

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

На правах рукописи

Мейлахс Александр Павлович

**Электрон-фононное взаимодействие вблизи
границы металл-диэлектрик в композитах на
основе углеродных наноструктур**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук,
профессор Е.Д. Эйдельман

Санкт-Петербург – 2017

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Динамика одномерной цепочки с границей	12
1.1. Прохождение и отражение фонона	13
1.2. Затухающие колебания	16
1.3. Выводы	19
Глава 2. Граница трехмерных кристаллов	21
2.1. Модель	22
2.2. Уравнение в квазиодномерном случае	26
2.3. Теорема о граничном взаимодействии и точное решение в квази- одномерном случае	32
2.4. Преобразование Фурье матрицы граничного взаимодействия	36
2.5. Уравнение и теорема о граничном взаимодействии в общем случае	38
2.6. Предельный случай: однородный кристалл	42
2.7. Преломление фононов на границе кристаллов	44
2.8. Выводы	48
Глава 3. Сопротивление Капицы в одномерной цепочке	49
3.1. Некорректность формулы Ландауэра для большого коэффициен- та прохождения	50
3.2. Сшивка функций распределения на границе	53
3.3. Сопротивление Капицы	56
3.4. Сравнение с экспериментом	58
3.5. Выводы	59
Глава 4. Сопротивление Капицы в трехмерном случае	61
4.1. Уравнение сшивки в трехмерном случае	61

4.2.	Релаксационное сопротивление	65
4.2.1.	Постановка задачи	67
4.2.2.	Решение задачи	69
4.2.3.	Сравнение с экспериментом	71
4.3.	Выводы	76
Глава 5.	Применения	77
5.1.	Теплопроводность композитов на основе спеченого наноалмаза	78
5.1.1.	Композиты на основе микроалмаза	79
5.1.2.	Композиты на основе наноалмаза	81
5.2.	Термоэлектрическая эффективность углеродных нанокомпозитов	85
5.2.1.	Теплосопrotивление на границе алмаза и графита	86
5.2.2.	Оптимизация термоэлектрического коэффициента и коэффициента электропроводности	89
5.2.3.	Термоэлектрическая эффективность	92
5.3.	Рамановский спектр наночастиц	95
5.3.1.	Модель	96
5.3.2.	Сравнение с экспериментом	99
5.4.	Выводы	103
Заключение	104	
Список литературы	106	

Введение

Исследование переноса тепла в твердых телах является классической задачей физики конденсированного состояния. Проблема переноса тепла в однородных средах была всесторонне исследована и изложена в ряде монографий (см. например [1]). Однако проблема переноса тепла в неоднородных средах, таких, как нанокompозитные материалы, все еще нуждается в тщательном исследовании. Принципиальным препятствием к построению теории переноса тепла в неоднородных средах является проблема теплосопrotивления на границе между фазами, граничного теплосопrotивления.

Граничным теплосопrotивлением, или сопротивлением Капицы, называется коэффициент пропорциональности между тепловым потоком через границу и скачком температуры на границе [2]. Первоначально существование резкого скачка температур на границе между фазами при тепловом потоке было открыто для границы жидкого гелия с твердыми телами и исследовался именно этот случай [3], как наиболее простой для экспериментального изучения. Однако, позже был найден способ измерения теплосопrotивления Капицы на границе двух твердых тел [4]. В последние годы именно этот случай исследуется чаще всего, как экспериментально [5–7] так и теоретически [8, 9]. С другой стороны, также продолжают и исследования сопротивления Капицы на границе жидкого гелия с твердым телом [10]. Несмотря на обилие работ, посвященных исследованию сопротивления Капицы, до сих пор не существует единой теории, которая давала бы общий метод расчета граничного теплосопrotивления для границ любых пар материалов, как это делает, например, метод Чепмена-Энскога в теории кинетических коэффициентов в однородных средах. В диссертационной работе представлены результаты решения ряда задач, связанных с электрон-фононным взаимодействием вблизи границы металл-диэлектрик в композитах на основе углеродных наноструктур. Эти результаты можно рассматривать как первые шаги к созданию общей теории теплосопrotивления на

границе фаз.

Исследование граничного теплосопротивления приводит к задаче о прохождении фонона через границу двух кристаллов, так как основным механизмом переноса тепла через границу является передача энергии через границу фононами. В настоящее время эта область активно развивается, основным методом изучения является компьютерное моделирование динамики решетки вблизи границы [11–14]. Однако в ряде случаев, например, в случае границы алмаз-медь, или в случае границ между графитоподобной и алмазоподобной фазами в углеродных наноструктурах, механизма переноса тепла фононами через границу недостаточно, чтобы объяснить весь имеющийся набор экспериментальных данных [7]. Требуется учет электрон-фононного взаимодействия. Изучение электрон-фононного взаимодействия вблизи границы металл-диэлектрик является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в исследовании теплосопротивления Капицы [8, 9, 15, 16].

Теория теплосопротивления Капицы привлекает внимание исследователей также из-за ее важности для практических применений, в первую очередь, для расчета свойств композитных наноматериалов. К примеру, важной задачей современного материаловедения является создание материала для эффективного отвода тепла от электронных устройств, например, компьютерных процессоров и полупроводниковых лазеров [17]. Перспективными материалами для этих целей являются композитные материалы на основе наноалмазов [18–23]. Кроме того, углеродные наноструктуры являются одним из наиболее многообещающих материалов для создания термоэлектрического генератора [24–27]. Отметим, что исследование прохождения фононов через границу интересно и потому, что в последнее время был предложен целый ряд устройств, позволяющих передавать и обрабатывать информацию с помощью тепла, переносимого фононами. В их числе температурные транзисторы и температурная память [28–30]. Все это обуславливает **актуальность** темы диссертационной работы.

Цель работы состоит в исследовании кинетических свойств нанокompозитных материалов и решении следующих задач:

- исследования динамики кристаллической решетки вблизи границы кристаллов.
- вывод уравнений описывающих кинетику передачи тепла через границу кристаллов.
- расчет граничного теплосопротивления (сопротивления Капицы) для границ различных материалов.
- учет влияния границ на теплопроводность нанокompозитных материалов и оптические свойства наночастиц.

Научная новизна работы определяется следующим:

1. Найден новый тип затухающих колебаний кристаллической решетки вблизи границы кристаллов. Предложен новый механизм передачи тепла через границу металл-диэлектрик, за счет взаимодействия электронов с затухающими колебаниями кристаллической решетки.
2. Впервые рассмотрено влияние рассогласования кристаллических решеток на прохождение фононов через границу кристаллов. Показано, что рассогласование кристаллических решеток приводит к упругому рассеянию фононов на границе, а коэффициент прохождения поперечно поляризованных фононов через границу выше, чем у продольно поляризованных.
3. Предложен новый метод расчета сопротивления Капицы, основанный на обобщении известного метода Энскога-Чепмена на случай границы кристаллов.
4. Впервые рассмотрен процесс релаксации температур электронов и фононов вблизи границы металла и диэлектрика и его влияние на определяемое в эксперименте значение сопротивления Капицы.
5. Впервые в теории комбинационного рассеяния света частицами нанометровых размеров учтена дискретность спектра колебаний наночастиц.

Практическая значимость работы состоит в определении свойств границы кристаллов, которые позволяют добиться наименьшего теплосопротивления в композитном материале. Показано, что при некоторых условиях теплосопротивление границы не зависит от свойств диэлектрика и поэтому, при выборе диэлектрической составляющей для композитного материала, можно руководствоваться только соображениями технологической простоты. Предложен новый дизайн термоэлектрических генераторов на основе углеродных наноструктур с рекордным термоэлектрическим параметром. Предложен новый способ определения размеров наночастиц по данным комбинационного рассеяния света.

Положения, выносимые на защиту.

1. Рассогласование кристаллических решеток приводит к упругому рассеянию фононов на границе, даже в отсутствии дефектов кристаллической решетки.
2. Рассогласование кристаллических решеток приводит к тому, что коэффициент прохождения поперечно поляризованных фононов через границу выше, чем у продольно поляризованных.
3. Тепловой поток через границу металла и диэлектрика приводит к перегреву/переохлаждению электронов металла относительно решетки, что дает дополнительный вклад в сопротивление Капицы, который не зависит от свойств диэлектрика.
4. Механизм теплосопротивления в композитах на основе наночастиц определяется в основном теплосопротивлением границ между частицами, причем в таких композитах с квазибаллистическим увлечением электронов фононами, возможно достижение термоэлектрического параметра до 3,5.

Апробация работы. Результаты, полученные в диссертационной работе, многократно докладывались на семинарах в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе, международном симпозиуме "Nanostructures: Physics and Technology"

(Санкт-Петербург, Россия, 2013), всероссийской, молодежной конференции "Молодые ученые России" (Москва, Россия, 2014), Международной зимней школе по физике полупроводников (Зеленогорск, Россия, 2015 г.), а также на международных конференциях "Advanced Carbon NanoStructures (ACNs) 2011" (Санкт-Петербург, Россия, 2011), "ACNs 2013" (Санкт-Петербург, Россия, 2013), "ACNs 2015" (Санкт-Петербург, Россия, 2015), "Hasselt Diamond Workshop 2015 - SBDD XX" (Хассельт, Бельгия, 2015), "International Conference on Diamond and Carbon Materials" (Монпелье, Франция, 2016), "The 13th Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures ACSIN 2016" (Рим, Италия, 2016).

