

Теплофизические свойства

Теплофизика наносистем (лекция 5)

Лю Шисян

lyu@bmstu.ru

Кафедра теплофизики (Э6)
МГТУ им. Н.Э. Баумана



- 1 Теплоёмкость
- 2 Тепловое расширение
- 3 Теплопроводность

Содержание

- 1 Теплоёмкость
- 2 Тепловое расширение
- 3 Теплопроводность

Понятие теплоёмкости

Теплоёмкость показывает, какое количество энергии необходимо передать системе, чтобы повысить её температуру на один градус:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right). \quad (1)$$

Для твёрдых тел обычно различают теплоёмкость при постоянном объёме C_V и при постоянном давлении C_P . В микроскопической теории чаще рассматривают именно C_V , так как она напрямую связана с изменением внутренней энергии кристалла.

Полная теплоёмкость твёрдого тела складывается из нескольких вкладов:

- **решёточный вклад** — связан с фононами;
- **электронный вклад** — связан с электронами.

В диэлектриках и полупроводниках основной вклад обычно даёт именно решёточная теплоёмкость.

Классическая теория

В классической теории атомы кристалла рассматриваются как частицы, совершающие малые колебания около положений равновесия.

В гармоническом приближении каждый атом можно представить как трёхмерный гармонический осциллятор:

$$H = \sum_{\alpha=x,y,z} \left[\frac{p_{\alpha}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_{\alpha}^2 u_{\alpha}^2 \right]. \quad (2)$$

Согласно теореме о **равнораспределении энергии**, каждое квадратичное слагаемое даёт вклад

$$\frac{1}{2} k_B T.$$

Поэтому для одного атома, имеющего три направления колебаний, средняя энергия равна:

$$\langle \varepsilon \rangle = 3 \times \left(\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right) = 3 k_B T.$$

Закон Дюлонга–Пти

Поскольку в классической теории средняя энергия одного атома равна $3k_B T$, для кристалла из N атомов полная внутренняя энергия имеет вид:

$$E_{cl} = 3Nk_B T. \quad (3)$$

Тогда теплоёмкость при постоянном объёме определяется как производная внутренней энергии по температуре:

$$C_V^{cl} = \left(\frac{\partial E_{cl}}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B. \quad (4)$$

Для одного моля вещества $N = N_A$, поэтому:

$$C_{V,m}^{cl} = 3N_A k_B = 3R \approx 24.94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (5)$$

Этот результат называется законом Дюлонга–Пти: при достаточно высоких температурах молярная теплоёмкость большинства кристаллов стремится к универсальному значению $3R$.

Ограниченность классической теории

Классическая теория приводит к результату: $C_V^{\text{cl}} = 3Nk_B = \text{const}$

Это означает, что теплоёмкость не зависит от температуры. Такой вывод хорошо согласуется с экспериментом только при достаточно высоких температурах.

Однако при понижении температуры эксперимент показывает другое поведение:

$$T \rightarrow 0, \quad C_V \rightarrow 0.$$

Следовательно, классическая теория переоценивает число активных колебательных степеней свободы при низких температурах.

Причина этого расхождения состоит в том, что энергия колебаний атомов не является непрерывной, а квантуется. Поэтому для описания теплоёмкости при низких температурах необходимо перейти от классического осциллятора к квантовому гармоническому осциллятору.

Квантовый гармонический осциллятор

В квантовой теории энергия гармонического осциллятора уже не может изменяться непрерывно. Она принимает только дискретные значения:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

Здесь $\hbar\omega$ — энергия одного кванта колебаний, то есть одного фонона, а член $\frac{1}{2}\hbar\omega$ — нулевая энергия осциллятора.

Среднее число фононов в моде с частотой ω задаётся распределением Бозе-Эйнштейна:

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (7)$$

Поэтому средняя энергия одной фононной моды равна:

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \left[\bar{n}(\omega) + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega. \quad (8)$$

При низких температурах, когда $k_B T \ll \hbar\omega$, среднее число фононов резко уменьшается.

Теплоёмкость одной квантовой моды

Теплоёмкость одной фононной моды определяется производной её средней энергии по температуре:

$$C_\omega = \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \right)_V.$$

Нулевая энергия $\frac{1}{2}\hbar\omega$ не зависит от температуры, поэтому она не даёт вклада в теплоёмкость.

Для одной моды получаем:

$$C_\omega = k_B \frac{e^{\beta\hbar\omega} (\beta\hbar\omega)^2}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (9)$$

Эта формула имеет два предела:

$$k_B T \gg \hbar\omega \Rightarrow C_\omega \rightarrow k_B,$$

то есть мода ведёт себя как классический осциллятор.

$$k_B T \ll \hbar\omega \Rightarrow C_\omega \rightarrow 0,$$

то есть мода практически не возбуждается.

