

Линейная зависимость фононного теплосопротивления неметаллических кристаллов от изобарной термической деформации

© Ж.Х. Мурлиева, К.К. Казбеков, Д.К. Палчаев, М.М. Маангалов

Дагестанский государственный университет,
367025 Махачкала, Россия

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2003 г.
В окончательной редакции 23 мая 2003 г.)

Проведены исследования теплосопротивления (W) и коэффициента теплового расширения (β) на одних и тех же монокристаллических образцах Si, SiO₂, Al₂O₃ и NaCl. На основе анализа экспериментальных данных по W и β для веществ с различным типом межатомной связи и критерия возникновения конвекции Ландау показано, что приведенное фононное теплосопротивление равно изобарной термической деформации при любой температуре.

Несмотря на то что квантово-механическая теория ангармонических эффектов в кристаллах основательно разработана [1,2], при ее практических приложениях возникает ряд проблем. В частности, в теории подробно проведена общая классификация элементарных механизмов фонон-фононных взаимодействий [3,4]. Однако конкретные вклады этих механизмов в выражения, описывающие конечную теплопроводность реальных систем, достоверно не установлены. В связи с этим по-прежнему актуальны экспериментальные исследования тепловых свойств кристаллов, обусловленных ангармонизмом колебаний атомов. Накопление данных по тепловым свойствам веществ и установление корреляций между этими свойствами позволяют проводить их феноменологическую интерпретацию. Наличие корреляций, как известно [5], приводит к закономерностям, углубляющим представления о природе межчастичных взаимодействий в кристаллах.

Настоящая работа является продолжением исследований, начатых ранее [6,7]. Она посвящена установлению параметров, определяющих величину и температурную зависимость теплосопротивления для неметаллических кристаллов.

1. Теория

Доступным методом расчета кинетических коэффициентов является вариационный метод, основанный на решении кинетического уравнения [3]. Решение линеаризованного кинетического уравнения ищут исходя из феноменологического уравнения переноса. В обычной неравновесной термодинамике плотность теплового потока q пропорциональна градиенту температуры

$$q = -\lambda \text{grad } T, \quad (1)$$

где λ — коэффициент теплопроводности. В частности, для кристаллических структур тепловой поток можно рассматривать как тепловую диффузию квазичастиц (фононов). При любой конечной температуре совокупность

является почти идеальным газом возбуждений, в котором взаимодействия, связанные с рассеянием на примесях и процессами переброса, препятствуют их спонтанной конвекции [3,8]. Критерий возникновения конвекции фононов в континуальном пределе для достаточно плотного газа квазичастиц можно определить исходя из соображений, приведенных в работе [9]. Неравномерность распределения частиц у обычного газа в поле тяготения существует без внешнего теплового поля, а у фононного газа она возникает в момент включения внешнего поля из-за рассеяния, чем, собственно, и определяется конечность проводимости. Эти различия не изменяют сути условия конвекции Ландау для вторично-квантованного газа в твердых телах, однако следует различать ситуации наличия и отсутствия внешнего поля. Следуя теории Ландау, для данной системы необходимо постулировать экстремальность энтропии фононного газа вдоль направления распространения теплового потока. Обоснованием данного постулата в терминах решаемой задачи в [9] могут служить следующие рассуждения.

Пусть на элемент фононного газа с центром в точке x приходится удельный объем $V(P, S)$. При его случайном адиабатическом смещении на расстояние ξ вдоль локального теплового поля он станет равным $V(P', S)$, где P' — давление фононного газа в точке $x + \xi$. Для такого смещения он должен был „вытеснить“ объем $V(P', S')$, где S' — равновесная энтропия в точке $x + \xi$. Условие устойчивости системы при отсутствии градиента температуры определяется равенством элементарных объемов фононов

$$V(P', S') = V(P', S). \quad (2)$$

При наложении внешнего поля $\Delta T \neq 0$ (в направлении оси x) из-за перепада температур на концах образца условие (2) будет нарушаться, что неизбежно приведет к зависимости (увеличению) энтропии системы от величины x ($\Delta S/\Delta x > 0$). В свою очередь градиент концентрации фононов порождает конвекционный поток, вызывающий обратную зависимость (уменьшение) энтропии по x ($\Delta S/\Delta x < 0$). Таким образом, согласно [9], устойчивое стационарное состояние системы при $\Delta T \neq 0$ выводит

