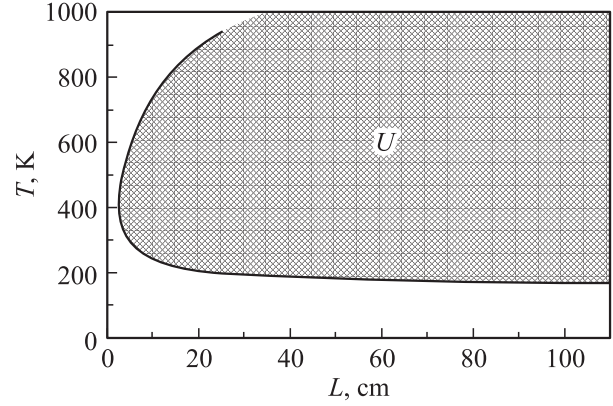


Рис. 3. Заштрихованная область в плоскости T – L (L — размер образца), где процессы переброса начинают играть существенную роль. Построение выполнено при фиксированном значении $\delta = 0.18$ см и полагалось, что δ не зависит от T .

уравнения. Наконец, последнее уравнение (относительно эволюции скорости увлечения \mathbf{V}_i) представляет собой закон сохранения импульса квазичастиц. Оно получено умножением кинетического уравнения на \mathbf{k} и последующим интегрированием. Как и должно быть, помимо времени, связанного с термостатом, в нем присутствует и время релаксации, обязанное процессам переброса τ_u .

В наиболее интересной с теоретической и экспериментальной точек зрения области температур, а именно при $T < \Theta_D$, и в случае не слишком массивных образцов с линейным размером L (рис. 3) должно выполняться условие $1/\tau_3 \gg 1/\tau_u$ (рис. 2). Оно означает, что окончательное установление равновесия во всех подсистемах характеризуется временем $\tau_{T_iT_i} \approx (L/2\delta)\tau_{uu}$ и для небольших образцов, когда $L \geq 2\delta$, будет $\tau_{T_iT_i} \geq \tau_{uu}$. Если же образец массивный, то $Z \gg 2\delta$ и $\tau_{T_iT_i} \gg \tau_{uu}$. Чтобы сравнить τ_3 с τ_u , необходимо воспользоваться аналитическим выражением для τ_u . Выражение для τ_u в случае трехчастичного взаимодействия продольных фононов имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau_{uk}} &= \frac{\tilde{\gamma}}{4\pi} \cdot \frac{\Theta_D^2 \hbar a^3 k^6}{M^3 c^4 |\mathbf{k} + \mathbf{g}|} \\ &\times \int_{\frac{|\mathbf{k}+\mathbf{g}|}{2k}}^{\pi/ak} x^2 \left\{ 37(x+1)^2 + \frac{3}{x^2} \left[x^2 + (x+1)^2 - \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2}{k^2} \right] \right\} \\ &\times \left[\bar{N}(\hbar\omega_{lk} \cdot x) - \bar{N}(\hbar\omega_{lk} \cdot (x+1)) \right] dx.\end{aligned}\quad (6)$$

Усреднение обратного времени τ_{uk}^{-1} по равновесной бозевской функции распределения продольных фононов осуществляется с помощью формулы

$$\frac{1}{\tau_u} = \frac{\int k^2 \bar{N}_{lk} \frac{dk}{\tau_{uk}}}{\int k^2 \bar{N}_{lk} dk}.$$

После подстановки сюда явного выражения для $1/\tau_{uk}$, согласно (6), найдем окончательно

$$\frac{1}{\tau_u} = G \frac{\hbar \Theta_D^2}{g_1(\beta) M^3 c_l^4 a^2} \int_{-1}^1 dz \cdot \int_0^\pi \frac{y^3 \bar{N}(\beta y)}{\varphi(y, z)} dy \times \int_{\frac{\varphi(y, z) - y}{2}}^\pi S(x, y) [\bar{N}(\beta x) - \bar{N}(\beta(x+y))] dx, \quad (7)$$

где параметры есть $G = \bar{\gamma}^2 \cdot 2.44 \cdot 10^{-5}$, $\beta = \Theta_D^*/(\pi T)$, а функции имеют вид $\varphi(y, z) = \sqrt{y^2 + yz \cdot 4\pi + 4\pi^2}$, $S(x, y) = 37x^2(x+y)^2 + 3[x^2 + (x+y)^2 - \varphi(y, z)]^2$,

$$g_1(\beta) = \int_0^\pi y^2 \bar{N}(\beta y) dy, \quad \bar{N}(y) = \frac{1}{e^y - 1}.$$

Для всех остальных средних времен релаксации в случае кристаллического диэлектрика с кубической симметрией имеем следующие результаты. Для обратного времени релаксации продольного фонона при его взаимодействии с одним продольным и одним поперечным виртуальными фононами получаем

$$\frac{1}{\tau_{lt}} = 3.9 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{\gamma}^2 \frac{c_l^7}{ac_s^6 g_1(\beta)} \times \left(\frac{\hbar}{\rho a^4 c_l} \right)^3 \frac{\lambda^2(\lambda^2 - 1)}{(1 + 2\lambda^3)^2} \cdot \int_0^\pi \frac{\bar{N}(\beta y)}{y^4} dy \times \int_y^{\alpha y} (x - y)^2 \varphi_1(x, y) [\bar{N}(\beta(x - y)) - \bar{N}(\beta x)] dx, \quad (8)$$