Общая формула для решёточной теплоёмкости

Реальный кристалл содержит большое число фононных мод с частотами $\omega_{\mathbf{q}\nu}$, где \mathbf{q} — волновой вектор, а ν — номер фононной ветви. Полная энергия решётки равна сумме энергий всех фононных мод:

$$E_{\text{latt}}(T) = \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \sum_{\nu=1}^{3N_a} \left[\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu} \right], \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (10)$$

Тогда полная решёточная теплоёмкость при постоянном объёме:

$$C_V^{\text{latt}}(T) = \left(\frac{\partial E_{\text{latt}}}{\partial T} \right)_V = k_B \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \sum_{\nu=1}^{3N_a} \frac{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}} (\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu})^2}{(e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}} - 1)^2}. \quad (11)$$

Объёмная теплоёмкость получается делением полной теплоёмкости на объём кристалла :

$$C_V^{\text{vol}}(T) = \frac{C_V^{\text{latt}}(T)}{N_q V_c} = \frac{k_B}{N_q V_c} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \sum_{\nu=1}^{3N_a} \frac{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}} (\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu})^2}{(e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}} - 1)^2}. \quad (12)$$

Здесь N_q — число \mathbf{q} -точек, а V_c — объём элементарной ячейки, N_a — число атомов в элементарной ячейке, поэтому $3N_a$ — число фононных ветвей.

Форма через плотность фононных состояний

Вместо явного суммирования по всем \mathbf{q} -точкам и фононным ветвям удобно ввести плотность фононных состояний $g(\omega)$:

$$g(\omega) = \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \sum_{\nu=1}^{3N_a} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}). \quad (13)$$

Функция $g(\omega)$ показывает, сколько фононных состояний приходится на интервал частот от ω до $\omega + d\omega$.

Тогда объёмная решёточная теплоёмкость записывается как:

$$C_V^{\text{vol}}(T) = \frac{1}{N_q V_c} \int_0^\infty g(\omega) k_B \frac{e^{\beta\hbar\omega} (\beta\hbar\omega)^2}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} d\omega. \quad (14)$$

Здесь N_q — число \mathbf{q} -точек в дискретной сетке зоны Бриллюэна, V_c — объём элементарной ячейки, поэтому $N_q V_c$ соответствует объёму кристалла в периодическом представлении.

Модель Эйнштейна

В модели Эйнштейна реальный фононный спектр заменяется одной характерной частотой. Предполагается, что все $3N$ колебательных мод имеют одинаковую частоту:

$$\omega_{\mathbf{q}\nu} = \omega_E. \quad (15)$$

Тогда теплоёмкость кристалла записывается как теплоёмкость $3N$ одинаковых квантовых осцилляторов:

$$C_V^E(T) = 3Nk_B \frac{e^{\beta\hbar\omega_E} (\beta\hbar\omega_E)^2}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (16)$$

Удобно ввести температуру Эйнштейна:

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}. \quad (17)$$

Она задаёт характерную температуру, ниже которой колебательные моды начинают “замораживаться”.

Пределы модели Эйнштейна

Высокотемпературный предел: $T \gg \Theta_E$

В этом случае тепловой энергии достаточно для возбуждения практически всех колебательных мод, и модель Эйнштейна переходит в классический предел:

$$C_V^E \rightarrow 3Nk_B. \quad (18)$$

Низкотемпературный предел: $T \ll \Theta_E$

Тогда большинство осцилляторов остаётся в основном состоянии, и теплоёмкость экспоненциально убывает:

$$C_V^E \sim 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \rightarrow 0. \quad (19)$$

Модель Эйнштейна правильно объясняет исчезновение теплоёмкости при $T \rightarrow 0$. Однако она предсказывает экспоненциальный закон, тогда как для многих диэлектриков экспериментально наблюдается: $C_V \propto T^3$.

Это связано с тем, что реальный фононный спектр содержит низкочастотные акустические моды, которых нет в одночастотной модели Эйнштейна.

Сравнение моделей с реальным кристаллом

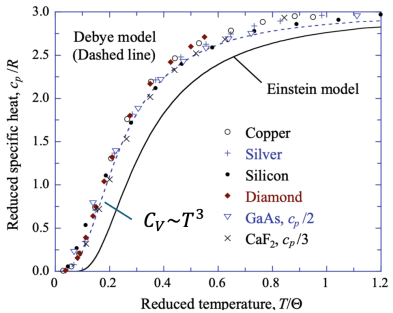
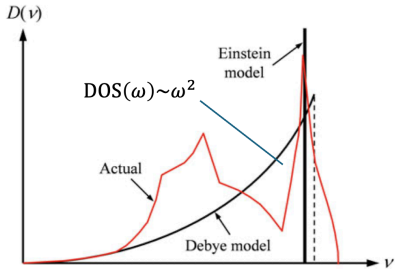


Figure 1: Сравнение реальной плотности фононных состояний с приближениями Эйнштейна и Дебая, а также соответствующих температурных зависимостей теплоёмкости.

Модель Дебая

В модели Дебая кристалл рассматривается как непрерывная упругая среда. Тепловые колебания атомов описываются как акустические упругие волны. Используется линейная дисперсия:

$$\omega = vq, \quad (20)$$

где v — скорость звука, а q — модуль волнового вектора.

Чтобы число фононных мод осталось равным $3N$, вводится максимальная частота ω_D , называемая дебаевской частотой:

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}. \quad (21)$$

В трёхмерном случае плотность фононных состояний в модели Дебая имеет вид:

$$g_D(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, \quad 0 \leq \omega \leq \omega_D. \quad (22)$$

Она нормирована на полное число колебательных мод:

$$\int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = 3N. \quad (23)$$

Теплоёмкость в модели Дебая

В модели Дебая энергия решёточных колебаний получается интегрированием по дебаевской плотности состояний:

$$E_D(T) = \int_0^{\omega_D} g_D(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega. \quad (24)$$

Подставляя

$$g_D(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad \Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B},$$

получаем теплоёмкость:

$$C_V^D(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (25)$$

Эта формула описывает переход от классического предела $C_V \rightarrow 3Nk_B$ при высоких температурах к закону Дебая $C_V \propto T^3$ при низких температурах.