Публикации. По результатам исследований, проведенных в диссертации, опубликовано 6 статей.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Диссертация содержит 116 страниц текста включая 20 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 116 наименований.

Структура и объем диссертации.

В **первой главе** диссертации рассматривается простейшая модель границы между двумя кристаллами – две полубесконечных одномерных цепочки атомов соединенных на границе. На примере этой модели рассматривается постановка задачи о прохождении фонона через границу кристаллов. Поставленная задача аналитически решается, приводятся точные выражения для амплитуд отражения и прохождения фононов. Показано, что если со стороны данного кристалла на границу падает фонон с частотой, большей, чем максимальная частота колебаний другого кристалла, то возбуждаются затухающие вглубь от границы колебания. Выводится соотношение между декрементом затухания таких колебаний и частотой падающего фонона. Предложен новый механизм передачи тепла через границу металл-диэлектрик, за счет взаимодействия электронов с затухающими вглубь от границы колебаниями.

Во **второй главе** производится теоретическое исследование более слож-

ной модели границы кристаллов – двух кубических решеток, разделенных плоскостью $(1,0,0)$. При этом, постоянные решеток предполагаются произвольными. Показывается, что смещения атомов на границе, вызванные взаимным влиянием кристаллов друг на друга, не влияют на уравнения движения решетки в гармоническом приближении. Рассматривается квазиодномерный случай – падение волны перпендикулярно плоскости границы, без учета рассеяния. Доказывается, что колебания атомов на границе, параллельные плоскости границы, не влияют на колебания атомов по другую сторону границы. Это дает возможность получить точное аналитическое решение в квазиодномерном случае. Полученное решение качественно совпадает с решением, полученным для одномерной цепочки, что обосновывает применимость результатов, полученных для одномерной цепочки, к трехмерному случаю. Также, доказанная теорема объясняет, почему поперечно поляризованные фононы имеют много больший коэффициент прохождения через границу, чем продольно поляризованные. Далее, вводится специальная математическая техника, которая позволяет описать рассеяние фононов на границе из-за рассогласования решеток. С помощью введенной техники выводится полная система уравнений, описывающая прохождение фонона через границу, при произвольном угле падения и с учетом рассеяния. Для проверки правильности полученных уравнений, рассматривается предельный случай – произвольная плоскость $(1,0,0)$ в однородной кубической решетке формально рассматривается как граница. В заключении, графически исследуются колебания решетки вблизи границы. Вводится общее представление о затухающих вглубь от границы колебаниях, обобщающее широко известные Рэлеевские волны, и затухающие колебания, описанные в предыдущей главе. Также показано, что преломление фонона на границе может произойти в обратную сторону, в случае, если одновременно с преломлением он испытывает Брэгговское отражение.

В **третьей главе** рассчитывается граничное теплосопrotивление (сопротивление Капицы) в модели одномерной цепочки. Объясняется некорректность

общепринятого подхода, в котором не учитывается принципиальная неравномерность функции распределения фононов при тепловом потоке вблизи границы. Предлагается новый метод расчета, который обобщает общеизвестный метод расчета кинетических коэффициентов в однородных средах, метод Чепмена-Энскога, на случай границы сред. Выводятся условия сшивки функций распределения фононов на границе. Выводится аналитическое выражение для сопротивления Капицы в одномерной цепочке. В случае высоких, близких к единице, коэффициентов прохождения фононов через границу, сосчитанное по выведенной формуле сопротивление Капицы оказывается много меньше, чем рассчитанное по общепринятой формуле, что позволяет снизить расхождение между теорией и экспериментом.

Четвертая глава посвящена изучению переноса тепла через границу в трехмерном случае. Обобщается вывод условий сшивки функций распределения фононов на границе с одномерного случая на трехмерный. Особо рассматривается случай границы металла и диэлектрика. Показывается, что в следствии того, что тепло через границу переносится только фононами, а электроны не проходят через границу, температуры и градиенты температур фононов и электронов вблизи границы различны. Так как электроны вовлекаются в перенос тепла только на некотором расстоянии от границы, вблизи границы перенос тепла осуществляется не оптимально, что приводит к дополнительному вкладу в сопротивление Капицы. В случае, если коэффициент прохождения фононов через границу велик, такой вклад становится основным. Данный вклад не зависит от свойств диэлектрика, что объясняет полученные ранее экспериментальные результаты.

В **пятой главе** развитая ранее теория применяется для теоретического исследования кинетических свойств нанокompозитных материалов и оптических свойств наночастиц. Производится сравнение механизмов теплосопротивления в композитах, полученных при спекании микроалмазов с композитами на основе наноалмаза. На основе анализа экспериментальных данных, делается вывод

о том, что основным механизмом теплосопrotивления в углеродных наноструктурах, полученных спеканием наноалмазов, является теплосопrotивление на границах между графитоподобной и алмазоподобной фазами. Предсказывается, что углеродные наноструктуры могут обладать рекордным значением термоэлектрического параметра, за счет баллистического увлечения электронов фононами и нарушения в них закона Видемана-Франца, являющегося универсальным ограничителем термоэлектрической эффективности. Предлагается новая модель, объясняющая уменьшение частоты пика комбинационного рассеяния света в наноструктурах, за счет учета дискретности колебательного спектра наноструктур. Предложенная модель с высокой точностью воспроизводит результаты многочисленных экспериментов.

Глава 1

Динамика одномерной цепочки с границей

В различных работах по теории граничного теплосопrotivления, используются различные приближения, для описания динамики кристаллической решетки вблизи границы между двумя кристаллами. Два основных приближения, это так называемые Acoustic Mismatch Model (АММ) и Diffusive Mismatch Model (DMM). В первом случае [31, 32], предполагается, что динамика решетки, а именно, коэффициенты прохождения и отражения фононов на границе, могут быть рассчитаны с помощью теории упругости. Такое приближение, во-первых, подходит только для вычисления сопротивления Капицы при низких температурах, так как в этом случае возбуждены только низкочастотные колебания кристалла, которые хорошо описываются теорией упругости. Во-вторых, в этом приближении не учитывает рассеяние фонона на границе кристаллов. Таким образом, эта модель применима скорее к процессам происходящим на границе диэлектриков при низких температурах. Значения сопротивления Капицы, рассчитанные с помощью АММ, оказываются значительно меньше, чем экспериментально определенные [7]. При рассмотрении границы диэлектрик-металл эта модель даже при низких температурах дает значение до двух порядков меньшее, чем эксперимент [3, 4, 33].

Во втором случае, [4], напротив, считается, что рассеяние на границе очень сильное, и фонон, упавший на границу, "забывает" свое начальное направление и рассеивается равномерно во все стороны. Вычисленное при таком предположении значение сопротивления Капицы, превосходит сосчитанное по АММ, однако, так же не дает хорошего согласия с экспериментом [7]. Кроме того, в [7] экспериментально исследуется зависимость сопротивления Капицы от шероховатости поверхности. Оказывается, что чем лучше поверхность отполирована, а следовательно, чем меньше на ней рассеяние, тем лучше она проводит тепло,

что противоречит результатам ДММ. Таким образом, можно считать модель ДММ опровергнутой.

В данной главе рассматривается простейшая модель прохождения фонона через границу между двумя кристаллами, с учетом того, что в действительности, кристалл состоит из отдельных атомов. Наиболее простая модель границы, учитывающая атомарную структуру кристаллов при описании прохождения фонона через границу, это одномерная цепочка с границей. Такая модель подробно рассмотрена в работах [34, 35] и будет изложена далее в этой главе. Как будет видно, некоторые качественные закономерности динамики кристаллической решетки вблизи границы между двумя кристаллами проявляются уже в этой простой модели.