где безразмерные параметры есть $\alpha = \frac{\lambda+1}{\lambda-1}$, $\lambda = c_l/c_t > 1$, $\Theta_D^* = \frac{\pi \hbar c_l}{a}$, $\Theta_D = \frac{\pi \hbar c_s}{a}$, $c_s = \sqrt[3]{\frac{3}{1+2\lambda^3}} \cdot c_l$, а функция $\varphi_1(x, y) = y^4 [x^2 + y^2 - (x - y)^2 \lambda^2] [(x + y)^2 - \lambda^2(x - y)^2] + 6(\lambda^2 - 1)y^2(x - y)^2 [x^2 + y^2 - \lambda^2(x - y)^2]^2 + 36(x - y)^2 [(x + y)^2 - \lambda^2(x - y)^2]^3$. Время релаксации с участием оптического фонона будет определяться равенством

$$\frac{1}{\tau_{loo}} = 0.04 \cdot \bar{\gamma}^2 \frac{c_l^2}{ac_s g_1(\beta)} \left(\frac{\hbar}{\rho a^4 c_l} \right)^3 (1 + 2\lambda^3)^{2/3} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \times \exp\left(-\frac{2\Theta_D}{\pi T}\right) \int_0^\pi (1 - \exp(-\beta y)) \bar{N}(\beta y) y^2 dy \times \int_{x_H(y)}^\infty \sqrt{x} \cdot \exp(-x) \varphi_3(x, y) dx, \quad (9)$$

где нижний предел интегрирования $x_H(y) = \frac{b}{4} (\beta y \frac{1}{b})^2$, параметр $b = \frac{3\pi}{4(1+2\lambda^3)^{2/3}} \cdot \frac{T}{\Theta_D}$, функция $\varphi_3(x, t) = x^2 - xy\beta - \frac{20}{49} bx(\beta y)^2 + \frac{5}{49} (by\beta)^2 (\beta y + \frac{1}{b})^2$.

Обратное время релаксации для примесного рассеяния есть

$$\frac{1}{\tau_{imp lt}} = c_i \tilde{B} \frac{c_l^6}{a\pi^4 c_s^5 g_1(\beta)} \int_0^\pi y^6 \bar{N}(\beta y) dy, \quad (10)$$

где c_i — концентрация примесных атомов, $\tilde{B} = \frac{\pi^5}{18} \tilde{\gamma}^2 \lambda^5 \left(\frac{\Theta_D}{Mc_l^2}\right)^2$. Здесь $\tilde{\gamma}$ — феноменологическая безразмерная константа связи фононов с примесным атомом.

Наконец, последнее из времен определяется выражением

$$\frac{1}{\tau_{ltt}} = 5.9 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{\gamma}^2 \frac{c_l^7}{ac_s^6 g_1(\beta)} \times \left(\frac{\hbar}{\rho a^4 c_l} \right)^3 \frac{\lambda^3(\lambda^2 - 1)^2}{(1 + 2\lambda^3)^2} \int_0^\pi y^2 \bar{N}(\beta y) dy \times \int_{B_1}^{B_2} \varphi_2(x, y) \left[1 + \bar{N}\left(\beta \frac{x}{\lambda}\right) + \bar{N}\left(\beta \left(y - \frac{x}{\lambda}\right)\right) \right] dx, \quad (11)$$

где пределы интегрирования по x есть $B_1 = \left(\frac{\lambda-1}{2}\right)y$, $B_2 = \left(\frac{\lambda+1}{2}\right)y$, а функция $\varphi_2 = [(x - \frac{\lambda}{2}y)^2 - (\frac{y}{2})^2]^2$.

Среднее время релаксации τ_3 можно оценить по формуле

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{2\delta}{Lg_1^*} \int_0^{\Theta_D^*/T} \frac{1}{\tau_{ltt}} y^4 \bar{N}(y) (1 + \bar{N}(y)) dy, \quad (12)$$

где нормировочная функция $g_1^* = \int_0^{\Theta_D^*/T} y^4 \bar{N}(y) (1 + \bar{N}(y)) dy$.

В раскрытом виде получится

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{2\delta}{Lg_1^*} \int_0^{\Theta_D^*/T} y^4 \bar{N}(y) (1 + \bar{N}(y)) dy \times \left\{ 0.12 \cdot \bar{\gamma}^2 \frac{c_l^2}{ac_s} \left(\frac{\hbar}{\rho a^4 c_l} \right)^3 \frac{\lambda^2(\lambda^2 - 1)}{(1 + 2\lambda^3)^2} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \times \int_1^\alpha (x - 1)^2 \varphi_1(x) [\bar{N}(y(x - 1)) - \bar{N}(xy)] dx \right\}. \quad (13)$$

Необходимо заметить, что все эти выражения для времен релаксации были необходимы для численного расчета, результаты которого приведены на рис. 1. Поэтому заинтересовавшийся читатель сам сможет проверить правильность соотношений между временами путем численного интегрирования.

