

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

D. K. Palchaev, Zh. Kh. Murlieva, F. D. Palchaeva, Phonon thermal resistance under conditions of negative thermal deformation of lattice, *TVT*, 2010, Volume 48, Issue 4, 512–520

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.85

March 19, 2025, 16:25:01



УДК 536.2 53.096

ФОНОННОЕ ТЕПЛОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ РЕШЕТКИ

© 2010 г. Д. К. Палчаев*, Ж. Х. Мурлиева*, Ф. Д. Палчаева**

*Дагестанский госуниверситет, г. Махачкала

**Институт физики ДНЦ РАН, г. Махачкала

Поступила в редакцию 04.03.2009 г.

На основе эмпирически установленной линейной связи теплосопротивления с термической деформацией кристаллов и теории рассеяния потока элементарных тепловых возбуждений на фонах показана возможность существования отрицательного фононного теплосопротивления в некоторой области температур при отрицательной термической деформации решетки.

ВВЕДЕНИЕ

В анизотропных кристаллах, изотропных рыхлоупакованных структурах и структурах, осложненных водородными связями, обычно наблюдается инверсия знака коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) [1]. К таким кристаллам, в частности, относятся графит, германий, кремний, ряд многоатомных полупроводников с преимущественно ковалентной или ионно-ковалентной связью между атомами, наноразмерные материалы и др. Аномальное сжатие в одном из направлений или в среднем по кристаллу изменяет характер поведения его свойств. Так, инверсия знака тепловой деформации при некоторой температуре T_i , характерной для каждого из этих веществ, приводит к изменению механизма рассеяния фононов. Экспериментальные данные [2] о температурной зависимости теплосопротивления таких веществ свидетельствуют о том, что вблизи T_i наблюдается нерегулярность (см., например, рис. 1, для кремния $T_i \approx 120$ К). Как видно из рис. 1, производная теплосопротивления по температуре при T_i претерпевает скачок. На вставке рис. 1 приведен фрагмент температурной зависимости КЛТР (α) [3], где этот параметр испытывает инверсию знака.

Температурная зависимость коэффициента эффективной теплопроводности λ в уравнении Фурье для неметаллов определяется в основном фононной составляющей λ_{ph} [4–6]. Поскольку конечность этой теплопроводности связана с рассеянием теплового потока на элементарных тепловых возбуждениях решетки, логично использовать понятие фононного теплосопротивления $W_{ph} = 1/\lambda_{ph}$.

Общее теплосопротивление неметаллов представляет сумму вкладов от рассеяния фононов на статических (границы – W_b , примеси – W_i , дисло-

кации – W_d , вакансии – W_v) W_s и динамических (фононы) W_{ph} дефектах

$$W_{tot} = W_s + W_{ph} = W_b + W_i + W_d + W_v + W_{ph}. \quad (1)$$

Температурная зависимость общего теплосопротивления определяется в основном фононным теплосопротивлением W_{ph} , которое согласно интерполяционной формуле Лейбфрида–Шлемана [4] пропорционально квадрату параметра Грюнайзена или коэффициента теплового расширения. При низких температурах (ниже темпера-

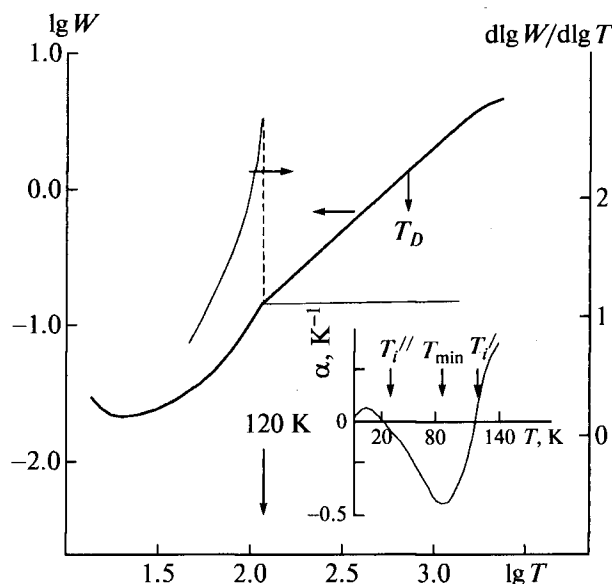


Рис. 1. Температурная зависимость теплосопротивления и его производной по температуре для Si. На вставке: T_i' и T_i'' – первая и вторая температуры инверсии знака α ; T_{min} – температура, на которую приходится минимум α .