1.1. Прохождение и отражение фонона

Рассмотрим систему из двух связанных полубесконечных цепочек (Рис. 1), которая характеризуется набором упругих констант β_1, β_2, β , определяющих взаимодействия между атомами внутри цепочек и на границе. Массы атомов веществ m_1, m_2 , межатомные расстояния обозначены a_1, a_2 . Пусть с левой стороны на границу падает плоская волна заданной частоты ω . И пусть частота падающей волны меньше максимально возможной частоты колебаний в обеих цепочках, $\omega < \omega_{m1}, \omega_{m2}$. Тогда в левой цепочке возникнет отраженная волна с амплитудой A , а в правой – прошедшая волна с амплитудой B (Рис. 2). Так как решение для бесконечной в обе стороны цепочки известно, то частота ω однозначно определяет величины волновых векторов волн в обеих цепочках, q_1, q_2 . А именно, их связь задается хорошо известной формулой [36] для дисперсии:

$$m_j \omega^2 = \beta_j (2 - e^{iq_j a_j} - e^{-iq_j a_j}), \quad (1.1)$$

или, что тоже самое

$$\omega = \omega_{mj} \left| \sin \frac{q_j a_j}{2} \right|, \quad \omega_{mj} = 2 \sqrt{\frac{\beta_j}{m_j}}. \quad (1.2)$$

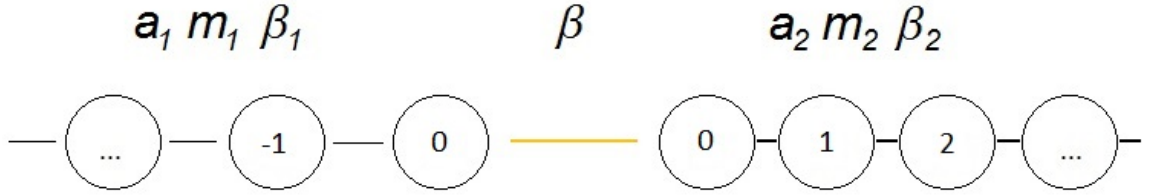


Рис. 1.1. Две полубесконечные одномерные цепочки соединенные на границе. β_j , m_j — параметры цепочек, индекс $j = 1, 2$ — номера сред. β — параметр связи цепочек на границе сред. Нумерация атомов в левой цепочке идет от минус бесконечности до нуля, в правой от нуля до плюс бесконечности.

Для нахождения амплитуд прошедшей и отраженной волн, запишем второй закон Ньютона для атомов, лежащих на границе

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{u}_0 &= -\beta(u_0 - v_0) - \beta_1(u_0 - u_{-1}) \\ m_2 \ddot{v}_0 &= -\beta(v_0 - u_0) - \beta_2(v_0 - v_1), \end{aligned} \quad (1.3)$$

где u_j, v_k обозначают отклонение j -ого атома левой цепочки и k -того атома правой цепочки, соответственно.

Решение ищется слева в виде суперпозиции падающей и отраженной волн, с волновыми векторами q_1 и $-q_1$

$$u_j = (e^{-iq_1 a_1 j} + A e^{iq_1 a_1 j}) e^{i\omega t}, \quad (1.4)$$

а справа от границы в виде прошедшей волны с волновым вектором q_2

$$v_k = B e^{-iq_2 a_2 k} e^{i\omega t}. \quad (1.5)$$

Такое решение автоматически удовлетворяет второму закону Ньютона записанному для всех атомов цепочек, кроме тех, что лежат на границах. После подстановки выражений (4,5) в уравнение (3), получаем систему уравнений на нахождение амплитуд прохождения и отражения

$$\begin{aligned} m_1 \omega^2 (1 + A) &= \beta(1 + A - B) + \beta_1(1 + A - e^{-iq_1 a_1} - A e^{iq_1 a_1}) \\ m_2 \omega^2 B &= \beta(B - 1 - A) + \beta_2(B - B e^{-iq_2 a_2}). \end{aligned} \quad (1.6)$$

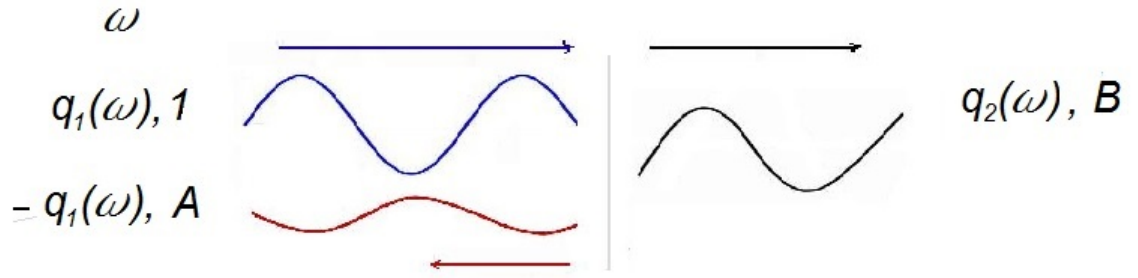


Рис. 1.2. Зависимость коэффициента прохождения от частоты для различных значений параметра β .

Откуда находим

$$A = \frac{\beta_1(e^{-iq_1a_1} - e^{iq_1a_1})(\beta_2 - \beta - \beta_2e^{iq_2a_2})}{(\beta_1 - \beta - \beta_1e^{-iq_1a_1})(\beta_2 - \beta - \beta_2e^{iq_2a_2}) - \beta^2} - 1$$

$$B = -\frac{\beta\beta_2(e^{iq_1a_1} - e^{-iq_1a_1})}{(\beta_1 - \beta - \beta_1e^{-iq_1a_1})(\beta_2 - \beta - \beta_2e^{iq_2a_2}) - \beta^2}. \quad (1.7)$$

Важная характеристика границы – коэффициент прохождения $t(\omega)$, определяющий, какая доля от энергии волны определенной частоты пройдет через границу. Коэффициент прохождения выражается через амплитуду прохождения как $t = 1 - A^2$. В работе [34] построены графики зависимости коэффициента прохождения от частоты для различных значений параметра β (Рис. 3).

Таким образом, задача нахождения коэффициента прохождения фонона через границу для случая одномерной цепочки решена полностью в случае, когда частота падающей на границу волны не превосходит максимально возможную частоту собственных колебаний цепочки по другую сторону границы. Однако интересен так же другой случай, когда частота падающей на границу волны превосходит максимально возможную частоту колебаний цепочки. Этот случай особенно интересен в том случае, когда цепочка моделирует границу металла и диэлектрика, так как, как известно, Дебаевская частота колебаний в металлах обычно много меньше, чем Дебаевская частота диэлектрика.

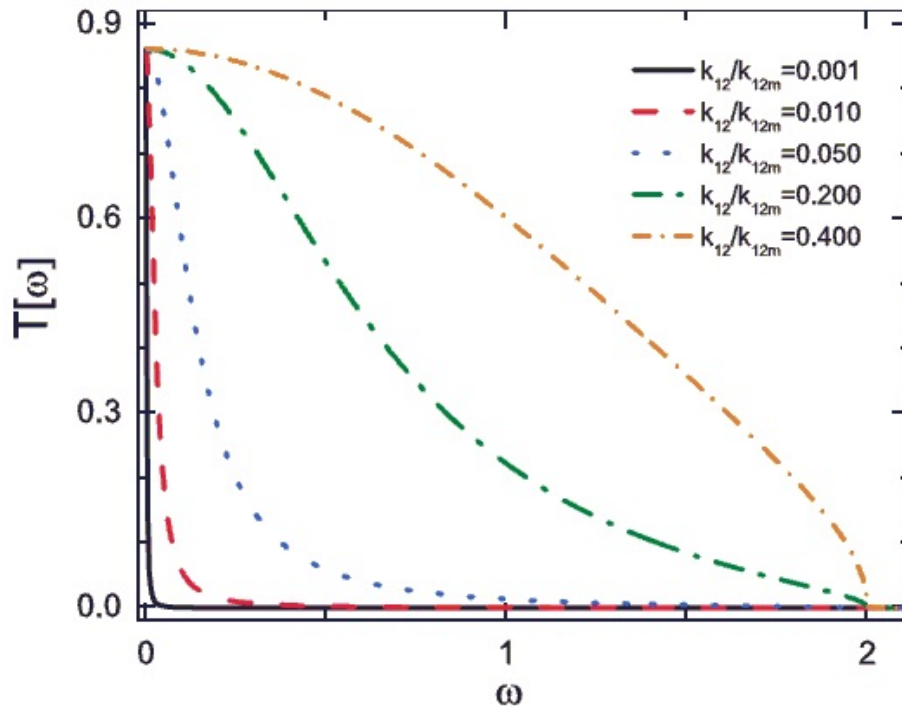


Рис. 1.3. Зависимости коэффициента прохождения от частоты для различных значений параметра β . График из статьи [34].

1.2. Затухающие колебания

Помимо непосредственного переноса энергии через границу потоком фононов, для границы металла и диэлектрика так же существенна передача энергии от фононов диэлектрика к электронам металла за счет электрон-фононного взаимодействия вблизи границы. Модель, учитывающая передачу энергии от фононов диэлектрика к электронам металла была рассмотрена в работе [15]. Фононы рассматриваются в том же приближении, что и в модели Халатникова (АММ), а электроны рассматриваются как газ. Эта модель, так же как и АММ, работает только при низких температурах, ведь только низкочастотные колебания хорошо соответствуют моделям сплошной среды. В случае высоких температур возбуждаются и высокочастотные колебания кристаллической решетки, которые таким моделям не соответствуют.

В [8] предложена модель, в которой считается, что колебания кристаллической решетки диэлектрика не влияют на металл — фононы в металле и диэлек-

трике существуют независимо. Основная идея этой модели состоит в том, что колебания в диэлектрике рассматриваются как колебания диполей. Возникающее при этом электромагнитное поле действует на электроны в металле. Эта модель, на наш взгляд, применима только при очень высоких температурах, когда частоты колебаний кристаллической решетки в диэлектрике велики. Переходами фононов из диэлектрика в металл при высоких температурах можно пренебречь. Это продемонстрировано в работе [34].

Далее будет рассмотрено решение поставленной задачи, в случае, когда частота волны падающей из диэлектрика в металл больше, чем максимальная частота собственных колебаний в металле, но, конечно, меньшей, чем максимально возможная собственная частота в диэлектрике.

