

536
к 44

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Н. П. Киселев

**РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ
ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ
ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ**

МОСКВА 1980

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР

53.6
к 44

МОСКОВСКИЙ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Н. П. Киселев

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ
ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ
ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Утверждено
в качестве учебного пособия
редсоветом института

Москва 1980
Библиотечный
фонд
НИЯУ МИФИ
г. Москва

СПЕЦИАЛЬНЫЙ
САЛ
КУРСОВ

УДК 536.21(075)+539.21(075)

К и с е л е в Н. П. Расчетные методы оценки тепловых свойств твердых материалов. Учебное пособие. - М.: Изд. МИФИ, 1980, 64 с.

В учебном пособии изложены основы природы тепловых свойств кристаллов. Обсуждаются факторы, определяющие температурную зависимость и численные значения теплоемкости и теплопроводности твердых тел. Приведены теоретические и расчетные соотношения для оценки тепловых свойств различных твердых материалов.

Пособие предназначено для студентов старших курсов и инженерно-технических работников, специализирующихся в области исследования теплофизических свойств веществ и тепловых процессов.

© - Московский инженерно-физический институт, 1980 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Работа современных физических установок, включая ядерные энергетические, невозможна без использования разнообразных твердых материалов. При проектировании, создании и эксплуатации подобных установок и их узлов необходимо знать как количественные характеристики основных тепловых свойств (теплопроводности, теплоемкости и др.) таких материалов в сложных рабочих условиях, так и степень изменения этих свойств со временем, при изменении условий работы, а также состава или структуры материалов в процессе совершенствования технологии их производства. Аналогичные проблемы возникают и перед экспериментатором, измеряющим тепловые свойства, при анализе и обобщении экспериментальных данных.

Не вызывает сомнений, что обоснованное решение подобных проблем возможно только на основе глубоких знаний о природе тепловых свойств материалов, прежде всего, на основе современных достижений физики твердого тела. Между тем выпускникам инженерных кафедр, как правило, не читаются специальные разделы физики твердого тела. Отчасти это компенсируется чтением материаловедческих курсов различной направленности. Так, студентам МИФИ, специализирующимся в области теплофизики, читается курс "Теплофизические свойства веществ". В рамках этого курса выявляется необходимость в сжатой форме познакомить студентов с современными представлениями о природе тепловых свойств твердых материалов, наиболее существенными факторами, влияющими на взаимосвязь и изменение этих свойств, возможностями их количественной оценки. Объем опубликованного материала по этим вопросам значительно превышает рамки лекционного курса, и практически ни одна из изданных монографий не может быть рекомендована в качестве основной учебной литературы. Это и послужило причиной написания настоящего учебного пособия.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

1. Колебания простой одномерной цепочки атомов

В кристалле атомы расположены в узлах кристаллической решетки и совершают малые колебания около этих положений. Эти колебания возрастают с температурой и определяют как внутреннюю энергию, так и тепловые свойства кристаллов.

Изучение колебаний атомов (динамики) решетки удобно начать с простейшего случая одномерной (линейной) цепочки атомов. Представим себе цепочку из N атомов с одинаковой массой m (рис. 1). Пусть u_n — смещение n -го атома от положения равновесия. Если $u_n \ll a$, где a — расстояние между узлами решетки, то силы взаимодействия между атомами можно считать квазиупругими, т.е. пропорциональными изменению расстояния между атомами. Тогда силы, действующие на n -й атом со стороны $(n-1)$ -го и $(n+1)$ -го атомов,

$$f_{n,n-1} = -\beta(u_n - u_{n-1}),$$

$$f_{n,n+1} = -\beta(u_n - u_{n+1}),$$

где β — коэффициент квазиупругой силы. Имея в виду, что силы взаимодействия между атомами быстро убывают с увеличением расстояния между ними, в первом приближении будем учитывать только взаимодействие между соседними атомами. Тогда результирующая сила, действующая на n -й атом,

$$f_n = f_{n,n-1} + f_{n,n+1} = -\beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad (1)$$

и уравнения движения для атомов цепочки

$$m \ddot{u}_n + \beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0. \quad (2)$$

Решение системы уравнений (2) можно искать в виде:

$$u_n = A e^{i(kan - \omega t)} \quad (3)$$

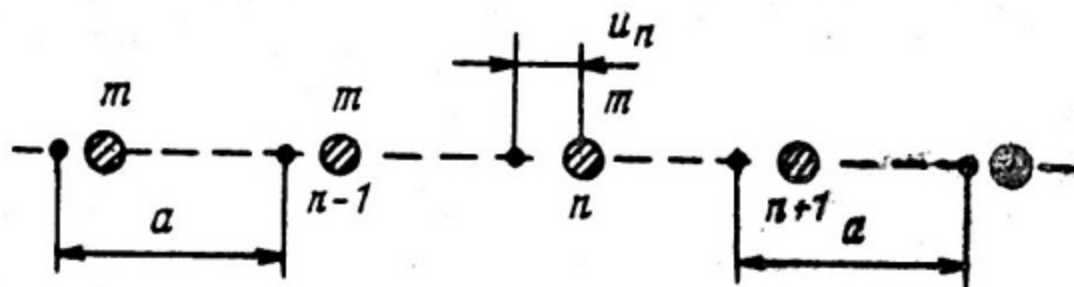


Рис. 1

или

$$u_n = A e^{i(kan + \omega t)}, \quad (4)$$

т.е. в виде волновых процессов, распространяющихся вдоль оси $x = an$ с частотой ω и волновым числом k . Подставляя соотношение (3) или (4) в (2), в обоих случаях получаем

$$-m\omega^2 = -\beta(2 - e^{-ika} - e^{ika})$$

или

$$\omega^2 = 2(\beta/m)(1 - \cos ka);$$

$$\omega = \omega_m \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad (5)$$

где $\omega_m = 2(\beta/m)^{1/2}$. Таким образом, частные решения (3) и (4) в виде бегущих волн удовлетворяют системе уравнений (2), если частота ω связана с волновым числом k соотношением (5), называемом соотношением дисперсии.

Заменим в выражении (3) k на $k' = k + 2\pi g/a$, где g - любое целое число. Тогда новая волна

$$u'_n = A e^{i(k'an - \omega t)} = A e^{i(kan - \omega t)} e^{i2\pi gn} = u_n.$$

Таким образом, волна u'_n тождественно совпадает с волной u_n . Но это означает, что k и k' физически неразличимы.

Другими словами, достаточно рассматривать k в любом интервале $2\pi/a$, например

$$-\pi/a < k \leq \pi/a. \quad (6)$$

На рис. 2,а представлена зависимость ω от k , которая в соответствии с вышесказанным периодична с периодом $2\pi/a$.

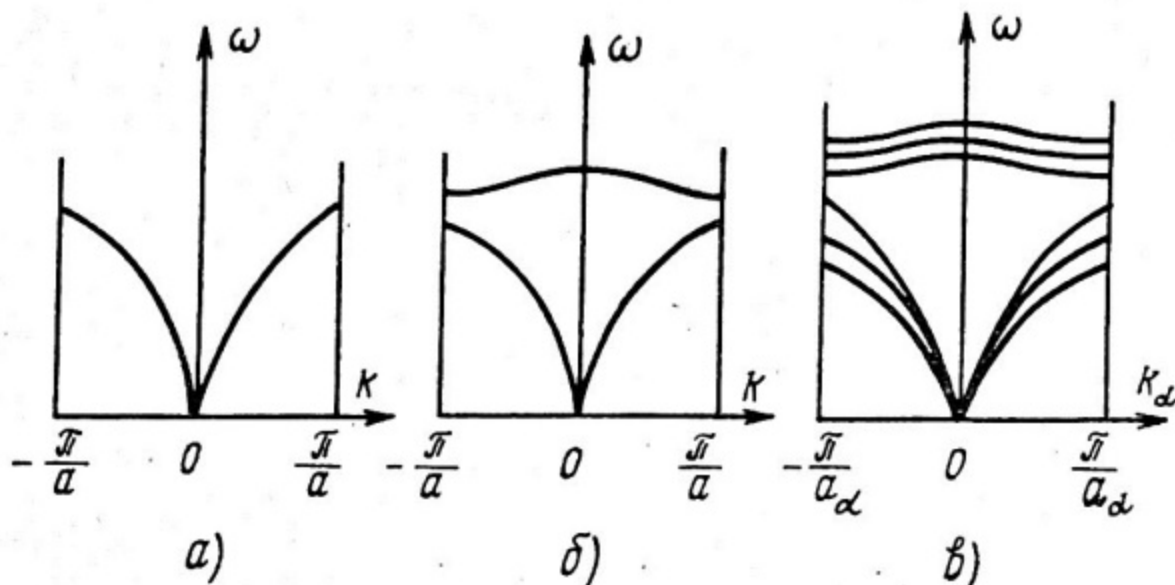


Рис. 2

Если число атомов N в атомной цепочке велико, то условия, в которых находятся крайние "поверхностные" атомы, не влияют на движение атомов внутри цепочки. В частности, можно расположить N атомов по окружности очень большого радиуса так, чтобы N -й и 1-й атом находились в равновесии на расстоянии a . Тогда граничные условия могут быть заменены условиями цикличности Борна - Кармана

$$u_{n+N} = u_n.$$

Применяя эти условия к решению (3), получаем

$$Ae^{ika(n+N)} = Ae^{ikan} e^{ikaN} = 1, \quad kaN = 2\pi g,$$

или

$$k = 2\pi g / (aN), \quad (7)$$

где g - целое число.

Учитывая условие (6)

$$-N/2 < q \leq N/2, \quad (8)$$

т.е. для конечной цепочки атомов с N степенями свободы, волновое число k , меняющееся в интервале от $-\pi/a$ до π/a , принимает N дискретных значений, определяемых соотношениями (7) и (8).

Представим теперь общее решение системы (2) в виде суммы частных решений (3) и (4). При этом условие действительности значений реальных смещений u_n накладывает ограничение на амплитуды волн, бегущих в противоположные стороны. Тогда

$$\begin{aligned} u_n &= \sum_k \left[A_k e^{i(kan - \omega_k t)} + A_k^* e^{-i(kan - \omega_k t)} \right] = \\ &= 2 \sum_k |A_k| \cos(kan - \omega_k t + \alpha_k), \end{aligned} \quad (9)$$

где $A_k = |A_k| e^{i\alpha_k}$ — амплитуда, зависящая от k . Последнее соотношение показывает, что реальные смещения атомов в линейной цепочке могут быть описаны в виде суммы волновых процессов, аналогичных распространяющимся в непрерывной среде. Бесконечная цепочка атомов с квазиупруговзаимодействующими атомами напоминает натянутую струну. Известно, что для бесконечной струны существует простой тип движения в виде бегущей волны, для которой отклонение струны от положения равновесия u в точках x в момент времени t будет

$$u(x, t) = A \cos(kx - \omega t), \quad (10)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число; λ — длина волны; $\omega = 2\pi\nu$ — круговая частота. Очевидно, что соотношение (10) идентично членам под знаком суммы в выражении (9), если в качестве координаты положения x взять an . Но есть разница. Для струны $\omega = v_0 k$, где v_0 — скорость распространения волнового процесса постоянная для всех волновых чисел. В общем случае, когда имеет место дисперсия волн, например типа (5),

надо различать фазовую $v_{\varphi} = \omega/k$ и групповую скорость $v_{gp} = \frac{d\omega}{dk}$, с которой распространяется волновой пакет, сформированный из волн с волновыми векторами, мало отличающимися от одного и того же значения k , т.е. скорость, с которой переносится энергия колебаний решетки. Из выражения (5) следует, что для длинных волн ($k \rightarrow 0$)

$$v_{\varphi} = v_{gp} = v_0,$$

где $v_0 = (\beta/m)^{1/2} a$ — скорость звука.
В общем случае

$$v_{gp} = v_0 \cos \frac{ak}{2} \text{ и } v_{gp} \rightarrow 0 \text{ при } k \rightarrow \pi/a.$$

2. Колебания и волны в сложной одномерной линейной решетке

Если атомы кристалла покоятся в положении равновесия, то такой кристалл в силу периодичности его структуры можно разбить на части (параллелепипеды) абсолютно идентичные друг другу. Наименьшие из возможных таких "кирпичиков" называют "элементарными ячейками". Если элементарные ячейки содержат по одному атому, то соответствующая кристаллическая решетка называется простой, в противном случае решетка сложная.

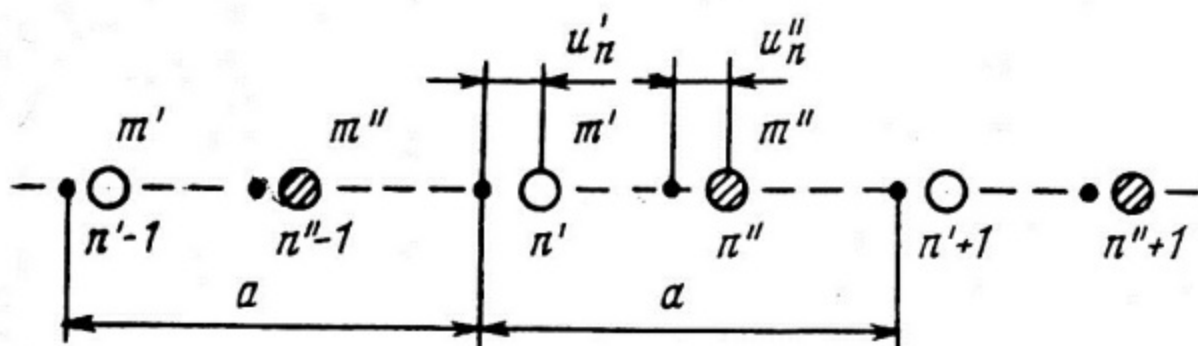


Рис. 3

Цепочка атомов, разобранный в п. 1, служит примером простой одномерной решетки. Расстояние между ее узлами a определяет размер ее элементарной ячейки. Примером сложной линейной решетки может служить решетка, состоящая из атомов двух сортов (рис. 3). Узлы n' заняты атомами с массой m' ,

а узлы n'' - атомами с массой m'' . Размер элементарной ячейки a определяется расстоянием между узлами идентичных атомов. Предположим, что коэффициент квазиупругой силы между атомами n' и n'' равен β_1 , а между атомами n' и $n''-1$ соответственно β_2 . Смещения n' -го и n'' -го атомов обозначим u_n' и u_n'' . Тогда при учете взаимодействия только между соседними атомами получаем аналогично соотношению (2) следующие уравнения движения:

$$\left. \begin{aligned} m' \ddot{u}_n' &= -\beta_1 (u_n' - u_n'') - \beta_2 (u_n' - u_{n-1}''), \\ m'' \ddot{u}_n'' &= -\beta_1 (u_n'' - u_n') - \beta_2 (u_n'' - u_{n+1}'). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Будем искать решения системы (11) в виде:

$$\left. \begin{aligned} u_n' &= A' e^{i(kan - \omega t)}, \\ u_n'' &= A'' e^{i(kan - \omega t)} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