туры Дебая T_D), на которые обычно приходится инверсия знака КЛТР ($T_i < T_D$), эта формула представляется в виде

$$W_{ph} = k \frac{v^4 \beta^2}{c_p^2} \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \exp\left(-\frac{T_D}{T\theta}\right), \quad (2)$$

где k – размерная константа; v , β , c_p – скорость звука, объемный КТР и удельная теплоемкость при постоянном давлении соответственно; θ – подгоночный параметр. Считается [5], что уравнение (2) при соответствующей подгонке параметров k и θ описывает W_{ph} как при положительном, так и при отрицательном ангармонизме колебаний атомов, поскольку $W_{ph} \sim \beta^2$. Тем не менее, несмотря на существование особенностей теплового расширения, в теории не обсуждается очевидная из уравнения (2) сингулярность W_{ph} при инверсии его знака. Если не учитывать смену знака КТР, из уравнений (1) и (2) следует

$$\text{при } \beta = 0, W_{ph} = 0, W_{\text{tot}} = W_s; \quad (3)$$

$$\text{при } \beta > 0, \beta^2 > 0, W_{ph} > 0,$$

$$W_{\text{tot}} = W_s + W_{ph}, \text{ т.е. } W_{\text{tot}} > W_s; \quad (4)$$

$$\text{при } \beta < 0, \beta^2 > 0, W_{ph} > 0,$$

$$W_{\text{tot}} = W_s + W_{ph}, \text{ т.е. } W_{\text{tot}} > W_s. \quad (5)$$

В то же время, как видно из эксперимента, например, для кремния (рис. 1), ниже точки инверсии знака КЛТР W_{tot} резко падает, а не растет, как это следует из соотношения (5). Таким образом, для расчетов по формуле (2) необходимо вводить подгоночные параметры, корректирующие как абсолютные значения, так и температурную зависимость теплосопротивления. Более того, она противоречит экспериментальной температурной зависимости, наблюдаемой при смене знака КТР с положительного на отрицательный. Вывод формулы (2) основан на квазигармоническом приближении, где для учета ангармонизма колебаний решетки, которым определяется конечность теплопроводности и ее температурная зависимость, вводится параметр Грюнайзена. Причем этот параметр для простоты принимается за константу, ввиду того что его значение с температурой изменяется не более чем на 20% [3], тогда как фоннное теплосопротивление изменяется на порядки в том же интервале температур. Все это дает повод усомниться в обоснованности приближений, принятых при выводе выражения (2). Заметим также, что возможность даже качественного описания экспериментальных температурных зависимостей теплосопротивления Паейрлс [6] считал “сюрпризом” в теоретической физике.

На большом экспериментальном материале [7–11] показано, что в неметаллах с положитель-

ными значениями КТР зависящая от температуры составляющая теплосопротивления, т.е. W_{ph} , связана с термодинамическим комплексом (термической деформацией), представляющим собой произведение КТР на температуру $\beta T = (\partial V / \partial T)_p (T/V)$, линейной зависимостью

$$W_{ph} = W^* \beta T. \quad (6)$$

Здесь константа W^* – характеристическое (предельно высокое) фоннное теплосопротивление [9]. Закономерность (6) выполняется более чем для 20 неметаллов с различной структурой и типом межатомной связи в интервале от самых низких температур до температур, близких к температуре плавления (испарения) соответствующих веществ, где значения W_{ph} и КТР изменяются на пять и более порядков. Обоснование этой закономерности на основе феноменологической теории дано в [11]. Из соотношения (6) следует, что температурная зависимость W_{ph} , особенно при низких температурах, определяется температурной зависимостью КТР, чем явно пренебрегается при выводе формулы (2). Температурная зависимость, определяемая β , в уравнении (2) компенсируется температурной зависимостью c_p , а изменение значений W_{ph} на порядки задается двойным интегралом, учитывающим столкновения фононов за счет интерференционных эффектов гармонических колебаний в решетке [12].

Ввиду выполнимости закономерности (6) следует ожидать, что W_{ph} равно нулю при $T \neq 0$ К, если $\beta \rightarrow 0$, как и в уравнении (2), но в отличие от выражения (2) в области $\beta < 0$ W_{ph} может принимать отрицательные значения.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей температурной зависимости общего теплосопротивления при температуре инверсии знака термической деформации и установлению особенностей формирования фоннного теплосопротивления при отрицательной термической деформации.

ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Объектами исследования были образцы кремния марки КЭФ и номинально чистого триглицинсульфата (ТГС). Измерения свойств кремния проводились [7, 8] в интервале температур от 80 до 150 К в квазистационарном режиме при постоянной мощности градиентного нагревателя. Холодный конец образца контактировал через теплопровод с жидкостью (спирт + азот), в которую была помещена ячейка с образцом. Скорость изменения температуры термостатирующей жидкости составляла $\sim 2 \times 10^{-3}$ К/с и сохранялась постоянной. Дисперсия значений W не превышала $\pm 0.1\%$. Градиент температуры создавался вдоль направления роста кристалла [11].

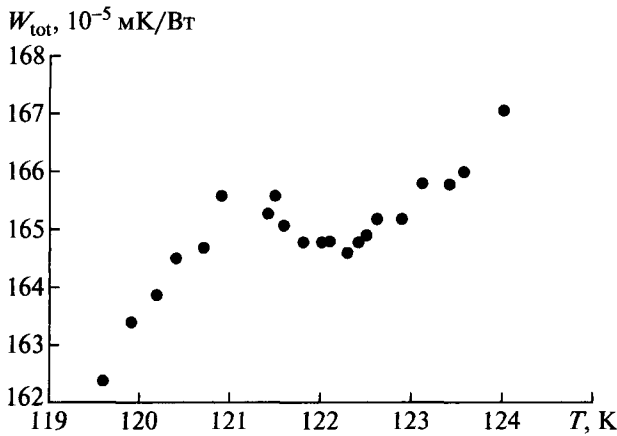


Рис. 2. Зависимость теплосопrotивления кремния вблизи температуры инверсии знака КЛТР от температуры.