Предположим, для определенности, что $\omega_{m1} > \omega_{m2}$ (слева диэлектрик, справа металл). Ответим на вопрос, что происходит в модели одномерной цепочки с границей, в том случае, когда частота падающей волны ω больше, чем максимальная частота колебаний в веществе два ω_{m2} ? Такие колебания отбрасываются во всех известных моделях. Между тем, хорошо известно [37], что дебаевские температуры в диэлектриках гораздо больше чем в металлах. Особенно велика эта разница для композита алмаз-медь. В дальнейшем именно его мы и будем иметь в виду, как объект, к которому применимо дальнейшее рассмотрение.

Из физических соображений ясно, что вблизи границы второй цепочки должны возникать вынужденные колебания с частотой падающей волны, однако они не могут распространяться вглубь, так как в глубине кристалла колебания решетки полностью описываются набором плоских волн с определенными волновыми векторами, котором соответствуют определенные частоты. Но по условию, не существует такого волнового вектора, что колебания в данной моде имеют частоту ω . Значит, такие колебания должны затухать вглубь от границы, и им соответствует мнимый волновой вектор. В этом случае следует

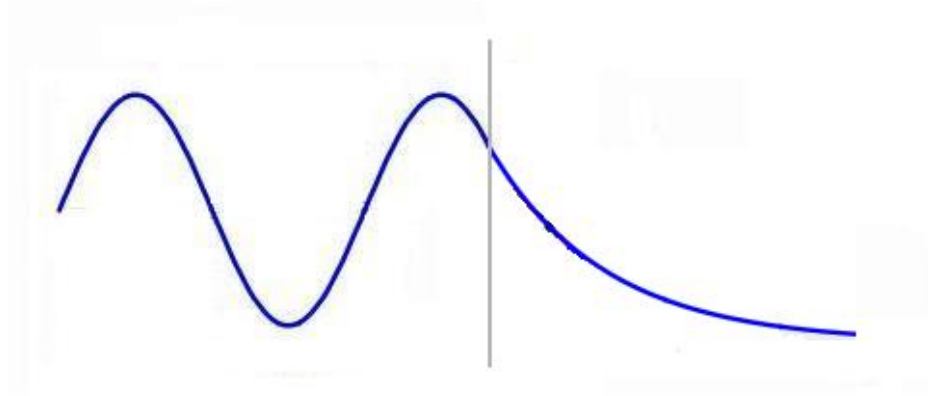


Рис. 1.4. Результат распространения колебаний по двум различным связанным полубесконечным одномерным цепочкам, при частоте колебаний в диэлектрике (слева) большей, чем максимально возможная частота колебаний в металле (справа). Вертикальной линией обозначена граница. Видно, что высокочастотные колебания проникают в металл, но в нем затухают.

положить

$$k = iq_2 + \pi, \quad (1.8)$$

тогда (2) перейдет в

$$\omega = \omega_{m2} \cosh \frac{q_2 a_2}{2}. \quad (1.9)$$

Дисперсионному соотношению (2) соответствуют частоты $\omega \leq \omega_{m2}$, соотношению (3) частоты $\omega > \omega_{m2}$. Колебания, соответствующие дисперсионному соотношению (3), не могут существовать в цепочке бесконечной в обе стороны, так как такие решения не удовлетворяют условию ограниченности амплитуд. Так как вещественная часть волнового вектора (8) равна π , атомы вещества 2 в этом случае колеблются в противофазе друг с другом. Из второго уравнения в системе уравнений (6) видно, что отношение B/A в рассматриваемом случае вещественно и отрицательно. Это означает, что граничные атомы 10 и 20 (см. Рис.1) колеблются в противофазе. Откуда следует, что при таких частотах падающей волны поток энергии через границу не идет, так как работа силы, связывающей атом 11 с атомом 21, за период равна нулю. То же относится к работе сил, связывающих атомы 21 и 22, 22 и 23, и так далее.

Результаты решения классической задачи о колебании, распространяю-

щемся в системе различных связанных полубесконечных одномерных цепочках при частоте колебаний в диэлектрике большей, чем максимально возможная частота колебаний в металле, приведена на рисунке 4. Получилось, что высокочастотные колебания диэлектрика проникают в металл. Причем, с одной стороны, они не распространяются по всему металлу, как для колебаний, которые рассматриваются в моделях, использующих приближение упругого континуума; с другой стороны, эти высокочастотные колебания нельзя считать не проникающими в металл, как колебания, рассмотренные в модели, предложенной в [8].

Такие поверхностные колебания отличаются от хорошо известных рэлеевских волн [38]. Последние возникают с той стороны от поверхности между двумя кристаллами, где больше скорость звука. В случае границы металл-алмаз, рэлеевские волны возникают со стороны алмаза. Напротив, найденные в данной работе колебания возникают с той стороны, где меньше дебаевская частота, то есть в металле.

Очевидно, что из-за проникновения колебаний из диэлектрика в металл возникают высокочастотные колебания кристаллической решетке металла, и энергия этих колебаний передается электронному газу. Таким образом, происходит передача энергии от диэлектрика в металл.

1.3. Выводы

При рассмотрении модели одномерной цепочки выявляются две важных качественных закономерности динамики кристаллической решетки вблизи границы кристаллов. Во-первых, быстрое уменьшение коэффициента прохождения фонона через границу с ростом частоты фонона. Во-вторых, независимость коэффициента прохождения от жесткости пружины связывающих две цепочки, при стремлении частоты фонона к нулю.

Кроме того введен новый тип колебаний: затухающие вглубь от границы колебания возникающие в случае, когда частота падающего на границе фонона

превышает максимальную частоту колебаний в кристалле по другую сторону границы. Предложен новый механизм передачи тепла через границу за счет взаимодействия электронов с такими колебаниями.

Глава 2

Граница трехмерных кристаллов

В предыдущем разделе было дано полное описание динамики одномерной цепочки с границей. Однако так как кристалл в действительности является трехмерным, одномерная цепочка позволяет выявить лишь некоторые качественные закономерности динамики решетки, связанные с атомарной структурой. Для более точного описания динамики кристаллической решетки требуется рассмотреть трехмерные модели границы между двумя кристаллами. Единственная известная автору работа, в которой дается аналитическое решение задачи о прохождении фонона через границу кристаллов в трехмерном случае – [39]. В этой работе рассматривается прохождение фонона через границу двух кубических гранецентрированных решеток, с различными массами атомов и параметрами межатомного взаимодействия. Однако в этой работе не учитывается рассогласование решеток, постоянные решетки обоих кристаллов предполагаются равными.

Более сложные модели изучаются при помощи численного моделирования. Например, в работе [40] при помощи компьютерной симуляции было обнаружено, что как АММ, так и ДММ не дают хорошего описания прохождения фонона через границу. Также было обнаружено, что продольно поляризованные фононы обладают существенно большим коэффициентом прохождения через границу, чем продольно поляризованные. В статье [41] исследуется прохождение фонона через границу методом гриновской функции. При этом предполагается, что атомы, находящиеся на границе, случайным образом смещены из того положения, которое они занимали бы, если бы находились в объеме кристалла. В работе [11] изучается роль ангармонизма колебаний в прохождении фонона через границу. В последней из известных авторам работ, посвященных численному моделированию динамики решетки вблизи границы кристаллов [12], было

обнаружено, что атомы, находящиеся вблизи границы кристаллов, могут колебаться с частотами, большими, чем максимально возможная частота колебаний в данном кристалле.

В данной разделе предлагается аналитическое описание динамики кристаллической решетки вблизи границы, с учетом рассогласования кристаллических решеток между собой. Основным предположением является то, что смещения атомов на границе не случайны, а определяются силами, действующими на них со стороны атомов другого кристалла. Точное решение в такой модели в общем случае оказывается невозможным, однако, удастся выявить существенные качественные эффекты, связанные с рассогласованием решеток. В частности объяснить, почему поперечно поляризованные фононы имеют существенно меньший коэффициент прохождения по сравнению с продольно поляризованными. Так же оказывается, что рассогласование решеток, даже в отсутствие дефектов приводит к рассеянию фононов на границе. Однако это рассеяние не хаотично, а имеет определенную структуру.

