

ФИЗИКА

УДК 536.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-4-43–54

*Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, М.Х. Рабаданов, М.Э. Исхаков,
С.Х. Гаджимагомедов*

Природа температурной зависимости фононной теплопроводности

*Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала,
ул. М. Гаджиева, 43а; dairpalchaev@mail.ru*

Аннотация. На основе установленной корреляции между экспериментальными данными температурных зависимостей атермического фононного теплосопротивления и коэффициента объемного расширения полупроводников и диэлектриков, в том числе претерпевающих инверсию знака ангармонизма, дана интерпретация конечности фононной теплопроводности этих материалов. Константа, связывающая эти параметры, представляет собой предельное характеристическое теплосопротивление для каждого материала. Микроскопическая расшифровка этой константы дана на основе представлений о формировании кинетических коэффициентов в рамках концепции как Дебая, так и Максвелла. Показано, что в квазистатическом процессе особенности формирования теплопроводности, связанные с ангармонизмом колебаний, определяются температурной зависимостью относительной свободной энергии при переходе системы из одного равновесного состояния в другое. Результаты, приведенные в работе, могут быть востребованы для уточнения моделей при теоретической интерпретации фононного теплосопротивления, а также для решения задач по прогнозированию теплопроводности вновь получаемых материалов.

Ключевые слова: фононная теплопроводность и теплосопротивление, тепловое расширение, корреляция, тепловые возбуждения, ангармонизм, энтропия, свободная энергия, время релаксации.

1. Введение

Теплопроводность является фундаментальным параметром, характеризующим широкий класс материалов и систем в плане их практического приложения. Фононная теплопроводность значима в полупроводниках и диэлектриках [1–5]. Достоверная информация об этом параметре позволит прогнозировать и эффективно управлять свойствами теплопереноса в сложных системах энергетики, электронной и космической техники. Успех в решении данных проблем можно достигнуть путем установления природы формирования температурной зависимости фононной теплопроводности в конденсированных средах (КС). Эти среды представляют собой систему поляризованных взаимодействующих атомов [6]. Формирование свойств КС определяется особенностями зарядовых возбуждений в атомах и их соответствующей поляризацией, отвечающей принципу детального зарядового равновесия. Теории теплоемкости и теплопроводности КС, основанные на квантовых представлениях о дискретности возбуждений упругой энергии, удовлетворяют лишь качественной интерпретации температурных зависимостей теплоемкости и фононной теплопроводности. Представление фононов в виде виртуальных частиц позволяет решить задачу передачи тепла в рамках аналитической теории Фурье [7]. Однако эта интерпретация не раскрывает реальных про-

цессов, отражающих квантовый характер возникновения энергетических уровней зарядовых возбуждений на атомах и в КС в целом. То есть не учитывается тот факт, что при внешнем воздействии хаотизации возбуждений поляризованных атомов предшествуют тепловые зарядовые возбуждения в них. По этой же причине не достигла успехов общая феноменологическая теория термодинамики необратимых явлений. Здесь проблема упирается в отсутствие положения, объединяющего законы сохранения энергии и возрастания энтропии [8]. При снижении температуры переход системы к равновесному состоянию сопровождается убыванием энтропии атомной подсистемы, тогда как энтропия электронной подсистемы повышается ввиду хаотизации квантовых возбуждений зарядов, подчиняющихся принципу Паули, и достигает максимума при 0 К.

Истинная природа взаимодействия атомов при передаче тепловой энергии (кондукции) пока неизвестна. Конечность теплопроводности сводится к виртуальному рассеянию направленного движения фононов на хаотизированных тепловых возбуждениях решетки (фононах). То есть нет реального понимания процессов потери тепла при передаче энергии между атомами, когда один возбужден, а другой нет. Согласно принятым моделям кондукции тепловая энергия передается и одновременно рассеивается, приводя к конечности теплопроводности, как бы в результате «столкновений» между соседними атомами. В то же время практика свидетельствует о том, что эти атомы, находящиеся на расстояниях больших, чем их размеры, осуществляют прием и передачу тепла путем индуцирования в них зарядовых возбуждений. Обращает на себя внимание и то, что интенсивность этих процессов для разных веществ разная, и зависит от особенностей электронной структуры атомов. Поскольку на внешние воздействия реагируют валентные электроны, то усиление или ослабление их взаимодействия однозначно указывает на возрастание или ослабление кондукции тепла.

На основе модели кондукции, признанной теорией теплопроводности, а также экспериментальных фактов и доводов эвристического характера в статье раскрываются природа передачи тепловой энергии от атома к атому и реальный сценарий процесса, приводящего к конечности теплопроводности.

