

6.7. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Все твердые тела в той или иной степени способны проводить тепло. Одни тела проводят тепло лучше, другие — хуже. В изотропном твердом теле распространение тепла подчиняется закону Фурье (1822 г.):

$$\vec{q} = -K \operatorname{grad} T = -K \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_n, \quad (6.88)$$

где \vec{q} — вектор, модуль которого равен потоку тепла через единичное сечение, перпендикулярное \vec{q} , T — температура, $\partial T / \partial n$ — градиент температуры вдоль нормали n к изотермической поверхности, K — коэффициент теплопроводности. Знак «минус» в правой части выражения (6.88) связан с тем, что тепло течет в направлении противоположном градиенту температуры, т. е. от горячей области к холодной.

Для анизотропных твердых тел \vec{q} , в общем случае: не совпадает с направлением нормали к изотермической поверхности и уравнение (6.88) заменяется следующим:

$$q_i = -K_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (6.89)$$

где коэффициенты K_{ij} образуют симметричный тензор 2-го ранга:

$$K_{ij} = \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{vmatrix}, \quad K_{ij} = K_{ji}. \quad (6.90)$$

Если тензор (6.90) привести к главным осям (x, y, z), то он запишется в виде

$$\begin{vmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{vmatrix}. \quad (6.91)$$

Тогда уравнения (6.89) принимают простую форму:

$$q_1 = -K_1 \frac{\partial T}{\partial x}; \quad q_2 = -K_2 \frac{\partial T}{\partial y}; \quad q_3 = -K_3 \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (6.92)$$

Анизотропные кристаллы обычно характеризуются коэффициентами теплопроводности в направлениях главных осей. В системе СИ коэффициент теплопроводности имеет размерность Вт/(м·К).

6.8. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ АТОМНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

В общем случае в твердых телах имеют место два основных механизма переноса тепла: перенос тепловой энергии свобод-

ными электронами и перенос тепловой энергии атомными колебаниями. В металлах действуют оба механизма одновременно.

Сначала рассмотрим механизм распространения тепла атомными колебаниями в кристаллах, в которых нет свободных электронов, т. е. в диэлектриках. Поскольку атомы в твердом теле связаны между собой, то при нагревании какого-либо участка тела амплитуда колебаний атомов этого участка увеличивается и атомы при своем движении толкают соседние атомы, которые, в свою очередь, передают это движение своим соседям и т. д. Кинетическая энергия колебаний атомов переносится, таким образом, от нагретого участка к более холодному. Макроскопически поток кинетической энергии атомов выглядит как поток тепла. Этот процесс одинаков с процессом распространения упругих звуковых волн в твердом теле.

При объяснении явления теплопроводности мы уже не можем считать, что атомы совершают строго гармонические колебания, распространяющиеся в кристаллической решетке в виде системы не взаимодействующих между собой упругих волн. Такие волны распространялись бы в кристалле свободно без затухания и, следовательно, имели бы неограниченный свободный пробег; поток тепла, даже при малых градиентах температуры, мог бы существовать неопределенно долго, прежде чем установилось бы тепловое равновесие, а теплопроводность была бы бесконечна.

В реальных твердых телах, как показывает эксперимент, теплопроводность оказывается конечной. Конечное значение теплопроводности связано с тем обстоятельством, что в реальном кристалле колебания атомов кристаллической решетки не являются чисто гармоническими из-за того, что силы взаимодействия между атомами нелинейно зависят от смещений атомов.

Ангармонический характер колебаний обычно учитывается в разложении потенциальной энергии [см. (6.83)] ангармоническим членом $g x^3$. Вводя в разложение потенциальной энергии ангармонические члены, мы тем самым учитываем наличие в реальной ситуации взаимодействия между модами колебаний, которое проще всего можно описать как рассеяние фононов друг на друге. Вероятность рассеяния фононов моды (\vec{k}_1, ω_1) , характеризуемых волновым вектором \vec{k}_1 и частотой ω_1 , при учете в потенциальной энергии ангармонического члена $g x^3$, зависит от процессов, которые включают взаимодействия трех мод. Например, энергия мод (\vec{k}_1, ω_1) и (\vec{k}_2, ω_2) может перейти за счет взаимодействия в моду (\vec{k}_3, ω_3) . Этот процесс может протекать и в обратном направлении — энергия моды (\vec{k}_3, ω_3)