2.1. Модель

Рассмотрим границу двух кристаллов, имеющих структуру простой кубической решетки, соприкасающихся кристаллическими плоскостями $(1, 0, 0)$ (см. Рис. 1). Ось x направлена перпендикулярно границе. В каждом из кристаллов учитывается взаимодействие только с атомами первой и второй координационной группы. Такая модель трехмерной кристаллической решетки наиболее проста и хорошо изучена [36]. Постоянные решетки равны a^L, a^R для кристаллов слева (x меньше нуля) и справа (x больше нуля), соответственно. Константы квазиупругой связи с атомами первой и второй координационных групп для атомов левого кристалла равны β_1^L, β_2^L , соответственно; для атомов правого кристалла – β_1^R, β_2^R . Изменением констант квазиупругой связи и постоянных решетки вблизи границы пренебрегаем. Предполагается, что кристаллы

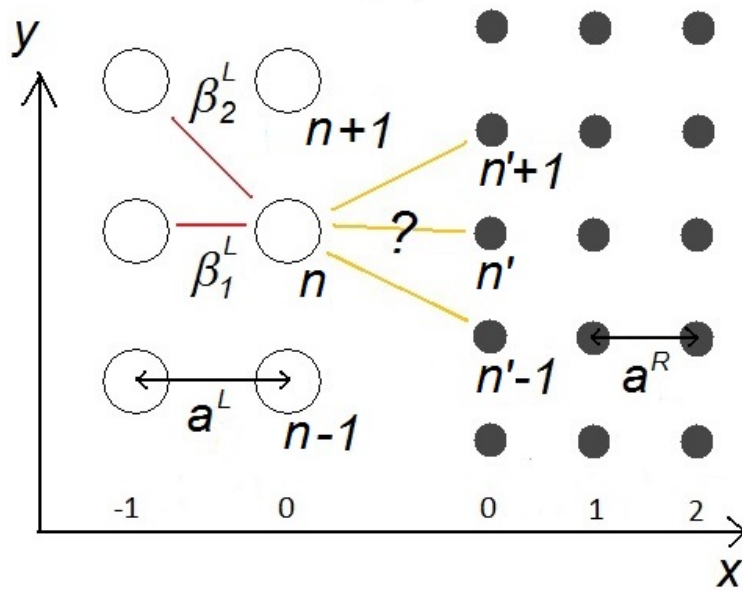


Рис. 2.1. Изображена граница между двумя кристаллами, вид сбоку. Отмечены постоянные решетки a_1 и a_2 . Граничные атомы пронумерованы. Изображены связи между атомами, которые учитываются в рассматриваемой модели.

бесконечны, левый кристалл занимает полупространство $x < 0$, правый кристалл полупространство $x > 0$. Считается, что силы взаимодействия атомов короткодействующие, и с атомами другого кристалла взаимодействуют только атомы находящиеся на границе.

Введем следующую нумерацию для атомов: n_x - нумерация атомов вдоль оси x . Для кристалла слева нумерация идет от минус бесконечности до нуля, номер ноль имеют атомы, стоящие на границе. Для правого кристалла, нумерация идет от нуля до плюс бесконечности, номер ноль присваивается граничным атомам. n_y, n_z - нумерация атомов в плоскости границы, нумерация идет от минус до плюс бесконечности. Жирным обозначается совокупность индексов $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$.

Атомы, находящиеся вблизи границы кристалла, находятся во внешнем потенциале, создаваемом атомами по другую сторону границы. Из-за этого кристалл деформируется, положение равновесия атомов сдвигается относительно их положения в идеальном кристалле. Если, как это делается в теории идеальной кристаллической решетки без края, раскладывать потенциальную энергию

в ряд Тейлора по смещениям атомов из положений равновесия, учитывая только младшие члены, полученная функция Гамильтона не будет обладать симметрией. В таком случае, аналитическое рассмотрение будет невозможно. Вместо этого, будем раскладывать потенциальную энергию в ряд по смещениям атомов не из истинного положения равновесия, а из того положения, в котором приграничные атомы находились бы, если бы не взаимодействовали с атомами другого кристалла. При этом, члены ряда Тейлора с первой производной не равны нулю, как было бы в случае, если разложение производилось бы вблизи истинного минимума потенциальной энергии. Производные выше третьей, то есть ангармонические члены, не учитываются. Последующие выражения верны для атомов с обеих сторон, поэтому индекс, обозначающий сторону, опускается.

Имеем:

$$U(\dots, \vec{r}_{\mathbf{n}}, \dots) = \sum_{\mathbf{n}, \alpha} \frac{\partial U}{\partial r_{\mathbf{n}, \alpha}} r_{\mathbf{n}, \alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \alpha} \sum_{\mathbf{l}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial r_{\mathbf{n}, \alpha} \partial r_{\mathbf{l}, \beta}} r_{\mathbf{n}, \alpha} r_{\mathbf{l}, \beta}, \quad (2.1)$$

где $r_{\mathbf{n}, \alpha}$ – смещение \mathbf{n} -ого атома по оси α , $\alpha = x, y, z$; $U(\dots, \vec{r}_{\mathbf{n}}, \dots)$ – потенциальная энергия, как функция смещений.

В положении равновесия выполнено: $\forall \mathbf{n}, \frac{\partial U}{\partial r_{\mathbf{n}, \alpha}} = 0$. Подставим сюда введенное выражение для потенциальной энергии:

$$\frac{\partial U}{\partial r_{\mathbf{n}, \alpha}} + \sum_{\mathbf{l}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial r_{\mathbf{n}, \alpha} \partial r_{\mathbf{l}, \beta}} r_{\mathbf{l}, \beta}^0 = 0, \quad (2.2)$$

эта система $3N$ уравнений (N - число атомов), определяющая $r_{\mathbf{l}, \beta}^0$ – смещения при нулевой температуре, в отсутствие колебаний атомов, или θ -смещения, то есть смещения атомов из положения, вблизи которого производится разложение потенциальной энергии в ряд Тейлора, в положение равновесия.

Теперь, пусть температура не равна нулю, и атомы колеблются вблизи положения равновесия. Тогда полное смещение атома складывается из θ -смещения, и смещения за счет температурных колебаний атома: $r_{\mathbf{n}, \alpha} = r_{\mathbf{n}, \alpha}^0 + u_{\mathbf{n}, \alpha}$.

Выражение для потенциальной энергии переписывается как:

$$U(\dots, \vec{r}_{\mathbf{n}}, \dots) = \sum_{\mathbf{n}, \alpha} \frac{\partial U}{\partial r_{\mathbf{n}, \alpha}} (r_{\mathbf{n}, \alpha}^0 + u_{\mathbf{n}, \alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \alpha} \sum_{\mathbf{l}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial r_{\mathbf{n}, \alpha} \partial r_{\mathbf{l}, \beta}} (r_{\mathbf{n}, \alpha}^0 + u_{\mathbf{n}, \alpha}) (r_{\mathbf{l}, \beta}^0 + u_{\mathbf{l}, \beta}). \quad (2.3)$$

По второму закону Ньютона:

$$m \ddot{u}_{\mathbf{n}, \alpha} = - \frac{\partial U}{\partial u_{\mathbf{n}, \alpha}} = - \frac{\partial U}{\partial r_{\mathbf{n}, \alpha}} - \sum_{\mathbf{l}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial r_{\mathbf{n}, \alpha} \partial r_{\mathbf{l}, \beta}} (r_{\mathbf{n}, \alpha}^0 + u_{\mathbf{n}, \alpha}). \quad (2.4)$$

Используя определение 0-смещений, получаем:

$$m \ddot{u}_{\mathbf{n}, \alpha} = - \sum_{\mathbf{l}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial r_{\mathbf{n}, \alpha} \partial r_{\mathbf{l}, \beta}} u_{\mathbf{l}, \beta}. \quad (2.5)$$

Таким образом, при учете только членов ряда Тейлора, содержащих производные не выше второй, 0-смещения полностью выпадают из уравнения колебаний решетки. Этот результат является обобщением известного свойства гармонического осциллятора: при наложении постоянного внешнего поля, частота его колебаний не меняется.

Назовем идеальной границей, границу, на которой средние 0-смещения много меньше постоянной решетки. Взаимодействие 0-смещений с колебаниями решетки проявляется при учете членов ряда Тейлора с тройной производной и выше. Таким образом, для идеальной границы, взаимодействие 0-смещений с колебаниями решетки имеет тот же порядок малости, что и взаимодействие фононов между собой и появляется при учете ангармонизма колебаний. Значит, учет этого взаимодействия можно производить по теории возмущений.

Конечно, для того чтобы реальная граница хорошо описывалась моделью идеальной границы, необходимо, чтобы она была достаточно гладкой, и взаимодействие между атомами по разные стороны границы было существенно слабее, чем между атомами одного кристалла. Для этого, во всяком случае, необходимо, чтобы атомы с разных сторон границы не образовывали химических связей.

Продолжим исследование колебаний решетки вблизи границы, в приближении идеальной границы и без учета ангармонизма. После отбрасывания чле-

нов ряда Тейлора с производными выше третьей, полученная функция Гамильтона оказывается инвариантной относительно смещений левого кристалла на постоянную решетки a^L , а также правого кристалла на постоянную решетки a^R , по оси y или z . А значит, она также инвариантна относительно любых линейных комбинаций таких смещений $na^L + ma^R$ любого из кристаллов. Такая группа симметрий обуславливает особые свойства динамики решетки вблизи границы между двумя кристаллами.

2.2. Уравнение в квазиодномерном случае

Сначала рассмотрим технически более простой случай, когда фонон падает на границу перпендикулярно, то есть, параллельные границе компоненты волнового вектора $q_y, q_z = 0$.