2. Суть теоретической интерпретации фононной теплопроводности

Известно [7], что конечность фононной теплопроводности (λ), как и тепловое расширение, однозначно определяются ангармонизмом колебаний атомов. Эффект ангармонизма обусловлен фактом асимметрии потенциала межатомного взаимодействия, т. е. неравенством хода зависимостей сил притяжения и отталкивания от расстояния при возвращении атома в исходное состояние после его отклонения от равновесия. Потенциал взаимодействия, в свою очередь, определяется [6] квантовой природой формирования зарядовых возбуждений в поляризованных атомах КС. В каждом равновесном состоянии свойства определяются давлением (P), объемом (V), температурой (T) и энтропией $S(P, V, T)$. При постоянном (атмосферном) давлении энтропия является функцией объема и температуры, в свою очередь объем при изменении температуры на много порядков изменяется всего на $\sim 10\%$. Сравнительно небольшое изменение объема, казалось бы, снижает значимость эффекта ангармонизма, которому обязано изменение V . Поэтому первоначальные представления, на которых основывалась теория теплопроводности КС, были подобны аналитической теории газов, где в качестве частиц рассматривались фононы – кванты упругих колебаний взаимодействующих атомов. Для гармонических колебаний с определёнными значениями частоты и амплитуды выполняется принцип суперпозиции. Поэтому «газ фононов» по определению обладает всеми чертами идеального газа, который характеризуется концентрацией частиц и соответ-

ствующим распределением их энергий. Заметим, условие идеальности предполагает отсутствие реального взаимодействия между фононами. Для учета взаимодействия, которое должно отражать их рассеяние, в теории предусмотрены математические операции, устанавливающие изменение числа заполнения энергетических состояний на единицу при виртуальных взаимодействиях.

Поскольку конечность теплопроводности в КС обусловлена рассеянием тепловой энергии, то физически более обосновано и целесообразно рассматривать не теплопроводность, а обратную ей величину – теплосоппротивление ($W = 1/\lambda$). Общее теплосоппротивление складывается из вкладов от рассеяния тепла на статических ($W_s = W_b + W_d$) и динамических дефектах (фононах), характеризующих тепловые возбуждения решетки $W^{ph}(T)$, т. е.:

$$W(T) = W_b + W_d + W^{ph}(T) = W_s + W^{ph}(T), \quad (1)$$

где W_b , W_d – вклады от рассеяния на границах образца и дефектах в нем. Выражение Лейбфрида и Шлемана для расчета фононного теплосоппротивления в общем виде представляется как [9]:

$$W^{ph} = A \frac{G^2 V_a T}{C_a M_a a^4 T_D^3} \iint \dots dS dq. \quad (2)$$

Здесь A – числовая константа, V_a , M_a , C_a – атомные объем, масса и теплоемкость соответственно; a – параметр решетки; T_D – температура Дебая; S – поверхность импульсного пространства, на которой лежат дозволённые законом сохранения энергии значения волнового вектора q . По сути, оно представляет собой аналитическую аппроксимацию температурной зависимости теплопроводности. Двойной интеграл в (2) содержит спецфункцию, которая представляет комбинацию экспоненциальных функций с показателем, содержащим кроме температуры T_D безразмерную константу Θ , не имеющую явного физического смысла. Значения T_D и Θ служат подгоночными параметрами для совмещения кривой, описываемой выражением (2), с экспериментальной зависимостью $W = f(T)$, а изменение объема обычно учитывается поправкой.

Ниже T_D выражение (2) представляется в виде [10]:

$$W^{ph} = K \frac{v^2 \beta^2}{c_p^2} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \exp \left(-\frac{T_D}{T\Theta} \right), \quad (3)$$

где K – константа, c_p – теплоемкость при постоянном давлении, β – объемный коэффициент теплового расширения (КТР). В результате подгонки этого выражения к экспериментальной температурной зависимости осуществляется расшифровка физических процессов, обуславливающих сложную зависимость $W = f(T)$, в пределах высоких и низких температур. Развитие этой теории было основано на необходимости учета вероятности (виртуального) взаимодействия фононов, которое в реальных процессах обязательно эффекту ангармонизма колебаний атомов. Эта вероятность задает сечение рассеяния и среднюю длину свободного пробега фононов, которая для гармонических колебаний равна бесконечности. Очевидно, что такая интерпретация не отражает природу $W^{ph}(T, V)$, поскольку в ней не учитываются особенности формирования потенциала межатомного взаимодействия с ростом эффекта ангармонизма при тепловых колебаниях решетки. На эту особенность указывает температурная зависимость коэффициента теплового расширения, который в интервале от 0 К до плавления (T_m) изменяется более чем на четыре порядка. Заметим, наличие в (3) β^2 не может в полной мере отразить роль ангармонизма при формировании $W^{ph}(T)$, поскольку изменения $\beta^2(T)$ и $C^2(T)$ в (3) компенсируют друг друга ввиду сходимости их температурных зависимостей.

3. Корреляция свойств, определяемых ангармонизмом колебаний атомов в кристалле

В аналитической теории идеализированная модель упругих колебаний решетки, отражающая квантовый характер энергетического спектра тепловых колебаний атомов, принята [11] для представления сценария виртуальных процессов рассеяния фононов. При этом возможность качественной интерпретации конечности λ эффектом переброса (виртуальным) суммарного волнового вектора, складываемого из волновых векторов до и после рассеяния, является [11] «очередным сюрпризом в теоретической физике». Сомнение в успехе теории связано с тем, что зависимость $W^{ph}(T, V)$, однозначно [7] определяемую ангармонизмом тепловых колебаний, оказывается возможным интерпретировать, пренебрегая этим эффектом!