энтропию системы на некоторую экстремальную зависимость, на которой выполняется равенство

$$dS(x)/dx = 0. \quad (3)$$

Энтропия S фононного газа квазичастиц является функцией температуры T и давления P . Тогда условие (3) можно представить как

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dx} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \frac{dT}{dx} + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dx} \\ &= \frac{C_P}{T} \frac{dT}{dx} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{dx} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$, V — объем рассматриваемой системы. В линейном приближении градиент давления фононного газа пропорционален градиенту температуры $G = (dT/dx)_{sc}$, возникающему из-за рассеяния фононов, обусловленного ангармонизмом колебаний атомов. В соответствии с уравнением состояния идеального газа имеем

$$\frac{dP}{dx} = -nk_B G, \quad (5)$$

где n — равновесная концентрация фононов при температуре T . Тогда для газа фононов с учетом (5) условие (4), согласно [9], можно записать в виде

$$-\frac{dT}{dx} = \frac{k_B G}{c_P} \beta T, \quad (6)$$

где c_P — атомная теплоемкость данной системы. Поскольку рассматриваются кристаллы, изменение объема подсистемы может быть связано только с изменением атомного объема системы. Поэтому фигурирующий в (6) параметр $\beta = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ представляет собой коэффициент теплового расширения (КТР) кристалла. Условие наличия конвекции (3) с учетом уравнения переноса (1) позволяет найти феноменологическое выражение для коэффициента λ

$$\lambda^{-1} \equiv W = \left(\frac{k_B G}{q c_P} \right) \beta T. \quad (7)$$

В частности, когда изобарная термическая деформация $\beta T \rightarrow 1$, согласно тому же условию (3), фононное теплосоппротивление W является характеристическим W^*

$$W^* = \left(\frac{k_B G}{q c_P} \right)^*. \quad (8)$$

Из формул (7) и (8) следует

$$\frac{W}{W^*} = \beta T, \quad (9)$$

т.е. приведенное фононное теплосоппротивление в кристаллах является универсальной функцией, непосредственно связанной с изобарной термической деформацией.

2. Эксперимент

Измерения температурных зависимостей общего теплосоппротивления и коэффициента теплового расширения в интервале температур от 100 до 500 К проводились на одних и тех же образцах монокристаллов NaCl, Al₂O₃, Si и SiO₂ (для кварца — в направлениях, параллельном и перпендикулярном главной оси). Образцы представляли собой прямоугольные стержни высотой $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ м и площадью $\sim 15 \cdot 10^{-6}$ м². Методика измерений теплосоппротивления подробно описана в [6]. КТР образцов определялся методом кварцевого dilatометра с фотоэлектрической регистрацией перемещения (чувствительность $\sim 10^{-2}$ мкм). Предельная погрешность оценки КТР не превышала $\sim 4\%$ для материалов с КТР порядка $1 \cdot 10^{-6}$ К при длине образца $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ м. Собственный ход установки в интервале температур 100–500 К определялся по тепловому расширению меди марки М0 длиной $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ м, и поправка на КТР ячейки не превышала $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹.

3. Результаты и их обсуждение

В результате аппроксимации наших экспериментальных данных зависимостями типа $W = f(\beta T)$ получены следующие выражения:

$$W = 9.46 \cdot 10^{-4} + 4.7\beta T \quad \text{— Al}_2\text{O}_3;$$

$$W = 2.27 \cdot 10^{-2} + 3.36\beta T \quad \text{— NaCl};$$

$$W = 5 \cdot 10^{-2} + 11.86\beta T \quad \text{— SiO}_{2||};$$

$$W = 1.8 \cdot 10^{-2} + 10.63\beta T \quad \text{— SiO}_{2\perp};$$

$$W = 1.9 \cdot 10^{-3} + 2.31\beta T \quad \text{— Si при } T > 120 \text{ К.}$$

На рис. 1 приведена зависимость W/W^* от βT в широкой области температур, построенная по нашим данным и справочным данным для веществ с различным типом межатомной связи, подтверждающая утверждение (9). В скобках указаны соответствующие коэффициенты корреляций и интервалы температур, для которых имелись надежные данные по W и β .