Обозначим за $u_{\mathbf{n},\alpha}^L$ смещение \mathbf{n} -ого атома по левую сторону от границы по оси α , $u_{\mathbf{n}',\beta}^R$ смещение \mathbf{n}' -ого атома по правую сторону по оси β . Тогда второй закон Ньютона для \mathbf{l} -ого атома левого кристалла, лежащего на границе, запишется как:

$$m\ddot{u}_{\mathbf{l},\alpha}^L = - \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{l}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{l},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n},\beta}^L} u_{\mathbf{l},\beta}^L - \sum_{\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{l},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{l},\beta}^L} u_{\mathbf{l},\beta}^L - \sum_{\mathbf{n}', \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{l},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} u_{\mathbf{n}',\beta}^R. \quad (2.6)$$

Выделим в правой части формулы (6) член содержащий взаимодействие с атомами того же кристалла, что и рассматриваемый атом и член описывающий взаимодействие с атомами, находящимися по другую сторону границы. Для этого воспользуемся тем, что

$$\frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{l},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{l},\beta}^L} = - \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{l}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{l},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n},\beta}^L} - \sum_{\mathbf{n}'} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{l},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R}, \quad (2.7)$$

что следует из того, что если все атомы обоих кристаллов сместятся на одинаковое расстояние в одном направлении, энергия не изменится. После подстановки в (6), получаем:

$$m\ddot{u}_{1,\alpha}^L = - \sum_{\mathbf{n} \neq 1,\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{1,\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n},\beta}^L} (u_{\mathbf{n},\beta}^L - u_{1,\beta}^L) - \sum_{\mathbf{n}',\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{1,\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} (u_{\mathbf{n}',\beta}^R - u_{1,\beta}^L). \quad (2.8)$$

Первый член в правой части формулы (8) описывает взаимодействие атома с атомами того же кристалла, второй член описывает взаимодействие с атомами, находящимися по другую сторону границы.

Будем искать решение в виде суперпозиции падающей, отраженных и прошедших волн. При этом пренебрегаем рассеянием волны на границе, так что, параллельные границе компоненты волновых векторов отраженных и прошедших волн равны нулю. В этом случае, есть лишь три отраженных и три прошедших волны, с различными поляризациями. Пусть на границу слева падает волна единичной амплитуды и поляризации 1. Тогда, для атома по левую сторону границы (не обязательно находящегося на самой границе):

$$u_{\mathbf{n},\alpha}^L = \exp(i\omega t) \left(\exp(-iq_1^L a^L n_x) e_{1\alpha}^L + A_1 \exp(iq_1^L a^L n_x) e_{1\alpha}^L + \right. \\ \left. + A_2 \exp(iq_2^L a^L n_x) e_{2\alpha}^L + A_3 \exp(iq_3^L a^L n_x) e_{3\alpha}^L \right). \quad (2.9)$$

Здесь индексы 1, 2, 3 обозначают поляризацию, $A_{1,2,3}$ - амплитуды отраженных волн с различными поляризациями, $q_{1,2,3}$ - x -овые компоненты волновых векторов. $\vec{e}_{1,2,3}^L$ - вектора поляризации, e_α - компонента вектора поляризации по оси α . На границе $n_x = 0$, так что для граничных атомов экспоненты в формуле (9) переходят в единицы. Значения волнового вектора $q_{1,2,3}$ для данной частоты ω считаются известными, так как известны дисперсионные соотношения для волн в простой кубической решетке [36]. Вблизи границы также может оказаться, что $q_{2,3}^L$ - мнимые, то есть, колебание затухает вглубь кристалла. Это происходит в том случае, когда частота падающей волны больше, чем максимальная частота колебаний для отраженной волны с соответствующей поляризацией [35]. Далее в тексте всюду будет предполагаться, что атом падает на

границу слева, и кристалл, со стороны которого происходит падение фонона на границу, для краткости, будет именоваться левым.

Аналогично, для атомов справа от границы:

$$u_{\mathbf{n}',\alpha}^R = \exp(i\omega t) \left(B_1 \exp(-iq_1^R a^R n'_x) e_{1\alpha}^R + B_2 \exp(-iq_2^R a^R n'_x) e_{2\alpha}^R + B_3 \exp(-iq_3^R a^R n'_x) e_{3\alpha}^R \right), \quad (2.10)$$

где $B_{1,2,3}$ - амплитуды прошедших волн. $q_{1,2,3}^R$ могут быть мнимыми (см. [35] и обсуждение в разделе 7).

Выражения (9,10) являются решением уравнений Ньютона для атомов, лежащих на границе, так как $q_{1,2,3}$ и ω удовлетворяют дисперсионным соотношениям для колебаний решетки без учета границы. Задача, таким образом, сводится к тому, чтобы определить $A_{1,2,3}, B_{1,2,3}$ так, чтобы удовлетворялись также уравнения Ньютона для граничных атомов. Для этого, подставим выражения (9, 10) в уравнение (8) и попробуем упростить получившееся выражение. Для члена, описывающего взаимодействие атома с атомами того же кристалла, это можно сделать аналогично тому, как это делается в статье [39]. Разделим обе части (8) на $\exp(i\omega t)$, для первого члена в правой части получаем:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{l}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{l},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n},\beta}^L} (u_{\mathbf{n},\beta}^L - u_{\mathbf{l},\beta}^L) = \\ & = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{n}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n},\beta}^L} \left((1 - \exp(-iq_1^L a^L n_x)) e_{1\beta}^L + \sum_j A_j (1 - \exp(iq_j^L a^L n_x)) e_{j\beta}^L \right) = \\ & = \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{l}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{l},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n},\beta}^L} (1 - \exp(-iq_1^L a^L n_x)) e_{1\beta}^L + \\ & + \sum_j A_j \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{l}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{l},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n},\beta}^L} (1 - \exp(-iq_j^L a^L n_x)) e_{j\beta}^L. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Воспользуемся тем, что частота и вектор поляризации выражаются через дина-

мическую матрицу [36], для обоих кристаллов:

$$\omega^2 e_{j\alpha} = \frac{1}{m} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{l}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{l}, \alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}, \beta}^L} (1 - \exp(-iq_j a(n_x - l_x))) e_{j\beta} = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(q_j) e_{j\beta}(q_j). \quad (2.12)$$

Суммирование в (11) проводится только по атомам того же кристалла. Справа от граничного атома левого кристалла, $n_x = 0$, нет больше атомов того же кристалла, $n_x \leq 0$, что можно формально учесть, в виде условия $l_x \leq n_x$. Введем обозначение (см. Рис. 2):

$$D_{\alpha\beta}^{L \times}(q_j) = \frac{1}{m^L} \sum_{\substack{\mathbf{l} \neq \mathbf{n}, \beta \\ l_x \leq n_x}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n}, \alpha}^L \partial u_{\mathbf{l}, \beta}^L} (1 - \exp(iq_j^L a^L l_x)). \quad (2.13)$$

Это выражение для динамической матрицы, записанное для атома находящегося на границе. Здесь можно отвлечься от того, что $n_x \leq 0$, так как для граничного атома это уже учтено в выражении $l_x \leq n_x$, и оперировать с выражением формально.

Обозначим разность двух динамических матриц (записанных для атома в глубине кристалла и атома на границе) как

$$\otimes D_{\alpha\beta}^L(q_j^L) = D_{\alpha\beta}^L(q_j^L) - D_{\alpha\beta}^{L \times}(q_j^L) = \frac{1}{m^L} \sum_{\substack{\mathbf{l} \neq \mathbf{n}, \beta \\ l_x > n_x}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n}, \alpha}^L \partial u_{\mathbf{l}, \beta}^L} (1 - \exp(iq_j^L a^L l_x)). \quad (2.14)$$

Подставим (12) и (13) в (8) и первый член правой части из (8) перенесем налево. В новых обозначениях, полученное выражение запишется как:

$$\sum_j A_j \sum_{\beta} \otimes D_{\alpha\beta}^L(q_j^L) e_{j\beta}^L + \otimes D_{\alpha\beta}^L(-q_1^L) e_{1\beta}^L = - \sum_{\mathbf{n}', \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n}, \alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}', \beta}^R} (u_{\mathbf{n}', \beta}^R - u_{\mathbf{n}, \beta}^L). \quad (2.15)$$

Теперь преобразуем правую часть (15). Для этого вводим:

$$K_{\mathbf{n}, \alpha\beta} = \sum_{\mathbf{n}'} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n}, \alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}', \beta}^R} \quad (2.16)$$

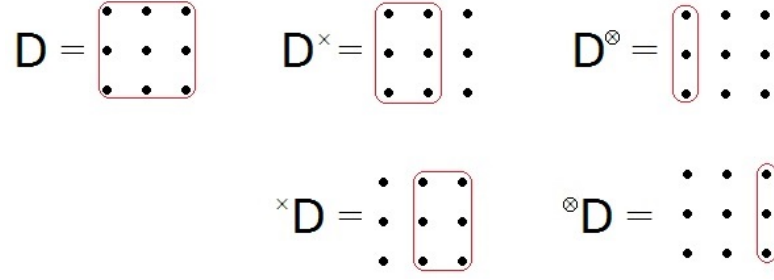


Рис. 2.2. Графически изображено, взаимодействие с какими атомами учитывается в той или иной динамической матрице.