Экспериментальные значения параметров некоторых диэлектриков

Вещество	Группа симметрии	Постоянная решетки, 10^{-8} см	Число атомов на ячейку	A , 10^{-8} см*	ρ , г/см ³ [10]	\bar{c}_l , 10^5 см/с [10]	\bar{c}_t , 10^5 см/с [10]	c_s , 10^5 см/с	λ^*	Θ_D , К	C_{111111} , 10^{-12} см ³ /дин [15]	$ \bar{\nu}_e $, 10^{12} дин/см ³
C (алмаз)	$m3m$	3.57 [11]	8	1.785	3.51	18.1	12.1	13.22	1.5	1850 [10] 1860 [10] 2250 [10] 2196*	—	135
NaCl	$m3m$	5.64 [11]	6	3.1	2.17	4.57	2.69	2.98	1.7	320 [10] 275 [10] 285*	—8.43	7
SiO ₂ (α -кварц)	32	$a, b=4.913$ $c=5.404$ [12]	9	2.438	2.65	5.96	4.44	4.77	1.34	580*	—2.1 —8.15 (C_{333333})	25

* Расчет по данным таблицы.

Прежде чем переходить к описанию коэффициента теплопроводности, скажем еще несколько слов по поводу параметра δ . По определению приповерхностный слой диэлектрика представляет собой термостат, и его толщина определяется временем упругой релаксации поверхностных (но тем не менее трехмерных) фононов благодаря их рассеянию непосредственно на границе диэлектрика. Как видно из численных оценок времени релаксации (рис. 2), в случае алмаза оно соответствует $\tau_{ll}(T_0)$, т.е. величина δ должна быть меньше, чем $c_l \cdot \tau_{ll}(T_0)$. Взяв $\tau_{ll} \sim 10^{-7}$ с, получаем $\delta < 1.8 \cdot 10^6 \cdot 10^{-7} = 0.18$ см. Для образца с линейным размером $L \cong 0.5$ см параметр малости, связывающий времена τ_{ll} и τ_{lt} , согласно (1), будет $\varepsilon = 2\delta/L = 0.72$. В качестве параметров расчета (a , ρ , Θ_D и др.) использовались справочные экспериментальные данные, численные значения которых представлены в таблице. Расчет обратного времени τ_3^{-1} (по порядку величины совпадающего с τ_{ll}^{-1}) и τ_u^{-1} показал, что до размеров образца $L < L_0 = 3-10$ см будет преобладать механизм связи продольных фононов с поперечными фононами термостата. Для массивных образцов ($L > L_0$) и в определенных областях плоскости $T-L$ (рис. 3) начинают „работать“ процессы переброса.

Надо заметить, что зависимость коэффициента теплопроводности $\kappa(T)$ при любых T , и в том числе в области правее максимума, аналитически не просчитывается, хотя именно она и является наиболее интересной. Благодаря же методам численного интегрирования задача оказывается решаемой.

Анализ зависимости $\kappa(T)$ начнем с общего выражения для тензора κ_{ij} , где индексы $i, j = x, y, z$. Используя хорошо известное газокинетическое приближение [2], представим его в виде

$$\kappa_{ij} = \int \hbar \omega_{lk} v_i v_j \frac{\partial \bar{N}_l(k)}{\partial T} \tau_{lk} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} + \int \hbar \omega_{lk} v_i v_j \frac{\partial \bar{N}_l(k)}{\partial T} \tau_{lk} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3}, \quad (14)$$

где дисперсия фононов $\omega_{lt}(k) = c_{l,t} k$.

Усреднив (14) по направлениям фононов и оставляя наиболее быстрый продольный механизм релаксации, получаем

$$\bar{\kappa} = \xi \frac{\hbar c_l^2}{(2\pi)^3} \int \omega_l(k) \frac{\partial \bar{N}_l(k)}{\partial T} \tau_{lk} d^3 k, \quad (15)$$

где параметр $\xi^{-1} = 3^{1/3}(1 + 2\lambda^3)^{2/3}$. Во избежание загромождения текста будем в дальнейшем писать κ без черточки.

Несмотря на простоту приведенной формулы, она тем не менее, позволяет проанализировать весь ход температурной зависимости κ при любых T ; задача должна заключаться только в оценке времен релаксации τ_{lk} . Можно показать, что законами сохранения энергии и импульса разрешены только четыре диссипативных процесса: 1) $b_{lk}^+ b_{lk_1}^+ b_{lk_2}^+$; 2) $b_{lk}^+ b_{lk_1} b_{lk_2}$; 3) $b_{lk}^+ b_{lk'}$; 4) $b_{lk}^+ b_{ok_1} b_{ok_2}^+$. Для процесса 1) разрешенные значения виртуального волнового вектора определены неравенством $k_1 \geq \frac{c_l - c_t}{2c_l} \cdot k$. Для процесса 2) имеем $\frac{k}{2} \left(\frac{c_l}{c_t} - 1 \right) \leq k_1 \leq \frac{k}{2} \left(\frac{c_l}{c_t} + 1 \right)$. Для процесса 3) ограничений нет. Для процесса 4) $k_1 \geq \frac{1}{2} \left(\frac{c_l}{\beta} + k \right)$, где β вводится из определения спектра оптических фононов $\omega_{ok} = \omega_0 - \beta k^2$, справедливого в длинноволновом приближении; $\omega_0 \cong 2(c_s/a)$, а $\beta \cong a c_s/4$.