Монокристалл ТГС — сегнетоэлектрик с водородными связями — претерпевает фазовый переход II рода типа “порядок—беспорядок” и инверсию знака КЛТР, причем $T_i \approx 318$ К близка к температуре Кюри $T_C \sim 322$ К. Теплопроводность ТГС измерялась также в квазистационарном режиме ($\sim 2 \times 10^{-4}$ К/с) от ~ 293 К до 330 К вдоль оси [010]. Термостатирующей жидкостью служила вода. Температурная зависимость КЛТР измерялась кварцевым dilatометром с чувствительностью к перемещению 0.1 мкм.

В работе [7] для кремния показано, что в области температур ниже T_i четко прослеживается тенденция стремления W_{tot} к нулю с увеличением сечения образца. Максимумы теплосопrotивлений образцов различных размеров (0.65, 3.8 и 14.78 мм²) наблюдались при одной и той же температуре, примерно равной 121.1 К.

Для выявления особенностей W_{tot} вблизи T_i [8] дополнительно был тщательно исследован образец кремния большего сечения (33.95 мм²) в тех же условиях, что и предыдущие. На рис. 2 приведена зависимость $W_{\text{tot}} = f(T)$ для этого образца в непосредственной близости от T_i , где длина свободного пробега фононов ограничивается размерами дефектов. Поведение $W_{\text{tot}} = f(T)$ выше и ниже T_i свидетельствует об отличии механизмов рассеяния фононов при положительных и отрицательных КТР. Отметим, что ход зависимости $W_{\text{tot}} = f(T)$ в окрестности температуры T_i определялся только изменением градиента температуры на образце, поскольку термограмма, снятая по показаниям абсолютной термопары, в этой области температур линейна (см. рис. 3).

На температурной зависимости теплосопrotивления триглицинсульфата (рис. 4), измеренной вдоль оси [010], наблюдается такая же осо-

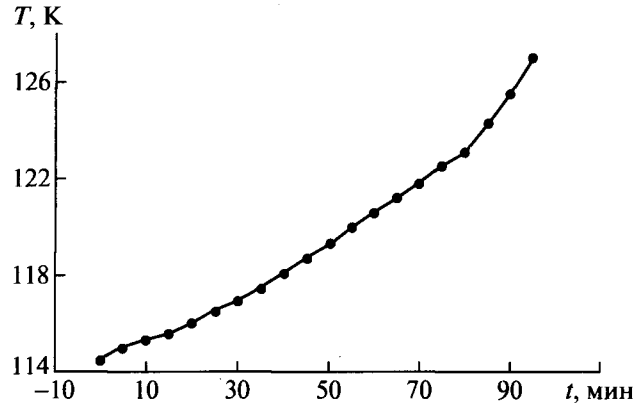


Рис. 3. Термограмма изменения температуры термостатирующей жидкости вблизи температуры инверсии знака КТР.

бенность (при $T \approx 319$ К), как и для кремния при ~ 121.1 К. На рис. 5 приведена температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения, который претерпевает инверсию знака вблизи 319 К. Результаты наших исследований по W_{tot} и КЛТР согласуются с данными, приведенными в [13, 14].

Подобная аномалия температурной зависимости теплосопrotивления вблизи T_i для германия приводится авторами работы [15] без обсуждения этого эффекта.

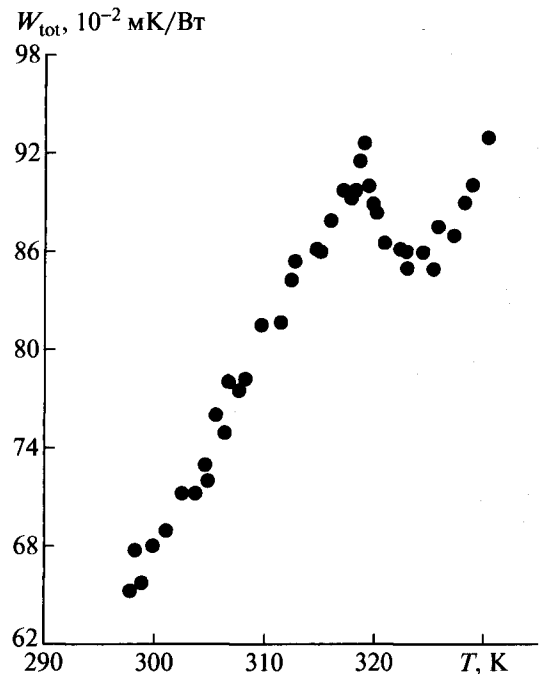


Рис. 4. Зависимость теплосопrotивления триглицинсульфата в направлении [010] вблизи температуры инверсии знака КЛТР от температуры.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Корреляционный анализ данных по теплосопротивлению и КТР кремния показал, что теплосопротивление как при положительных ($T_i < T < 1200$ K), так и при отрицательных КТР [8] ($T_{min} < T < T_i$, $T_{min} = 80$ K), а также при $T < T_{min}$ аппроксимируется линейными зависимостями

$$W_{tot} = 2.03 \times 10^{-3} + 6.33\beta T \text{ при } T > T_i, \quad (7)$$

$$W_{tot} = 1.63 \times 10^{-3} + 16.92\beta T \text{ при } T_{min} < T < T_i, \quad (8)$$

$$W_{tot} = 2.10 \times 10^{-4} - 11.4\beta T \text{ при } T < T_{min}. \quad (9)$$

Вторые слагаемые здесь и ниже – W_{ph} , а угловые коэффициенты в (7)–(9) – характеристические теплосопротивления W^* , т.е. параметры, задаваемые предельно малыми значениями (характеристическими межатомными расстояниями) длины свободного пробега.