- матрица граничного взаимодействия, описывающая взаимодействие атома с атомами находящимися по другую сторону границы. Здесь предполагается, что $n_x = 0$. В отличие от обычной динамической матрицы, такая матрица зависит от номера граничного атома, так как каждый атом на границе расположен по-разному относительно атомов по другую сторону границы.

Подставляем (10, 16) в выражение (15), после чего оно переписывается как

$$\sum_j A_j \sum_{\beta} {}^{\otimes} D_{\alpha\beta}^L(q_j^L) e_{j\beta}^L + {}^{\otimes} D_{\alpha\beta}^L(-q_1^L) e_{1\beta}^L = - \sum_{\beta} K_{\mathbf{n},\alpha\beta} (e_{1\beta}^L + \sum_j (B_j e_{j\beta}^R - A_j e_{j\beta}^L)). \quad (2.17)$$

Просуммируем выражение (17) по всем n и поделим на N - общее число атомов на границе слева. Левая часть при этом никак не изменится, так как не зависит от номера атома n . В правой части появится:

$$K_{\alpha\beta}^L = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}} K_{\mathbf{n},\alpha\beta}. \quad (2.18)$$

Это усредненная матрица описывающая взаимодействие атомов через границу. Производя такое усреднение, мы пренебрегаем тем, что каждый атом у границы расположен по-разному относительно атомов по другую сторону границы, а значит, по-разному взаимодействует с ними. Учет этого различия приводит к появлению рассеяния. Однако рассмотрение рассеяния требует использования математической техники, которая будет введена ниже, в разделе 5. В этом разделе продолжим рассмотрение без учета рассеяния.

При сделанных упрощениях ($q_{y,z} = 0$ для всех отраженных и прошедших

волн), все атомы, имеющие одинаковую координату по оси x , колеблются в одной фазе. Фактически, при таком усреднении мы рассматриваем колебания не отдельного атома, а всей атомной плоскости, как целого, вблизи границы кристалла. Матрица $K_{\alpha\beta}^L$ описывает силы, действующие на кристаллическую плоскость слева от границы, со стороны кристаллической плоскости справа от границы. Задача при этом становится квазиодномерной.

Назовем

$$M_{\alpha j}^{L,\pm} = \sum_{\beta} (\otimes D_{\alpha\beta}^L(\pm q_j) - K_{\alpha\beta}^L) e_{j\beta}^L \quad (2.19)$$

второй динамической матрицей. Вторая динамическая матрица выражает силы, действующие на атомы вблизи границы, через амплитуды волн с различными поляризациями, по левую сторону границы. Чтобы аналогично записать выражение для сил, действующих на атомы через амплитуды волн по другую сторону границы, вводим:

$$I_{\alpha j}^L = \sum_{\beta} K_{\alpha\beta}^L e_{j\beta}^R. \quad (2.20)$$

В новых обозначениях, уравнение (17) переписется как:

$$M_{\alpha j}^{L,-} A_j + I_{\alpha j}^L B_j = -M_{\alpha 1}^{L,+}. \quad (2.21)$$

Здесь подразумевается суммирование по повторяющемуся индексу j обозначающему поляризацию волны.

Записав второй закон Ньютона для атомов с правой стороны от границы, можно проделать с получившимся выражением аналогичные преобразования. Различие заключается в том, что усредненная матрица пограничного взаимодействия, в этом случае, определяется как

$$K_{\beta\alpha}^R = \frac{1}{N'} \sum_{\mathbf{n}'} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} = \frac{N}{N'} K_{\alpha\beta}^L, \quad (2.22)$$

где N' число атомов у границы, в кристалле справа. Количества атомов у

границы относятся друг к другу как обратные квадраты постоянных решетки. Таким образом:

$$K_{\beta\alpha}^R = \left(\frac{a^L}{a^R}\right)^2 K_{\alpha\beta}^L, \quad (2.23)$$

что отражает тот факт, что сила, действующая со стороны левого кристалла на правый, по величине равна силе, действующей со стороны правого кристалла на левый.

Окончательно получаем:

$$\begin{aligned} M_{\alpha j}^{L,-} A_j + I_{\alpha j}^L B_j &= -M_{\alpha 1}^{L,+} \\ M_{\alpha j}^{R,+} B_j + I_{\alpha j}^R A_j &= -I_{\alpha 1}^R. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Это и есть искомая система уравнений.

2.3. Теорема о граничном взаимодействии и точное решение в квазиодномерном случае

Исследуем теперь матрицу граничного взаимодействия $K_{\alpha\beta}$, пользуясь тем, что энергия взаимодействия двух кристаллов инвариантна относительно сдвигов на любую линейную комбинацию векторов решетки. Рассмотрим сначала общий случай, когда параметры решеток не соизмеримы, то есть их отношение иррационально, $a^L/a^R \notin \mathbb{Q}$. Так как вектора решеток не соизмеримы, их линейные комбинации, а следовательно, множество преобразований, которые переводят систему саму в себя, плотно на плоскости. Потребуем, что весьма естественно, непрерывность энергии как функции относительного сдвига кристаллов. Так как энергия постоянна на всюду плотном множестве и непрерывна, она постоянна.

Покажем, для определенности, что $K_{y,y} = 0$. Сдвинем первый кристалл на некоторое малое расстояние Y по оси y . Тогда энергия в новом состоянии

будет, с одной стороны, равна исходной, с другой отличаться на работу силы взаимодействия между кристаллами:

$$E = E + \int_0^Y K_{yy} y dy \Rightarrow K_{yy} Y^2 / 2 = 0 \Rightarrow K_{y,y} = 0. \quad (2.25)$$

Для оставшихся семи компонент матрицы $K_{\alpha\beta}$ (кроме K_{xx}), доказательство проводится аналогично. Таким образом показано, что при сделанных предположениях, единственной отличной от нуля компонентой матрицы граничного взаимодействия является $K_{x,x}$.

Теперь рассмотрим случай резонанса, когда $a^L/a^R \in \mathbb{Q}$. Предыдущие рассуждения, очевидно, здесь не применимы. Пусть $a^L/a^R = p/q$ и $p/q < 1$. Энергия взаимодействия двух кристаллов будет переодической функцией от их взаимного сдвига, с периодом qa^L . Разложим ее и $K_{\alpha\beta}$ в ряд Фурье и подставим в уравнение (16). Первый, наибольший, член ряда оказывается равен

$$K_{\alpha\beta 1}^R = \frac{1}{q^2 (a^L)^2} U_1 \quad (2.26)$$

Отбрасывая другие члены, мы получаем следующую оценку: при одинаковых потенциалах межатомного взаимодействия

$$\begin{aligned} K_{\alpha\beta} &\sim 1/q^2, \quad a^L/a^R = p/q \\ K_{\alpha\beta} &= 0, \quad a^L/a^R \notin \mathbb{Q}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Такая функция имеет разрыв во всех рациональных точках, что физически невозможно. Парадокс разрешается тем, что эта функция получена при пренебрежении взаимодействием с θ -смещениями, которые, вблизи резонанса, велики. Учет ангармонического взаимодействия с θ -смещениями приводит к размытию пиков в рациональных точках. Таким образом, реальная матрица граничного взаимодействия дается плавной огибающей функции (26).

Мы приходим к следующему качественному результату: колебания атомов перпендикулярные плоскости границы интенсивно взаимодействуют с колебаниями атомов по другую сторону границы только в том случае, когда отношение

постоянных решетки близко к рациональному числу с малым знаменателем. В противном случае, это взаимодействие мало.

Этот результат имеет интересную аналогию в небесной механике, где приближенная соизмеримость периодов обращения планет, то есть близость отношения периодов к рациональному числу с малым знаменателем, приводит к сильному долгопериодическому возмущению [42].

С помощью установленной теоремы о матрице граничного взаимодействия, можно получить точное решение в квазиодномерном, не резонансном случае. Выпишем явно выражения для элементов матрицы $\otimes D_{\alpha\beta}(q_j)$ (индексы L, R опущены):

$$\begin{aligned}\otimes D_{xx}(q_j) &= \frac{\beta_1 + 2\beta_2}{m}(1 - e^{iq_x a}) \\ \otimes D_{yy}(q_j) &= \otimes D_{zz}(q_j) = \frac{\beta_2}{m}(1 - e^{iq_x a}) \\ \otimes D_{xy}(q_j) &= \otimes D_{xz}(q_j) = \otimes D_{yz}(q_j) = 0.\end{aligned}\quad (2.28)$$

Оставшиеся три компоненты также равны нулю, так как матрица симметрична.