где k и ω - волновое число и частота (одинаковые в обоих выражениях), а $A' \neq A''$ - амплитуды. Подставляя (12) в (11) после простых преобразований и сокращения на $e^{i(kan - \omega t)}$, получаем

$$\left(\omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{m'} \right) A' + \frac{\beta_1 + \beta_2 e^{-iak}}{m'} A'' = 0;$$

$$\frac{\beta_1 + \beta_2 e^{iak}}{m''} A' + \left(\omega^2 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{m''} \right) A'' = 0.$$

Из этих двух равенств отношение амплитуд

$$\frac{A'}{A''} = \frac{\beta_1 + \beta_2 e^{-iak}}{(\beta_1 + \beta_2) - m' \omega^2} = \frac{(\beta_1 + \beta_2) - m'' \omega^2}{\beta_1 + \beta_2 e^{iak}}.$$

Полученная пропорция приводит к алгебраическому квадратному уравнению для ω^2 . Корни этого квадратного уравнения

$$\left. \begin{aligned} \omega_1^2 &= \frac{1}{2} \omega_0^2 \left(1 - \sqrt{1 - \sigma^2 \sin^2 \frac{ak}{2}} \right), \\ \omega_2^2 &= \frac{1}{2} \omega_0^2 \left(1 + \sqrt{1 - \sigma^2 \sin^2 \frac{ak}{2}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где

$$\omega_0^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{m' + m''} \cdot \frac{m' + m''}{m' \cdot m''}$$

и

$$\sigma^2 = 16 \frac{\beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \cdot \frac{m' \cdot m''}{(m' + m'')^2}.$$

Величина σ^2 достигает своего максимального значения, равного 1 при $\beta_1 = \beta_2$ и $m' = m''$. Откуда $\sigma^2 \sin^2 \frac{ak}{2} \leq 1$, что обеспечивает вещественность частот ω_1 и ω_2 . Аналогично случаю простой линейной цепочки решение (12) удовлетворяет уравнениям движения (11), если ω и k связаны законом дисперсии (13). Однако имеется и важное различие по сравнению с простой решеткой. Так, выражения (13) определяют две ветви дисперсии. Одну из них с меньшими частотами называют акустической $\omega_1 = \omega_{ak}$, другую $\omega_2 = \omega_{opt}$ — оптической. Рассуждая так же, как в п. 1, можно показать, что характер решения (12) позволяет ограничиться при рассмотрении изменения k интервалом $-\pi/a \div \pi/a$. При этом значения $k = 2\pi g/(aN)$, где $-N/2 < g \leq N/2$, а N — число элементарных ячеек в цепочке. Таким образом, общее число значений ω , определяющих различие бегущих волн, снова равно числу степеней свободы $2N$.

Из выражений (13) следует, что $\omega(k) = \omega(-k)$ и для $k=0$ и $k=\pi/a$

$$\omega_{ak}(0) = 0; \quad \omega_{ak}(\pi/a) = (\omega_0/\sqrt{2}) \sqrt{1 - \sqrt{1 - \sigma^2}};$$

$$\omega_{онт}(0) = \omega_0; \quad \omega_{онт}(\pi/a) = (\omega_0/\sqrt{2})\sqrt{1+\sqrt{1-\delta^2}}.$$

Отсюда видно, что

$$\omega_{онт}(0) = \omega_0 > \omega_{онт}(\pi/a) > \omega_{ак}(\pi/a) > \omega_{ак}(0) = 0.$$

Для длинных волн ($\lambda \gg a$ или $ak \ll 1$) из выражения (13) в приближении $\sin(ak/2) \approx ak/2$ следует

$$\omega_{ак} \approx \frac{1}{4} \omega_0 \delta ak \sim k; \quad \omega_{онт} \approx \omega_0 \left(1 - \frac{1}{32} \delta^2 a^2 k^2\right).$$

Производные от ω по k , определяющие групповые скорости, при $k = \pi/a$

$$\frac{d\omega_{ак}}{dk} = \frac{d\omega_{онт}}{dk} = 0, \quad \text{если } \delta^2 \neq 1.$$

Учитывая приведенные соотношения, приходим к однозначному ходу дисперсионных ветвей, изображенных на рис. 2,б. Изменение знака у ω в решении (12) не изменяет дисперсионных соотношений (13). Поэтому аналогично (9) общее решение для реальных смещений атомов может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} u_{ns} &= \sum_{kj} \left[A_{kjs} e^{i(kar - \omega_{kj}t)} + A_{kjs}^* e^{-i(kar - \omega_{kj}t)} \right] = \\ &= 2 \sum_{kj} |A_{kjs}| \cos(kar - \omega_{kj}t + \alpha_{kjs}), \end{aligned} \quad (14)$$

где $A_{kjs}^* = |A_{kjs}| e^{i\alpha_{kj}}$, $s = 1, 2$ - номер атома в ячейке; $j = 1, 2$ - номер ветви дисперсии.

3. Нормальные координаты для простой одномерной решетки

Преобразуем выражение для реальных колебаний атомов (9) к виду:

$$u_n = \sum_k \left[A_k e^{i(kan - \omega_k t)} + A_k^* e^{-i(kan - \omega_k t)} \right] \equiv$$

$$\equiv \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_k \left(q_k e^{ikan} + q_k^* e^{-ikan} \right), \quad (15)$$

где

$$q_k \equiv (Nm)^{1/2} A_k e^{-i\omega_k t}. \quad (16)$$

Соотношение (15) можно рассматривать как связь между координатами u_n , описывающими движение нашей системы и координатами q_k , знание которых также позволяет описать динамику нашей системы.

Как видно из условий (16), эти координаты гармонически зависят от времени и удовлетворяют гармоническому уравнению:

$$\ddot{q}_k + \omega_k^2 q_k = 0, \quad (17)$$

т.е. обладают признаками нормальных координат. Остается показать, что при этом соблюдается и основное свойство, определяющее нормальные координаты — функция Гамильтона системы, выраженная через нормальные координаты, содержит только сумму их квадратов и квадратов сопряженных с ними импульсов. Убедиться в этом можно достаточно просто. Кинетическая энергия T и потенциальная энергия Φ для линейной цепочки атомов

$$T = \frac{m}{2} \sum_1^N \dot{u}_n^2;$$

$$\Phi = \frac{\beta}{2} \sum_1^N (u_n - u_{n-1})^2.$$

Последнее соотношение соответствует принятым условиям взаимодействия между атомами. Из него следует, что сила, действующая на n -ю частицу $f_n = -\partial\Phi/\partial u_n = -\beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$, что совпадает с выражением (1).

Далее подстановка (15) в приведенные выражения для T и Φ с учетом, что $\dot{q}_k = -i\omega_k q_k$ после несложных алгебраических преобразований приводит к искомому выражению для функции Гамильтона:

$$E = \Phi + T = \frac{1}{2} \sum_k \left[\dot{q}_k^2 + \omega_k^2 q_k^2 \right] = \sum_k \omega_k^2 q_k q_k^*. \quad (18)$$

Часто полезно от комплексных нормальных координат q_k перейти к действительным. Определим величины X_k и P_k следующим образом:

$$X_k = (q_k + q_k^*) \sqrt{1/2m};$$

$$P_k = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{\omega_k}{i} (q_k - q_k^*).$$

Тогда

$$q_k = \left(X_k + i \frac{P_k}{m\omega_k} \right) \sqrt{\frac{m}{2}};$$

$$q_k^* = \left(X_k - i \frac{P_k}{m\omega_k} \right) \sqrt{\frac{m}{2}}$$

и полная энергия

$$E = \sum_k \omega_k^2 q_k q_k^* = \sum_k \left(\frac{P_k^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_k^2 X_k^2 \right). \quad (19)$$

Мы видим, что величины X_k и $P_k = m\dot{X}_k$ играют роль нормальных координат и сопряженных им импульсов. При этом полная энергия движения атомов одномерного кристалла представлена как сумма энергий нормальных колебаний, ведущих себя подобно линейным гармоническим осцилляторам с частотой ω_k .

4. Колебания и волны в трехмерном кристалле

В трехмерном кристалле атомы упорядоченно расположены в пространстве. Это означает, что существуют три, не лежащие в одной плоскости вектора, такие, что при смещении всего кристалла как целого на любой из этих векторов он не совмещается с самим собой. Наименьшие из этих векторов \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 называются масштабными или основными векторами. Параллелепипед, построенный на трех основных векторах, определяет элементарную ячейку кристалла. Положение конкретной элементарной ячейки в кристалле может быть задано трансляционным вектором или трансляцией

$$\vec{r}_p = \vec{a}_1 l_1 + \vec{a}_2 l_2 + \vec{a}_3 l_3,$$

где l_1, l_2, l_3 - целые числа.

В общем случае в элементарной ячейке сложной решетки может размещаться N_s атомов массой m_s , положение которых в элементарной ячейке задается дополнительным вектором

$\vec{r}^s (s=1, 2, \dots, N_s)$, так что положение равновесия s -го атома в \vec{r}_p -й элементарной ячейке определяется вектором $\vec{r}_p^s = \vec{r}_p + \vec{r}^s$.

Пусть \vec{u}_p^s - смещение s -го атома \vec{r}_p -й ячейки из положения равновесия, а прямоугольные координаты этого смещения $u_{p\alpha}^s (\alpha=x, y, z)$. Потенциальная энергия решетки Φ является функцией $3NN_s$ смещений $u_{p\alpha}^s$ и, очевидно, обладает минимумом при $u_{p\alpha}^s = 0$, так что $(\partial\Phi/\partial u_{p\alpha}^s)_0 = 0$.

Разложим Φ в ряд по степеням проекций $u_{p\alpha}^s$

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} \sum_{p s \alpha} \sum_{p' s' \alpha'} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{p\alpha}^s \partial u_{p'\alpha'}^{s'}} \right)_{00} u_{p\alpha}^s u_{p'\alpha'}^{s'} + \\ & + \frac{1}{6} \sum_{p s \alpha} \sum_{p' s' \alpha'} \sum_{p'' s'' \alpha''} \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_{p\alpha}^s \partial u_{p'\alpha'}^{s'} \partial u_{p''\alpha''}^{s''}} \right)_{000} u_{p\alpha}^s u_{p'\alpha'}^{s'} u_{p''\alpha''}^{s''}. \end{aligned} \quad (20)$$

В гармоническом приближении ограничиваются только первыми членами суммы ряда, тогда уравнения движения приобретают вид:

$$m \ddot{u}_{\rho\alpha}^s = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\rho\alpha}^s} = - \sum_{\rho'\alpha'} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\rho\alpha}^s \partial u_{\rho'\alpha'}^s} \right) u_{\rho'\alpha'}^s \quad (21)$$

Аналогично сложной линейной цепочке решение этой системы можно искать в виде бегущих волн:

$$u_{\rho\alpha}^s = \left(A_{\alpha}^s / \sqrt{m_s} \right) e^{i(\vec{k}\vec{r}_{\rho} - \omega t)} \quad (22)$$

Подстановка соотношения (22) в (21) подтверждает, что бегущая волна (22) является решением (21), если частота ω определенным образом зависит от волнового вектора \vec{k} . Эта зависимость определяется характеристическим уравнением степени $3N_s$, что приводит к соответствующей многозначности, к соответствующему числу ветвей зависимости $\omega(\vec{k})$.

Как и в одномерном случае, дисперсионная зависимость $\omega(\vec{k})$ оказывается четной. Примеры такой зависимости для одной из проекций \vec{k} (для k_{α}) приведены на рис. 2, в. Три зависимости (ветви) с наименьшими значениями частоты (их номера $j = 1, 2, 3$) называются акустическими, остальные ($j = 4, 5, \dots, 3N_s$) — оптическими. Для акустических ветвей $\omega(\vec{k}=0) = 0$ и $\omega(\vec{k}) \sim |\vec{k}|$ при $\vec{k} \rightarrow 0$. Для оптических ветвей $\omega(\vec{k}=0) \neq 0$ и зависимость от волнового вектора более слабая.

Заменим в решении (22) волновой вектор \vec{k} на $\vec{k}' = \vec{k} + 2\pi\vec{b}_g$. Здесь \vec{b}_g — вектор обратной решетки

$$\vec{b}_g = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3$$

определяется формой элементарной ячейки

$$\vec{b}_1 = \frac{[\vec{a}_2 \ \vec{a}_3]}{(\vec{a}_1, [\vec{a}_2 \ \vec{a}_3])}; \quad \vec{b}_2 = \frac{[\vec{a}_3 \ \vec{a}_1]}{(\vec{a}_2, [\vec{a}_3 \ \vec{a}_1])}; \quad \vec{b}_3 = \frac{[\vec{a}_1 \ \vec{a}_2]}{(\vec{a}_3, [\vec{a}_1 \ \vec{a}_2])}$$

(g_1, g_2, g_3 — целые числа).

Таким образом вектор \vec{b}_g определяет упорядоченную структуру с базисными векторами \vec{b}_1, \vec{b}_2 и \vec{b}_3 . Легко проверить, что для $i = 1, 2, 3$.

$$\vec{b}_g \vec{a}_i = g_1 + g_2 + g_3 = g \quad (23)$$

$$\vec{b}_g \vec{r} = l_1 g_1 + l_2 g_2 + l_3 g_3 = g e, \quad (24)$$

где g и g_e - целые числа.

Учитывая (24) при подстановке \vec{k}' вместо \vec{k} в решение (22), получаем

$$(u_{e\alpha}^s)' = \frac{1}{\sqrt{m_s}} A_{\alpha}^s e^{i(\vec{k}' \vec{r} - \omega t)} = u_{e\alpha}^s. \quad (25)$$

Отсюда видно, что волна с волновым вектором \vec{k}' совпадает с волной с волновым вектором \vec{k} , что означает физическую эквивалентность обоих векторов. Это позволяет так же, как и в одномерном случае, рассматривать изменения волнового вектора \vec{k} в ограниченной области. Полагая $\vec{r}_e = \vec{a}_i$, $\vec{b}_g = \vec{b}_i$ ($i = 1, 2, 3$), получаем $\vec{k}' \vec{a}_i = (\vec{k} + 2\pi \vec{b}_i) \vec{a}_i = \vec{k} \vec{a}_i + 2\pi$. Откуда видно, что величина $\vec{k} \vec{a}_i$ всегда может быть выбрана в интервале 2π , например

$$-\pi < \vec{k} \vec{a}_i \leq \pi \quad (i=1, 2, 3). \quad (26)$$

Для кубического кристалла

$$\pi/a < k_{\alpha} \leq \pi/a \quad (\alpha = x, y, z),$$

если оси прямоугольной координатной системы направить по ребрам кубической ячейки. Условие (25) определяет область изменения волнового вектора в виде ограниченного объема в \vec{k} пространстве, который называют первой зоной Бриллюэна.