Также было установлено [8], что линейная функциональная связь между теплосопротивлением [2] и изобарной тепловой деформацией [3] выше и ниже T_i и T_{min} существует и для других рыхлоупакованных многоатомных полупроводников, например для InSb:

$$W_{tot} = 6.03 \times 10^{-3} + 10.55\beta T \text{ при } T > T_i, \quad (10)$$

$$W_{tot} = 5.84 \times 10^{-3} + 26.13\beta T \text{ при } T_{min} < T < T_i, \quad (11)$$

$$W_{tot} = 3.9 \times 10^{-4} - 7.3\beta T \text{ при } T < T_{min}. \quad (12)$$

В направлении [010] монокристалла ТГС при отрицательных значениях КЛТР минимум приходится на температуру ~311 К. Результаты корреляционного анализа $W_{tot} - \alpha T$ в этой области приводят к зависимостям

$$W_{tot} = 0.929 + 7.56\alpha T \text{ при } T > T_{min}, \quad (13)$$

$$W_{tot} = 0.638 - 14.8\alpha T \text{ при } T < T_{min}. \quad (14)$$

Корреляционный анализ выше T_i для ТГС не проводился ввиду узости интервала температур от T_i до T_C .

Результаты корреляционного анализа свидетельствуют, что для исследованных веществ W_{ph} в области температур $T_{min} < T < T_i$ приобретают отрицательные значения. Теплосопротивления W_{tot} в уравнениях (7)–(14) при температурах T_i и T_{min} согласуются. Вклады, связанные со статическими дефектами, всегда превышают вклад от отрицательного фононного теплосопротивления, поскольку эффект отрицательного теплового расширения обязан конкурирующим механизмам: увеличению плотности упаковок атомов и молекул в соответствующих решетках и увеличению межатомных расстояний. Повышение плотности упаковок с ростом температуры связано с особенностями структуры, а увеличение межатомного расстояния происходит с ослаблением сил межатомного взаимодействия, которые играют реша-

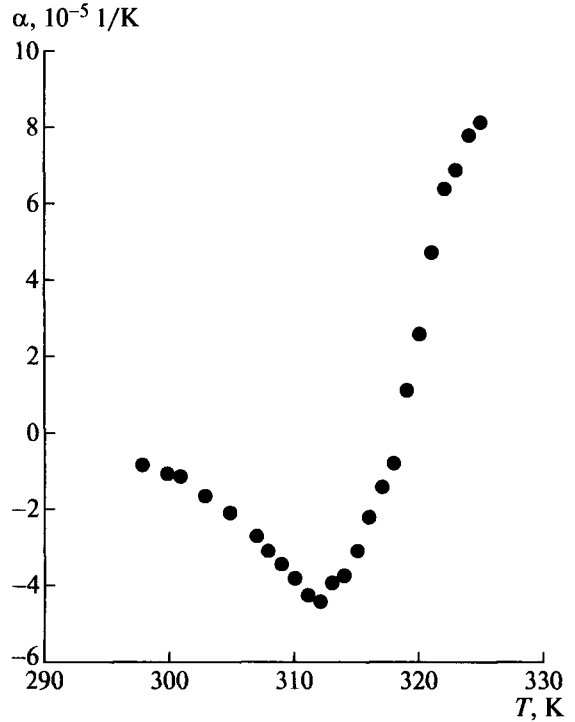


Рис. 5. Температурная зависимость КЛТР триглицин-сульфата в направлении [010].

ющую роль при формировании и свойств, и структуры. Например, в случае кремния и стибата индия для полной компенсации W_s коэффициент β должен превышать наблюдаемые на практике значения более чем в три раза.

Согласно [16] значение W_{tot} можно представить как

$$W_{tot} = \frac{(2\pi)^3}{vc\rho\gamma} \left(\frac{1}{l_{ph}} + \frac{1}{l_s} \right),$$

где γ – плотность вещества; l_s – длина свободного пробега, ограниченная размером соответствующих дефектов; l_{ph} – длина свободного пробега, определяемая рассеянием на фононах. Так как при $T \rightarrow T_i$ значение $l_{ph} \rightarrow \infty$, W_{tot} в области T_i будет задаваться длиной свободного пробега l_s , определяемой рассеянием тепловых возбуждений на дефектах соответствующего размера. Тепловые волны, длина которых при снижении температуры достигает характерного размера дефекта, испытывают отражение [4, 16]. Ниже T_i температурная зависимость W_{tot} будет определяться температурной зависимостью теплоемкости при постоянном давлении c_p . Если в формуле (2) определить k и θ по значениям W_{tot} при температурах ниже и выше T_i (например, при 80 и 150 K) с учетом величины W_s (для исследованного образца $\sim 1.66 \times 10^{-3}$ мК/Вт), то можно экстраполировать значения W_{tot} вблизи температуры инверсии знака коэффициента теплового расширения. Результаты такой экстрапо-