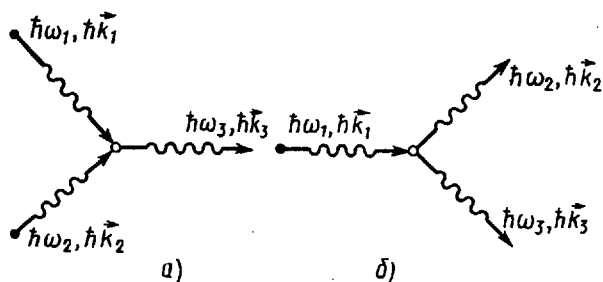


Рис. 6.16. Схематическое изображение возможных типов столкновений фононов: а — два фонона превращаются в один; б — один фонон распадается на два

может перейти в энергию мод (\vec{k}_1, ω_1) и (\vec{k}_2, ω_2) или энергия моды (\vec{k}_1, ω_1) — в энергию мод (\vec{k}_2, ω_2) и (\vec{k}_3, ω_3) . Таким образом, рассеяние фононов на фононах сопровождается рождением и исчезновением фононов — либо два фонона превращаются в один, либо фонон распадается на два (рис. 6.16).

Пайерлс (1929 г.) показал, что вероятность указанных переходов в случае трехфононных процессов будет отлична от нуля, если выполняются два условия:

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \quad (6.93)$$

$$\hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 = \hbar\vec{k}_3 + \vec{G}, \quad (6.94)$$

где $\vec{G} = 2\pi\vec{H}$, $\vec{H} = \vec{h}a^* + \vec{k}b^* + \vec{l}c^*$ — вектор обратной решетки. Выражение (6.93) представляет собой закон сохранения энергии для трехфононного процесса. Фонон с волновым вектором \vec{k} и частотой ω , вообще говоря, не обладает механическим импульсом как обычная материальная частица, однако величина $\hbar\vec{k}$, называемая квазиимпульсом, во многом сходна с импульсом. Выражение

(6.94) при $\vec{G} = 0$ соответствует закону сохранения импульса. Взаимодействие, при котором $\vec{G} = 0$, называется нормальным, или N -процессом. Название нормальный процесс происходит от того, что он аналогичен процессу взаимодействия обычных частиц (например, электронов), в котором выполняются за-

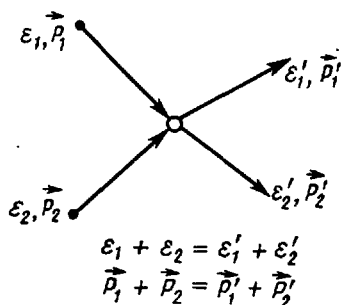


Рис. 6.17. Схема процесса взаимодействия обычных частиц, для которых выполняются законы сохранения энергии и импульса, а также числа взаимодействующих частиц

коны сохранения энергии и импульса (рис. 6.17).

В отличие от обычных частиц при взаимодействии фононов, как видно из выражений (6.93) и (6.94), а также из рис. 6.16, число фононов не сохраняется и, что самое существенное, при столкновениях фононов может не сохраняться импульс или, точнее, импульс сохраняется лишь с точностью до величины, равной вектору обратной решетки [см. (6.94)]. То есть в этом случае кристаллическая решетка, в которой движутся фононы, тоже принимает участие в столкновениях, забирая «часть» импульса, равную $\vec{G}=2\pi\vec{H}$.

Взаимодействие, при котором в выражении (6.94) $\vec{G}\neq 0$. Пайерлс назвал процессом переброса или U -процессом. Термин U -процесс происходит от немецкого слова Umklappprozesse процесс переброса. В процессах переброса энергия должна сохраняться так же, как и в нормальных процессах.