В трехмерном кристалле условия цикличности Борна - Кармана сводятся к требованию, чтобы волновое поле $u_{e\alpha}^s$, пропорциональное $e^{i\vec{k} \vec{r}_e}$, оставалось неизменным при смещении на любой из векторов $N_i \vec{a}_i$, где N_i - число элементарных ячеек кристалла в направлении \vec{a}_i ($N = N_1 N_2 N_3$ - полное число ячеек в кристалле). Для этого необходимо

$$\exp(i\vec{k} N_i \vec{a}_i) = 1, \text{ т.е. } N_i (\vec{k} \vec{a}_i) = 2\pi g_i$$

и

$$(\vec{k} \vec{a}_i) = 2\pi g_i / N_i \quad (i=1, 2, 3), \quad (27)$$

где g_i - целое число. Сравнивая это соотношение с (23), мы видим, что равенство (27) выполняется, если

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{N_i} \vec{b}_g = \frac{2\pi}{N_i} (g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3),$$

т.е. вектор \vec{k} пропорционален вектору обратной решетки. Используя неравенство (26), получаем

$$-N_i/2 < g_i \leq N_i/2,$$

что аналогично условию (8).

Видно, что проекция \vec{k} на каждый из векторов \vec{a}_i может принимать N_i дискретных значений и, следовательно, вектор \vec{k} принимает всего $N_1 N_2 N_3 = N$ значений. Теперь при наличии $3NN_s$ частных решений (25) общее решение можно представить аналогично (15), введя нормальные координаты,

$$u_{l\alpha}^s = \frac{1}{\sqrt{Nms}} \sum_{\vec{k}, j} c_{js\alpha} q(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\vec{r}_l}. \quad (28)$$

Здесь проекции вектора $c_{js\alpha}$ смещений атомов (поляризация колебаний) отличается от амплитуд A_{α}^s только условиями нормировки:

$$\sum_{\alpha s} c_{js\alpha} c_{j's\alpha}^* = \delta_{jj'};$$

$$\sum_j c_{js\alpha} c_{j's'\alpha'}^* = \delta_{ss'} \delta_{\alpha\alpha'}.$$

С учетом этих условий полная энергия кристалла может быть представлена аналогично формуле (18), т.е. в виде:

$$E = \Phi + T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, j} [|\dot{q}_j(\vec{k})|^2 + \omega_j^2(\vec{k}) |q_j(\vec{k})|^2] \quad (29)$$

Или, если перейти от комплексных нормальных координат $q_j(\vec{k})$ к действительным координатам $Q_j(\vec{k})$ и сопряженным им импульсам $P_j(\vec{k}) = \partial E / \partial Q_j$, то выражение для энергии решетки можно получить в форме, аналогичной (19),

$$E = \sum_{\vec{k}_j} \left[\frac{1}{2} P_j^2(\vec{k}) + \frac{1}{2} \omega_j^2(\vec{k}) Q_j^2(\vec{k}) \right], \quad (30)$$

т.е., как и в одномерном случае, функция Гамильтона для кристалла может быть представлена в виде суммы энергий нормальных колебаний, ведущих себя подобно линейным гармоническим осцилляторам.

5. Квантование колебаний. Фононы

Квантовомеханический гамильтониан в Q -представлении, соответствующий функции Гамильтона нормальных колебаний (30), получается из нее при замене физических величин их операторами, в частности при замене импульсов $\hat{Q}_j(\vec{k}) = P_j(\vec{k})$ операторами $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_j(\vec{k})}$. Тогда гамильтониан кристаллической решетки имеет вид:

$$\hat{H}(QP) = \sum_{j\vec{k}} \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2(\vec{k})} + \frac{1}{2} \omega_j^2(\vec{k}) Q_j^2(\vec{k}) \right], \quad (31)$$

т.е. распадается на сумму, каждое слагаемое которой имеет вид гамильтониана линейного гармонического осциллятора с координатой $Q_j(\vec{k})$ и частотой $\omega_j(\vec{k})$. Если гамильтониан системы состоит из суммы, каждое слагаемое которой зависит только от одной координаты и сопряженного ей импульса, то, как известно из квантовой механики, волновая функция системы равна произведению волновых функций, соответствующих каждому слагаемому, а энергия равна сумме соответствующих энергий. Рассмотрим отдельное слагаемое гамильтониана (31), причем для простоты записи опустим символы j и \vec{k} у координаты $Q_j(\vec{k})$. Тогда уравнение Шредингера, соответствующее такому линейному осциллятору, имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q^2} + \frac{1}{2} \omega^2 Q^2 \Psi = \epsilon \Psi.$$

Из квантовой механики известно, что собственные значения этого уравнения имеют вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

а нормированные собственные функции $\Psi_n(Q)$ выражаются через полиномы Эрмита - Чебышева. Исходя из этого, можно считать, что энергия нормальных колебаний решетки каждой моды (частоты) принимает дискретные значения и может изменяться на величину кратную $\hbar \omega$. По аналогии с квантами электромагнитных колебаний - фотонами, величину $\hbar \omega$ называют фононом.

Введем операторы \hat{a}^+ и \hat{a} , линейно связанные с операторами координаты $\hat{Q} = Q$ и импульса \hat{P} ,

$$\hat{Q} = \sqrt{\hbar / (2m\omega)} (\hat{a}^+ + \hat{a}),$$

$$\hat{P} = i\sqrt{m\omega\hbar/2} (\hat{a}^+ - \hat{a}),$$

где m интерпретируется как масса осциллятора. Применяя операторы \hat{a}^+ и \hat{a} к волновым функциям Ψ_n , можно получить

$$\hat{a}^+ \Psi_n = \sqrt{n+1} \Psi_{n+1}; \quad (32)$$

$$\hat{a} \Psi_n = \sqrt{n} \Psi_{n-1}, \quad (33)$$

т.е. оператор \hat{a}^+ из состояния Ψ_n переводит нашу систему (линейный осциллятор) в ближайшее состояние Ψ_{n+1} с энергией, большей на энергию фонона $\hbar \omega$. Аналогично оператор \hat{a} переводит систему из состояния Ψ_n в состояние Ψ_{n-1} с уменьшением энергии на $\hbar \omega$. В соответствии с этим операторы \hat{a}^+ и \hat{a} называют операторами "рождения" и "уничтожения" фонона с соответствующей частотой ω .

6. Фононные взаимодействия

Представим ангармонический член соотношения для потенциальной энергии кристалла (20) в виде

$$\begin{aligned} \Phi_3 &= \frac{1}{6} \sum_{\ell s \alpha} \sum_{\ell' s' \alpha'} \sum_{\ell'' s'' \alpha''} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_{\ell \alpha}^s \partial u_{\ell' \alpha'}^{s'} \partial u_{\ell'' \alpha''}^{s''}} u_{\ell \alpha}^s u_{\ell' \alpha'}^{s'} u_{\ell'' \alpha''}^{s''} = \\ &= \sum_{\beta \beta' \beta''} B_{\beta \beta' \beta''} u_{\beta} u_{\beta'} u_{\beta''}, \end{aligned} \quad (34)$$

где β - совокупность индексов ℓ , s и α , конкретизирующих место и координату смещения определенного атома:

$u_{\beta} = u_{\ell \alpha}^s$, $u_{\beta'} = u_{\ell' \alpha'}^{s'}$, $u_{\beta''} = u_{\ell'' \alpha''}^{s''}$ - соответственно, а

$$B_{\beta \beta' \beta''} \equiv \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_{\ell \alpha}^s \partial u_{\ell' \alpha'}^{s'} \partial u_{\ell'' \alpha''}^{s''}}.$$

Выразим теперь ангармонический член энергии через нормальные координаты. В соответствии с выражением (28)

$$\begin{aligned} u_{\ell \alpha}^s = u_{\beta} &= \frac{1}{\sqrt{Nm_s}} \sum_{\vec{k} j} C_{js\alpha} q_j(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\vec{r}_{\ell}} = \\ &= \sum_{\gamma} L_{\beta}^{\gamma} q_{\gamma} = \sum_{\gamma} L_{\gamma}^{\beta} e^{i\vec{k}\vec{r}_{\ell}} q_{\gamma}, \end{aligned} \quad (35)$$

где γ - совокупность индексов \vec{k} и j , определяющих конкретную моду нормальных колебаний; ν - совокупность индексов s и α , а

$$L_{\beta}^{\gamma} = \frac{1}{\sqrt{Nm_s}} C_{js\alpha} e^{i\vec{k}\vec{r}_{\ell}} \equiv L_{\gamma}^{\beta} e^{i\vec{k}\vec{r}_{\ell}}.$$

Подставляя соотношение (35) в (34), получаем

$$\Phi_3 = \sum_{\gamma \gamma' \gamma''} \left\{ \sum_{\beta \beta' \beta''} V_{\beta \beta' \beta''} L_{\gamma} L_{\gamma'} L_{\gamma''} e^{i(\vec{k}\vec{r}_{\beta} + \vec{k}'\vec{r}_{\beta'} + \vec{k}''\vec{r}_{\beta''})} \right\} q_{\gamma} q_{\gamma'} q_{\gamma''} \quad (36)$$

или, переобозначив выражение в фигурных скобках через $V_{\gamma \gamma' \gamma''}$,

$$\Phi_3 = \sum_{\gamma \gamma' \gamma''} V_{\gamma \gamma' \gamma''} q_{\gamma} q_{\gamma'} q_{\gamma''}.$$

Переместим теперь весь кристалл на трансляционный вектор \vec{r}_{β} . Очевидно, что его потенциальная энергия при этом не изменится. В выражении (36) останутся неизменными и коэффициенты $V_{\beta \beta' \beta''}$, определяющие взаимодействие между атомами и зависящие только от их сорта (β, β', β'') и расстояния между соответствующими ячейками ($\vec{r}_{\beta} - \vec{r}_{\beta'}, \vec{r}_{\beta} - \vec{r}_{\beta''}$).

Другими словами, коэффициенты $V_{\gamma \gamma' \gamma''}$ изменятся только в $e^{i(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'')\vec{r}_{\beta}}$ раз. Тогда

$$\Phi_3 = \sum_{\gamma \gamma' \gamma''} V_{\gamma \gamma' \gamma''} e^{i(\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'')\vec{r}_{\beta}} q_{\gamma} q_{\gamma'} q_{\gamma''} = \sum_{\gamma \gamma' \gamma''} V_{\gamma \gamma' \gamma''} q_{\gamma} q_{\gamma'} q_{\gamma''}.$$

Последнее соотношение позволяет заключить, что или

$$\vec{k} + \vec{k}' + \vec{k}'' = 2\pi \vec{b}_g, \quad (37)$$

где \vec{b}_g - вектор обратной решетки, или если равенство (37) не выполняется, соответствующие коэффициенты $V_{\gamma \gamma' \gamma''} = 0$.

Учитывая, что ангармонический член Φ_3 играет роль малой добавки к потенциальной энергии, его можно рассматривать как малое возмущение к функции Гамильтона (30) гармонической решетки и соответственно к гамильтониану (31).

Под действием этого возмущения энергия решетки может перераспределяться между различными модами. По определению оператор координаты

$$\hat{q}_{\mathbf{k}} = \hat{q}_{\mathbf{k}j} = q_{\mathbf{k}j} = \sqrt{\hbar/(2m\omega)} (a_{\mathbf{k}}^+ + a_{\mathbf{k}}^-),$$

где $a_{\mathbf{k}}^+$ и $a_{\mathbf{k}}^-$ - операторы рождения и уничтожения соответствующей моды. Тогда возмущение к гамильтониану гармонической решетки кристалла

$$\begin{aligned} \hat{\Phi}_3 &= \sum_{\mathbf{j}\mathbf{j}'\mathbf{j}''} V_{\mathbf{j}\mathbf{j}'\mathbf{j}''} q_{\mathbf{j}} q_{\mathbf{j}'} q_{\mathbf{j}''} \equiv \sum_{\mathbf{j}\mathbf{j}'\mathbf{j}''} \sum_{r r' r''} P_{\mathbf{j}\mathbf{j}'\mathbf{j}''}^{r r' r''} \equiv \\ &\equiv \sum_{\mathbf{j}\mathbf{j}'\mathbf{j}''} \sum_{r r' r''} V_{\mathbf{j}\mathbf{j}'\mathbf{j}''} \sqrt{\hbar^3/(8m^3\omega_{\mathbf{j}}\omega_{\mathbf{j}'}\omega_{\mathbf{j}''})} a_{\mathbf{j}}^r a_{\mathbf{j}'}^{r'} a_{\mathbf{j}''}^{r''}, \end{aligned} \quad (38)$$

где r , r' и r'' принимают значения "+" или "-".

Каждый член суммы ряда (38) содержит произведение трех операторов рождения-уничтожения и, являясь возмущением к гамильтониану гармонической решетки, имеет вероятность перевести нашу систему (кристалл) из одного состояния с энергией E_n в другое с энергией E_m . При этом, так как произведение операторов означает последовательное их действие энергия должна изменяться на фонов в трех модах. Так, при действии члена ряда (38), содержащего, например, произведение $a_{\mathbf{j}}^- a_{\mathbf{j}'}^+ a_{\mathbf{j}''}^+$, энергия кристалла возрастает на фононы $\hbar\omega_{\mathbf{j}'}$ и $\hbar\omega_{\mathbf{j}''}$ и уменьшается на фонов $\hbar\omega_{\mathbf{j}}$. Вероятность этого перехода определяется матричным элементом возмущения:

$$\frac{2\pi}{\hbar} \langle n | P_{\mathbf{j}\mathbf{j}'\mathbf{j}''}^{r r' r''} | m \rangle \delta(E_n - E_m),$$

который существенно отличается от 0 только при $E_n = E_m$. Это означает, что при действии каждого члена ряда (38) фононы должны как рождаться, так и уничтожаться, так что в итоге

$$\hbar\omega_{\mathbf{j}}^r + \hbar\omega_{\mathbf{j}'}^{r'} + \hbar\omega_{\mathbf{j}''}^{r''} = 0, \quad (39)$$

где индексы r , r' и r'' определяют знак "+" или "-" перед энергией соответствующего фона. Соотношение (39) можно интерпретировать как закон сохранения энергии для фонов-фо-

нонных взаимодействий. При этом или из одного фонона рождаются два, или из двух один, так что энергия всего кристалла не изменяется. Аналогично соотношение (37) можно интерпретировать как закон сохранения квазиимпульса фонона $\hbar \vec{k}$ для фонон-фононных взаимодействий. Для случая, когда из двух фононов \vec{k}' и \vec{k}'' рождается один \vec{k} , это соотношение удобно переписать в виде:

$$(-\vec{k}') + (-\vec{k}'') = \vec{k} - 2\pi \vec{b}_g.$$

Слева стоит сумма волновых векторов двух исчезнувших фононов. В квантовой теории поля (например, в теории фотонов) величина $\hbar \vec{k}$ играет роль импульса свободной частицы, т.е. условие (37) при $\vec{b}_g = 0$ есть не что иное как закон сохранения импульса. Такие процессы называются нормальными (N -процессами). В противном случае ($\vec{b}_g \neq 0$) взаимодействия называются процессами переброса (U -процессами). Различие между N - и U -процессами можно проиллюстрировать с помощью фигур, изображающих плоское поперечное сечение зоны Бриллюэна для кубической решетки. Рис. 4,а иллюстрирует N -процесс: вектор \vec{k}_3 , представляющий сумму векторов $\vec{k}_1 = -\vec{k}'$ и $\vec{k}_2 = -\vec{k}''$, не выходит за пределы зоны Бриллюэна. На рис. 4,б вектор $\vec{k}_3' = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ выходит за пределы этой зоны, однако, если вычесть из него вектор обратной решетки, равный $2\pi/a$, то вектор \vec{k}_3 , физически эквивалентный \vec{k}_3' , вернется в зону Бриллюэна. Это-случай процесса переброса или U -процесса.