Объёмная теплоёмкость наноструктур

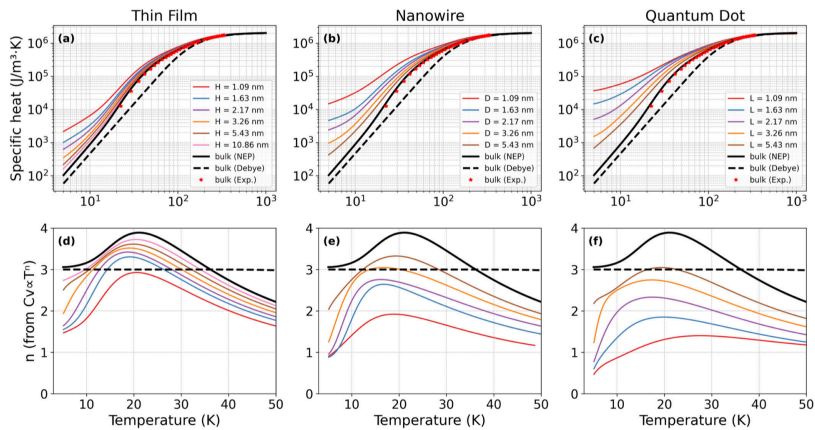


Figure 2: Температурная зависимость объёмной теплоёмкости кремниевых наноструктур и локального показателя степени $n(T)$ в соотношении $C_V \propto T^{n(T)}$.

Физическая причина: изменение фононного спектра

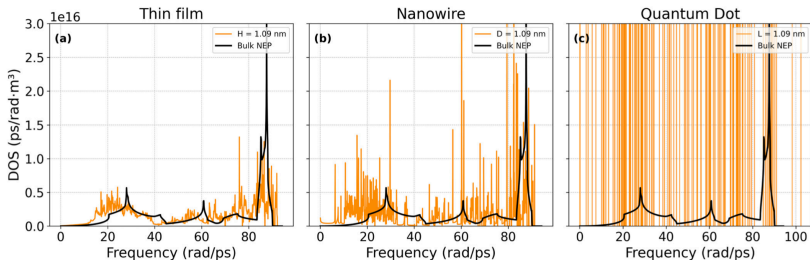


Figure 3: Плотность фононных состояний для тонкой плёнки, нанонити и квантовой точки кремния по сравнению с объёмным кремнием.

- В наноструктурах появляются дополнительные пики в DOS, связанные с поверхностными и стоячими фононными модами.
- Низкочастотные моды дают заметный вклад в теплоёмкость при малых T , поэтому возникает усиление теплоёмкости по сравнению с объёмным кристаллом.

Содержание

- ① Теплоёмкость
- ② Тепловое расширение
- ③ Теплопроводность

Почему в гармоническом приближении нет расширения?

1. Симметрия потенциальной функции

В гармоническом приближении потенциал $V(u)$ упрощается до квадратичной функции смещения $u = r - r_0$:

$$V(u) = \frac{1}{2}m\omega^2 u^2 \quad (26)$$

Поверхность потенциальной энергии представляет собой **идеальную параболу**, симметричную относительно r_0 . Силы возврата при сжатии и растяжении связи идентичны по величине.

2. Статистическое среднее смещение

Согласно распределению Больцмана, среднее смещение $\langle u \rangle$ вычисляется как:

$$\langle u \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 u^2 \right) \right] du = 0 \quad (27)$$

Среднее положение атома $\langle x \rangle$ всегда зафиксировано в x_0 независимо от температуры. Макроскопическое тепловое расширение невозможно.

Ограниченность гармонического приближения

Гармоническое приближение эффективно для описания спектра фононов при малых колебаниях, но оно полностью игнорирует **ангармонизм**, что ведет к ряду физических противоречий:

- **Независимость частот фононов:** Частота ω не зависит от равновесного расстояния (объема V). Следовательно:

$$\alpha = 0, \quad C_p = C_v \quad (28)$$

Тепловое расширение отсутствует, а изобарная и изохорная теплоемкости совпадают.

- **Отсутствие фонон-фононного взаимодействия:** Фононы являются независимыми модами. Они не сталкиваются и не рассеиваются друг на друге.
- **Аномальные транспортные свойства:** Из-за отсутствия внутреннего рассеяния время жизни τ и длина свободного пробега Λ стремятся к бесконечности:

$$\tau \rightarrow \infty, \quad \Lambda = v\tau \rightarrow \infty \quad (29)$$

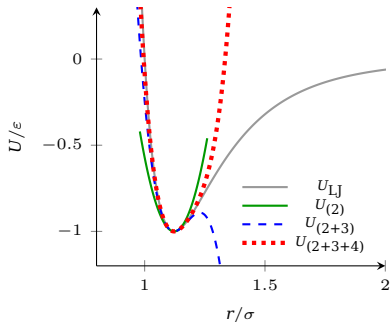
Это приводит к **бесконечной теплопроводности** идеального кристалла.