В результате оказывается, что обратное время релаксации есть сумма

$$\frac{1}{\tau_{lk}} = \frac{1}{\tau_{1lk}} + \frac{1}{\tau_{2lk}} + \frac{1}{\tau_{3lk}} + \frac{1}{\tau_{\text{imp}k}} + \frac{c_l}{L}, \quad (16)$$

где входящие сюда времена релаксации определяются выражениями

$$\frac{1}{\tau_{1lk}} = \tilde{\gamma}_1 \frac{\Theta_D^2 \hbar a^3}{M^3 c_l^2 c_t^2} \cdot \int_k^{\alpha k} dk_1 \cdot [\bar{N}_{l(k_1-k)} - \bar{N}_{lk_1}] \times \left\{ k_1^2 A^2 [(k_1 - k)^2 \lambda^2 - (k_1 A - k)^2] + 6 \cdot k_1^4 (1 - A)^2 + 36 \cdot k_1^2 (1 - A^2) \cdot (k_1 A - k)^2 \right\}, \quad (17)$$

$$\frac{1}{\tau_{2lk}} = \tilde{\gamma}_2 \frac{\Theta_D^2 \hbar a^3}{M^3 c_l c_t^3} \times \int_{z_1^k}^{z_2^k} k_1^4 (1 - B^2) \cdot dk_1 [1 + \bar{N}_{tk_1} - \bar{N}(\omega_{lk} - \omega_{ok_1})], \quad (18)$$

$$\frac{1}{\tau_{3k}} = \tilde{\gamma}_3 \frac{\Theta_D^2 \hbar a^3}{M^3 c_l \beta \omega_o^2} \cdot \int_{z_3}^{\infty} k_1 \cdot [\bar{N}_{ok_1} - \bar{N}_o(\omega_{lk} - \omega_{ok_1})] \times \left\{ k_1^4 - \frac{c_l}{\beta} k k_1^2 + \frac{6}{49} k^2 \left(\frac{c_l}{\beta} + k \right)^2 - \frac{20}{49} k^2 k_1^2 \right\} dk_1, \quad (19)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{imp}k}} = \frac{\pi \cdot c_i \cdot \tilde{\gamma}_{\text{imp}}^2 \Theta_D^2 a^3 \lambda^4 k^4}{18 \cdot M^2 c_l^2 c_t}, \quad (20)$$

где параметры $\tilde{\gamma}_1 = \tilde{\gamma}^2 \frac{1}{392 \cdot 108 \cdot \pi} = 1.94 \cdot 10^{-6} \tilde{\gamma}^2$, $A = \frac{k^2 + k_1^2 - \lambda^2 (k - k_1)^2}{2kk_1}$, причем $A \leq 1$, $\lambda = c_l/c_t \geq 1$, $\alpha = (\lambda + 1)/(\lambda - 1)$, $\tilde{\gamma}_2 = \tilde{\gamma}^2 \frac{49}{392 \cdot 108 \cdot \pi} = 9.5 \cdot 10^{-5} \tilde{\gamma}^2$, $B = \frac{k(1 - \lambda^2) + 2k_1 \lambda}{2k_1}$, $z_1 = (\lambda - 1)/2$, $z_2 = (\lambda + 1)/2$, $z_3 = \frac{1}{2} (k + \frac{c_l}{\beta})$. Константа $\tilde{\gamma}_3 = \tilde{\gamma}^2 \frac{49}{392 \cdot 32 \cdot 27} = 3.7 \cdot 10^{-5} \tilde{\gamma}^2$.

Время L/c_l учитывает механизм кнудсеновского рассеяния продольных фононов на границах образца. Это время релаксации, ответственное в основном за уширение линии $\kappa(T)$, играет важную роль только в области низких температур.

С помощью формул (16)–(20) коэффициент теплопроводности (15) приводится к следующему компактному выражению:

$$\kappa(T, \lambda, R) = \frac{L}{a} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{\pi}{2 \cdot 3^{1/3}} \cdot \frac{c_l}{a^2 (1 + 2\lambda^3)^{2/3}} \times \int_0^{\Theta_D^*/T} \frac{y^4 \bar{N}_y (1 + \bar{N}_y)}{1 + F(y)} dy, \quad (21)$$

где $\Theta_D^* = \Theta_D \left(\frac{3}{1 + 2\lambda^3} \right)^{1/3}$, а функция, стоящая в знаменателе, представляет собой сумму $F(y) = F_1(y) + F_2(y) + F_3(y) + F_{\text{imp}}(y)$. Входящие сюда функции приведены в Приложении.

Численное интегрирование выражения (21) (с учетом формул (П1)–(П4)) было проведено с использованием широко освещенных в литературе методов (см., например, [5–7]), а потому не будем заострять на нем внимание. Отметим только, что в качестве параметров использовались экспериментальные данные, представленные в таблице (полагалось только, что $c_l = \bar{c}_l$). Эффективная константа $\tilde{\gamma}$ выбиралась из условия соответствия результатов численного интегрирования экспериментальным данным. В последнем столбце таблицы