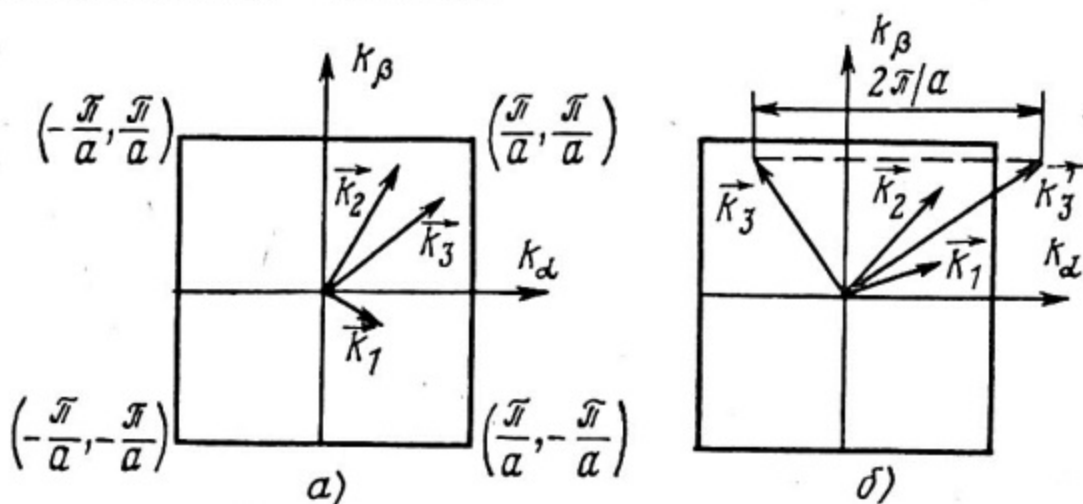


Рис. 4

В случае N -процесса направление потока энергии в моде \vec{K}_3 очевидно совпадает с направлением, в котором эффективно переносится энергия модами \vec{K}_1 и \vec{K}_2 , т.е. N -процессы не вызывают каких-либо изменений в направлении потока тепла. Другими словами, если взаимодействие между фононами осуществляется только N -процессами, то кристалл имеет бесконечную теплопроводность. После U -процессов тепловая энергия передается в направлении, совершенно отличном от направления мод \vec{K}_1 и \vec{K}_2 . Такие существенные изменения \vec{K}_3 всегда приводят к восстановлению равновесного распределения фононов и определяют конечное значение теплопроводности.

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

1. Расчет теплоемкости

Внутренняя энергия кристаллической решетки в соответствии с представлениями о нормальных колебаниях

$$E = \sum_{j\vec{k}} \varepsilon_j(\vec{k}),$$

где энергия нормального осциллятора

$$\varepsilon_j(\vec{k}) = \hbar \omega_j(\vec{k}) \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Как следует из статистической физики, вероятность нахождения линейного осциллятора на энергетическом уровне с главным квантовым числом n определяется множителем Больцмана $\exp[-\hbar \omega_j(\vec{k}) (n + 1/2) / (k_0 T)]$. Тогда среднее значение энергии осциллятора при температуре T

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_n (n + 1/2) \hbar \omega \exp[-\hbar \omega (n + 1/2) / (k_0 T)]}{\sum_n \exp[-\hbar \omega (n + 1/2) / (k_0 T)]},$$

где k_0 - постоянная Больцмана, а индексы j и \vec{k} у ω опущены.

Последнее выражение преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{-\partial}{\partial [1/(k_0 T)]} \ln \sum_n \exp[-\hbar \omega (n + 1/2) / (k_0 T)] = \\ &= \frac{\partial}{\partial [1/(k_0 T)]} \left\{ + \frac{\hbar \omega}{2 k_0 T} + \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_0 T}\right) \right] \right\} = \frac{\hbar \omega}{2} + \\ &\quad + \frac{\hbar \omega}{\exp \frac{\hbar \omega}{k_0 T} - 1}, \end{aligned}$$

и средняя энергия кристалла

$$\bar{E} = \sum_{\vec{k}_j} \epsilon_j(\vec{k}) = E_0 + E_T,$$

где $E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_j} \hbar \omega_j(\vec{k})$ - нулевая энергия всех осцилляторов;

$$E_T = \sum_{\vec{k}_j} \frac{\hbar \omega_j(\vec{k})}{\exp[\hbar \omega_j(\vec{k}) / (k_0 T)] - 1} \quad (40)$$

может быть названа тепловой энергией, так как она зависит от температуры и определяет теплоемкость всего кристалла

$$C_V = \left(\frac{\partial E_T}{\partial T} \right)_V.$$

Для точного расчета E_T и C_V необходимо учитывать реальную зависимость $\omega_j(\vec{k})$ от \vec{k} . В первом приближении, исходя из рис. 2, можно принять, что частота акустических ветвей ($j=1,2,3$) пропорциональна модулю волнового вектора $\omega_j(\vec{k}) = c_j |\vec{k}| = c_j k$ (приближение Дебая), а для оптических ветвей ($j=4, \dots, 3N_s$) частота постоянна $\omega_j(\vec{k}) = \omega_j^0$ (приближение Эйнштейна). Тогда тепловая энергия оптических колебаний

$$E_T^{\text{опт}} = N \sum_{j=4}^{3N_s} \frac{\hbar \omega_j^0}{\exp[\hbar \omega_j^0 / (k_0 T)] - 1} = N k_0 T \sum_{j=4}^{3N_s} \frac{T_{c_j} / T}{\exp(T_{c_j} / T) - 1},$$

где N - число элементарных ячеек в решетке (число значений \vec{k}), а T_{c_j} - характеристическая температура, определяемая равенством $T_{c_j} = \hbar \omega_j^0 / k_0$.

Тепловую энергию акустических колебаний можно рассчитать, если заменить суммирование по \vec{k} интегрированием

$$E_T^{\text{ак}} = \sum_{j=1}^3 \int_0^{k_m} \frac{\hbar c_j k}{\exp[\hbar c_j k / (k_0 T)] - 1} \rho(k) 4\pi k^2 dk.$$

Здесь принято, что модуль волнового вектора изменяется от 0 до максимального значения k_m , причем параллелепипед зоны Бриллюэна заменяется эквивалентным шаром (по числу значений \vec{k}) радиуса k_m из условия

$$\frac{4}{3} \pi k_m^3 \rho(k) = N. \quad (41)$$

Здесь, как и в предыдущем случае, средняя плотность значений волнового вектора в \vec{k} -пространстве $\rho(k) = V/(2\pi)^3$, где V - объем кристалла. Действительно, так как по оси \vec{a}_1 в соответствии с (26) и с (27)

$$-\pi/a_1 < k_1 = 2\pi q/(N_1 a_1) \leq \pi/a_1,$$

то минимальное расстояние между проекциями \vec{k} на ось \vec{a}_1

$$\Delta k_1 = 2\pi/(N_1 a_1) = 2\pi/L_1,$$

где $L_1 = N_1 a_1$ - размер кристалла в направлении \vec{a}_1 . Тогда объем в \vec{k} -пространстве, приходящийся на одно значение \vec{k} , (при $\vec{a}_1 \perp \vec{a}_2 \perp \vec{a}_3$)

$$\Delta \vec{k} = \Delta k_1 \Delta k_2 \Delta k_3 = (2\pi)^3 / (L_1 L_2 L_3) = (2\pi)^3 / V$$

и соответственно плотность

$$\rho(k) = V / (2\pi)^3. \quad (42)$$

Можно показать [1], что это соотношение справедливо и в общем случае для элементарной ячейки любой формы.

Соотношения (41) и (42) определяют

$$k_m = (6\pi^2/V_s)^{1/3}, \quad (43)$$

где $V_s = V/N$ - объем элементарной ячейки.

Теперь соотношение для энергии акустических ветвей можно записать в виде:

$$E_T^{ak} = N k_0 T \sum_{j=1}^3 D(\theta_j/T),$$

где $\theta_j = \hbar \omega_j^m / k_0 = \hbar c_j k_m / k_0$ - характеристическая температура Дебая; $D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{x^3}{\exp x - 1} dx$ - функция Дебая.

В итоге полная тепловая энергия кристалла

$$E_T = N k_0 T \left[\sum_{j=1}^3 D(\theta_j / T) + \sum_{j=4}^{3N_s} \frac{T_{c_j}}{T} / (\exp \frac{T_{c_j}}{T} - 1) \right]. \quad (44)$$

и соответственно теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial E_T}{\partial T} \right)_V = N k_0 \left\{ \sum_{j=1}^3 \left[4 D(\theta_j / T) - \frac{3 \theta_j / T}{\exp \frac{\theta_j}{T} - 1} \right] + \sum_{j=4}^{3N_s} \frac{\left(\frac{T_{c_j}}{T} \right)^2 e^{T_{c_j} / T}}{(e^{T_{c_j} / T} - 1)^2} \right\}. \quad (45)$$

При высоких температурах $\theta_j / T \rightarrow 0$, $T_{c_j} / T \rightarrow 0$, откуда $(T_{c_j} / T) / [\exp(T_{c_j} / T) - 1] \rightarrow 1$, и учитывая, что при $x \rightarrow 0$ функция

$$D(x) \rightarrow \frac{3}{x^3} \int_0^x x^2 dx = 1,$$

полная тепловая энергия

$$E_T = N k_0 T (3 + 3N_s - 3) = 3 N N_s k_0 T,$$

теплоемкость кристалла

$$C_V = 3 N N_s k_0$$

и теплоемкость, приходящаяся на один атом,

$$c_V = 3 k_0.$$

Последнее соотношение является известным выражением закона Дюлонга - Пти.

При низких температурах $T \rightarrow 0$, $\theta_j/T \rightarrow \infty$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}.$$

Тогда $E_T \approx E_T^{ak} = 3\pi^2 N k_0 T^4 / (5\theta^3)$ и теплоемкость, приходящаяся на одну элементарную ячейку кристалла,

$$c_V^s = \frac{12}{5} \pi^2 k_0 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3, \quad (46)$$

т.е. теплоемкость при низких температурах пропорциональна T^3 .

При выводе последнего выражения принято, что характеристические температуры Дебая для различных ветвей одинаковы $\theta_j (j=1,2,3) = \theta$, а вклад оптических колебаний в E_T не учитывался, так как для них велико значение $\hbar \omega_j / (k_0 T)$ и вероятность возбуждения таких осцилляторов ($\sim \exp[-\hbar \omega_j / (k_0 T)]$) мала. В этом можно убедиться и формально: при $T \rightarrow 0$ член E_T^{opt} в выражении (44) убывает значительно скорее E_T^{ak} . Формально использование одной температуры Дебая θ для всех акустических ветвей возможно, если скорости распространения всех акустических колебаний одинаковы $c_j (j=1,2,3) = const = v_0$. Тогда теплоемкость простых решеток определяется только одним параметром θ :

$$c_V = 3Nk_0 \left\{ 4D(\theta/T) - 3(\theta/T) / [\exp(\theta/T) - 1] \right\}. \quad (47)$$

Эта зависимость, как правило, хорошо подтверждается экспериментом и для сложных решеток при $T < \theta$. При более высоких температурах в соответствии с формулой (45) теплоемкость подчиняется закону Дюлонга и Пти. В первом приближении температура Дебая с учетом (43)

$$\theta = \frac{\hbar \omega_m}{k_0} = \frac{\hbar v_0 k_m}{k_0} = \left(\frac{6\pi^2}{V_s} \right)^{1/3} \frac{\hbar v_0}{k_0}. \quad (48)$$

Как следует из вывода соотношения (47), температура Дебая является существенно усредненной характеристикой. В связи с этим более точная оценка θ для целей расчета зависимости $c_V(T)$ затруднительна и не всегда оправдана. Часто

делается обратное — температура Дебая определяется из сравнения экспериментальных данных для C_V с зависимостью (47). При этом нередко приходится принимать, что $\theta = \theta(T)$.

При точных расчетах теплоемкости существенно анизотропных веществ приходится использовать не одну, а две или три характеристические температуры Дебая (как в формуле (45)). При этом необходимо учитывать реальную зависимость $\omega_j(\vec{k})$ для каждой ветви, которая может существенно отличаться от принятой модели. Это отличие в настоящее время удается оценить, исследуя спектр фононов в твердом теле из опытов по рассеиванию нейтронов. В таком случае возможен более корректный расчет энергии решетки и теплоемкости, используя непосредственно исходные соотношения типа (40).

2. Тепловое расширение

В отличие от теплоемкости тепловое расширение, как и теплопроводность, определяются ангармонической частью сил взаимодействия между атомами.

Рассмотрим два атома, которые при малых отклонениях от положения равновесия $x = R - R_0$ взаимодействуют друг с другом с силой

$$F = -d\phi/dx = -\beta x + \gamma x^2$$

и потенциальной энергией

$$\phi = \frac{1}{2}\beta x^2 - \frac{1}{3}\gamma x^3. \quad (49)$$

Вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину x по Больцману

$$f(x) = A \exp\left(-\frac{\phi}{k_0 T}\right) \approx A \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2k_0 T}\right) \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3k_0 T}\right),$$

где экспонента, соответствующая ангармоническому члену потенциальной энергии, разложена в ряд:

$$\exp \frac{\gamma x^3}{3k_0 T} \approx 1 + \frac{\gamma x^3}{3k_0 T}.$$

Постоянная A определяется из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2k_0 T}\right) \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3k_0 T}\right) dx = 1.$$

Откуда, учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}; \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) x^3 dx = 0,$$

получаем

$$A = \left[\beta / (2\pi k_0 T)\right]^{1/2},$$

и среднее изменение расстояния между атомами

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx = \left(\frac{\beta}{2\pi k_0 T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2k_0 T}\right) \left(x + \frac{\gamma x^4}{3k_0 T}\right) dx = \gamma k_0 T / \beta.$$

В линейной цепочке атомов подобным образом изменится, прежде всего, расстояние от крайнего атома до атома, соседнего с ним. Допустим, что взаимодействуют только ближайшие соседние атомы. Тогда внутри цепочки каждый атом будет находиться в равновесном положении, если расстояние от него до соседних атомов справа и слева окажется одинаковым. Отсюда следует, что расстояние между любой парой атомов будет одинаковым, т.е. равным $R_0 + \bar{x}$, и, таким образом, вся цепочка станет длиннее. По определению коэффициент теплового линейного расширения α есть относительное удлинение при нагревании на 1°C . Для обсуждаемой цепочки атомов это означает

$$\alpha = \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{\gamma k_0}{d\beta^2}, \quad (50)$$

где $\alpha = R_0$ - постоянная решетки.