Разложение Тейлора для потенциальной энергии

Для описания ангармонических эффектов необходимо разложить полную энергию системы E_{tot} в ряд Тейлора вблизи точки равновесия до 4-го порядка.

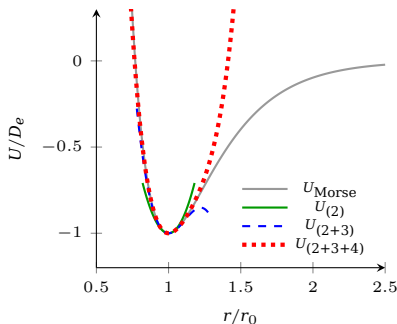
* Потенциал Леннард-Джонса

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$



* Потенциал Морса

$$U_{\text{Morse}}(r) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-\sigma)} \right]^2 - D_e$$



Коэффициенты теплового расширения

Изменение линейных размеров L и объема V при изменении температуры характеризуется следующими коэффициентами:

- **Линейный коэффициент:**

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (30)$$

- **Объемный коэффициент:**

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (31)$$

Для изотропных тел связь между ними проста: $\alpha_V \approx 3\alpha_L$.

Важное следствие

В строгом гармоническом пределе $\alpha_V = 0$.

Наличие теплового расширения является прямым доказательством ангармоничности межатомных сил.

Квазигармоническое приближение (QHA)

Прямой учет ангармонизма крайне сложен. На практике используется **квазигармоническое приближение**.

Суть метода:

- 1 Колебания считаются гармоническими при каждом фиксированном объеме V .
- 2 **Частоты фононов** $\omega_{\mathbf{q}\nu}(V)$ зависят от объема (при расширении связи «ослабевают», и частоты падают).

Свободная энергия Гельмгольца в QHA:

$$F(T, V) = E_{stat}(V) + \sum_{\mathbf{q}\nu} \left[\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}(V)}{2} + k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}(V)}{k_B T}} \right) \right] \quad (32)$$

Равновесный объем при данной T находится из условия минимизации:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P = 0$$

Параметр Грюнайзена

Связь между изменением частоты фононов и изменением объема описывается **параметром Грюнайзена** γ :

$$\gamma_{\mathbf{q}\nu} = -\frac{V}{\omega_{\mathbf{q}\nu}} \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}\nu}}{\partial V} = -\frac{\partial \ln \omega_{\mathbf{q}\nu}}{\partial \ln V} \quad (33)$$

Физический смысл:

- $\gamma > 0$: при расширении ($V \uparrow$) частоты уменьшаются ($\omega \downarrow$). Это типично для большинства материалов.
- Средний параметр Грюнайзена для кристалла:
 $\gamma = \sum c_i \gamma_i / \sum c_i$.

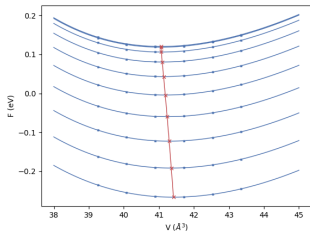
Закон Грюнайзена: устанавливает связь между расширением и теплоемкостью:

$$\alpha_V = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (34)$$

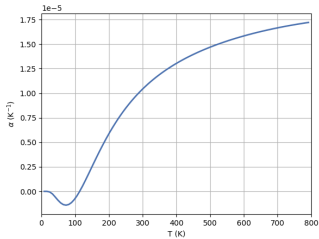
где B_T — изотермический модуль всестороннего сжатия. Это объясняет, почему температурная зависимость $\alpha_V(T)$ часто повторяет зависимость $C_V(T)$.

Результаты квазигармонического приближения (QHA)

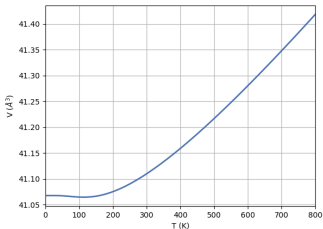
Energies as a function of volume for different T



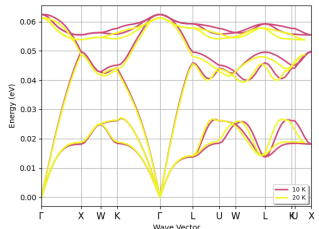
Thermal expansion coefficient as a function of T



Volume as a function of T



Phonon band structures with color depending on T



Подробнее: https://abinit.github.io/abipy/gallery/plot_qha.html

Результаты квазигармонического приближения (QHA)

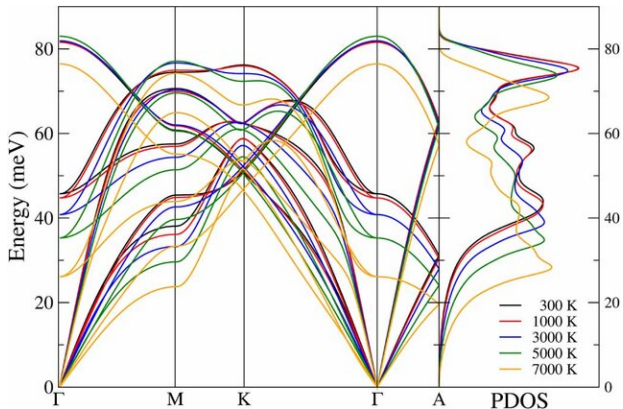


Figure 4: Температурная зависимость дисперсии фононов и плотности состояний (ν DOS) ГПУ-железа при 300, 1000, 3000, 5000 и 7000 K

Источник: J. Phys.: Condens. Matter **34** 365401 (2022)
DOI: 10.1088/1361-648X/ac792f

Содержание

- 1 Теплоёмкость
- 2 Тепловое расширение
- 3 Теплопроводность

Кинетическая теория фононного газа

В кинетической теории фононы рассматриваются как квазичастицы, переносящие энергию от горячей области к холодной.