Кремний исследовался нами и ранее [6,7] в интервале температур 80–160 К, включающем температуру инверсии знака КТР ($T_i = 121$ К). Было показано [7], что теплосоппротивление является линейной функцией βT как при положительном, так и при отрицательном ангармонизме. На рис. 2 приведены результаты корреляционного анализа W^{ph}/W^* и βT для Si и InSb в широкой области температур, включающей T_i . Причем характеристические фононные теплосоппротивления выше и ниже T_i для одних и тех же веществ различны, как правило, при отрицательной термической деформации эти значения выше.

Качественное обоснование этому факту можно дать исходя из следующих представлений. В области температуры инверсии знака термической деформации поведение фононной подсистемы кристалла можно описать с

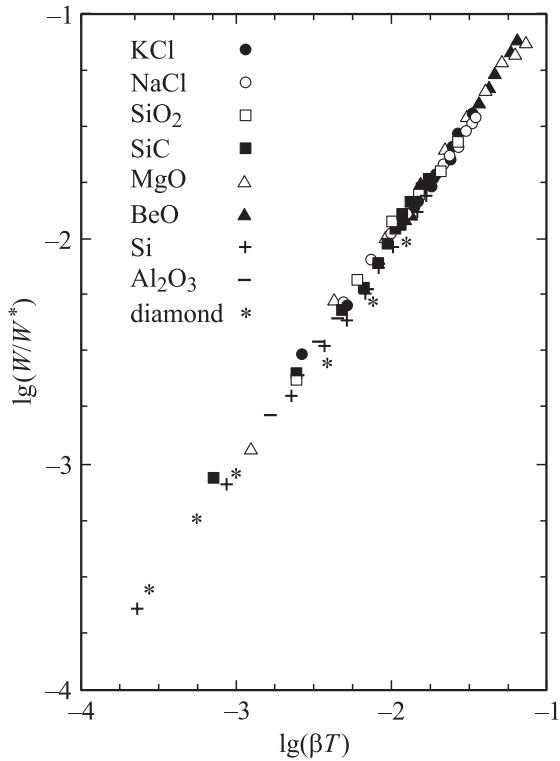


Рис. 1. Корреляция теплосопrotivления с изобарной термической деформацией (см. выражение (9)) для: KCl — 0.997, 60–300 К; NaCl — 0.999, 80–400 К; SiO₂ — 0.996, 100–500 К; SiC — 0.998, 200–1200 К; MgO — 0.995, 120–1600 К; BeO — 0.998, 573–1673 К; Si — 0.999, 150–1100 К; алмаз — 0.998, 150–1000 К; Al₂O₃ — 0.998, 110–600.

помощью полуфеноменологического гидродинамического уравнения переноса фононов [10]

$$a\gamma_2 T \cdot \frac{\partial}{\partial t} \nabla T + \gamma_1 \cdot \nabla T = -v_u a \gamma_2 T \cdot \nabla T, \quad (10)$$

где a — температуропроводность; v_u — кинематическая вязкость фононного газа; γ_1, γ_2 — соответствующие интегралы столкновения фононов [10]. Совместное решение уравнений (10) и (6), выраженное через усредненную длину свободного пробега фононов ℓ , приводит к формуле

$$\ell = \ell^* \cdot \ln\left(\frac{1}{\beta T}\right), \quad (11)$$

где ℓ^* — характеристическая длина свободного пробега фононов. Если при положительном β данное выражение является чисто вещественной величиной, то при отрицательном β длина пробега ℓ оказывается комплексной величиной

$$\ell_{\text{Re}} = \ell^* \cdot \ln\left(\frac{1}{|\beta|T}\right), \quad \ell_{\text{Im}} = \pi \ell^*. \quad (12)$$

Наличие мнимой составляющей в длине свободного пробега связано с ослаблением рассеяния теплового потока фононов ниже температуры инверсии T_i . Величина этого ослабления согласуется со снижением величины фононного теплосопrotivления, наблюдаемого на практике.