При оценках истинного потенциала рассеяния, в том числе из первых принципов [12], учитывается квазигармоничность тепловых возбуждений атомов кристаллической решетки. Для сохранения удобства основ существующей теории кинетики фононных систем, при решении задачи взаимодействия квазичастиц идеального газа фононов вводятся операторы «рождения» и «уничтожения» волновой функции, задающей локальное состояние этого газа в соответствующих процессах. Однако поправки на квазиупругость не приближают теорию к количественному согласию с реальной зависимостью $W^{ph}(T, V)$ даже простых веществ. В связи с этим для учета изменения потенциала межатомного взаимодействия с ростом температуры, отражающего особенность формирования ангармонизма колебаний атомов в кристалле, результаты теоретических расчетов подгоняются [12] под экспериментальные данные.

Тепловые колебания атомов в равновесном состоянии являются квазиупругими, для которых, в отличие от упругих, характерно затухание. Для каждого равновесного состояния (р. с.), которое при атмосферном давлении задается параметрами V_i и T_i , абсолютные значения сил притяжения и отталкивания примерно равны. Квазиупругость приводит лишь к неоднозначному изменению среднего значения объема ($V_i \pm \Delta V_{p.c.}$) в этом состоянии. Значение $\Delta V_{p.c.}$ при некоторой температуре T_i характеризуется неопределенностью нахождения хаотично колеблющегося атома относительно его среднего положения, которым определяются соответствующее состояние. Эта неопределенность обусловлена тем, что в равновесном состоянии сила, возвращающая атомы в положение равновесия, при удалении меньше, чем при их приближении. Такая асимметрия вблизи минимума потенциальной энергии приводит к квазигармоническим колебаниям. При разложении потенциальной энергии реальных тепловых колебаний, для учета ее непараболичности относительно положения равновесия сохраняются члены выше второго порядка. Решение нелинейного уравнения приводит к тому, что изменение объема $\pm \Delta V_{p.c.}$ пропорционально квадрату амплитуды хаотических колебаний и постоянной ангармоничности. Среднее значение энергии таких тепловых колебаний, характерных для каждого равновесного состояния, пропорционально температуре. Поэтому при отнесении температурных зависимостей свойств к текущей температуре T_i можно получить атермическое значение этих свойств, учитывающее неопределенность $\pm \Delta V_{p.c.}$ в каждом равновесном состоянии. Здесь рассматривается неопределенность $\pm \Delta V_{p.c.}$, обязанная ангармонизму колебаний ввиду сохранения асимметрии потенциала межатомного взаимодействия вблизи минимума потенциальной энергии, характерной для соответствующего равновесного состояния. При этом изменение $\pm \Delta V_{p.c.}$ нельзя путать с изменением объема, обусловленного изменениями межатомных расстояний, при переходе системы из одного равновесного состояния в другое, когда происходит изменение резуль-

тирующей силы, действующей на атом. Здесь эффект ангармонизма, обуславливающий изменение объема, проявляется ввиду неравновесности состояния. Тогда как в равновесном состоянии, когда результирующая сила непосредственно в минимуме потенциальной энергии равна нулю, колебания – квазигармонические.

Таким образом, роль ангармонизма в формировании температурных зависимостей свойств, связанных с переходом системы из одного равновесного состояния в другое, значительнее и является определяющей. Это обусловлено тем, что в квазистатическом изотерическом процессе относительная свободная энергия, определяемая работой по расширению системы, является сложной функцией температуры. На это указывает температурная зависимость КТР. Она подобна температурной зависимости теплоемкости. Однако заметим, что в каждом равновесном состоянии при подводе к системе некоторого количества теплоты изменение теплоемкости в значительной мере определяется изменением внутренней энергии, тогда как изменение КТР – изменением свободной энергии. Т. е. суть этих процессов различна, поскольку они характеризуют систему в равновесных и неравновесных процессах соответственно. Поскольку конечность теплопроводности обусловлена ангармонизмом колебаний атомов (как и КТР), то очевидно, что она определяется изменением свободной энергии, т. е. работой, совершаемой системой при переходе из одного равновесного состояния в другое. Эта работа – ответная реакция системы (производство энтропии) на внешнюю термодинамическую силу, которая завершается [13] выходом ее энтропии на экстремаль.

Исходя из вышеизложенных признанных положений очевидно, что между свойствами, определяемыми ангармонизмом, должна наблюдаться корреляция. На большом экспериментальном материале нами [13] показано наличие линейной связи фононного теплосопrotivления – кинетического коэффициента в уравнении переноса, с термодинамическим комплексом $\beta(T)T = TdV/VdT$ в интервале, охватывающем низкие и высокие температуры:

$$W^{ph}(T) = W^* \beta(T)T, \quad (4)$$

где W^* – характеристическое (предельное) фононное теплосопrotivление. Закономерность (4) выполняется [13] в том числе и для рыхлоупакованных ковалентных структур, претерпевающих инверсию знака КТР. Экспериментальные значения КТР и $W(T)$ от низких температур до близких к плавлению (T_m) меняются на порядки, а отношение