- ❖ групповая скорость фонона: v ;
- ❖ средняя длина свободного пробега: ℓ ;
- ❖ время релаксации: τ .

$$\ell = v\tau. \quad (35)$$

Теплопроводность определяется из закона Фурье:

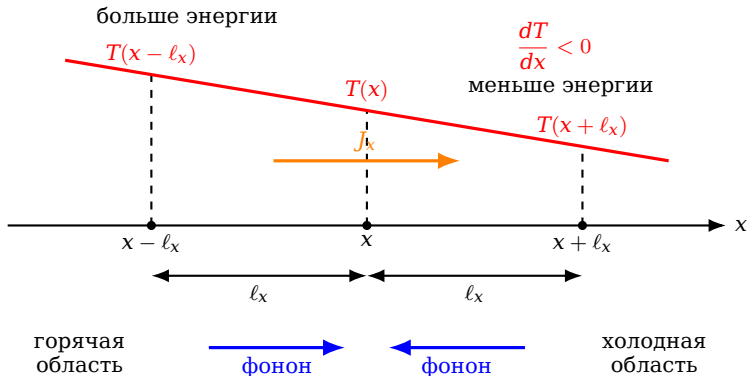
$$J_x = -\kappa \frac{dT}{dx}. \quad (36)$$

Если $T = T(x)$, то фононы, приходящие в точку x , несут энергию из соседних областей:

$$x - \ell_x, \quad x + \ell_x. \quad (37)$$

Если слева температура выше, то фононы слева несут больше энергии, и возникает тепловой поток.

Схема кинетической модели теплопроводности



Фононы, приходящие в точку x из горячей области, в среднем переносят больше энергии, чем фононы, приходящие из холодной области. Это приводит к возникновению теплового потока J_x .

Разложение энергии и тепловой поток

Объёмную внутреннюю энергию запишем как функцию температуры:

$$u = u(T). \quad (38)$$

Фонон, движущийся со скоростью v_x , за время релаксации τ приходит из области $x - \ell_x$. Поэтому энергия, которую он переносит в точку x , приближённо равна:

$$u(T(x - v_x\tau)) \approx u(T(x)) - v_x\tau \frac{du}{dT} \frac{dT}{dx}. \quad (39)$$

Отклонение переносимой энергии от локального равновесного значения:

$$\Delta u = u(T(x - v_x\tau)) - u(T(x)) \approx -Cv_x\tau \frac{dT}{dx}, \quad (40)$$

где

$$C = \frac{du}{dT} \quad (41)$$

— объёмная теплоёмкость.

Тогда вклад в тепловой поток:

$$J_x \sim v_x \Delta u = -Cv_x^2\tau \frac{dT}{dx}. \quad (42)$$

Вывод коэффициента теплопроводности

В изотропном трёхмерном случае выполняется усреднение по направлениям:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2. \quad (43)$$

Поэтому тепловой поток имеет вид:

$$J_x = -\frac{1}{3} C v^2 \tau \frac{dT}{dx}. \quad (44)$$

Сравнивая с законом Фурье,

$$J_x = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (45)$$

получаем:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v^2 \tau \quad (46)$$

Так как $\ell = v\tau$, то:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v \ell \quad (47)$$

Для реального кристалла:

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda,\alpha} v_{\lambda,\beta} \tau_{\lambda}. \quad (48)$$

От общего уравнения Больцмана к теплопроводности

Общее уравнение Больцмана:

$$\frac{\partial n_\lambda}{\partial t} + \mathbf{v}_\lambda \cdot \nabla_{\mathbf{r}} n_\lambda = \left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial t} \right)_{\text{coll}}. \quad (49)$$

В приближении времени релаксации столкновительный член:

$$\left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = -\frac{n_\lambda - n_\lambda^0}{\tau_\lambda}. \quad (50)$$

Тогда при малом градиенте температуры:

$$\mathbf{v}_{\lambda,x} \frac{\partial n_\lambda^0}{\partial T} \frac{dT}{dx} = -\frac{\delta n_\lambda}{\tau_\lambda} \Rightarrow \delta n_\lambda = -\tau_\lambda \mathbf{v}_{\lambda,x} \frac{\partial n_\lambda^0}{\partial T} \frac{dT}{dx}. \quad (51)$$

Тепловой поток:

$$J_x = \frac{1}{V} \sum_\lambda \hbar \omega_\lambda \mathbf{v}_{\lambda,x} \delta n_\lambda. \quad (52)$$

Сравнивая с законом Фурье, получаем:

$$\kappa_{xx}^{\text{RTA}} = \frac{1}{V} \sum_\lambda C_\lambda \mathbf{v}_{\lambda,x}^2 \tau_\lambda. \quad (53)$$

Аддитивность каналов рассеяния фононов

- При наличии нескольких механизмов рассеяния, в **предположении их независимости**, полное эффективное время релаксации определяется по **правилу Маттиссена**:

$$\frac{1}{\tau_{\text{tot}}} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \dots \quad (54)$$