Формула (50) позволяет правильно оценить порядок α при температурах $T > \theta$. Однако существенно классические представления о тепловом расширении, использованные в нашем

примере, приводят к выводу, что α в первом приближении не зависит от температуры T . Этот вывод не подтверждается экспериментальными результатами особенно при низких температурах ($T < \theta$). Из формулы (50) непосредственно следует другой существенный качественный вывод — тепловое расширение определяется ангармонизмом решетки и при $\gamma^* = 0$, коэффициент линейного расширения α равен нулю.

Связь теплового расширения с другими свойствами решетки впервые была выявлена в теории Грюнайзена, использовавшего представления Дебая об энергии решетки. При этом в ангармоническом приближении температура Дебая θ зависит от температуры T . Убедимся в этом на примере длинной линейной цепочки, каждый атом которой находится в потенциальном поле:

$$\phi(z) = \phi_n(z) + \phi_n(2a - z),$$

где z — расстояние от выбранного пробного атома до равновесного положения левого соседнего атома, а $\phi_n(z)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух (пары) атомов. Тогда кривизна потенциальной кривой в положении ее минимума ($z = a$)

$$\phi''_{z=a} = \phi''_n(z)|_{z=a} + \phi''_n(2a-z)|_{z=a} = 2\phi''_n(x)|_{x=a}$$

или, учитывая, что $a = R_0 + \Delta a$,

$$\phi''(z)|_{z=a} = 2\phi''_n(x)|_{x=R_0} + 2\phi'''_n(x)|_{x=R_0} \cdot \Delta a = 2(\beta - 2\gamma\Delta a),$$

если потенциальная энергия взаимодействия двух атомов вблизи положения равновесия определяется соотношением (49).

В соответствии с формулами (5) и (48) кривизна потенциальной кривой в положении равновесия атомов определяет температуру Дебая

$$\theta = \frac{\hbar \omega_m}{k_0} = 2 \frac{\hbar}{k_0} \left(\frac{\phi''(z)|_{z=a}}{m} \right)^{1/2},$$

откуда изменение предельной частоты ω_m при расширении решетки

$$(\omega_m + \Delta \omega_m)^2 = 8(\beta - 2\gamma\Delta a)/m$$

или, учитывая, что при $T=0$, $\Delta\alpha=0$,
получаем

$$\Delta\omega/\omega_m = -\gamma\Delta\alpha/\beta,$$

т.е. предельная частота ω_m , а следовательно, и θ изменяются при изменении "объема α " только в ангармоническом приближении ($\gamma \neq 0$). Это изменение количественно оценивается параметром Грюнайзена

$$\gamma_G = -\frac{V}{\theta} \frac{d\theta}{dV} = -\frac{d \ln \omega_m}{d \ln V} > 0,$$

который часто используется в качестве "меры ангармонизма" решетки (численно $\gamma_G \approx 1 \div 3$ и не зависит от температуры). В одномерном случае, разобранным выше, $\gamma_G = \gamma R_0/\beta$.

Выведем теперь основные соотношения Грюнайзена. Из термодинамики известно

$$P = -\left(\frac{dF}{dV}\right)_T,$$

где F - свободная энергия, а P , V , T - соответственно давление, объем и температура кристаллической решетки.

Свободная энергия отдельного осциллятора нормальных колебаний

$$F_{осц} = -k_0 T \ln Z_{осц},$$

где сумма состояний осциллятора

$$Z_{осц} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_0 T}\right).$$

Учитывая, что энергия осциллятора $\epsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$,

$$Z_{осц} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_0 T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_0 T}\right) = \frac{\exp[-\hbar\omega/(2k_0 T)]}{1 - \exp[-\hbar\omega/(k_0 T)]};$$

$$F_{осц} = \frac{\hbar\omega}{2} + k_0 T \ln\left(1 - \exp\frac{\hbar\omega}{k_0 T}\right).$$

Для твердого тела, описываемого независимыми нормальными колебаниями, свободная энергия равна сумме свободных энергий независимых осцилляторов

$$F = \sum_j F_{осц} = \sum_j \left\{ \frac{\hbar \omega_j(\vec{k})}{2} + k_0 T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_j(\vec{k})}{k_0 T} \right) \right] \right\}.$$

Для простой решетки в дебаевском приближении $\omega = v_0^0 |\vec{k}| = v_0 k$ для каждой акустической ветви ($j = 1, 2, 3$), плотность колебаний в \vec{k} пространстве определяется соотношением (42), и число колебаний, приходящихся на шаровой слой толщиной dk ,

$$dN_{кол} = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2 d\omega}{v_0^3}.$$

Откуда функция распределения частот каждой ветви

$$\rho(\omega) = \frac{dN_{кол}}{d\omega} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_0^3}. \quad (51)$$

Учитывая вклад осцилляторов всех трех акустических ветвей, свободную энергию решетки можно представить в виде:

$$\begin{aligned} F &= E_0 + \frac{3k_0 T V}{2\pi^2 v_0^3} \int_0^{\omega_m} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_0 T} \right) \right] \omega^2 d\omega = \\ &= E_0 + 9Nk_0 T^4 / \theta^3 \int_0^{\theta/T} \ln [1 - \exp(-x)] x^3 dx, \end{aligned}$$

где θ определяется выражением (48), а E_0 - нулевая энергия всех осцилляторов. Интегрируя последнее выражение по частям и дифференцируя по объему V , после несложных преобразований получаем

$$\dot{p} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial E_0}{\partial V} - 3Nk_0 T \mathcal{D}(\theta/T) \frac{d \ln \theta}{dV},$$

где, как и в предыдущем п. 1 $\mathcal{D}(x)$ - функция Дебая.

Учитывая, что часть внутренней энергии, зависящая от температуры (тепловая энергия),

$$E_T = 3Nk_0 T D(\theta/T),$$

получаем уравнение состояния твердого тела в форме Грюнайзена:

$$P = -\frac{dE_0}{dV} + \gamma_G \frac{E_T}{V}, \quad (52)$$

где первый член в правой части не зависит от температуры. Дифференцируя соотношение (52) по T и учитывая, что $(1/V)(\partial E_T / \partial T)_V = C_V$ получаем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma_G C_V.$$

Далее воспользуемся термодинамическим тождеством:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

а также определением коэффициента линейного расширения:

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

и изотермической сжимаемости

$$k_c = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Тогда выражение для α преобразуется к виду:

$$\alpha = \frac{\gamma_G k_c C_V}{3V}. \quad (53)$$

Таким образом, мы получили известное соотношение Грюнайзена, устанавливающее прямую связь между линейным расширением и теплоемкостью твердого тела. Из этого соотношения следует, что температурная зависимость коэффициента линей-

ного расширения в основном определяется температурной зависимостью теплоемкости, так как K_C и V от температуры зависят слабо. В частности, отсюда следует, что при $T \rightarrow 0, \alpha \sim T^3$.

3. Уравнение Больцмана

В соответствии с выражением (40), средняя тепловая энергия кристалла

$$E_T = \sum_j \frac{\hbar \omega}{K_j \exp[\hbar \omega / (k_0 T)] - 1}.$$

Здесь $\hbar \omega$ — энергия фонона моды $\omega = \omega_j(\vec{k})$, так что среднее число фононов этой моды

$$n^0 = n_j^0(\vec{k}) = \frac{1}{\exp[\hbar \omega / (k_0 T)] - 1}. \quad (54)$$

Поток тепла каждой моды определяется тепловой энергией и групповой скоростью ее распространения $\vec{v}_{gp} = d\omega/d\vec{k}$.

Поэтому общий тепловой поток Q_{λ} , переносимый всеми модами,

$$Q_{\lambda} = \sum_j \frac{n \hbar \omega \vec{v}_{gp}}{K_j}. \quad (55)$$

В состоянии теплового равновесия $n = n_j^0(\vec{k}) = n_j^0(-\vec{k})$ и зависит только от частоты. Кроме того, $\omega_j(\vec{k}) = \omega_j(-\vec{k})$, и групповая скорость одинакова, но противоположна по знаку для „ $+\vec{k}$ ” и „ $-\vec{k}$ ”. Поэтому при тепловом равновесии поток, отличный от нуля, возникает, если отклонение распределения $n = n_j(\vec{k})$ от равновесного таково, что вклады в Q_{λ} от „ $+\vec{k}$ ” и „ $-\vec{k}$ ” не сокращают друг друга.

Распределение $n = n_j(\vec{k})$ отличается от равновесного и может изменяться со временем в любой точке кристалла при наличии температурного градиента. Предположим, что температурный градиент ∇T направлен вдоль оси z . Тогда число фононов определенной моды, пересекающих за время dt единичную площадку, которая перпендикулярна z , равно $n(z) v_{gp}^z dt$, где проекция групповой скорости на ось z .

$$v_{rp}^z = \left(\vec{v}_{rp} \frac{\nabla T}{|\nabla T|} \right) = - \left(\vec{v}_{rp} \nabla T \right) \frac{\partial T}{\partial z}.$$

На расстоянии $z + dz$ такую же единичную площадку пересекут $v_{rp}^z n(z + dz) dt$ фононов.

В результате в слое dz единичной площади число фононов определенной моды изменится на $(dn/dz) v_{rp}^z dz dt$, а изменение числа фононов в единице объема за 1 с вследствие их дрейфа против градиента температуры

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_p = -v_{rp}^z \frac{\partial n}{\partial z} = -v_{rp}^z \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} = -(\vec{v} \nabla T) \frac{\partial n}{\partial T}.$$

Кроме этого, число фононов каждой моды может изменяться под действием различных возмущений к энергии гармонической решетки (фонон-фононные взаимодействия, рассеивание фононов на дефектах решетки и др.). Если величина этих возмущений $(\partial n / \partial t)_p$, то для стационарного состояния уравнение баланса фононов каждой моды (уравнение Больцмана) принимает вид:

$$-(\vec{v} \nabla T) \frac{\partial n}{\partial T} + \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_p = 0. \quad (56)$$

В общем случае уравнение (56) трудно решить точно и найти зависимость $n(\vec{k})$, которую следует подставить в формулу (55), чтобы вычислить поток тепла. Для каждого значения \vec{k} мы должны рассмотреть процессы рассеивания, которые как уменьшают энергию моды \vec{k} , так и увеличивают ее. Различные методы таких расчетов, разработанные к настоящему времени, сложны и не обеспечивают достаточной точности вследствие необходимости принятия существенных приближений. Для качественного анализа процессов теплопроводности наиболее простым и удобным представляется так называемый релаксационный метод. В нем предполагается, что процессы рассеивания стремятся сделать распределение фононов равновесным, причем скорость изменения распределения пропорциональна отклонению от положения равновесия

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_p = \frac{n^0 - n}{\tau},$$

где время релаксации τ , а также n^0 и n зависят от k и поляризации j . Обычно считается, что распределение n при наличии температурного градиента не очень сильно отличается от равновесного, так что $(\partial n / \partial T) \approx \partial n^0 / \partial T$, и уравнение Больцмана (56) принимает вид:

$$v_{\Gamma P}^z \frac{\partial n^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{n^0 - n}{\tau}.$$

Соответственно поток тепла

$$Q_{\lambda} = - \sum_{kj} \hbar \omega (v_{\Gamma P}^z)^2 \tau \frac{\partial n^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z}$$

и коэффициент теплопроводности

$$\lambda = - Q_{\lambda} / \frac{\partial T}{\partial z} = \sum_{kj} \hbar \omega (v_{\Gamma P}^z)^2 \tau \frac{\partial n^0}{\partial T}.$$

Если заменить суммирование интегрированием по ω и положить

$(v_{\Gamma P}^z)^2 = (1/3) v_{\Gamma P}^2$, то будем иметь

$$\lambda = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_m} \hbar \omega v_{\Gamma P}^2 \tau \rho_1(\omega) \frac{\partial n^0}{\partial T} d\omega,$$

где $\rho_1(\omega) d\omega$ - число фононных мод между ω и $\omega + d\omega$ на единицу объема кристалла. В соответствии с моделью Дебая и исходя из уравнения (51), $\rho_1(\omega) = \omega^2 / (2\pi^2 v_0^3)$, где принято, что $v_0 = v_{\Gamma P} = \omega/k$ - постоянная величина для всех трех акустических ветвей. Тогда, учитывая, что вклад оптических ветвей в теплопроводность мал (вследствие малости $v_{\Gamma P}$), и дифференцируя по температуре соотношение (54) для n^0 , получаем

$$\lambda = \frac{k_0^4 T^3}{2\pi^2 v_0^3 \hbar^3} \int_0^{\theta/T} \tau(x) \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx, \quad (57)$$

где, как и ранее, температура Дебая $\theta = \hbar \omega_m / k_0$ и $x = \hbar \omega / (k_0 T)$. Введем дифференциальную теплоемкость

$$c(x) dx = \frac{3k_0^4 T^3}{2\pi^2 v_0^3 \hbar^3} \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx. \quad (58)$$

Тогда выражение для коэффициента теплопроводности приводим к виду:

$$\lambda = \frac{1}{3} v_0^2 \int_0^{\theta/T} \tau(x) c(x) dx \quad (59)$$

или, используя понятие длины свободного пробега фона $\ell = v_0 \tau$, получаем

$$\lambda = \frac{1}{3} v_0 \int_0^{\theta/T} \ell(x) c(x) dx.$$

Последнее соотношение является логическим обобщением результата элементарной кинетической теории

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\ell} \bar{c}, \quad (60)$$

где \bar{v} — средняя скорость носителей энергии, $\bar{\ell}$ — их длина пробега, а \bar{c} — теплоемкость, приходящаяся на единицу объема.

4. Расчет теплопроводности

Соотношения типа (57), несмотря на использованные приближения, мало пригодны для количественного расчета теплопроводности вследствие трудностей определения $\tau(x)$. Однако эти соотношения полезны для дальнейшего анализа вкладов различных процессов рассеивания в общее тепловое сопротивление $W = 1/\lambda$. В простейшем случае, если имеются несколько механизмов рассеивания, то их скорости релаксации $\tau_i^{-1}(x)$ складываются, и суммарное время релаксации определяется выражением:

$$\tau^{-1}(x) = \sum_i \tau_i^{-1}(x).$$

4.1. Влияние N -процессов

Особым образом следует учитывать влияние N -процессов, которые сами по себе не создают теплового сопротивления и, следовательно, не приводят к установлению равновесного распределения фононов. Однако ими нельзя пренебречь, поскольку они перераспределяют энергию между различными модами и делают ощутимыми для всех мод наличие процессов рассеивания, приводящих к равновесному состоянию (резистивных процессов), которые зависят от частоты. Можно показать, что если фононофононные взаимодействия сводятся к N -процессам, то при этом не изменяется любое заданное "смещенное" фононное распределение:

$$n^N = n^N(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\exp[\hbar(\omega - \vec{k}\vec{U}) / (k_B T)] - 1}. \quad (61)$$

В формуле (61) вектор \vec{U} направлен так же, как и поток тепла, и представляет собой скорость дрейфа фононов. Другими словами, распределение (61) соответствует равновесному, но в системе координат, которая движется со скоростью \vec{U} .