$$W^{ph}(T)/\beta(T)T = W^* \quad (5)$$

остается постоянным в пределах погрешности определения этих величин. В таблице 1 приведены значения W^* и интервалы температур, в которых определялись $W(T)$ и $\beta(T)$. Микроскопическая расшифровка позволяет выразить W^* через характеристические параметры вещества. В удобном для расчетов виде оно представляется как:

$$W^* = K \frac{\gamma^{1/3}}{T_D^2 \bar{\mu}^{3/4}}. \quad (6)$$

Здесь γ и $\bar{\mu}$ – плотность и средняя молярная масса. В общем случае в уравнении (6) размерная константа представляется как $K = x/\beta_m T_m$, где β_m – КТР в точке плавления. Произведение $\beta_m T_m \approx 0.087$ представляет собой критерий Пикте, который выполняется для веществ с преимущественно ионным или ковалентным типом связи. Этот критерий выполняется и для материалов с примерно равными вкладами ионности и ковалентности (таблица 1), но для них константа x (см. таблицу 1) оказалась примерно в 5 раз выше. Это обусловлено тем, что для веществ со смешанным типом связи имеет место дополнительное рассеяние фононов на колебаниях электронной плотности при «пе-

реключения» типа связи [14]. Для веществ с рыхлоупакованной структурой при расчетах использовались их непосредственные значения $\beta_m T_m$.

Таблица 1

Материал	ΔT , К	T_m , К	T_D , К	W^*_{D} , м·К/В (6)	W^*_{ex} , м·К/В (4)	W^*_M , м·К/В (9)
Ковалентные кристаллы $(x = 19.8 \cdot 10^5)$						
алмаз	140–1000	3760	1860	0,412	$0,41 \pm 0,07$	0,40
B ₄ C	373–1313	2620	1500	0,616	$0,61 \pm 0,08$	0,62
BeO	573–1673	2840	1280	0,740	$0,83 \pm 0,10$	0,65
MgO	120–1700	3073	900	0,900	$1,26 \pm 0,17$	1,02
Ионные кристаллы $(x = 19.8 \cdot 10^5)$						
LiF	80–300	1143	700	2,660	$2,37 \pm 0,13$	1,30
NaF	100–300	1265	473	2,828	$3,26 \pm 0,50$	2,07
NaCl	80–300	1073	308	4,017	$4,00 \pm 0,20$	3,87
KCl	60–280	1049	234	4,600	$4,3 \pm 0,40$	5,68
KBr	60–300	1000	166	5,690	$5,4 \pm 0,70$	8,37
Ионно-ковалентные кристаллы $(x = 99.0 \cdot 10^5)$						
AlN	473–1673	2600	1000	3,360	$3,53 \pm 0,60$	4,65
Al ₂ O ₃	300–1300	2290	1020	3,62	$3,86 \pm 0,13$	4,20
SiO ₂	110–600	2000	550	10,68	$10,00 \pm 0,80$	8,90
TiO ₂	473–1273	2110	712	7,90	$8,60 \pm 0,50$	6,50
Рыхлоупакованные кристаллы $(x = 6.6 \cdot 10^5)$						
Si	150–1100	1683	674	2,51	$2,16 \pm 0,20$	1,70
Ge	50–900	1210	377	2,80	$2,9 \pm 0,40$	3,17
GaP	300–680	1810	445	2,82	$2,8 \pm 0,40$	2,60
GaSb	300–600	985	265	6,10	$5,8 \pm 0,80$	4,78
InSb	40–450	798	203	13,00	$14,5 \pm 1,50$	6,75
InAs	60–800	1215	249	5,94	$6,7 \pm 1,10$	5,15

Выражение (4) свидетельствует о том, что температурная зависимость атермического теплосопrotivления $W^{ph}(T)/T$ определяется непосредственно температурной зависимостью $\beta(T)$, обязанной эффекту ангармонизма колебаний. Следовательно, температурная зависимость $W^{ph}(T)/T$ определяется значением свободной энергии системы и обусловлена переходом системы из одного равновесного состояния в другое в квазистатическом процессе.

На рис. 1 а) и б) представлена зависимость приведенного теплосопrotivления $W(T)/W^*$ от $\beta(T)T$, построенная для веществ с различным типом межатомной связи по нашим и справочным данным.