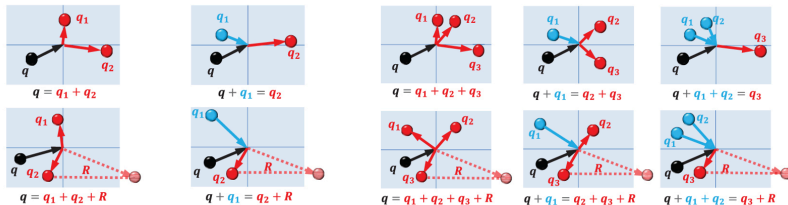
- Аналогично для средней длины свободного пробега $\Lambda = \bar{v}\tau$:

$$\frac{1}{\Lambda_{\text{tot}}} = \sum_i \frac{1}{\Lambda_i} \quad (55)$$

- Согласно формуле теплопроводности $\kappa = \frac{1}{3}C_V\Lambda\bar{v} = \frac{1}{3}C_V\tau\bar{v}^2$, вклад различных механизмов эквивалентен **последовательному соединению тепловых сопротивлений** ($1/\kappa$):

$$\frac{1}{\kappa_{\text{tot}}} = \frac{1}{\kappa_{ph}} + \frac{1}{\kappa_B} + \frac{1}{\kappa_{imp}} + \frac{1}{\kappa_{e-ph}} \quad (56)$$

Фононные взаимодействия: N- и U-процессы



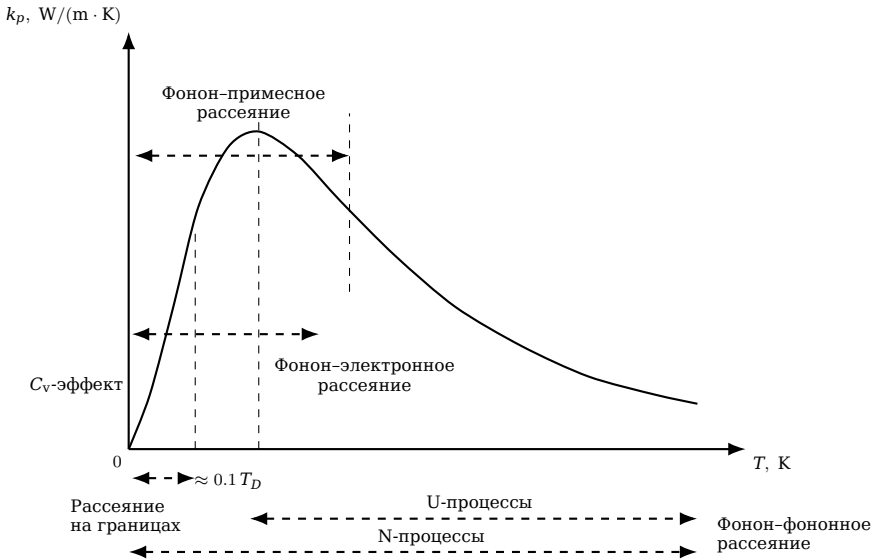
Законы сохранения:

Энергия: $\omega \pm \omega_1 = \omega_2$ **Импульс:** $\mathbf{q} \pm \mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 + \mathbf{G}$

Энергия: $\omega \pm \omega_1 \pm \omega_2 = \omega_3$ **Импульс:** $\mathbf{q} \pm \mathbf{q}_1 \pm \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}$

- **Normal (N) процессы** ($\mathbf{G} = 0$): Квазиимпульс сохраняется. N-процессы перераспределяют энергию между модами, но *не создают* прямого теплового сопротивления.
- **Umklapp (U) процессы** ($\mathbf{G} \neq 0$): Происходит «переброс» импульса на вектор обратной решётки. U-процессы *изменяют общее направление* потока фононов и являются основным источником теплового сопротивления.

Температурная зависимость решёточной теплопроводности



Теплопроводность кремния

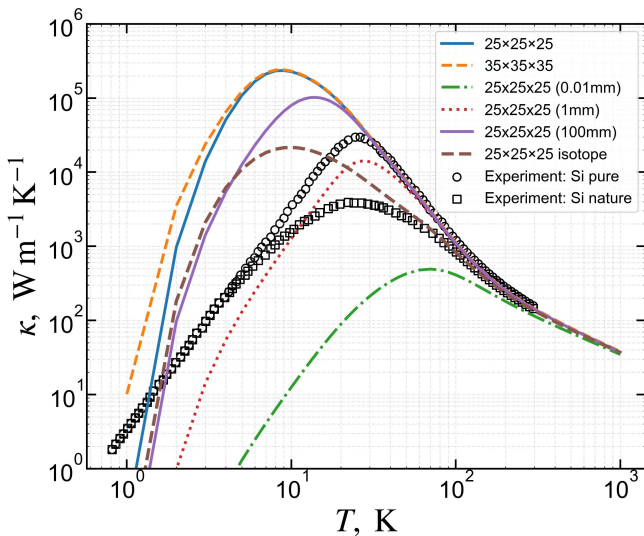


Figure 5: Теплопроводность кремния

Критический анализ правила Маттиссена

Хотя аддитивное правило Маттиссена широко используется для оценки κ , его применение ограничено двумя фундаментальными противоречиями:

1. Проблема разделения N- и U-процессов

- Прямое сложение темпов рассеяния $\tau_{ph}^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_U^{-1}$ физически некорректно.
- N-процессы лишь перераспределяют импульс, влияет на интенсивность других механизмов рассеяния.