Для анализа экспериментальных данных по теплопроводности широко используется метод Каллуэя, в котором предполагается, что N -процессы переводят любое распределение фононов в распределение, определяемое формулой (61), со временем релаксации τ_N . Полная скорость изменения $n(\vec{k})$ дается тогда выражением:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n - n^0}{\tau_R} - \frac{n - n^N}{\tau_N}, \quad (62)$$

где τ_R - суммарное время релаксации для процессов, приводящих к равновесному распределению n^0 . Используя модель Дебая и введя комбинированное время релаксации

$$\tau_C^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_N^{-1},$$

Каллуэй получил

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2,$$

где

$$\lambda_1 = \frac{k_0^4 T^3}{2\pi^2 v \hbar^3} \int_0^{\theta/T} \frac{\tau_c x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx;$$

$$\lambda_2 = \frac{k_0^4 T^3}{2\pi^2 v \hbar^3} \frac{\left[\int_0^{\theta/T} (\tau_c / \tau_N) x^4 \exp x (\exp x - 1)^{-2} dx \right]^2}{\int_0^{\theta/T} \frac{\tau_c}{\tau_N \tau_R} \cdot \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx}.$$

Этот результат находится в соответствии с утверждением о том, что нормальные процессы влияют на теплопроводность, но несколько иначе, чем резистивные. Для кристалла с большим количеством дефектов все моды сильно рассеиваются вследствие резистивных процессов. Тогда для всех мод $\tau_N \gg \tau_R$ и $\tau_c \approx \tau_R$. В таком случае $\lambda_2 \ll \lambda_1$ и λ определяется как раз выражением (57), как если бы N -процессы отсутствовали. В случае их преобладания $\tau_R \gg \tau_N$, $\tau_N \approx \tau_c$ и $\lambda_2 \gg \lambda_1$. Для коэффициента теплопроводности тогда имеем

$$\lambda = \frac{k_0^4 T^3}{2\pi^2 v \hbar^3} \frac{\left[\int_0^{\theta/T} x^4 \exp x (\exp x - 1)^{-2} dx \right]^2}{\int_0^{\theta/T} \tau_R^{-1} x^4 \exp x (\exp x - 1)^{-2} dx}. \quad (63)$$

Прежде всего удивительно, что последнее выражение не содержит τ_N . Однако следует вспомнить, что когда N -процессы доминируют, распределение становится "смещенным" (61) и не зависит от их интенсивности. Тепловое сопротивление возникает вследствие резистивных процессов, действующих на это распределение. Пользуясь принятыми обозначениями (58), выражение (63) можно привести к виду:

$$W = \frac{1}{\lambda} = \frac{3}{c^2 v^2} \int \tau_R^{-1} c(x) dx$$

или

$$W = \frac{3}{c^2 v} \int \frac{c(x) dx}{\rho(x)},$$

где C — полная теплоемкость.

Как видно из этих выражений, интегрирование по всем модам произведения теплоемкости на скорость релаксации определяет значение теплового сопротивления, в то время как в выражении (59) подобное интегрирование произведения теплоемкости на время релаксации определяет собственно теплопроводность. Таким образом, проявляется принципиальная особенность влияния N -процессов на теплопроводность.

4.2. Влияние U -процессов. Закон "1/T"

Рассмотрим подробнее влияние U -процессов на тепловое сопротивление. Вероятность таких процессов определяется квадратами матричных элементов операторов ангармонического возмущения $P_{\gamma\gamma'\gamma''}^{rr'r''}$ (см. (38)), которые содержат произведение трех операторов рождения или уничтожения a_{γ}^{\pm} . Используя выражение (32), для матричного элемента оператора рождения, соответствующего возрастанию числа фононов определенной моды на единицу, получаем

$$\int \psi_{n+1}^* a^+ \psi_n dQ = \int \psi_{n+1}^* \sqrt{n+1} \psi_{n+1} d\theta = \sqrt{n+1}.$$

Аналогично матричный элемент оператора уничтожения

$$\int \psi_{n-1}^* a \psi_n dQ = \int \psi_{n-1}^* \sqrt{n} \psi_{n-1} dQ = \sqrt{n}.$$

Отсюда учитывая, что каждый сомножитель a_{γ}^{\pm} оператора $P_{\gamma\gamma'\gamma''}^{rr'r''}$ действует только на собственные функции определенной моды ψ_{γ} , вероятность распада фонона \vec{k}_3 на \vec{k}_1 и \vec{k}_2 определяется множителем $n_3 / (n_1 + 1)(n_2 + 1)$, вероятность обратного процесса пропорциональна $n_1 n_2 (n_3 + 1)$, где $n_i = n(\vec{k}_i)$ и т.д. Скорость изменения $n(\vec{k}_1)$ определяется

разностью между приведенными выражениями (фактором населенности), которая может быть представлена в виде:

$$n_1(n_3 - n_2) + n_3(n_2 + 1) = \\ = n_1^0(n_3^0 - n_2^0) + (n_1 - n_1^0)(n_3^0 - n_2^0) + n_3^0(n_2^0 + 1),$$

Здесь предполагается, что при определении скорости изменения n_1 для моды k_1 можно считать населенности остальных мод равновесными. Подставляя выражение $n_0 = 1 / \{ \exp[\hbar\omega / (kT)] - 1 \}$ и используя условие $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ для фактора населенности, получаем

$$(n_1 - n_1^0)(n_3^0 - n_2^0). \quad (64)$$

Эта величина входит в выражение для скорости изменения фононов моды \vec{k}_1 . При достаточно высоких температурах отношение $\hbar\omega / (k_0 T)$ мало для всех мод и $n^0 = k_0 T / (\hbar\omega)$, тогда фактор населенности становится равным $-(n_1 - n_1^0) k_0 T \omega_1 / (\hbar\omega_2 \omega_3)$.

Это означает, что число фононов n_1 моды \vec{k}_1 возвращается к равновесному значению n_1^0 со скоростью изменения $\partial n / \partial t$, пропорциональной $(n_1 - n_1^0) T$, или со временем релаксации τ , обратно пропорциональным T . При высоких температурах, как это следует из соотношения (54), $dn/dT = k_0 / (\hbar\omega) = \text{const}$, и в соответствии с формулой (57) $\lambda \sim T^{-1}$, если $\tau \sim T^{-1}$. Эта закономерность известна как закон "1/T". Оценить количественно значение λ при этом значительно труднее. Однако различные авторы [1, 3, 4] приводят следующее выражение:

$$\lambda \sim \frac{M_a a \theta^3}{T \gamma_G^2},$$

где M_a - средняя масса атома; a^3 - объем элементарной ячейки. Это выражение можно получить и из качественных рассуждений.

Как отмечалось, постоянная Грюнайзена может считаться мерой ангармоничности решетки, и так как она пропорциональна возмущению гамильтониана решетки в первой степени, то γ_G^2 должна появляться как множитель в выражении для вероятности перехода и соответственно для теплового сопротив-

ления $W=1/\lambda$. Далее, поскольку коэффициент теплового расширения $\alpha = \gamma_0 C_V k_c / (3V)$ и тепловое сопротивление $W \sim T$, то безразмерный параметр $\alpha \gamma_0 T$ может, по-видимому, служить мерой отклонения от гармоничности. Тогда, следуя Дагделу и Мак-Дональду [3], для средней длины свободного пробега фонона можно взять величину $\rho = a / (\alpha \gamma_0 T)$. Далее, используя простое кинетическое выражение (60) для λ и соотношение (53) для α , получаем

$$\lambda = \frac{a v}{\gamma_0^2 k_c T}$$

Или, учитывая, что скорость звука $v = (k_c / \rho)^{1/2}$, $\rho = M/a^3$, а наименьшая длина волны моды колебаний $\sim 2a$, так что максимальная частота $\omega_m \sim \pi v/a$ и $k_0 \theta = \hbar v / (2a)$, получаем

$$\lambda = \left(\frac{2k_0 \theta}{\hbar} \right)^3 \frac{a M}{\gamma_0^2 T} \quad (65)$$

Слек [3] обобщил эту зависимость на случай, когда в элементарной ячейке N_s атомов

$$\lambda = 3 \cdot 10^{-2} \frac{a M \theta_0^3}{\gamma_0^2 T N_s^{2/3}} \frac{v_T}{(M \cdot \text{гп})} \quad (66)$$

где M - средний атомный вес; a - среднее расстояние между атомами, мм; θ_0 - температура Дебая при $T \rightarrow \infty$.

4.8. Низкие температуры

При низких температурах перенос тепла осуществляется главным образом фононами с малыми значениями K . Если вектор K_1 мал, то вектор K_2 должен быть большим, чтобы между этими фононами произошел U -процесс. Это означает, что частота второго фонона ω_2 должна быть близка к максимальному значению $k_0 \theta / \hbar$.

При достаточно низких температурах

$$n^0(\omega_2) \approx \exp[-\hbar \omega_2 / (k_0 T)],$$

и выражение (64) с учетом, что при малых ω_1 , $\omega_2 \approx \omega_3$, приобретает вид:

$$(n_1 - n_1^0) \frac{\partial n^0(\omega_2)}{\partial \omega_2} \omega_1 = -(n_1 - n_1^0) \frac{\hbar \omega_1}{k_0 T} \exp\left(-\frac{\hbar \omega_2}{k_0 T}\right).$$

Так как величина $\hbar \omega_2 / k_0$ порядка θ , то видно, что время релаксации для фононов моды \bar{k}_1 содержит множитель $\exp[\theta/(bT)]$, где b - порядка единицы. Соответственно экспоненциальный множитель появляется в выражениях для теплопроводности:

$$\lambda \sim T^\xi \exp \frac{\theta}{bT}.$$

Подобная зависимость имеет место при $(1/30) < T/\theta < (1/10)$. При этом вследствие сильной температурной зависимости экспоненты степень при T (т.е. ξ) нельзя с уверенностью найти из экспериментальных данных.

Выражения для низкотемпературной зависимости, полученные Лейбфридом и Шлеманом, а также Клеменсом [3, 4], содержат предэкспоненциальный множитель $MaT^3/(\gamma_G^2 \theta)$. Высокотемпературная теплопроводность пропорциональна величине $Ma\theta^3/(\gamma_G^2 T)$. Поэтому, если обозначить через λ_θ - коэффициент теплопроводности при $T = \theta$, то можно написать, что $\lambda = \lambda_\theta \theta/T$ при высоких температурах и $\lambda = \lambda_\theta (T/\theta)^3 \exp[\theta/(bT)]$ при низких температурах.

4.4. Рассеяние на границах

Экспоненциальный рост теплопроводности при низких температурах соответствует росту длины свободного пробега фононов ℓ . При температурах порядка $(1/30)\theta$ величина ℓ становится сравнимой с характерными размерами кристаллов или кристаллитов в поликристаллах. В результате рост теплопроводности сменяется резким ее падением при дальнейшем понижении температуры. Качественно это негрудно понять, полагая что теплопроводность определяется простым кинетическим выражением (60)

$\lambda = \frac{1}{3} c_v v \ell$. Если длина пробега определяется характерным размером кристалла $\ell = d$, скорость фононов $v = \text{const}$, то температурная зависимость теплопроводности определяется теплоемкостью, т.е. $\lambda \sim T^3$. Эксперименты, подтверждающие

эту зависимость, были выполнены на тонких длинных стержнях (диаметром $d \sim 1$ мм). Формула (60) в этом случае справедлива, если фононы диффузно отражаются от стенок, что имеет место, когда длина их волны соизмерима с микрошероховатостями поверхности. В реальных образцах диффузно отражается только часть F фононов, остальная часть фононов $1-F$ отражается зеркально, как на гладкой поверхности. Как показывают расчеты, теплопроводность в этом случае возрастает в $(2-F)F$ раз.

Зависимость теплопроводности от размеров образцов может сохраняться и при относительно высоких температурах вплоть до комнатных. Это происходит, когда в объеме кристалла есть дефекты, рассеивающие высокочастотные фононы существенно эффективнее, чем низкочастотные. Рассеяние на границах при этом проявляется в ограничении средней длины свободного пробега низкочастотных фононов, которые вносят существенную долю в общий поток тепла.

4.5. Рассеяние на дефектах

Дефект, линейные размеры которого много меньше длины волны фонона, можно рассматривать как точечный дефект. Характерным точечным дефектом является замена основного атома атомом примеси с другой массой. Клеменс, используя методы теории возмущений, получил для этого случая выражение для скорости релаксации в виде:

$$\frac{1}{\tau_{\Delta M}} = n_T \Gamma(\omega) v = \frac{c_T a^3 \omega^4}{4\pi v^3} \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2, \quad (67)$$

где $\Gamma(\omega)$ - сечение рассеивания на дефекте; $\frac{\Delta M}{M}$ - относительное изменение массы атома; a^3 - объем элементарной ячейки; c_T и n_T - концентрация дефектов и их число в единице объема; v и ω - скорость и частота фононов. Аналогичная зависимость

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{c_T a^3 \omega^4}{v^3} \quad (68)$$

получается и при более точном учете деталей рассеивания на точечном дефекте [3].

С ростом размеров дефекта зависимость сечения рассеяния $\Gamma(\omega)$ от частоты ослабевает, так что в пределе $\Gamma(\omega) \sim \sim d^2 \text{const}$, если все линейные размеры дефекта порядка d и превышают длину волны фононов.

Скорость релаксации фононов на дефектах, протяженных в одном из направлений (на дислокациях), по-разному зависит от частоты. Так, для дислокаций, представимых в виде тонких стержней радиусом r с измененной плотностью, скорость релаксации

$$\frac{1}{\tau_g} \sim \frac{N_g r^4 \omega^3}{v^2},$$

где N_g - число дислокационных линий на единицу площади, расположенных перпендикулярно движению фононов. Если учесть, что фононы рассеиваются в основном областью напряженного состояния вблизи дислокации, то

$$\frac{1}{\tau_g} \sim N_g \omega.$$

Дополнительные исследования показали, что под действием тепловых колебаний (фононов) дислокации могут "дрожать", тогда скорость релаксации существенно возрастает, причем

$$\frac{1}{\tau_g} \sim \frac{N_g v^2}{\omega}.$$

Для оценки температурной зависимости теплопроводности, обусловленной дефектами, воспользуемся соотношением (57).