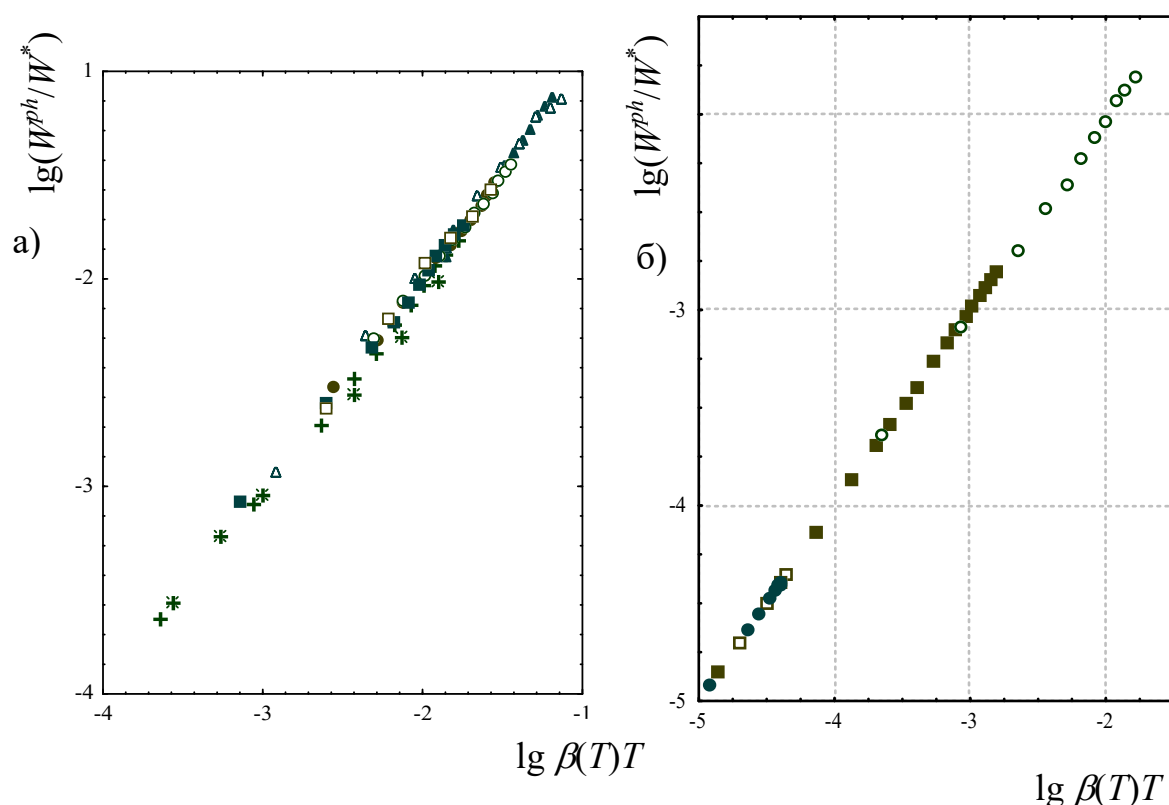


Рис. 1. Корреляция [13] $W(T)/W^*$ и $\beta(T)T$: а) $\bullet$ – KCl (0.997), $\circ$ – NaCl (0.999), $\square$ – SiO₂ (0.996), $\blacktriangle$ – SiC (0.998), Δ – MgO (0.995), $\blacksquare$ – BeO (0.998), $+$ – Si (0.999), $*$ – алмаз (0.998); б) для Si и InSb [14] при положительных ($\circ$, $\square$) и при отрицательных ($\bullet$, $\blacksquare$) значениях КТР соответственно

В подписи к рисунку (в скобках) приведены коэффициенты корреляции для каждого соединения. Как видно, $W(T)/W^*$ и $\beta(T)T$ изменяются на три и более порядка, при этом точки, из интервалов ниже и выше температуры Дебая (рис. 1 а), в том числе ниже и выше температуры инверсии знака КТР (рис. 1 б), хорошо ложатся на прямую линию.

Для установления поведения зависимости $W^{ph}(T)$ при инверсии знака КТР нами были выполнены прецизионные исследования $W(T)$ монокристаллического кремния (сечением 33.35 мм²) в непосредственной близости от температуры инверсии T_i (121,1 К) [15]. Из (1) и (4) следует, что при снижении температуры стремление $W^{ph}(T)$ к нулю (вблизи T_i) должно неизбежно привести к некоторой аномалии значения $W(T)$ в T_i . Исследования монокристалла кремния показали (рис. 2), что в области $T_i = 121,1$ К возникает пик.

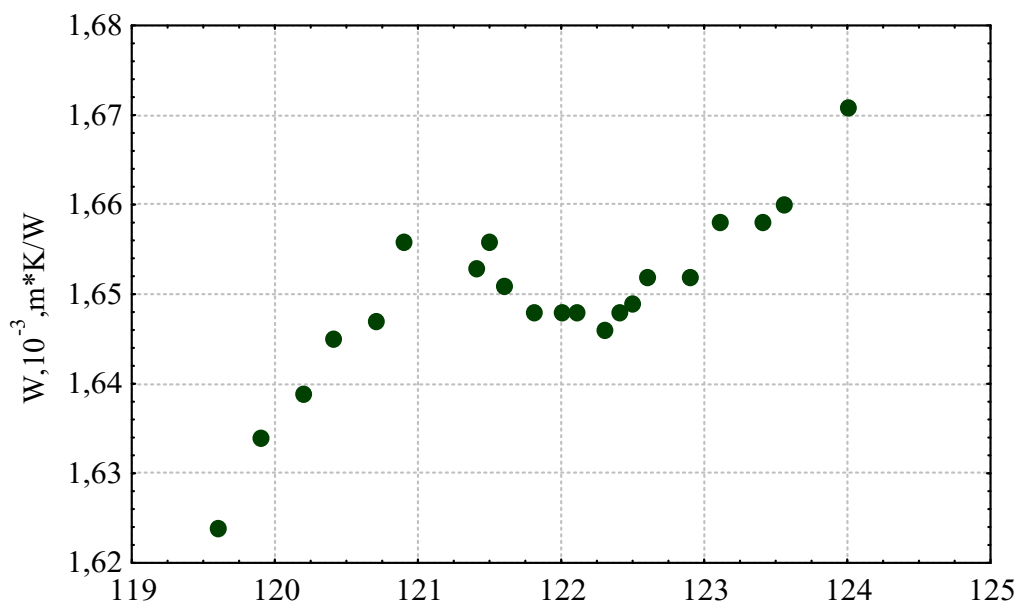


Рис. 2. Температурная зависимость $W(T)$ монокристалла кремния вблизи $T_i \approx 121,1$ К