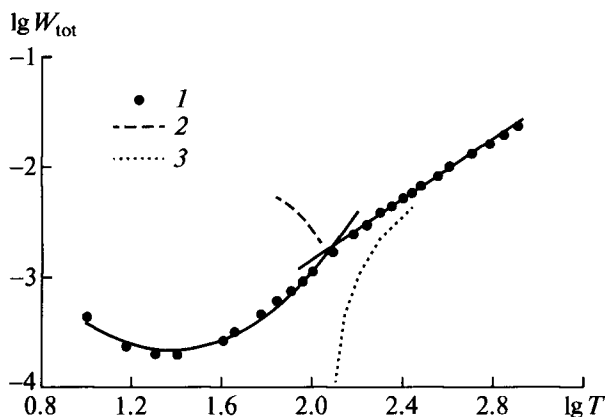


Рис. 6. Температурная зависимость теплосопротивления кремния: 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет значений W_{tot} с учетом фононной составляющей по уравнению (2) ниже T_i , 3 – расчет W_{ph} вблизи температуры инверсии знака КТР.

ляции выше (точки – фононная составляющая) и ниже (пунктирная линия – фононная составляющая + W_s) температуры T_i приведены на рис. 6. Как видно, теория не только количественно, но даже качественно не описывает поведение общего теплосопротивления вблизи T_i . Экспериментальная зависимость $W_{\text{tot}} = f(T)$ свидетельствует в пользу того, что W_{ph} ниже температуры инверсии знака КТР согласно (1) может приобрести отрицательные значения.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Поскольку направление потока тепловых возбуждений всегда противоположно направлению градиента температуры, изменение знака кинетического коэффициента, определяемого знаком коэффициента затухания возбуждений, означает не изменение знака в уравнении Фурье, а только увеличение или уменьшение рассеяния соответствующего возбуждения с расстоянием. Согласно модели Дебая, которая основывается на аналогии рассеяния тепловых волн в конденсированной среде с рассеянием лучистой энергии в газе, длина свободного пробега фонона (или среднее расстояние действия упругой волны) может приобретать отрицательные значения, если рассеяние потока тепловых возбуждений с расстоянием аномально уменьшается. Здесь следует обратить внимание на то, что знак длины свободного пробега определяется не знаком расстояния, а знаком логарифма отношения интенсивностей теплового возбуждения в этом потоке до и после очередного акта рассеяния.

Известно [17–19], что фонon при гармонических колебаниях не может отдать часть своей энергии и, следовательно, не нагревает кристалл, а

лишь проходит через него со скоростью звука и, достигнув противоположной поверхности кристалла, излучает энергию. Наличие градиента температуры предполагает возникновение соответствующего градиента амплитуды упругих колебаний, распространяющихся от более нагретой к менее нагретой части среды. Казалось бы, уменьшение этой амплитуды характеризует длину свободного пробега, однако, как известно [4, 12, 17–19], в абсолютно упругой среде длина свободного пробега стремится к бесконечности, а определение длины свободного пробега как расстояния, на котором амплитуда упругой волны падает в e раз, имеет смысл, только если она конечна. Конечность длины свободного пробега, в свою очередь, определяется тем, что любая конденсированная среда не является абсолютно упругой. В связи с чем коэффициент упругой связи при наличии в среде градиента температуры изменяется от одной межатомной связи к другой и устанавливается градиент значений этого коэффициента. Направление этого градиента определяется разностью сил притяжения и отталкивания, действующих на атом. Обычно сила отталкивания превосходит силу притяжения (положительная термическая деформация), поэтому градиент коэффициента упругой связи направлен в сторону, противоположную направлению градиента температуры. Наличие градиента коэффициента упругой связи приводит к соответствующему градиенту той части амплитуды упругих колебаний, которая возникает в результате ослабления межатомной связи. Она несколько повышает амплитуду тепловых колебаний, которая при высоких температурах пропорциональна квадратному корню из температуры [20, 21]. Заметим, что в этом случае градиент части амплитуды, связанной с эффектом неупругости, направлен в ту же сторону, что и градиент температуры. Уменьшение этой части амплитуды с расстоянием характеризует релаксацию соответствующего возбуждения так же, как это происходит с релаксацией энергии возбужденной частицы в газе при наличии градиента температуры. Явление аномального сжатия (отрицательная термическая деформация) решетки при ее нагревании возникает, когда сила межатомного притяжения превосходит силу отталкивания (для изотропных кристаллов это – силы, усредненные по решетке). В этом случае градиент коэффициента упругой связи направлен в ту же сторону, что и градиент температуры, а градиент части амплитуды, связанной с эффектом неупругости, направлен в сторону, противоположную направлению градиента температуры. Тогда релаксация теплового возбуждения в направлении от большей температуры к меньшей происходит не с уменьшением амплитуды, связанной с неупругостью, а с ее увеличением. Длина свободного пробега фононов, в рамках модели Дебая для

сплошной среды, имеет смысл величины, обратной коэффициенту затухания

$$\delta = \frac{1}{l_{ph}} = -\frac{1}{x_2 - x_1} (\ln I_1 - \ln I_2), \quad (15)$$