2. Корреляция граничного и внутреннего рассеяния

- Пространственное ограничение изменяет функцию распределения фононов.
- Эффективная длина свободного пробега Λ_{eff} зависит от **параметра зеркальности** (p) и не сводится к простой сумме обратных величин.

N-процессы и их роль в теплопереносе

- ❖ Если в системе присутствуют только **N-процессы** (нормальные процессы), то суммарный квазиимпульс фононов сохраняется:

$$\mathbf{P}_{ph} = \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{q} \in \text{BZ}} \hbar \mathbf{q} n_{\nu}(\mathbf{q}) \quad (57)$$

- **В состоянии равновесия:** из-за симметрии $\omega_{\mathbf{q}\nu} = \omega_{-\mathbf{q}\nu}$ вклады от состояний \mathbf{q} и $-\mathbf{q}$ компенсируются, поэтому $\mathbf{P}_{ph} = 0$.
- **В неравновесном состоянии:** если $\mathbf{P}_{ph} \neq 0$, то N-процессы не могут его погасить, так как они сохраняют квазиимпульс:

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3. \quad (58)$$

- ❖ Поэтому система приходит не к обычному равновесию, а к **смещённому распределению**:

$$n_{\nu}^d(\mathbf{q}) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu} - \hbar\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}}{k_B T}\right]} - 1. \quad (59)$$

Здесь \mathbf{u} — дрейфовая скорость фононного газа.

Бесконечная теплопроводность при наличии только N-процессов

- ❖ N-процессы **не приводят** систему к истинному термодинамическому равновесию, так как они не уничтожают суммарный квазиимпульс фононов.
- ❖ Тепловой поток J , создаваемый смещённым распределением, не затухает со временем:

$$J = \sum_{\mathbf{q}\nu} n_{\nu}^d(\mathbf{q}) \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu} \mathbf{v}_{\mathbf{q}\nu} = \sum_{\mathbf{q}\nu} n_{\nu}^d(\mathbf{q}) \hbar \omega_{\mathbf{q}\nu} \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}\nu}}{\partial \mathbf{q}} \neq 0. \quad (60)$$

- В идеальном бесконечном кристалле, при отсутствии U-процессов, дефектов и граничного рассеяния, этот поток не релаксирует.
- Поэтому внутреннее тепловое сопротивление равно нулю:

$$R_{th} = 0 \quad \Rightarrow \quad \kappa \rightarrow \infty. \quad (61)$$

Зачем тогда учитывать N-процессы?

- 1 Они перераспределяют энергию между модами.
- 2 Они перераспределяют энергию и квазиимпульс между модами, тем самым изменяя вероятность последующих резистивных процессов.

Модель Каллавея: учёт особой роли N-процессов

В приближении RTA все процессы рассеяния часто описываются как возврат к равновесному распределению:

$$\left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{n_\lambda - n_\lambda^0}{\tau_\lambda}. \quad (62)$$

Однако для N-процессов это физически не совсем корректно: они сохраняют суммарный квазиимпульс фононов и не создают прямого теплового сопротивления.

В модели Каллавея столкновительный член разделяется на две части:

$$\left(\frac{\partial n_\lambda}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{n_\lambda - n_\lambda^0}{\tau_\lambda^R} - \frac{n_\lambda - n_\lambda^d}{\tau_\lambda^N}. \quad (63)$$

Здесь:

- n_λ^0 — обычное равновесное распределение Бозе-Эйнштейна;
- n_λ^d — смещённое распределение фононного газа;
- τ_λ^R — время релаксации резистивных процессов;
- τ_λ^N — время релаксации нормальных процессов.

Физический смысл модели Каллавея

Резистивные процессы включают U-процессы, рассеяние на границах, дефектах и примесях:

$$\frac{1}{\tau_{\lambda}^R} = \frac{1}{\tau_{\lambda}^U} + \frac{1}{\tau_{\lambda}^B} + \frac{1}{\tau_{\lambda}^{imp}} + \dots \quad (64)$$

Они приводят систему к обычному равновесию:

$$n_{\lambda} \rightarrow n_{\lambda}^0. \quad (65)$$

Нормальные процессы не уничтожают суммарный квазиимпульс. Поэтому они приводят систему не к n_{λ}^0 , а к смещённому распределению:

$$n_{\lambda}^d = \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar\omega_{\lambda} - \hbar\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}}{k_B T}\right] - 1}. \quad (66)$$

- R-процессы гасят тепловой поток.
- N-процессы перераспределяют импульс и формируют коллективное движение.
- Поэтому модель Каллавея лучше описывает фононный гидродинамический режим, чем простая RTA.