приведены значения размерной константы $\tilde{\gamma}_e$, связанной с $\tilde{\gamma}$ простым соотношением $\tilde{\gamma}_e = \tilde{\gamma} \Theta_D / a^3$ (по алмазу $\tilde{\gamma}_e$ дано для типа Па). При этом, поскольку в выражениях (П1)–(П4) входит только $\tilde{\gamma}^2$, $\tilde{\gamma}_e$ можно определить лишь по абсолютному значению. Для γ_{imp} было принято значение 10^2 . Некоторая сложность возникает с выбором значения температуры Дебая. Дело в том, что в разных работах (а иногда и в одном издании) приводятся различные значения Θ_D для одного и того же материала (разница может достигать более 20% — см. таблицу). Для алмаза и NaCl были использованы значения Θ_D , взятые из работы [8], статья „Теплоемкость“: алмаз — 2250 К, NaCl — 275 К. Эти данные лучшим образом соответствуют температуре Дебая, определенной по выражению $\Theta_D = \hbar c_s (6\pi^2 N/V)^{1/3}$. Что касается кварца, то, так как данные по Θ_D для него в [8] отсутствуют, была взята температура Дебая, вычисленная по той же формуле и по приведенным в таблице экспериментальным данным ($\Theta_D = 580$ К). Заметим, что разное определение температуры Дебая приводит к некоторому (несущественному) разбросу в поведении $\kappa(T)$. Размеры образцов, для которых даются экспериментальные результаты по теплопроводности, составляли: для алмаза и NaCl ~ 0.5 см (при расчете L , принято равным 0.5 см); для кварца — $0.5 \times 0.5 \times 4$ см (κ измерялось по оси С и поэтому размер был выбран $L = 4$ см).

Рис. 4 и 5 дают хорошее согласие результатов численного интегрирования приведенного теоретического выражения для коэффициента теплопроводности диэлектриков с экспериментальными данными. Пренебречь же влиянием примесного рассеяния здесь нельзя даже для наиболее чистого алмаза типа Па (рис. 4, а), поскольку в природе не встречается полностью идеальных кристаллов, а синтетические („искусственные“) алмазы пока что еще более „дефектны“, чем натуральные. В итоге, для алмаза типа Па при оговоренных выше параметрах интегрирования получены следующие значения: $\tilde{\gamma}_e \approx 1.35 \cdot 10^{14}$ erg/cm³ и $c_i \approx 3 \cdot 10^{-6}$, что соответствует концентрации примеси порядка $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Здесь необходимо особо отметить, что, во-первых, если бы величина γ_{imp} была принята другой, то и значение c_i изменилось бы. Во-вторых, концентрация примесей 10^{17} см⁻³ не является для алмаза такой уж большой. Согласно [9], в наиболее чистых алмазах (тип Па) содержание только „азота в А-форме...“ составляет менее 10^{18} см⁻³, а всего в алмазе насчитывается до 50 типов различных дефектов, как примесных, так и собственных. В литературе же приводятся, как правило, усредненные данные. В связи с этим несколько сложнее сравнивать теорию и эксперимент для алмаза типа I и IIb (рис. 4, б), так как среди алмазов типа IIb встречаются и полупроводники [9,10], а тип I обычно так же разбивают на подклассы в зависимости от типа и количества дефектов и примесей [9]. Встречаются и алмазы с концентрацией примесей более 10^{20} см⁻³. Кро-

ме того, при большой концентрации примесей должны меняться плотность, скорость звука и другие параметры материала, по-разному влияющие на ход зависимости $\kappa(T)$. Чтобы не усложнять расчеты и учитывая усредненный характер экспериментальных данных, для алмаза типа I и II нами были зафиксированы все параметры интегрирования (как для алмаза типа Ia) и варьировались только $\bar{\gamma}$ и c_i . В результате было получено: для алмаза типа II $\bar{\gamma}_e \approx 1.7 \cdot 10^{14}$ erg/cm³ и $c_i \approx 1.5 \cdot 10^{-5}$, а для типа I $\bar{\gamma}_e \approx 2 \cdot 10^{14}$ erg/cm³ и $c_i \approx 6 \cdot 10^{-5}$.

Для NaCl и SiO₂ механизм рассеяния акустических фононов на оптических, естественно, учитывался. В то же время эти кристаллы выращиваются достаточно высокого качества и количество примесей в них было принято пренебрежимо малым ($c_i = 0$). Из рис. 5 очевиден вывод: несмотря на то что NaCl — ионный кристалл, а кварц — пьезоэлектрик, главный вклад в зависимость $\kappa(T)$, так же как и в случае алмаза, вносит чисто фононный механизм релаксации, связанный с торможением объемных фононов, движущихся со скоростью увлечения \mathbf{V} , на неподвижных термализованных