где I_1 и I_2 — интенсивности тепловых возбуждений среды в точках x_1 и x_2 . Заметим, из (15) следует, что знак δ зависит от знака разности логарифмов интенсивностей I_1 и I_2 . Поэтому значение l_{ph} , согласно этой модели, может приобретать отрицательные значения. Таким образом, величина фоннного вклада в теплосопротивление определяется параметром, характеризующим неупругость среды, а его знак — знаком градиента этого параметра. Как видно, приведенные выше рассуждения согласуются с представлениями, принятыми Дебаем. Сложность математической интерпретации фоннного теплосопротивления при этом связывалась с тем, что среда рассматривалась как сплошная [17]. Конечность теплопроводности для идеального кристалла можно было объяснить дискретностью среды. Проблема была решена Пайерлсом в рамках нестационарной теории возмущения. Длина свободного пробега в этом случае определяется вероятностью рассеяния фононов вследствие ангармоничности колебаний, учитываемой в гамильтониане возмущения. При этом l_{ph} приобретает смысл скорости обмена энергией между фононами различных мод [4]. Выражение для коэффициента теплопроводности, определяемого из кинетической теории газа квазичастиц (фононов), сходно с формулой Дебая с той лишь разницей, что здесь длина свободного пробега равна среднему расстоянию, которое проходит фонон между двумя процессами переброса. Поскольку в выражении для вероятности рассеяния гамильтониан возмущения во второй степени, то знак затухания колебаний, связанный с неупругостью среды, в приближении теории возмущения оказывается всегда положительным. Приближение теории возмущения оказалось плодотворным лишь для решетки с положительной термической деформацией. Это очевидно из следующих рассуждений.

Изменение эффекта неупругости с температурой приводит к изменению плотности конденсированной среды, поэтому ситуация, когда градиент плотности совпадает с градиентом температуры, видимо, должна привести к значительному снижению числа процессов переброса, приводящих к фоннному теплосопротивлению. Верность этого предположения можно установить, обратившись к сути метода расчета коэффициентов переноса в системе квазичастиц, основанного на решении кинетического уравнения Больцмана [4, 5, 17, 19]. Решением этого уравнения является некоторая функция N_{qp} [4, 5], отождествляемая с локальной концентрацией частиц с волновым вектором q в окрестности точки r . Состояние решетки

описывается набором волн смещения с определенными частотами ω_{qp} , квазиимпульсами $\hbar q$ и поляризацией p . При этом гамильтониан идеальной кристаллической решетки имеет гармонический вид, что приводит к представлениям о фононах — квазичастицах, подчиняющихся статистике Бозе—Эйнштейна [4].

При анализе стационарной теплопроводности массивных образцов обычно не учитывают взаимодействие фононов с границами образца, т.е. полагают, что длина свободного пробега фононов много меньше размеров образца. Поэтому функция N_{qp} , отличающаяся от функции, представляющей среднее число фононов в равновесном состоянии:

$$N_{qp}^0 = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_{qp}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (16)$$

зависит от координат только через локальную температуру $T(r)$, а изменение этой функции со временем [4] за счет температурного поля представляется как

$$\left. \frac{\partial N_{qp}}{\partial t} \right|_n = -v_q \frac{\partial N_{qp}}{\partial r} = -v_q \frac{\partial N_{qp}}{\partial T} \text{grad} T. \quad (17)$$

Изменение функции (17) компенсируется столкновениями фононов. Взаимодействие фононов описывается ангармонической составляющей гамильтониана, добавочной к его гармонической составляющей. Это осуществляется путем нахождения вероятности перехода в кристалле между невозмущенными (гармоническими) состояниями под влиянием возмущения, определяемого величиной ангармонического вклада в функции ангармонического осциллятора. В стационарном состоянии полная скорость изменения функции распределения равна нулю, т.е. имеет место условие баланса

$$v_q \frac{\partial N_{qp}}{\partial T} \text{grad} T = \left. \frac{\partial N_{qp}}{\partial t} \right|_{\text{ст}}$$

Решение уравнения (17) вызывает серьезные математические трудности, поэтому прибегают к линеаризации кинетического уравнения [4, 12], представляя N_{qp} в виде

$$N_{qp} = N_{qp}^0 + n_{qp}, \quad (18)$$

где n_{qp} — малая неравновесная добавка. С учетом того, что распределение при наличии температурного градиента не очень сильно отличается от равновесного (16), линеаризованное уравнение баланса в приближении времени релаксации записывается как

$$v_q \frac{\partial N_{qp}^0}{\partial T} \text{grad} T = -\left. \frac{\partial n_{qp}}{\partial t} \right|_{\text{ст}} = \frac{n_{qp}}{\tau_{qp}}. \quad (19)$$

В этом приближении оператор столкновений эквивалентен обратному времени релаксации τ_{qp}^{-1} моды qp . С учетом выражения для общего потока, переносимого всеми модами:

$$Q = V^{-1} \sum \hbar \omega_{qp} v_{qp} n_{qp},$$

коэффициент теплосопrotivления для изотропной среды представляется как

$$\lambda = -V^{-1} \sum \hbar \omega_{qp} v_{qp}^2 \tau_{qp} \frac{dN_{qp}^0}{dT}.$$