Подставляя в него $1/\tau \sim \omega^z$, получаем

$$\lambda = c_1 T^{3-z} \int_0^{\theta/T} \frac{x^{4-z} \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx. \quad (69)$$

Отношение θ/T достаточно велико при низких температурах, и тогда интеграл не зависит от верхнего предела, так что теплопроводность

$$\lambda \sim T^{3-z}.$$

Отсюда следует, что если рассеяние при низких температурах происходит в основном на точечных дефектах ($1/\tau \sim \omega^4$), то

теплопроводность $\lambda \sim T^{-1}$, а для случая рассеяния на "сидячих" дислокациях ($1/\tau \sim \omega$) величина $\lambda \sim T^2$. Эти результаты подтверждаются экспериментом.

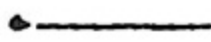
При высоких температурах величина $x = \frac{\hbar \omega}{k_0 T}$ всегда мала

$$(\exp x - 1)^{-2} = x^2, \quad \exp x = 1,$$

и теплопроводность

$$\lambda \sim T^{3-2} \int_0^{\theta/T} x^{2-2} dx$$

не зависит от температуры.



ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. Разнообразие материалов

Анализ тепловых процессов в неэлектропроводных кристаллах позволяет понять одну из существенных сторон их природы, характерную для всех твердых материалов. Однако материалы, используемые в настоящее время, настолько многочисленны и разнообразны, что даже классификация особенностей их структуры и свойств требует значительных усилий. В основных чертах разнообразие твердых материалов определяется химическим составом и степенью чистоты вещества, особенностью кристаллической структуры и степенью ее совершенства, концентрацией и подвижностью свободных и связанных электронов, особенностями и степенью гетерогенности структуры материалов.

В зависимости от степени совершенства кристаллической решетки различают монокристаллы и аморфные (стекловидные) вещества.

Химический состав определяет кристаллическую структуру (число атомов в элементарной кристаллической ячейке и ее форму), наличие примесей в ней и многообразие таких веществ, как сплавы, твердые растворы и соединения.

Различная степень обобществления электронов атомами определяет разделение твердых тел на металлы, диэлектрики и полупроводники.

Большинство строительных минеральных и органических материалов являются гетерогенными, т.е. представляют гомогенную смесь из нескольких компонентов различной природы. Искусственно созданные подобные материалы (пористые металлы, пеноматериалы, композиционные, ультрадисперсные материалы и др.) обладают уникальными свойствами и широко используются в современной технике.

Естественно, что при определении свойств конкретного материала необходимо учитывать многообразие его особенностей. Сложность подобных оценок заставляет для каждого конкретного материала предварительно выделять наиболее сущест-

венные его особенности, в первую очередь определяющее численное значение конкретного свойства.

2. Оценка теплоемкости

У многих твердых материалов при высоких температурах (выше одной трети абсолютной температуры плавления) атомная теплоемкость составляет $3k_0$, т.е. соответствует закону Дюлонга и Пти. Это свидетельствует о том, что в указанном интервале температур все колебательные степени свободы атомов возбуждаются достаточно независимо от дефектности структуры кристаллической решетки.

Отклонения от закона Дюлонга - Пти выражаются в относительно небольшом линейном росте теплоемкости с температурой, переходящем в экспоненциальный по мере приближения к температуре плавления. Линейный рост частично объясняется тем, что экспериментально определяется теплоемкость при постоянном давлении C_p , а не при постоянном объеме C_v . Разность $C_p - C_v = \nu \alpha^2 T / \kappa_c$ и оценивается с большой погрешностью из-за неопределенности изотермической сжимаемости κ_c . Другой причиной линейного роста C_p является вклад электронов в теплоемкость. Электронная теплоемкость для металлов $C_{VЭ} = W(E_F) k_0^2 T$ и может составлять существенную долю от общей теплоемкости (до 50% у переходных металлов), если плотность энергетических уровней вблизи энергии Ферми $W(E_F)$ достаточна велика. Вблизи температуры плавления T_n , как правило, существенно возрастает концентрация дефектов (вакансий) в кристаллической решетке. Это приводит к соответствующему росту теплоемкости $C_p \sim \exp[-E_g / (k_0 T)]$, где E_g - энергия образования вакансий.

При низких температурах не все колебательные степени свободы (не все частоты $\omega_j(k)$) оказываются возбужденными, и теплоемкость падает в соответствии с различной комбинацией функций Эйнштейна или Дебая. Температурная зависимость теплоемкости в этом случае описывается с помощью одной или нескольких характеристических температур θ_j или T_{Cj} . В общем случае сильная связь между атомами элементарной ячейки определяет высокие частоты колебаний и отодвигает их возбуждение в область более высоких температур, т.е. приводит к увеличению характеристических температур и более медленному возрастанию теплоемкости до предельных значений.

При температурах, близких к абсолютному нулю, когда возбуждаются только акустические ветви в соответствии с формулами (45, 46) $c_v \sim T^3$. Экспериментальные значения для различных материалов описываются зависимостью $c_p \sim T^\xi$, где $\xi < 3$, что обычно объясняется влиянием электронной составляющей теплоемкости и различной возбуждимость акустических колебаний различной поляризации.

Рис. 5 иллюстрирует характерные особенности температурной зависимости $c_p(T)$.

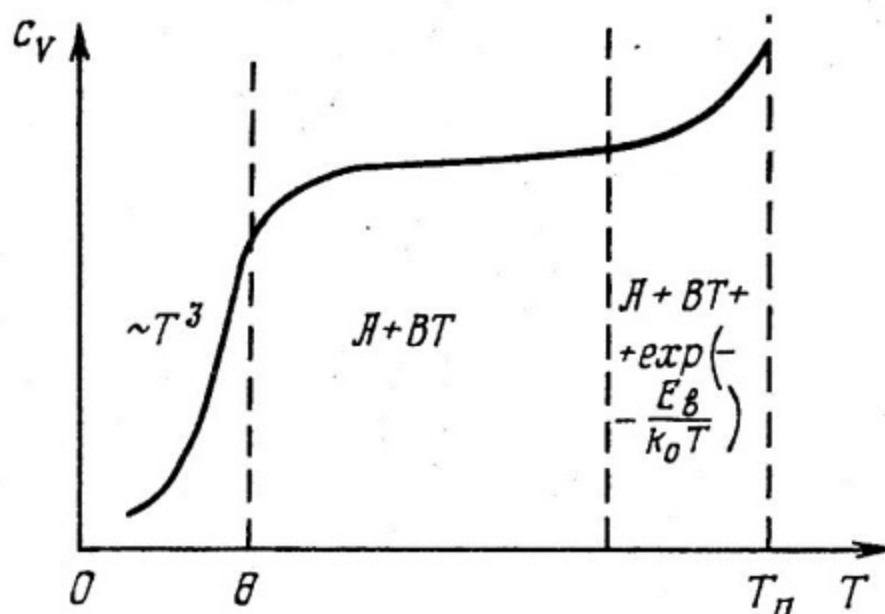


Рис. 5

3. Температурная зависимость теплопроводности

В реальных твердых телах тепло может переноситься не только колебаниями решетки (фононами), но и носителями совершенно другой природы – электромагнитными волнами (фотонами) в частично прозрачных материалах, электронами в полупроводниках и металлах, специфическими возбуждениями (магнонами) в магнитных материалах и др. Соответственно общая теплопроводность λ представляется в виде суммы, каждый член которой отражает перенос тепла носителями определенного вида:

$$\lambda = \lambda_p + \lambda_f + \lambda_z + \lambda_\sigma + \lambda_M. \quad (70)$$

Возможности расчета решеточной составляющей теплопроводности λ_p обсуждались в гл. П. Учет влияния различных типов рассеивателей фононов приводит к сложной температурной зависимости $\lambda_p(T)$ (рис. 6, кривая 2). При низких температурах $\lambda \sim T^5$ (существенно рассеивание на границах и дефектах); $\lambda \sim T^3 \exp[\theta/(CT)]$ при средних ($T > 0,1\theta$) и $\lambda \sim 1/T$ при высоких температурах, когда существенно рассеивание фононов на фононах.

Численное значение λ_p при комнатных температурах и выше (при этом, как правило, $T \gg \theta$) можно оценить по соотношениям типа (65, 66). Основываясь на подобных зависимостях и учитывая связь между температурой плавления (T_n) и температурой Дебая $\theta = T_n \rho^{2/3} / M^{5/6}$, А. Миснар [4] рекомендует полуэмпирические, но более удобные для расчетов формулы

$$\lambda_p = A \left(\frac{T_n \rho}{M} \right)^{1/2} \frac{m_1}{m_2} \frac{T_n}{T} \quad (71)$$

для двухатомных тел (m_1/m_2 - отношение масс атомов) и

$$\lambda_p = A_N \left(\frac{T_n \rho}{MN} \right)^{1/2} \frac{T_n}{T} \quad (72)$$

для одно- и многоатомных твердых тел. В этих зависимостях M - молекулярный вес, ρ - плотность, N - число атомов в молекуле. Для A и A_N рекомендованы численные значения, зависящие от структуры кристаллической решетки. Точность формул оценивается в 20 - 25%. Наличие дефектов в решетке увеличивает тепловое сопротивление $1/\lambda_p$ на величину ΔW , которая может быть оценена с использованием соотношений (67, 68). Учитывая, что ΔW , как правило, слабо зависит от температуры, экспериментальные значения для λ_p часто представляются в виде $\lambda_p = (A + BT)^{-1}$, где A и B - константы (см. рис. 6, кривая 3).

При существенном увеличении концентрации дефектов длина свободного пробега фононов l определяется расстоянием между дефектами. В пределе (для аморфных тел) длина свободного пробега уменьшается до межатомных расстояний, и теплопроводность в соответствии с простым кинетическим выражением (60) изменяется пропорционально теплоемкости (см. рис. 6, кривая 4).

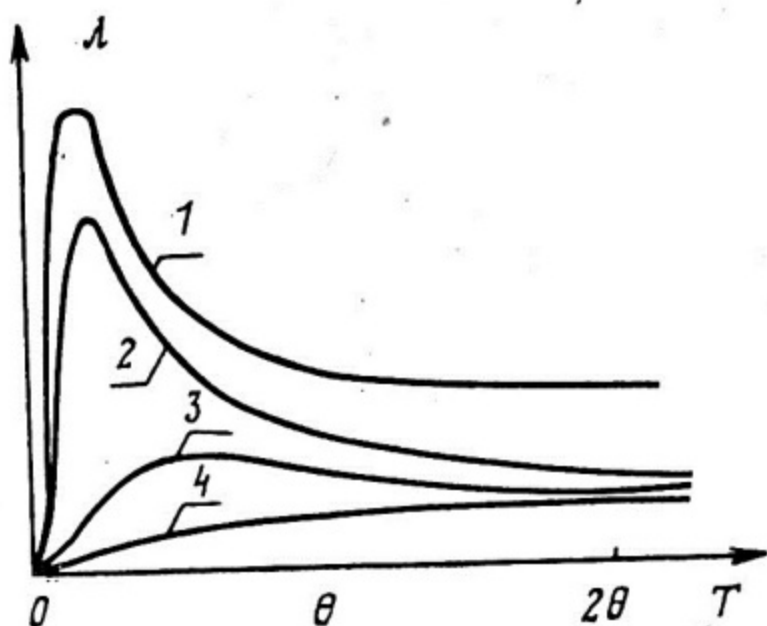


Рис. 6

Фотонная составляющая теплопроводности λ_{ϕ} существенна для материалов, частично прозрачных в видимой и инфракрасной областях спектра теплового излучения. В соответствии с законом Планка энергия электромагнитных волн в единице объема твердого тела

$$E_{\text{ЭМ}} = 4G \frac{n^3}{c} T^4,$$

где G - постоянная Стефана - Больцмана; n - показатель преломления; $c/n = c_{\text{ЭМ}}$ - скорость света в материале. Тогда из простого кинетического выражения (60)

$$\lambda_{\phi} = \frac{1}{3} \frac{dE_{\text{ЭМ}}}{dT} c_{\text{ЭМ}} l_{\text{ЭМ}} = \frac{16}{3} n^2 G T^3 l_{\text{ЭМ}}. \quad (73)$$

Длина пробега фотонов $l_{\text{ЭМ}}$ может быть определена экспериментально - это расстояние, проходя которое в твердом теле пучок света ослабляется в "e" раз. Следует отметить, что корректная оценка λ_{ϕ} по формулам типа (73) требует точных значений величин $l_{\text{ЭМ}}$ с учетом их зависимости от длины волны излучения и температуры.

Электронную составляющую теплопроводности $\lambda_{\text{э}}$ удобнее всего оценивать по электросопротивлению материала $\rho_{\text{э}}$, используя численное значение числа Лоренца L :

$$\lambda_3 = \frac{LT}{\rho_3} \quad (74)$$

Для металлов при $T \gg \theta$ независимо от механизма рассеивания электронов

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_0}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{В}^2}{\text{К}^2}.$$

Это значение числа L сохраняется и при низких температурах ($T \rightarrow 0 \text{ К}$), если электроны рассеиваются преимущественно на примесях и дефектах решетки. В этом случае $\rho_3(T \rightarrow 0) = \rho_{0ст} > 0$ и $\lambda_3 \sim T$. Для металлов с идеальной кристаллической решеткой при $T \rightarrow 0$, $\rho_3 \sim T^5$ и $L \sim T^2$, так что $\lambda_3 \sim T^7$. При высоких температурах для чистых металлов обычно $\rho_3 \sim T$,

и $\lambda_3(T) = \text{const}$, для металлов с примесями и сплавов $\rho_3 \sim T^\xi$, где $\xi < 1$ и соответственно $\lambda_3 \sim T^{1-\xi}$. Вклад решеточной составляющей λ_p в общую теплопроводность металлов существен только в области максимума λ_p . В области $T \gg \theta$ общая теплопроводность $\lambda \approx \lambda_3 \gg \lambda_p$. Типичные температурные зависимости $\lambda(T)$ металлов, обобщающие указанные закономерности, приведены на рис. 6 (кривая 1).

В полупроводниках электронная теплопроводность λ_3 существенно ниже, чем у металлов, так что даже при $T \gg \theta$ $\lambda_p \approx \lambda_3$. При этом численное значение L зависит от механизма рассеивания электронов. Для примесных полупроводников (n и p -типа) $L = 2(k_0/e)^2$, если электроны рассеиваются преимущественно на фононах. Значение L может существенно возрасти в собственном полупроводнике, если ширина запрещенной зоны $\Delta \epsilon \gg k_0 T$. Тогда приближенно

$$L = 2 \left(\frac{k_0}{e} \right)^2 \left[1 + 2 \left(\frac{\Delta \epsilon}{4k_0 T} + 1 \right)^2 \right].$$

В этом случае возрастание значения L объясняется существенным возрастанием электронной теплопроводности за счет переноса тепла рекомбинации пары электрон - дырка из более горячей в более холодную область полупроводника. Иногда это возрастание называют биполярной теплопроводностью и обозначают отдельной составляющей λ_{σ} . Подобным образом отдельно обозначается и исследуется магнитная составляющая теплопроводности λ_M , связанная с переносом энергии специфических возбуждений электронов в магнитных материалах.