Для того, чтобы понять разницу между N и U -процессами, рассмотрим поведение фононов в первой зоне Бриллюэна простой примитивной решетки с параметром a (рис. 6.18). Пусть в результате столкновения в точке O двух фононов с волновыми векторами \vec{k}_1 и \vec{k}_2 образуется фонон с волновым вектором $\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ (рис. 6.18, а). Если величины исходных векторов таковы, что суммарный вектор \vec{k}_3 не выходит за границы зоны Бриллюэна, то все три вектора имеют положительные, относительно k_x , направления и для них справедливы условия (6.93) и (6.94) при $\vec{G}=0$. Описанная картина соответствует N -процессу. Поскольку тепловая энергия переносится в направлении групповой скорости фонона, то в случае N -процесса направление потока энергии в моде с волновым вектором \vec{k}_3 , очевидно, совпадает с направлением, в котором эффективно переносится энер-

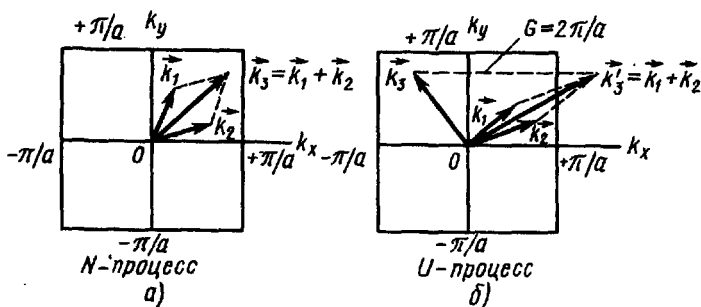


Рис. 6.18. Схематическое изображение трехфононных процессов в первой зоне Бриллюэна: — $-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a}$; — $-\frac{\pi}{a} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a}$

гия модами \vec{k}_1 и \vec{k}_2 . В такой ситуации, как показал Пайерлс, N -процессы сами по себе не приводят к восстановлению равновесного распределения фононов, а это означает, что конечный перенос энергии может сохраняться и при отсутствии градиента температуры, т. е. теплопроводность будет бесконечно большой.

Для иллюстрации процессов переброса предположим, что исходные векторы \vec{k}_1 и \vec{k}_2 имеют положительные относительно k_x направления, и их модули таковы, что вектор $\vec{k}_3' = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ выходит за границы зоны Бриллюэна (рис. 6.18, б). Можно утверждать, что вектор \vec{k}_3' эквивалентен вектору \vec{k}_3 , расположенному в зоне Бриллюэна и имеющему отрицательное направление относительно k_x . В самом деле, векторы \vec{k}_3' и \vec{k}_3 , как мы показали в гл. 5, физически неразличимы, характеризуют одно и то же колебание и отличаются друг от друга на наименьший, отличный от нуля вектор обратной решетки \vec{G} , параллельный оси k_x и в нашем примере равный по модулю $2\pi/a$. Легко видеть, что после U -процесса тепловая энергия передается в направлении, которое не совпадает с направлением групповых скоростей в модах \vec{k}_1 и \vec{k}_2 . Такие существенные изменения к всегда ведут к восстановлению равновесного распределения фононов, а следовательно, и к конечной величине теплопроводности.

Проанализируем с точки зрения вышеописанных процессов зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. Для этого воспользуемся выражением для коэффициента теплопроводности, полученным в кинетической теории газов, предполагая, что вместо движения молекул имеет место движение фононов:

$$K_{\text{реш}} = \frac{1}{3} C_V \langle v_{\text{зв}} \rangle \langle \lambda_{\text{ф}} \rangle = \frac{1}{3} C_V \langle v_{\text{зв}} \rangle^2 \tau, \quad (6.95)$$

где C_V — теплоемкость единицы объема кристалла, связанная с колебаниями решетки, $\langle v_{\text{зв}} \rangle$ — средняя скорость фононов, приблизительно равная скорости звука в кристалле, которую можно считать слабо зависящей от температуры, $\langle \lambda_{\text{ф}} \rangle$ — средняя длина свободного пробега фононов, равная среднему расстоянию, которое они проходят между двумя последовательными актами рассеяния, $\tau = \langle \lambda_{\text{ср}} \rangle / \langle v_{\text{зв}} \rangle$ — эффективное время релаксации, обратная величина которого τ^{-1} соответствует частоте столкновений фононов. В (6.95) C_V и $\langle \lambda_{\text{ф}} \rangle$ являются величинами, которые, в основном, определяют зависимость теплопроводности от температуры. При высоких температурах ($T \gg \Theta_D$) удельная теплоемкость приближается к пре-

дельному значению, определяемому законом Дюлонга и Пти ($3N\kappa_B$), т. е. становится не зависящей от температуры, поэтому зависимость теплопроводности от температуры будет определяться преимущественно температурными изменениями длины свободного пробега фононов. Поскольку при этих температурах число фононов очень велико и изменяется с температурой линейно

$$\langle n(\mathbf{k}, s) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)/(\kappa_B T)}{-1}}} \approx \frac{\kappa_B T}{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)}, \quad (6.96)$$