Время релаксации τ_{qp} физически трактуется как время затухания или усиления (в зависимости от знака в уравнении (19) перед оператором, действующим на неравновесную функцию n_{qp}), обусловленное столкновениями в отсутствие внешних полей, поскольку решение уравнения (18) имеет вид

$$n_{qp}(t) = n_{qp}(t=0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{qp}}\right). \quad (20)$$

На этом этапе рассуждений заметим, что число возбуждений (число заполнений) в каждом из энергетических состояний пропорционально квадрату амплитуды соответствующих колебаний решетки $N_{qp} \sim A^2$ согласно условию квантования амплитуд тепловых возбуждений (см., например, [18]). Тогда приближение (18) в терминах амплитуды теплового возбуждения решетки можно представить как $A^2 = (A_0 + \Delta A)^2$. Если ограничиться значениями порядка не выше первого $(A_0 + \Delta A)^2 \approx A_0^2 + 2A_0\Delta A$ и учесть, что со временем меняется ΔA , выражение (20) можно представить как

$$\Delta A_t = \Delta A_{t=0} \exp(-t/\tau),$$

отсюда

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{t} (\ln \Delta A_{t=0} - \ln \Delta A_t). \quad (21)$$

Заметим также, что релаксация системы в исходное состояние после снятия внешнего возмущения осуществляется только благодаря эффекту ангармонизма колебаний решетки. Поэтому результирующее значение и знак выражения в скобках уравнения (21) определяется исключительно величиной и знаком КТР, поскольку изменение интенсивности рассеяния фононов или амплитуды возбуждений в потоке зависит от добавки к энергии гармонических колебаний для определения энергетических уровней ангармонического осциллятора

$$\varepsilon_n = \hbar \omega (n + 1/2) \pm \Delta \varepsilon_n.$$

Физический смысл добавки $\pm \Delta \varepsilon_n$ заключается в том [17], что заселенность более высоких уровней ангармонического осциллятора несколько меньше (или больше), чем соответствующих уровней гармонического осциллятора при данной температуре.

Отрицательный знак в выражении (21) соответствует отрицательному ангармонизму колебаний в среднем по решетке. Вероятность трехфононного процесса содержит фактор заселенности [4, 5], возникающий из-за того, что скорость изменения числа фононов из моды q_1 (для простоты поляризацию не будем принимать во внимание) зависит от разности между вероятностью процессов, приводящих к возрастанию $N(q_1)$, и вероятностью процессов, уменьшающих $N(q_1)$. Для каждой пары фононов q_2 и q_3 , участвующих в трехфононных процессах с фононом q_1 , их вклад в $\partial N/\partial t$ содержит множитель $[N(q_1) - N^0(q_1)]f(T)$. Среднее число фононов q_1 в равновесном состоянии определяется условием (16), а функция $f(T)$ — в основном значениями, к которым стремится среднее число фононов с волновым вектором q_2 в равновесном состоянии при низких и высоких температурах соответственно:

$$N^0(q_2) \sim \exp(-\hbar \omega_2/k_B T),$$

$$N^0(q_2) \sim k_B T/\hbar \omega_2.$$

Принимая во внимание, что

$$\left. \frac{\partial N(q_1)}{\partial t} \right|_{\text{ст}} \sim [N(q_1) - N^0(q_1)]f(T),$$

для времени релаксации τ_U в процессах переброса с учетом $N(q_1) \sim \Delta A$ и $N^0(q_1) \sim \Delta A^0$ имеем

$$\tau_U \sim 1/[\Delta A - \Delta A^0]. \quad (22)$$

При оценке интенсивности рассеяния фононов следует учитывать величину изменения амплитуд ΔA и ΔA^0 в выражении (22), связанного с ослаблением или усилением межатомной связи при положительном или отрицательном ангармонизме колебаний решетки. Таким образом, знак коэффициента затухания от вклада процессов переброса также определяется знаком разности соответствующих амплитуд, т.е. знаком КЛТР решетки при данной температуре. Когда градиент плотности совпадает с градиентом температуры, соотношение между нормальными процессами и процессами переброса изменяется в пользу первых.

Физика этого явления в рамках рассматриваемой модели заключается в том, что при отрицательном коэффициенте теплового расширения объем зоны Бриллюэна с температурой возрастает. Этот эффект, в свою очередь, уменьшает число результирующих волновых векторов q_3 , превышающих вектор обратной решетки. При теоретическом рассмотрении явлений переноса изменениями объема обычно пренебрегается, поэтому и эффекту изменения размеров зоны Бриллюэна не придается значения. Хотя заметим, изменение объема всего на $\sim 10\%$ приводит к возрастанию фононного теплосопrotivления на порядки и катастрофическим для решетки явлениям, в частности к плавлению. Снижение числа результиру-

ющих волновых векторов q_3 , превышающих вектор обратной решетки, в приближении времени релаксации означает, что интенсивность рассеяния тепловых возбуждений с ростом температуры уменьшается, поэтому доля прошедшего потока элементарных тепловых возбуждений возрастает.