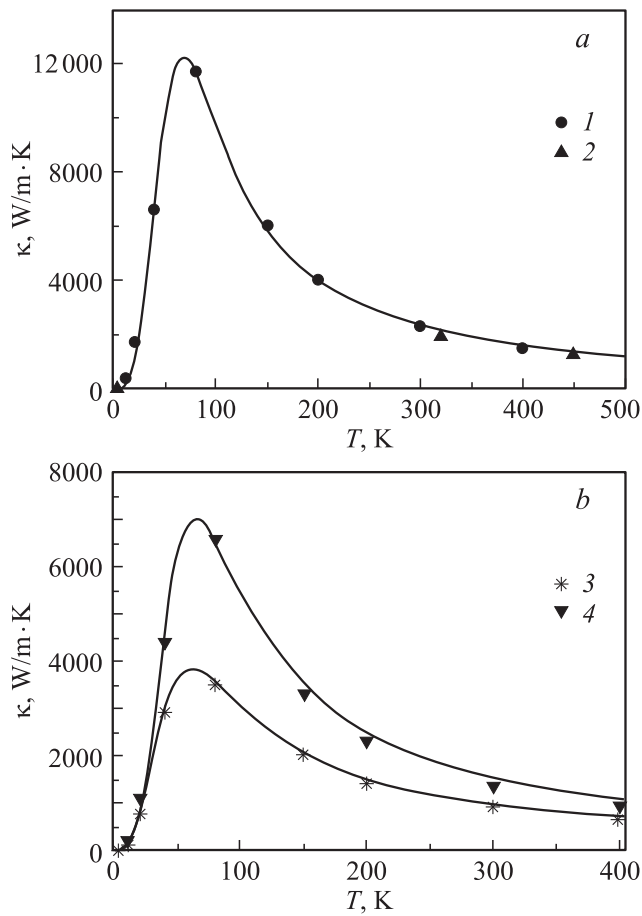


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности алмаза. Точки — эксперимент: 1, 3, 4 — по данным [10], 2 — по данным [13]. Сплошные линии — теория. *a* — алмаз типа IIa, *b* — алмаз типа I (3) и IIb (4).

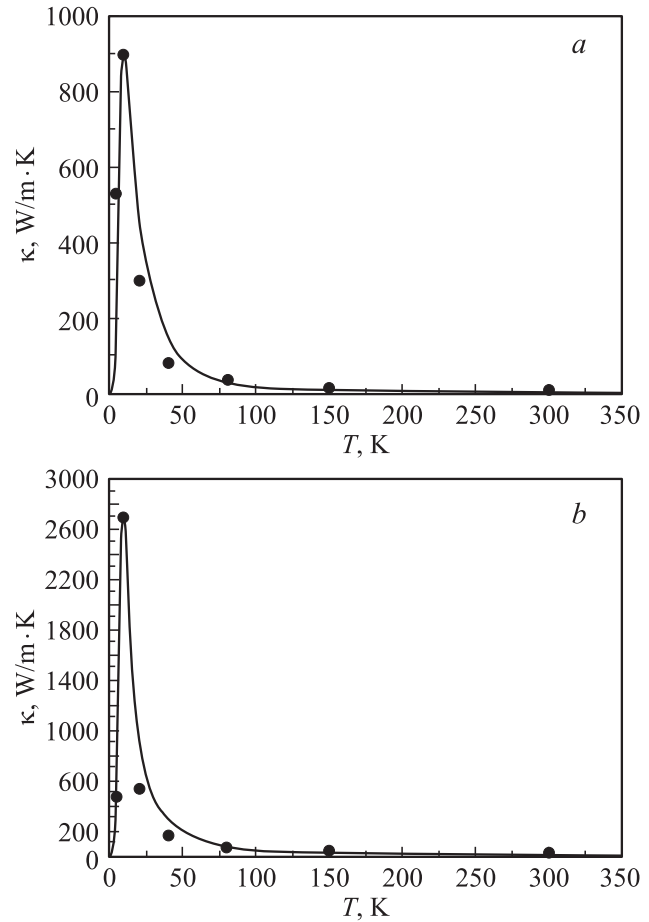


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности NaCl (*a*) и SiO₂ (*b*). Точки — эксперимент (по данным [10]), сплошные линии — теория и численный расчет.

фононах граничного слоя δ . Роль оптических фононов здесь весьма существенна. Относительно значения $\bar{\gamma}_e$ для кварца необходимо заметить, что, по-видимому, оно должно отличаться от данных по NaCl и алмазу. Это связано с тем, что α -кварц принадлежит к группе симметрии 32, для которой тензор γ_{iklmnp} имеет уже не 6, а 14 независимых компонент.

Видно, что с увеличением концентрации примесей величина теплопроводности резко падает. Этот результат не противоречит экспериментальным данным, а сама зависимость $\kappa(T)$ становится при этом более полой и ее максимум смещается в сторону высоких температур. В принципе, уже этот механизм может привести к тому, что вплоть до температуры фазового перехода (например, плавления) $\kappa(T)$ не будет достигать максимума. Подобная зависимость наблюдается для ряда стекол [10] (см. также [11–15]). Поведение $\kappa(T)$ для стекол не объясняется так просто, поскольку в случае сильно „дефектных“ и некристаллических материалов по формуле (21) можно оценить лишь качественное поведение коэффициента теплопроводности, хотя общая тенденция ясна.

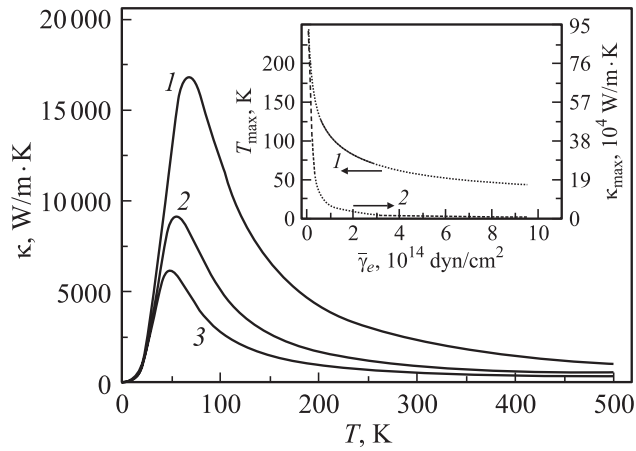


Рис. 6. Вид зависимости $\kappa(T)$ при различных значениях константы нелинейного взаимодействия $\bar{\gamma}_{e3}(1) > \bar{\gamma}_{e2}(2) > \bar{\gamma}_{e1}(1)$. На вставке — зависимость температуры $T_{\max}(1)$ и амплитуды $\kappa_{\max}(2)$ максимума $\kappa(T)$ от $\bar{\gamma}_e$.