Выразим W^* через характеристические микроскопические параметры вещества при положительной термической деформации. Значение характеристического теплового потока q^* можно оценить исходя из следующих соображений. Максимальное ускорение, приобретаемое атомом от соседнего атома, в среднем определяется как произведение максимальной амплитуды колебаний на квадрат дебаевской частоты $\nu_D^2(\Delta a)$. Атом с массой M , обладающий таким ускорением, за время $1/\nu_D$ передаст следующему атому, находящемуся на расстоянии a_0 , энергию, не превышающую

$$Q^* = M \nu_D^3(\Delta a) a_0. \quad (13)$$

Тогда плотность потока этой энергии, очевидно, будет равна

$$q^* = \frac{M \nu_D^3(\Delta a)}{a_0}. \quad (14)$$

Предельная амплитуда колебаний атомов, согласно известному критерию Пиктэ, определяется через коэффициент теплового расширения и температуру в точке плавления $(\Delta a)^* = \alpha_m T_m a_0$.

Поскольку разность температур соседних атомов не может превышать температуру Дебая, а смещение атома в конденсированной среде приводит к направленному упругому возмущению, предельный градиент температуры можно выразить как

$$G^* = T_D q_D, \quad (15)$$

где $q_D = (6\pi^2 \rho N / \bar{\mu})^{1/3}$ — дебаевский волновой вектор. Здесь ρ и $\bar{\mu}$ — плотность и средняя атомная масса

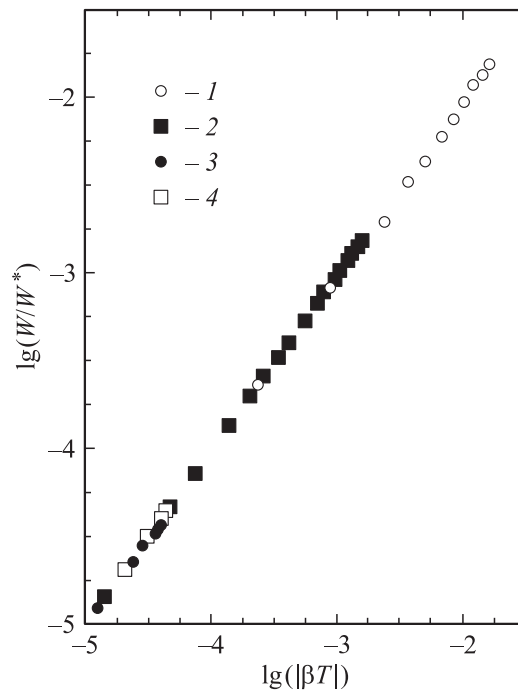


Рис. 2. Корреляция W с βT (9) для Si и InSb как при положительном (1, 2), так и при отрицательном (3, 4) значении изобарной термической деформации.

Значения характеристического фононного теплосопrotivления, рассчитанные по экспериментальным данным и по (17)

Вещество	$\bar{\mu}$, kg/kmol	γ , kg/m ³	T_D , K	$W^*(17)$, m · K/W	W_{exp}^* , m · K/W
Ковалентные кристаллы					
Алмаз	12.01	35.15	1860	0.412	0.41 ± 0.07
SiC	20.04	3210	1310	0.401	0.59 ± 0.10
B ₄ C	11.04	2520	1500	0.616	0.61 ± 0.08
BeO	12.50	3010	1280	0.740	0.83 ± 0.10
MgO	20.15	3580	900	0.900	1.26 ± 0.17
Ионные кристаллы					
LiF	12.97	2630	700	2.660	2.37 ± 0.13
NaF	20.98	2804	473	2.828	3.26 ± 0.50
NaCl	29.23	2161	308	4.017	4.00 ± 0.20
KCl	37.28	1988	234	4.600	4.3 ± 0.40
KBr	59.50	2780	166	5.690	5.4 ± 0.70
Рыхлоупакованные кристаллы					
Si	28.08	2332	674	2.51	2.16 ± 0.20
Ge	72.61	5323	377	2.80	2.9 ± 0.40
GaP	50.35	4100	445	2.82	2.8 ± 0.40
GaSb	90.75	5619	265	6.10	5.8 ± 0.80
InSb	118.3	5789	203	13.00	14.5 ± 1.50
InAs	94.85	5672	249	5.94	6.7 ± 1.10
Ионно-ковалентные кристаллы					
AlN	20.5	3200	1000	3.360	3.53 ± 0.60
Al ₂ O ₃	20.4	3980	1020	3.62	3.86 ± 0.13
SiO ₂	20.0	2650	550	10.68	10.00 ± 0.80
TiO ₂	26.6	4260	712	7.90	8.60 ± 0.50