то вероятность возникновения процессов переброса будет увеличиваться с ростом температуры и следует ожидать, что частота столкновений τ^{-1} будет расти пропорционально температуре T , а следовательно, длина свободного пробега фонона будет изменяться обратно пропорционально температуре:

$$\lambda_{\Phi} \sim 1/T. \quad (6.97)$$

Тогда при $T \gg \Theta_D$

$$K_{\text{реш}} \sim 1/T. \quad (6.98)$$

При понижении температуры ($T < \Theta_D$) среднее число фононов, способных принять участие в процессах переброса, как это следует из (6.92), спадает по экспоненте:

$$\langle n(\mathbf{k}, s) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, s)/(\kappa_B T)}{-1}}} \approx e^{-\Theta_D/T}. \quad (6.99)$$

Отсюда вероятность процесса переброса уменьшается тоже по экспоненте, а это означает, что и длина свободного пробега (как и время релаксации) фонона будет экспоненциально увеличиваться с понижением температуры:

$$\langle \lambda_{\Phi} \rangle \sim e^{\Theta_D/T}. \quad (6.100)$$

Удельная теплоемкость с понижением температуры будет уменьшаться в соответствии с законом Дебая как T^3 , но рост теплопроводности преимущественно будет происходить за счет резко возрастающего экспоненциального члена для $\langle \lambda_{\Phi} \rangle$, тогда

$$K_{\text{реш}} \sim T^3 e^{\Theta_D/T}. \quad (6.101)$$

При приближении температуры к абсолютному нулю, когда вероятность процесса переброса становится малой, длина свободного пробега становится сравнимой с размерами образца и не зависит от температуры. При дальнейшем понижении температуры коэффициент теплопроводности вплоть до нуля будет резко спадать так же, как и теплоемкость, т. е. как T^3 .

Заметим, что дефекты кристаллической решетки также

вливают на величину длины свободного пробега $\langle \lambda_{\phi} \rangle$, но это влияние уменьшается с понижением температуры, поскольку в этом случае наиболее важными являются длинноволновые фононы, длины волн которых при 1 К достигают значений порядка 100 межатомных расстояний. На такие волны не влияют дефекты порядка средних межатомных расстояний, но зато они рассеиваются на поверхности кристалла, поэтому-то $\langle \lambda_{\phi} \rangle$, в основном, и определяются размерами образца.

Описанное выше поведение теплопроводности с температурой хорошо подтверждается многочисленными экспериментальными данными. На рис. 6.19 приведена типичная зависимость теплопроводности от температуры.

6.9. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ. УЧЕТ ВКЛАДА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Металлы, в отличие от других твердых тел, как правило, являются хорошими проводниками тепла и электричества. В 1853 г. Видеман и Франц установили, что отношение теплопроводности к электропроводности для большинства металлов прямо пропорционально температуре:

$$\frac{K}{\sigma} = L T. \quad (6.102)$$

Эта зависимость получила название закона Видемана — Франца. Позднее, в 1881 г. Л. Лоренц (L. Lorenz) заметил, что отношение $K/\sigma T$ имеет одинаковую величину для многих металлов, т. е. является константой, получившей впоследствии название числа Лоренца. Первой теорией, объяснявшей механизм передачи тепла в металлах, а также давшей обоснование закону Видемана — Франца, была теория Друде (1900 г.). Друде предположил, что передача теплоты в металлах осуществляется свободными электронами, являющимися одновременно носителями электричества. По Друде металл представляется в виде ящика, заполненного свободными электронами, для которых справедливы законы кинетической теории газов. Для того, чтобы металл был электронейтральным, считалось, что ящик заполнен соответствующим количеством положительно заряжен-

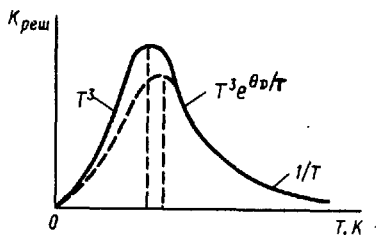


Рис. 6.19. Типичная зависимость теплопроводности от температуры для диэлектриков. Пунктирная кривая — теплопроводность образца меньших размеров, для которого максимум достигается при более высокой температуре