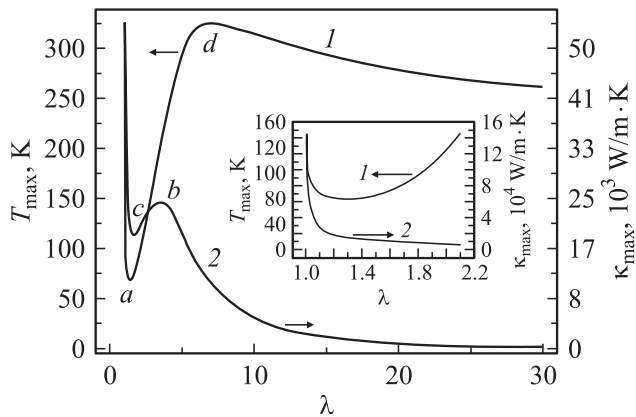


Рис. 7. Зависимость температуры $T_{\max}(1)$ и амплитуды $\kappa_{\max}(2)$ максимума $\kappa(T)$ от отношения продольной и поперечной скоростей звука λ . На вставке — те же зависимости, но в меньшем масштабе (1:10). Буквами *a, b, c, d* показаны экстремальные точки кривых, проявляющиеся в большем масштабе.

На рис. 6 показано влияние эффективной константы взаимодействия. Кривой 1 соответствует $\bar{\gamma}_e = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ erg/cm}^3$, а кривой 3 — $\bar{\gamma}_e = 3.5 \cdot 10^{14} \text{ erg/cm}^3$. С ростом $\bar{\gamma}_e$ величина κ уменьшается, а максимум $\kappa(T)$ смещается в сторону низких температур. Скорость изменения $\kappa(\bar{\gamma}_e)$ говорит о сильном влиянии константы нелинейного взаимодействия на максимумы теплопроводности, положения которых практически совпадают для алмаза, NaCl и кварца (рис. 7) и составляют для экстремумов: *a* — $\lambda \approx 1.35$, *b* — $\lambda \approx 3.25$, *c* — $\lambda \approx 1.65$ и *d* — $\lambda \approx 7.8$. Интересно отметить, что по экспериментальным данным [10] получается, что λ как для кристаллических, так и для стеклообразных диэлектриков лежит в основном в пределах 1.34–3.1.

Таким образом, получены следующие основные результаты.

1) Впервые обращено внимание на корректную постановку задачи о роли поверхностных фононов термостата в теории внутренней микроскопической релаксации кристаллических диэлектриков.

2) Построена теория релаксации, учитывающая четыре основные взаимодействующие подсистемы: продольные и поперечные акустические фононы, оптические фононы и термализованные поверхностные фононы. При помощи численного интегрирования найдено строгое соотношение между временами релаксации, которое невозможно было бы определить чисто аналитически, а следовательно, и выяснить иерархию времен.

3) Как результат теории релаксации удалось точно описать коэффициент теплопроводности с учетом только наиболее важных механизмов взаимодействий.

4) С помощью метода численного интегрирования построены точные теоретические кривые зависимости $\kappa(T)$ для некоторых типов кристаллических диэлектриков (алмаз, NaCl, SiO₂) и дано адекватное объяснение множеству имеющихся экспериментальных данных во всем температурном диапазоне изменения функции $\kappa(T)$, за исключением лишь области сверхнизких температур. Этот температурный диапазон должен стать предметом отдельного исследования.

5) При построении кривой $\kappa(T)$ подставлялись численные значения только экспериментально установленных параметров. В нашем рассмотрении не было использовано ни одного подгоночного параметра, кроме константы нелинейного взаимодействия фононов и ширины области контакта δ , которая в силу малости размера образца была одного порядка с L , так что параметр δ/L из ответа выпал (см. приведенные выше оценки). По совпадению с экспериментальными результатами можно оценить константу нелинейного взаимодействия фононов. По нашим оценкам, она составляет примерно 10^{13} erg/cm^3 .

Заметим также, что исследование области контакта с термостатом и температурная зависимость $\delta(T)$ представляют собой важную и не простую как в теоретическом, так и в экспериментальном плане задачу.

Авторы выражают искреннюю признательность А.С. Сигову, сделавшему ряд полезных замечаний.