Согласно (1) и (4) он определяется вкладом W_d . На это указывает резкое снижение теплосопротивления сразу ниже $T_i = 121,1$ К ввиду того, что вклад $W^{ph}(T)$ становится отрицательным и компенсирует значение W_d . Хотя ранее было установлено [16], что при уменьшении сечения образца этот пик размывается (стремление $W^{ph}(T)$ к нулю снижается), т. е. возможно, что это связано с приближением длины свободного пробега к значению размера образца. Эти версии интерпретации наблюдаемого эффекта основаны на известных положениях теории фононного теплосопротивления, которая не только количественно, но и качественно не описывает $W^{ph}(T)$.

Более того, в (3) параметр $\beta(T)$, характеризующий ангармонизм, входит в квадрате, что не отражает особенности теплосопротивления при инверсии знака β . При этом заметим, что факт приобретения $W^{ph}(T)$ отрицательного знака согласно (4) не означает изменение направления теплового потока, что свидетельствует о возрастании интенсивности передачи тепловой энергии в результате повышения упругости среды. В этом случае знак логарифма отношений амплитуд колебаний в выражении, определяющем коэффициент поглощения, становится отрицательным. Поскольку за длину свободного пробега фонона (ℓ) принимается расстояние, на котором интенсивность возбуждения изменяется в e раз, то на этом отрезке отрицательное значение $W^{ph}(T)$ обусловлено отрицательным коэффициентом поглощения. Ввиду того, что в этом случае амплитуда теплового возбуждения возрастает в направлении, противоположном градиенту температуры, было высказано [14] предположение о возможности существования высокотемпературной фононной сверхтеплопроводности.

В рамках концепции Дебая теряется смысл сверхтеплопроводности, поскольку при инверсии знака β , согласно (3), W^{ph} приобретает сингулярность лишь в данной точке, при том, что это никак не обсуждается. Из концепции, основанной на значимости роли ангармонизма колебаний системы взаимодействующих атомов, согласно (4) $W^{ph} \rightarrow 0$ при $T \neq 0$ К. Очевидно, что реалистичнее последнее, поскольку рекордно высокая теплопроводность алмаза, которая более чем в четыре раза выше, чем у металлов

подгруппы меди, обеспечивается относительно высокой упругостью и меньшей работой по расширению. Значения КТР алмаза при 300 К на порядок меньше, чем у металлов подгруппы меди, а при 100 К – более чем на два порядка. Как видно из таблицы 1, у алмаза самое низкое значение W^* , что указывает на его высокую теплопроводность.

4. Природа времени релаксации в выражениях фононного теплосопrotivления

Расшифровка характеристического теплосопrotivления W^* (6) была выполнена [13] на основе концепции длины свободного пробега фононов в выражении Дебая для фононной теплопроводности. Исходя из (4), эта концепция была пересмотрена в пользу максвелловских представлений [17] о времени отклика системы на внешнее воздействие при градиенте потенциала: чем меньше время релаксации (τ_M), т. е. время восстановления пространственной однородности среды, тем меньше сопротивление.

В [17; 18] показано, что характеристический кинетический коэффициент W^* в уравнении переноса тепла – это значение, приходящееся на один атом. Максвелловские представления о времени «растекания» заряда при интерпретации электросопротивления справедливы и при описании процесса «растекания» тепла в КС. Суть этой интерпретации в том, что источником теплового поля является возбужденный атом, который «делится» своим возбуждением с соседними атомами. Силы взаимодействия между поляризованными атомами обеспечивают «растекание» локального возбуждения. Наличие градиента температуры понижает энтропию системы, в результате чего возникает тепловой поток – реакция на нарушение процесса хаотического «рассасывания» тепловой энергии. Тепловой поток обеспечивает возрастание энтропии в направлении, противоположном направлению градиента температуры, что приводит к снижению последнего. Однако наличие потока также не характерно для системы, он существует, пока созданный сторонними силами градиент температуры не скомпенсирован производством энтропии, выводящим ее на экстремаль. Очевидно, что работа системы по выводу энтропии на экстремаль обеспечивается убылью свободной энергии, гарантируя устойчивость нового состояния системы в поле, созданном извне. При математической расшифровке характеристического теплосопротивления, в рамках максвелловской концепции, разность температур, приходящуюся на межатомное расстояние a – термодинамическую силу, можно выразить как dT/a . Удельная теплота (q_T), передаваемая возбужденным атомом соседнему на расстояние a , в единицу времени через единицу площади a^2 (тепловой поток), при установившейся разности температур dT , может быть выражена как:

$$q_T \approx \frac{k_B \cdot dT}{\Delta t \cdot a^2}. \quad (7)$$

Согласно максвелловским представлениям здесь Δt – время «растекания» тепла от источника (время релаксации τ_M). В отличие от времени релаксации Дебая, оно характеризует отклик системы на внешнее воздействие. Поэтому конечность $\lambda = 1/W$ задается величиной $\tau_M^* > \tau_M^{ph}$, тогда как $\tau_D^* < \tau_D^{ph}$. Принимая во внимание (7), уравнение Фурье получим в виде

$$\frac{k_B dT}{a^2 \cdot \tau_M} = -\lambda \frac{dT}{a}. \quad (8)$$

Из (8) имеем:

$$W_M^* = \frac{\tau_M^* \cdot a}{k_B}. \quad (9)$$

За характеристическое время релаксации в рамках моделей Максвелла и Дебая принималась величина, обратная частоте Дебая:

$$\tau_M^* = \tau_D^* = \frac{1}{\nu_D}.$$

Из работы Иоффе А.Ф. [19] следует, что «чем больше разница частот, тем меньше вероятность обмена квантами энергий». То есть теоретический предел фононного теплосопротивления определяется значением T_D/a – теоретическим пределом градиента температуры для данной конденсированной среды в твердом состоянии. В таблице 1 приведены характеристические значения фононного теплосопротивления, которые определялись из (6) по экспериментальным данным (W_{ex}^*), а также по формуле (9). Как видно, эти значения хорошо согласуются.

Из условия $\tau_M^{ph} < \tau_M^* = \tau_D^* < \tau_D^{ph}$ следуют выражения:

$$\tau_D^{ph} = \frac{\tau_D^*}{\beta(T)T}, \quad (10)$$

$$\tau_M^{ph} = \tau_M^* \beta(T)T, \quad (11)$$

где можно видеть, что в (10) при увеличении значения $\beta(T)T$ следует уменьшение времени релаксации (повышение теплосопротивления), а в (11) – его возрастание (опять повышение теплосопротивления). По определению время релаксации является промежуток времени, за который система релаксирует к новому равновесному состоянию. Согласно (5) термическая деформация при переходе из одного равновесного состояния в другое происходит одновременно с изменением этого промежутка времени. Поэтому их отношение всегда положительно (рис. 1b) и равно характеристическому времени релаксации. Вопрос, относящийся к термодинамике процессов, приводящих систему к равновесию после внешних воздействий, в случае отрицательного ангармонизма заслуживает подробного рассмотрения. На него нет пока ответа и в случае интерпретации температурной зависимости фононного теплосопротивления, приводящей к выражению (3). Пока можно констатировать, что учет значения $\beta(T)T$ (ангармонизма колебаний) приводит к правильным результатам в рамках как дебаевской, так и максвелловской концепций. Согласно концепции Дебая время релаксации пропорционально свободному пробегу фононов, который обратно пропорционален ненулевому сечению рассеяния фононов, обязанному, в свою очередь, ненулевому ангармонизму. Из (10) видно, что термодинамический комплекс $\beta(T)T$ не противоречит физическому смыслу двойного интеграла в (2), характеризующего температурную зависимость фононного теплосопротивления. Более того, он может быть эффективен в качестве подгоночного параметра в выражениях, получаемых [1–5] при теоретической интерпретации фононного теплосопротивления. Очевидна также полезность выражения (4), указывающего на линейную связь фононного теплосопротивления и термической деформации решетки, при решении задач по прогнозу теплопроводности вновь создаваемых материалов.

Заключение

Аналитические выражения, получаемые на основе приближения длины свободного пробега, в том числе в рамках квантовых представлений о формировании энергетических состояний фононов и анализа процессов их взаимодействий, не учитывают в полной мере эффект ангармонизма колебаний решетки. Расчеты по этим выражениям, получаемые подгонкой параметров и введением поправок на изменение объема, приводят лишь к качественному согласию с экспериментальными данными в пределах высоких и низких температур. Анализ экспериментальных данных для неметаллов с различным типом межатомной связи показал, что между $W^{ph}(T)$ и безразмерным термодина-

мическим комплексом $\beta(T)T$ существует линейная корреляция, близкая к функциональной связи. Такая связь справедлива и для рыхлоупакованных материалов с инверсией знака ангармонизма. Размерная константа, связывающая эти параметры, согласно ее расшифровке, представляет собой предельное характеристическое теплосопротивление для каждого материала. Связь $W^{ph}(T)$ и $\beta(T)$ следует из того, что само существование этих физических параметров, непосредственно, обязано эффекту ангармонизма колебаний. Установлено, что температурная зависимость атермического теплосопротивления $W^{ph}(T)/T$ определяется температурной зависимостью $\beta(T)$. Это указывает на то, что $W^{ph}(T)/T$ определяется относительной свободной энергией и обусловлено переходом системы из одного равновесного состояния в другое в квазистатическом процессе.

Работа выполнена при поддержке ГЗ № FZNZ-2020-0002.