вещества. Характеристическая теплоемкость будет равна $c^* = k_B$, т.е. теплоемкости, приходящейся на один атом. Тогда выражение (8) для характеристического теплосопrotivления через микроскопические параметры представляется как

$$W^* = \frac{h^3 q_D a_0}{k_B^3 T_D^2 \bar{M} (\Delta a)^*} \quad (16)$$

или в удобном для расчетов виде

$$W^* = K \frac{\rho^{1/3}}{T_D^2 \bar{\mu}^{3/4}} \quad (17)$$

Здесь $K = 6.6 \cdot 10^5 / \alpha_m T_m$. Для термодинамически подобных веществ, к которым относятся почти все кристаллы, кроме рыхлоупакованных, $\alpha_m T_m \approx 0.029$.

Приведенные выше рассуждения подтверждаются экспериментальными данными для чистых неметаллических монокристаллов. Корреляционный анализ наших данных совместно с данными других авторов [11–14] по общему теплосопrotivлению и КТР показал, что рассчитанные по (17) и полученные из эксперимента ($W = f(\beta T)$) значения характеристического теплосопrotivления согласуются в пределах суммарной погрешности определения W и β . Иллюстрацией этому

служит таблица. Для материалов с преимущественно ионным или ковалентным типом связи критерий Пиктэ выполняется, поэтому константа $K_{i,c} = 7.59 \cdot 10^6$. Этот критерий выполняется и для материалов с примерно равными долями ионной и ковалентной связи, но константа оказалась примерно в 5 раз выше — $K_{i-c} = 37.95 \cdot 10^6$, что вызвано рассеянием фононов на колебаниях электронной плотности при переключении типа связи [15]. В случае термодинамически неподобных (рыхлоупакованных) веществ $K_{f-p} = 6.6 \cdot 10^5 / \alpha_m T_m$.

Из результатов проведенных исследований следует:

1) общее теплосопrotivление неметаллических кристаллов — линейная функция изобарной термической деформации;

2) обобщенная модель конвективного переноса Ландау применима для фононного газа в твердых телах;

3) приведенное фононное теплосопrotivление неметаллических кристаллов при любой температуре непосредственно равно изобарной термической деформации независимо от структуры и типа химической связи вещества, а также при положительных и отрицательных КТР;

4) скачок характеристического фононного теплосопrotivления в точке инверсии знака изобарной термической деформации связан с тем, что при отрицательном КТР длина свободного пробега оказывается комплексной величиной.

Список литературы

- [1] Г. Лейбфрид, В. Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. ИЛ, М. (1963).
- [2] М.И. Кацнельсон, А.В. Трефилов. Динамика и термодинамика кристаллической решетки. ИзДАТ, М. (2002).
- [3] В.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. Теплопроводность полупроводников. Наука, М. (1972).
- [4] Дж. Рейсленд. Физика фононов. Мир, М. (1975).
- [5] В.М. Зверев, В.П. Силин. Письма в ЖЭТФ **64**, 1, 33 (1996).
- [6] Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, А.Б. Батдалов, М.Э. Мурадханов, И.А. Магомедов. ФТТ **36**, 3, 685 (1996).
- [7] Д.К. Палчаев, А.Б. Батдалов, Ж.Х. Мурлиева, А.К. Омаров, Ф.Д. Палчаев, М.Э. Мурадханов. ФТТ **43**, 3, 442 (2001).
- [8] Дж. Займан. Современная квантовая теория. Мир, М. (1971).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Гидродинамика. Т. 6. Наука, М. (1986).
- [10] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. Т. 10. Наука, М. (1979).
- [11] И.Г. Кожевников, Л.А. Новицкий. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Машиностроение, М. (1982).
- [12] Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982).
- [13] Теплопроводность твердых тел / Под ред. А.С. Охотина. Энергоатомиздат, М. (1984).
- [14] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974).
- [15] Г.Б. Бокий. Кристаллохимия. Наука, М. (1971).