4. Теплопроводность неоднородных материалов

Многие твердые материалы не являются гомогенными, а представляют смесь разнородных веществ. Таковы многие минералы (смесь преимущественно различных окислов), строительные материалы, включая бетон (смесь песка и цемента), листовые и сыпучие материалы (смесь основного материала и пустот), волокнистые и другие композиционные материалы. Подобные материалы в основе своей структуры являются неоднородными, гетерогенными. Но если их размеры существенно превышают размеры структурных неоднородностей, то, как правило, при изучении тепловых явлений их можно считать гомогенными сплошными средами с эффективными тепловыми характеристиками. Если между различными компонентами (фазами), которых состоит неоднородный материал, нет химического взаимодействия, то эффективная теплоемкость единицы объема материала может быть рассчитана на основе закона аддитивности

$$c_{эф} = \sum_i \mu_i c_i, \quad (75)$$

где μ_i — объемная доля; c_i — теплоемкость 1 м³ i -го компонента.

Для расчета теплопроводности необходимо учитывать особенности гетерогенности. На рис. 7 представлены некоторые простейшие модели неоднородных материалов; модель слоистых материалов (см. рис. 7, а, б), модель изолированных включений (см. рис. 7, в), модель взаимопроникающих непрерывных компонентов (см. рис. 7, г).

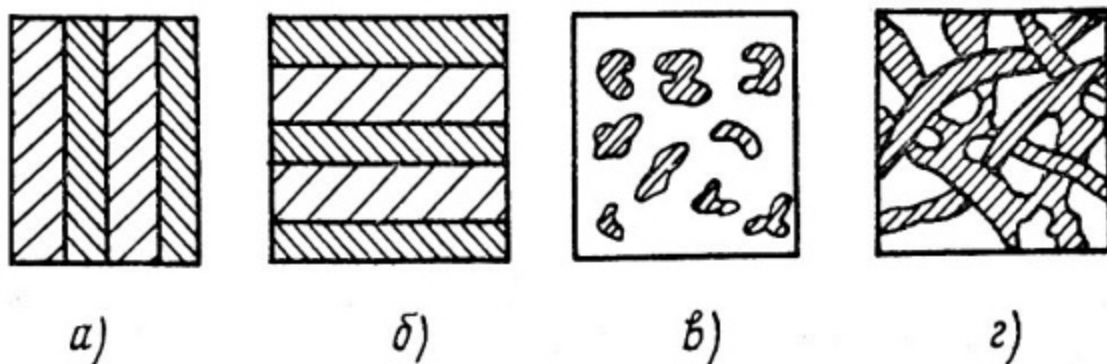


Рис. 7

Эффективная теплопроводность λ слоистых материалов вдоль (см. рис. 7,а) или поперек слоев (см. рис. 7,б) может быть рассчитана из условия, что в первом случае складываются проводимости λ_i , а во втором — тепловые сопротивления $1/\lambda_i$ компонентов, составляющих материал. Тогда соответственно

$$\lambda = \sum_i \mu_i \lambda_i; \quad (76)$$

$$\frac{1}{\lambda_i} = \sum_i \frac{\mu_i}{\lambda_i}. \quad (77)$$

Если в двухкомпонентной среде одна из фаз представляет собой изолированные включения (см. рис. 7,в) (закрытые поры, слабо контактирующие друг с другом частицы материалов и др.), то для оценки эффективной теплопроводности можно выбрать эффективную элементарную ячейку, содержащую одно включение. Как показывают специальные расчеты, деформация такой ячейки и включения к форме, удобной для расчета (например, к кубу) (рис. 8), не приводят к существенным погрешностям, если включения распределены и ориентированы хаотично.

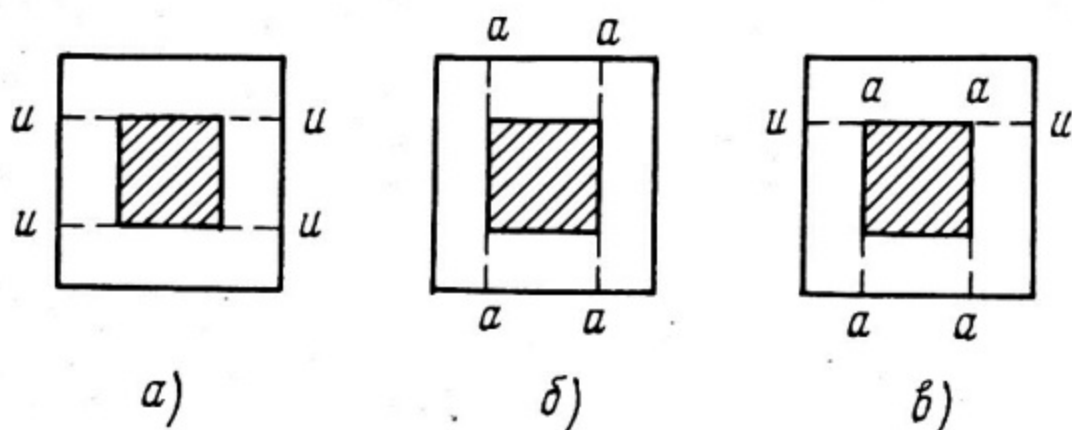


Рис. 8

Далее, в соответствии с методом сечений Релея [6] можно раздробить выбранную элементарную ячейку изотермическими $u-u$ (см. рис. 8,а) или адиабатическими $a-a$ (см. рис. 8,б) поверхностями или их комбинацией $a-a$ и $u-u$

(см. рис. 8, в). В этом случае расчет эффективной теплопроводности существенно упрощается, он сводится к определению проводимости конечного числа параллельно и последовательно соединенных пластин. Результат для адиабатического дробления

$$\lambda = \lambda_1 \frac{\nu - (\nu - 1)(1 - \mu_2^{2/3}) \mu_2^{1/3}}{\nu - \mu_2^{1/3}(\nu - 1)}; \nu \equiv \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (78)$$

мало отличается от точных зависимостей, в частности, от соотношения, рекомендованного Оделевским [6] для материалов с изолированными включениями,

$$\lambda = \lambda_1 \left[1 - \mu_2 \left(\frac{1}{1 - \nu} - \frac{1 - \mu_2}{3} \right)^{-1} \right]. \quad (79)$$

Эффективная теплопроводность структур, у которых оба компонента взаимно проникают друг в друга (см. рис. 7, г), также может быть оценена с помощью эффективной ячейки (рис. 9) и использования метода сечений. При дроблении элементарной ячейки адиабатическими поверхностями в этом случае получается

$$\lambda/\lambda_1 = c^2 + \nu(1 - c)^2 + 2\nu c(1 - c)(\nu c + 1 - c)^{-1}, \quad (80)$$

где c — корень уравнения $2c^3 - 3c^2 + 1 = \mu_2$. Соотношение (80) для $\nu > 10^2$ мало отличается от точного, полученного расчетными методами с использованием ЭВМ. Оно в основном совпадает с широкоизвестной зависимостью Хондорского — Оделевского, полученной различными приближенными методами,

$$\lambda_1/\lambda = \frac{1}{4}(3\mu_1 - 1) + (3\mu_2 - 1)\nu + \sqrt{\frac{\nu}{2} + \frac{1}{16}[(3\mu_1 - 1) + (3\mu_2 - 1)\nu]^2}. \quad (81)$$

Однако последняя формула приводит к значительной погрешности при $\nu \ll 10^{-2}$, а при $\nu = 0$ и $\mu_1 < 0, 3$ дает абсурдный результат $\lambda < 0$. В этих случаях существенно лучше согласуются с экспериментальными данными соотношения, полученные в теории протекания (перколяции). По этой теории установление структуры взаимопроникающих компонентов возможно лишь при определенном соотношении их концентраций. При малой концентрации одной из фаз (μ_2) она диспергирована в

виде включений, которые при росте концентрации μ_2 могут частично соприкаться (объединяться), образуя растущие изолированные кластеры.

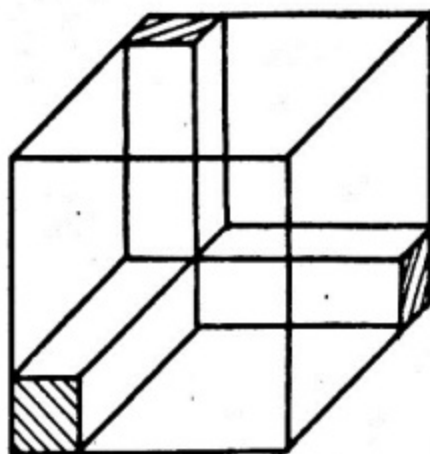


Рис. 9

При некоторой критической концентрации $\mu_2 = \mu_c$, кластеры соприкасаются все, образуя непрерывную фазу, способную проводить тепло, так что если $\nu = \lambda_1 / \lambda_2 = 0$, то эффективная теплопроводность $\lambda > 0$ только при $\mu_2 > \mu_c$. Учитывая отмеченные особенности, расчетные формулы представляются в виде:

$$\lambda / \lambda_2 = A (\mu_2 - \mu_c)^k,$$

где $\mu_c = 0,15 \pm 0,03$; $k = 1,8 \pm 0,2$; $A = 1-1,6$.

В работе [7] предложена единая модель, учитывающая все отмеченные особенности. По этой модели изолированные кластеры моделируются кубическими включениями со стороной l_2 в кубической элементарной ячейке со стороной l (рис. 10). С изменением концентрации от 0 до μ_c растет размер l_2 и сохраняется структура замкнутых включений. При $\mu_2 > \mu_c$ появляются "мостики" в виде квадратных брусьев ($l_1 > 0$), которые постепенно утолщаются до образования структуры взаимопроникающих компонентов. При дальнейшем росте μ_2 эта структура сохраняется вплоть до $\mu_2 = 1$. Эффективная теплопроводность описанной модели рассчитывалась методом сечений.

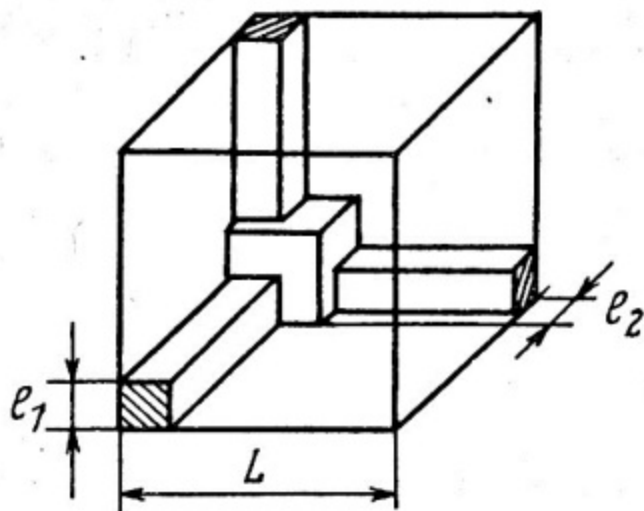


Рис. 10

Результирующая зависимость

$$\frac{\lambda}{\lambda_2} = S_1 + \nu \left[\frac{S_2 - S_1}{1 - (1 - \nu) S_2^{1/2}} + \frac{2 S_3}{1 - (1 - \nu) S_1^{1/2}} + S_4 \right], \quad (82)$$

где

$$S_1 = \left(\frac{e_1}{L} \right)^2; \quad S_2 = \left(\frac{e_2}{L} \right)^2; \quad S_3 = \frac{L - e_2}{L^2} e_1; \quad S_4 = 1 - S_2 - 2 S_3.$$

Графически эта зависимость представлена на рис. 11. Соотношение (82) обобщает зависимости (78) и (80), которые могут быть получены из (82) как частные случаи.

Рассмотренные примеры показывают, что эффективная теплопроводность неоднородных материалов существенно зависит от их структуры, особенности и размеры которой должны быть известны.

При корректных расчетах необходимо учитывать влияние дополнительных факторов, таких, как контактное сопротивление между соприкасающимися включениями, химическое взаимодействие между компонентами на поверхности раздела, передачу тепла излучением или конвекцией, если одна из фаз прозрачна или подвижна. В этих случаях существенно усложняется модель материала, соответственно усложняются расчеты.

зультаты которых должны проверяться и корректироваться специально поставленными экспериментами.

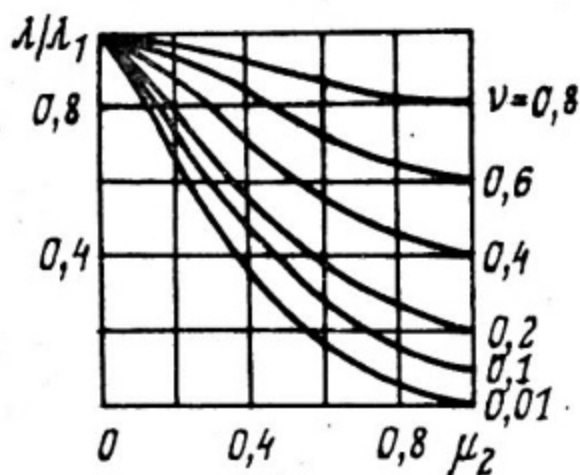


Рис. 11

Список литературы

1. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. - М.: Наука, 1978.
2. Рейсленд Дж. Физика фононов. - М.: Мир, 1975.
3. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. - М.: Мир, 1979.
4. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. - М.: Мир, 1968.
5. Оскотский В. С., Смирнов И. А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. - Л.: Наука, 1972.
6. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. - Л.: Энергия, 1974.
7. Дульнев Г. Н. Теплофизические свойства веществ. - Л.: Изд. ЛИТМО, 1979.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Г л а в а 1. <u>Общие положения теории кристаллической решетки</u>.....	4
1. Колебания простой одномерной цепочки атомов.....	4
2. Колебания и волны в сложной одномерной линейной решетке.....	8
3. Нормальные координаты для простой одномерной решетки.....	11
4. Колебания и волны в трехмерном кристалле.....	14
5. Квантование колебаний. Фононы.....	18
6. Фононные взаимодействия.....	20
Г л а в а II. <u>Тепловые свойства кристаллов</u>.....	25
1. Расчет теплоемкости.....	25
2. Тепловое расширение.....	30
3. Уравнение Больцмана.....	36
4. Расчет теплопроводности.....	39
Г л а в а III. <u>Тепловые свойства реальных материалов</u>.....	49
1. Разнообразии материалов.....	49
2. Оценка теплоемкости.....	50
3. Температурная зависимость теплопроводности.....	51
4. Теплопроводность неоднородных материалов.....	55
Список литературы.....	60

Николай Павлович Киселев

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ
ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ
ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редактор О. А. Сафронова
Технический редактор Н. М. Генкина
Корректор В. З. Решетникова

Л-66282 Подписано в печать 15.12.80
Формат 60x84 1/16 Объем 4 п.л. Уч.-изд.л. 3,5
Тираж 500 экз Цена 16 коп. Заказ 1416 Изд. № 073-1

Типография МИФИ, Каширское шоссе, 1