Литература

1. Broido D.A., Malorny M., Birner G., Natalio M., Stewart D.A. Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles // J. Applied Physics Letters. 2007. 91, 231922 (3). (Reprint). – URL: <https://doi.org/10.1063/1.2822891>
2. Alan J.H. McGaughey, Ankit Jain, Hyun-Young Kim, Bo Fu. Phonon properties and thermal conductivity from first principles, lattice dynamics, and the Boltzmann transport equation // J. Applied Physics. 2019, 125, 011101(19). (Reprint). – URL: <https://doi.org/10.1063/1.5064602>
3. Lindsay L., Broido D.A., Reinecke T.L. Phonon-isotope scattering and thermal conductivity in materials with a large isotope effect: A first-principles study // Physical Review B, 88. 2013. 144306(9). (Reprint). DOI: [10.1103/PhysRevB.88.144306](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.144306)
4. Xin Qian, Jiawei Zhou, Gang Chen. Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials // Nature Materials. 2021. Vol. 20. – Pp. 1188–1202. (Reprint). DOI: [10.1038/s41563-021-00918-3](https://doi.org/10.1038/s41563-021-00918-3)
5. Eric S. Toberer, Lauryn L. Baranowski, Chris Dames Advances in Thermal Conductivity // Annual Review of Materials Research. 2012. Vol. 42. – Pp. 179–209. doi. [10.1146/annurev-matsci-070511-155040](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155040)
6. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. – М.: Мир, 1969. – 647 с.
7. Рейсленд Дж. Физика фононов. – М.: Мир, 1975. – 365 с.
8. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1974. – 304 с.
9. Займан Дж. Электроны и фононы. – М.: Иностран. лит., 1962. – 488 с.
10. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. – М.: Мир, 1979. – 286 с.
11. Пайерлс Р. Сюрпризы в теоретической физике. – М.: Наука, 1988. – 176 с.
12. Гуревич В.Л. Кинетика фононных систем. – М.: Наука, 1980. – 400 с.
13. Murlieva Zh.Kh., Kazbekov K.K., Palchaev D.K., Maanangalov M.M. Linear dependence of phonon heat resistance non-metal crystals from isobaric thermal deformations // Physics of the Solid State. 2003. Vol. 45, no 12. – Pp. 2276–2280. (Reprint). DOI: [10.1134/1.1635497](https://doi.org/10.1134/1.1635497)
14. Мурлиева Ж.Х. Связь электро- и теплосопротивлений с термической деформацией выше и ниже температур фазовых переходов и инверсии знака ангармонизма решетки: автореф. дис. ... д. ф.-м. н. – Махачкала, 2009. – 39 с.
15. Palchaev D.K., Batdalov A.B., Murlieva Zh.Kh., Omarov A.K., Palchaeva F.D. and Muradkhanov M.E. Specific Features of Thermal Resistance of Silicon in the Tempera-

ture Range 105–130 // *Physics of the Solid State*. 2001. Vol. 43, no. 3. – Pp. 458–462. (Reprint). DOI: 10.1134/1.1356119

16. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х., Батдалов А.Б., Омаров А.К., Палчаева Ф.Д. Теплосоппротивление кремния в области инверсии знака ангармонизма // *Физика твердого тела*. 1996. Т. 36, № 3. – С. 685–688.

17. Палчаев Д.К. Закономерности, описывающие связи электрических, тепловых и механических свойств твердых тел: монография. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2016. – 264 с.

18. Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х. Связь электро- и теплосоппротивлений с термической деформацией выше и ниже температур фазовых переходов и инверсии знака ангармонизма решетки: монография. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2021. – 248 с.

19. Иоффе А.Ф. Теплопроводность полупроводников // *Физика твердого тела*. 1959. Т. 1. – С. 160–164.

Поступила в редакцию 11 ноября 2023 г.

Принята 30 ноября 2023 г.

UDC 536.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-4-43–54

The Nature of the Temperature Dependence of Phonon Thermal Conductivity

***D.K. Palchaev, Zh.Kh. Murlieva, M.Kh. Rabadanov, M.E. Iskhakov,
S.Kh. Gadzhimagomedov***

*Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;
dairpalchaev@mail.ru*

Abstract. Based on the established correlation between experimental data on the temperature dependences of the athermal phonon thermal resistance and the coefficient of volumetric expansion of semiconductors and dielectrics, including those undergoing an inversion of the sign of anharmonicity, an interpretation of the finiteness of the phonon thermal conductivity of these materials is given. The constant connecting these parameters is the limiting characteristic thermal resistance for each material. A microscopic decoding of this constant is given on the basis of the formation of kinetic coefficients within the framework of the concepts of both Debye and Maxwell. The research has shown that in a quasi-static process the features of thermal conductivity formation associated with the anharmonicity of vibrations are determined by the temperature dependence of the relative free energy during the transition of the system from one equilibrium state to another. The results presented in the work can be used to refine models for the theoretical interpretation of phonon thermal resistance, as well as to solve problems of predicting the thermal conductivity of newly produced materials.

Keywords: phonon thermal conductivity, thermal resistance, thermal expansion, thermal excitations, anharmonicity, entropy, free energy, relaxation time.

Received 11 November, 2023

Accepted 30 November, 2023