Проследим, как изменяется с температурой интенсивность потока в среде с изменяющимся импедансом z ($z = \rho v$, где ρ и v – плотность и скорость звука среды) для интерпретации явлений уменьшения и увеличения доли прошедшего потока при положительных и отрицательных значениях КТР соответственно. Будем иметь в виду, что при положительных КТР упругие свойства и плотность (импеданс) с температурой снижаются, а при отрицательных КТР импеданс с температурой возрастает. Отношение интенсивности прошедшего через образец потока I к вводимому I_0 с учетом того, что импедансы на концах образца отличаются, представляется как

$$(I/I_0) = 4z_1z_2/(z_1 + z_2)^2.$$

Рассмотрим два случая:

1) когда $\beta > 0$, значения плотности и скорости звука образца при увеличении температуры уменьшаются, уменьшается и отношение $I/I_0 = 4\downarrow z_1\downarrow z_2/(\downarrow z_1 + \downarrow z_2)^2$;

2) когда $\beta < 0$, значения плотности и скорости звука образца увеличиваются при росте температуры, увеличивается и отношение $I/I_0 = 4\uparrow z_1\uparrow z_2/(\uparrow z_1 + \uparrow z_2)^2$.

Как видно, отрицательные значения КТР приводят к явному уменьшению рассеяния теплового потока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что для веществ, претерпевающих инверсию знака ангармонизма колебаний решетки, существуют принципиальные расхождения между экспериментальной и теоретической зависимостями $W_{tot} = f(T)$ в области отрицательных значений КТР.

Существует функциональная линейная связь между теплосоппротивлением и произведением коэффициента теплового расширения на температуру выше и ниже температур инверсии и минимума КТР. Такая связь имеет место как в среднем по кристаллу, так и в различных кристаллографических направлениях.

В некоторой области температур при отрицательной термической деформации решетки фононное теплосоппротивление принимает отрицательные значения. Этот эффект не противоречит физическим представлениям и находит подтверждение в теории рассеяния потока элементарных тепловых возбуждений на фонах с учетом ангармонизма колебаний решетки.

Поскольку направление потока тепловых возбуждений всегда противоположно направлению градиента температуры, изменение знака кинетического коэффициента означает не изменение знака в уравнении Фурье, а только уменьшение или увеличение интенсивности (увеличение или уменьшение рассеяния на неупругой части амплитуды тепловых колебаний) возбуждений с расстоянием в соответствующем потоке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 06-02-96-611-а и № 06-08-00838-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barrera G.B., Bruno J.A.O., Barron T.H.K., Allan N.L.* Negative Thermal Expansion // *J. Phys. Condens. Matter.* 2005. № 17. P. R217.
2. *Охотин А.С.* Теплопроводность твердых тел. М.: Энергоиздат, 1984. 321 с.
3. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 291 с.
4. *Мозилевский В.М., Чудновский А.Ф.* Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 536 с.
5. *Берман Р.* Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
6. *Пайерлс Р.* Сюрпризы в теоретической физике. М.: Наука, 1988. 176 с.
7. *Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Батдалов А.Б. и др.* Теплосоппротивление кремния в области инверсии знака теплового расширения // *ФТТ.* 1996. Т. 36. № 3. С. 685.
8. *Палчаев Д.К., Батдалов А.Б., Мурлиева Ж.Х. и др.* Особенности поведения теплосоппротивления кремния в интервале температур 105–130 К // *ФТТ.* 2001. Т. 43. № 3. С. 442.
9. *Palchaev D.K., Murlieva Zh.H.* Expression for the Calculation of the Phonon Thermal Resistivity of Solids // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1993. V. 176. P. K5.
10. *Мурлиева Ж.Х., Казбеков К.К., Палчаев Д.К. и др.* Линейная зависимость фононного теплосоппротивления неметаллических кристаллов от изобарной термической деформации // *ФТТ.* 2003. Т. 45. № 12. С. 2173.
11. *Abdulagatov I.M., Murlieva Zh.Kh., Palchaev D.K. et al.* Thermal Expansion and Kinetic Coefficients of Crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* 2007. V. 68. P. 1313.
12. *Займан Дж.* Электроны и фононы. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 488 с.
13. *Димарова Е.Н., Поплавко Ю.М.* Исследования теплопроводности кристаллов типа триглицинсульфата в окрестности фазового перехода порядок–беспорядок // *Изв. АН СССР. Сер. физическая.* 1969. Т. 33. № 2. С. 361.
14. *Сирота Н.Н., Варикаш В.М.* Изменения теплопроводности и коэффициента линейного расширения в области температур Кюри триглицинсульфата.

- В сб.: Кристаллизация и фазовые переходы. Минск: Изд-во АН БССР, 1962. С. 439.
15. *Ожогин В.И., Инюшкин А.В., Толденков А.Н. и др.* Изотопический эффект в теплопроводности монокристаллов германия // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. № 6. С. 463.
 16. *Оскотский В.С., Смирнов И.А.* Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 1972. 160 с.
 17. *Драбл Дж., Голдсמיד.* Теплопроводность полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 263 с.
 18. *Рейсленд Дж.* Физика фононов. М.: Мир, 1975. 365 с.
 19. *Гуревич В.Л.* Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980. 400 с.
 20. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. 750 с.
 21. *Кацнельсон М.И., Трефилов А.В.* Динамика и термодинамика кристаллической решетки. М.: ИздАТ, 2002. 363 с.