Метод Чапута: прямое решение линеаризованного ВТЕ

В RTA каждая фононная мода релаксирует независимо. Это соответствует диагональному приближению для матрицы столкновений:

$$\Omega_{\lambda\lambda'} \approx \frac{1}{\tau_\lambda} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (67)$$

Тогда теплопроводность записывается через время релаксации отдельной моды:

$$\kappa_{\alpha\beta}^{\text{RTA}} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda,\alpha} v_{\lambda,\beta} \tau_{\lambda}. \quad (68)$$

В методе Чапута линеаризованное уравнение Больцмана решается без диагонального приближения:

$$\sum_{\lambda'} \tilde{\Omega}_{\lambda\lambda'} F_{\lambda',\beta} = A_{\lambda,\beta}. \quad (69)$$

Здесь $\tilde{\Omega}_{\lambda\lambda'}$ — симметризованная матрица столкновений, а $F_{\lambda,\beta}$ описывает неравновесный отклик фононной моды λ вдоль направления β .

$$F_{\lambda,\beta} = \sum_{\lambda'} \left(\tilde{\Omega}^{-1} \right)_{\lambda\lambda'} A_{\lambda',\beta}. \quad (70)$$

Метод Чапута: теплопроводность через матрицу столкновений

После решения линейной системы теплопроводность вычисляется как

$$\kappa_{\alpha\beta}^{\text{LBTE}} = \frac{1}{V k_B T^2} \sum_{\lambda\lambda'} A_{\lambda,\alpha} \left(\tilde{\Omega}^{-1} \right)_{\lambda\lambda'} A_{\lambda',\beta}. \quad (71)$$

Величина $A_{\lambda,\alpha}$ содержит вклад энергии и групповой скорости моды:

$$A_{\lambda,\alpha} = \hbar \omega_\lambda v_{\lambda,\alpha} \sqrt{n_\lambda^0 (n_\lambda^0 + 1)}. \quad (72)$$

- В отличие от RTA, сохраняются **внедиагональные элементы** $\tilde{\Omega}_{\lambda\lambda'}$.
- Поэтому учитывается связь между различными фононными модами.
- N-процессы не рассматриваются как простой независимый источник сопротивления.
- Такой подход лучше описывает коллективный и гидродинамический фононный перенос.

$$\text{RTA: } \tilde{\Omega}^{-1} \rightarrow \tau_\lambda \delta_{\lambda\lambda'}, \quad \text{LBTE: } \tilde{\Omega}^{-1} \text{ полная матрица.} \quad (73)$$

Сравнение: RTA, модель Каллавея и LBTE

Метод	Основная идея и уравнение
RTA	<p>Каждая фононная мода независимо возвращается к равновесному распределению.</p> $\mathbf{v}_\lambda \cdot \nabla T \frac{\partial n_\lambda^0}{\partial T} = -\frac{n_\lambda - n_\lambda^0}{\tau_\lambda}.$
Callaway	<p>R-процессы возвращают систему к обычному равновесию n_λ^0, а N-процессы — к смещённому распределению n_λ^d:</p> $\mathbf{v}_\lambda \cdot \nabla T \frac{\partial n_\lambda^0}{\partial T} = -\frac{n_\lambda - n_\lambda^0}{\tau_\lambda^R} - \frac{n_\lambda - n_\lambda^d}{\tau_\lambda^N}.$
LBTE	<p>Линеаризованное уравнение Больцмана решается с полной матрицей столкновений. Отклонения разных фононных мод связаны между собой:</p> $\mathbf{v}_\lambda \cdot \nabla T \frac{\partial n_\lambda^0}{\partial T} = -\sum_{\lambda'} \Omega_{\lambda\lambda'} \Delta n_{\lambda'}.$ <p>Здесь $\Omega_{\lambda\lambda'}$ — полная матрица столкновений.</p>

Граничное рассеяние и размерный эффект

В объёмном кристалле длина свободного пробега фононов в основном ограничивается внутренними процессами рассеяния:

$$\Lambda_{\lambda}^{\text{bulk}} = v_{\lambda} \tau_{\lambda}^{\text{ph}}. \quad (74)$$

В наноструктуре фонон может столкнуться с границей раньше, чем произойдёт внутреннее фонон-фононное рассеяние. Поэтому появляется дополнительная характерная длина L :

$$\Lambda_{\lambda}^{\text{eff}} \sim \min(\Lambda_{\lambda}^{\text{bulk}}, L). \quad (75)$$

В грубом приближении это записывают как:

$$\frac{1}{\tau_{\lambda}^{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\lambda}^{\text{ph}}} + \frac{1}{\tau_{\lambda}^B}, \quad \frac{1}{\tau_{\lambda}^B} \sim \frac{|v_{\lambda}|}{L}. \quad (76)$$

Тогда при уменьшении размера L эффективная длина свободного пробега уменьшается, и теплопроводность падает:

$$\kappa \sim \frac{1}{3} C v \Lambda^{\text{eff}}. \quad (77)$$

Почему размерный эффект нельзя свести только к Маттиссену?

Простая запись

$$\frac{1}{\Lambda_{\lambda}^{\text{eff}}} = \frac{1}{\Lambda_{\lambda}^{\text{bulk}}} + \frac{1}{L} \quad (78)$$

является только грубым приближением.

- ❖ Граница не просто добавляет новое время релаксации, а изменяет пространственное распределение фононов.
- ❖ Результат зависит от характера отражения: зеркального или диффузного.
- ❖ Для зеркального отражения фонон сохраняет компоненту импульса вдоль границы, поэтому тепловой поток ослабляется слабее.
- ❖ Для диффузного отражения направление после столкновения случайно меняется, поэтому сопротивление возрастает сильнее.

Поэтому в наноструктурах эффективная длина свободного пробега зависит не только от размера L , но и от геометрии, шероховатости и распределения направлений фононов.