Приложение

Входящие в (21) функции таковы

$$F_1(y) = \bar{\gamma}_1^* \frac{L}{a} \left(\frac{\hbar}{\rho \cdot a^4 c_l} \right)^3 \frac{\lambda^2 (\lambda^2 - 1)}{(1 + 2\lambda^3)^2} \cdot y^5 \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \left(\frac{c_l}{c_s} \right) \times \int_1^{\alpha} (x - 1)^2 \cdot \varphi_1(x) [\bar{N}(y(x - 1)) - \bar{N}(xy)] dx, \quad (\text{III})$$

где константа нелинейного взаимодействия $\tilde{\gamma}_1^* = \frac{3 \cdot \pi^6 \bar{\gamma}^2}{39^2 \cdot 16} = 0.12 \bar{\gamma}^2$, а функция

$$\begin{aligned} \varphi_1(x) = & [x^2 + 1(x-1)^2 \lambda^2] [(x+1)^2 - \lambda^2(x-1)^2] \\ & + 6(x-1)^2(\lambda^2 - 1) \cdot [x^2 + 1 - \lambda^2(x-1)^2]^2 \\ & + 36(x-1)^2 [(x+1)^2 - \lambda^2(x-1)^2]^3; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_2(y) = & \tilde{\gamma}_2^* \frac{L}{a} \left(\frac{\hbar}{\rho \cdot a^4 c_l} \right)^3 \frac{\lambda^3 (\lambda^2 - 1)^2}{(1 + \lambda^3)^2} \cdot y^5 \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \cdot \left(\frac{c_l}{c_s} \right) \\ & \times \int_{z_1}^{z_2} \varphi_2(x) \left[1 + \bar{N} \left(\frac{xy}{\lambda} \right) - \bar{N} \left(y \left(1 - \frac{x}{\lambda} \right) \right) \right] dx, \quad (\text{П2}) \end{aligned}$$

где $\tilde{\gamma}_2^* = \frac{49}{32} \tilde{\gamma}_1^*$, $\varphi_2(x) = \left(x - \frac{\lambda+1}{2} \right)^2 \cdot \left(x - \frac{\lambda-1}{2} \right)^2$, а z_1 и z_2 те же, что в (16). Поскольку $F_3(y) = (L/c_s) \cdot (1/\tau_{3k})$, для $T < \Theta_D$, учитывая выражение (12) и дисперсию оптических фононов, находим

$$\begin{aligned} F_3(y) \cong & \tilde{\gamma}_3^* \frac{L}{a} \left(\frac{\hbar}{\rho \cdot a^4 c_l} \right)^3 \cdot (1 + 2\lambda^3)^{2/3} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \\ & \times (1 - \exp(-y)) \exp \left(-\frac{2\Theta_D}{\pi T} \right) \cdot \left(\frac{c_l}{c_s} \right) \\ & \times \int_{x_H(y)}^{\infty} \varphi_3(x) \cdot \sqrt{x} \cdot \exp(-x) dx, \quad (\text{П3}) \end{aligned}$$

где нижний предел интегрирования есть $x_H(y) = \frac{f}{4} \left(y + \frac{1}{f} \right)^2$, функция

$$\varphi_3(x, y) = x^2 - xy - \frac{20}{49} fxy^2 + \frac{5}{49} \cdot (fy)^2 \cdot \left(y + \frac{1}{f} \right)^2,$$

$$f = \frac{3\pi}{4 \cdot (1 + 2\lambda^2)} \frac{T}{\Theta_D}, \quad \tilde{\gamma}_3^* = \frac{49 \cdot \pi^4 \bar{\gamma}^2}{81 \cdot 39^2} = 0.04 \bar{\gamma}^2,$$

$$F_{\text{imp}}(y) = c_i \cdot B_i \cdot y^4 \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \cdot \left(\frac{c_l}{c_s} \right), \quad (\text{П4})$$

где $B_i = \frac{\pi}{18} \frac{L}{a} \lambda^5 \cdot \left(\frac{\tilde{\gamma}_{\text{imp}} \cdot \Theta_D}{M \cdot c_l^2} \right)^2$.

Список литературы

- [1] А.И. Ахиезер, В.Г. Барьяхтар, С.В. Пелетминский. Спиновые волны. Наука, М. (1967). 367 с.
- [2] В.Л. Гуревич. Кинетика фононных систем. Наука, М. (1980). 400 с.
- [3] С.О. Гладков. ФТТ **23**, 9, 2686 (1981).
- [4] С.О. Гладков. ЖЭТФ **83**, 7, 806 (1982).
- [5] Г.М. Фихтенгольц. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Наука, М. (1966). Т. 2. 800 с.
- [6] Л.З. Румшинский. Математическая обработка результатов эксперимента. Наука, М. (1971). 192 с.

- [7] Р.П. Федоренко. Введение в вычислительную физику. Изд. МФТИ, М. (1994). 528 с.
- [8] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьевой, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [9] С.П. Плотникова. В сб.: Алмаз в электронной технике. Энергоатомиздат, М. (1990). С. 156.
- [10] Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. Сов. энциклопедия, М. (1983). 928 с.
- [11] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высш. шк. М. (1976). 391 с.
- [12] Минералы: Справочник. Наука, М. (1965). Т. 2. Вып. 2. С. 136.
- [13] В.И. Непша, Ю.А. Клюев. В кн.: Алмаз в электронной технике. (Сб. статей). Энергоатомиздат, М. (1990). С. 140.
- [14] Н.В. Новиков, А.Г. Гонтарь. В кн.: Алмаз в электронной технике. (Сб. статей). Энергоатомиздат, М. (1990). С. 57.
- [15] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1975). 680 с.