Для случая перпендикулярного падения волны на границу, имеем

$$\begin{aligned}e_1^L &= (1, 0, 0)^T \\ e_2^L &= (0, 1, 0)^T \\ e_3^L &= (0, 0, 1)^T\end{aligned}\quad (2.29)$$

Обозначим $K_{xx}^L = \beta^L$, $K_{xx}^R = \beta^R$. Пусть на границу падает продольно поляризованная волна. Подставив выражения (27, 28) в уравнение (19), получим:

$$M_{x,1}^{L,\pm} = \frac{\beta_1^L + 2\beta_2^L}{m^L}(1 - e^{\pm iq_x^L a^L}) - \frac{\beta^L}{m^L}\quad (2.30)$$

Кроме того, как легко видеть, все недиагональные компоненты матрицы M равны нулю. Таким образом, в случае, если на границу падает продольно поляризованная волна, отраженные и прошедшие волны также будут иметь только продольную поляризацию. Система из шести линейных уравнений (24)

переходит в простую систему двух линейных уравнений:

$$\begin{aligned} M_{x,1}^{L,-} A_1 + \beta^L B_1 &= -M_{x,1}^{L,+} \\ M_{x,1}^{R,+} B_1 + \beta^R A_1 &= -\beta^R. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Откуда находим:

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\beta^L \beta^R - M_{x,1}^{L,+} M_{x,1}^{R,+}}{M_{x,1}^{L,-} M_{x,1}^{R,+} - \beta^L \beta^R} \\ B_1 &= \frac{\beta^R (M_{x,1}^{L,+} - M_{x,1}^{L,-})}{M_{x,1}^{R,+} M_{x,1}^{L,-} - \beta^L \beta^R}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Это решение совпадает с решением, найденным в работе [34] для одномерной цепочки, если переписать его во введенных выше обозначениях. В одномерном случае, матрицы три на три заменяются одним числом, а $\beta^L = \beta^R$. Таким образом, подтверждается применимость результатов, полученных для одномерной цепочки, в трехмерном случае.

Теперь рассмотрим случай падения на границу поперечно поляризованной волны. Пусть, для определенности, колебания происходят вдоль оси y . Так как, в силу теоремы о матрице граничного взаимодействия $K_{yy} = 0$, соответствующие уравнения на коэффициент прохождения волны через границу будут:

$$\begin{aligned} M_{y,2}^{L,-} A_2 &= -M_{y,1}^{L,+} \\ M_{y,2}^{R,+} B_2 &= 0, \end{aligned} \quad (2.33)$$

откуда $B = 0$, $|A| = 1$.

В действительности, однако, K_{yy} мало, но не равно тождественно нулю, так как малы, но не равны нулю 0-смещения. Как показано в [34], при малой частоте падающей на границу волны, $\omega \rightarrow 0$, коэффициент прохождения не зависит от силы взаимодействия атомов на границе, а определяется только акустическими импедансами сред по обе стороны границы, то есть, коэффициент прохождения может быть найден из теории упругости. Однако, при малой силе

взаимодействия атомов на границе, коэффициент прохождения фононов быстро убывает с ростом частоты. Так как в переносе тепла через границу участвуют фононы всех частот, вкладом параллельных границе колебаний атомов в передачу энергии через границу можно пренебречь.

2.4. Преобразование Фурье матрицы граничного взаимодействия

Для того чтобы исследовать прохождение фонона через границу двух кристаллов, в более общем случае падения фонона на границу под произвольным углом, и учесть рассеяние, требуется математическая техника, которая будет представлена ниже. Для простоты рассмотрим одномерный случай, так как обобщение на случай большего числа измерений тривиально.

Пусть есть бесконечная одномерная цепочка атомов, находящихся на расстоянии a^L друг от друга. Атомы цепочки пронумеруем от минус бесконечности до плюс бесконечности, и расположим ось x вдоль цепочки так, чтобы нулевой атом имел координату $x = 0$. Поместим цепочку во внешний периодический потенциал $\Phi(x)$ с периодом a^R , $\Phi(x + a^R) = \Phi(x)$.

Разложим $\Phi(x)$ в ряд Фурье:

$$\Phi_k = \frac{1}{2\pi a^R} \int_0^{a^R} \Phi(x) e^{-2\pi i k x / a^R} dx$$

$$\Phi(x) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \Phi_k e^{2\pi i k x / a^R} \quad (2.34)$$

Тогда потенциальная энергия n -ого атома, Φ_n , будет равна $\Phi(na^L)$, или

$$\Phi_n = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} U_k e^{2\pi i k n (a^L / a^R)} \quad (2.35)$$

Можно показать, что и обратно,

$$\Phi_k = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{n=-N}^N U_n e^{-2\pi i k n (a^L / a^R)} \quad (2.36)$$

Действительно,

$$\begin{aligned}
& \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{n=-N}^N \Phi_n e^{-2\pi i k n (a^L/a^R)} = \\
& = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{n=-N}^N \left(\sum_{k'=-\infty}^{+\infty} \Phi_{k'} e^{2\pi i k' n (a^L/a^R)} \right) e^{-2\pi i k n (a^L/a^R)} = \\
& = \sum_{k'=-\infty}^{+\infty} \Phi_{k'} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{n=-N}^N e^{2\pi i (k'-k)n (a^L/a^R)} = \sum_{k'=-\infty}^{+\infty} \Phi_{k'} \delta_{k'k} = \Phi_k \quad (2.37)
\end{aligned}$$

Таким образом, можно "забыть" об исходной функции $\Phi(x)$ и рассматривать только дискретные наборы значений Φ_n и Φ_k которые выражаются друг через друга.

Для дальнейшего применения, выражение (35) удобно переписать так, чтобы оно соответствовало разложению по экспонентам с волновыми векторами q_k лежащим в первой зоне Бриллюэна, то есть $q_k \in (-\pi/a^L, \pi/a^L)$. Для этого сначала введем

$$q'_k = \frac{2\pi}{a^L} \left\{ k \frac{a^L}{a^R} \right\}, \quad (2.38)$$

где фигурные скобки $\{\dots\}$ обозначают дробную часть. Тогда

$$\Phi_n = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \Phi_k e^{i q'_k a^L n}, \quad (2.39)$$

очевидно, это выражение эквивалентно (35). Но здесь $q'_k \in (0, 2\pi/a^L)$. Чтобы получить нужную область значений волнового вектора, нужно взять

$$q_k = \frac{2\pi}{a^L} \left(\left\{ k \frac{a^L}{a^R} + \frac{1}{2} \right\} - \frac{1}{2} \right), \quad (2.40)$$

и, окончательно

$$\Phi_n = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \Phi_k e^{i q_k a^L n}. \quad (2.41)$$

Необходимость преобразования (35), для описания прохождения фонона через границу двух кристаллов, связана с тем, что оно применимо к матрице $K_{\mathbf{n},\alpha\beta}$. Действительно,

$$K_{\mathbf{n},\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L} \sum_{\mathbf{n}'} \frac{\partial U}{\partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R}. \quad (2.42)$$

Функция

$$\Phi = \sum_{\mathbf{n}'} \frac{\partial U}{\partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R}, \quad (2.43)$$

периодична с периодом a^R , так как периодичен потенциал, создаваемый правым кристаллом для атомов левого кристалла. Следовательно, можно ввести:

$$\begin{aligned} K_{\mathbf{k},\alpha\beta} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}} K_{\mathbf{n},\alpha\beta} e^{2\pi i \mathbf{k}\mathbf{n}(a^L/a^R)} \\ K_{\mathbf{n},\alpha\beta} &= \sum_{\mathbf{k}=-\infty}^{+\infty} K_{\mathbf{k},\alpha\beta} e^{2\pi i \mathbf{k}\mathbf{n}(a^L/a^R)}, \end{aligned} \quad (2.44)$$

где $\mathbf{k} = (0, k_y, k_z)$.

2.5. Уравнение и теорема о граничном взаимодействии в общем случае

Пусть на границу падает волна единичной амплитуды, поляризации 1, с волновым вектором \mathbf{q}_1 . Обозначим: $\mathbf{q}_{\parallel} = (0, q_y, q_z)$, параллельные границе компоненты волнового вектора и $\mathbf{n}_{\parallel} = (0, n_y, n_z)$, номер атома по параллельным плоскости границы осям y, z . Ищем решение слева в виде суперпозиции падающей и отраженных волн:

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{n},\alpha}^L &= \exp(i\omega t) \left(\exp(-iq_{1,x}^L n_x a^L + i\mathbf{q}_{\parallel}^L \mathbf{n}_{\parallel} a^L) e_{1\alpha}^L + \right. \\ &+ \left. \sum_{j,\mathbf{k}} A_{\mathbf{k},j} \exp(iq_{j,x}^L n_x a^L + i(\mathbf{q}_{\parallel} + 2\pi i \mathbf{k}/a^R) \mathbf{n}_{\parallel} a^L) e_{\mathbf{k},j\alpha}^L \right), \end{aligned} \quad (2.45)$$

справа в виде суперпозиции прошедших волн:

$$u_{\mathbf{n}',\alpha}^R = \exp(i\omega t) \sum_{j,\mathbf{k}'} B_{\mathbf{k}',j} \exp(iq_{j,x}^L n'_x a^R + i(\mathbf{q}_{\parallel} + 2\pi i \mathbf{k}'/a^L) \mathbf{n}'_{\parallel} a^R) e_{\mathbf{k}',j\alpha}^L. \quad (2.46)$$

Подставим (45, 46) в уравнение (8). После преобразований левой части и

первого члена в правой части получаем:

$$\begin{aligned} & \exp i(\mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{n}_{\parallel} a^L) \sum_{\mathbf{k}, j} \exp (2\pi i \mathbf{k} \mathbf{n}_{\parallel} a^L / a^R) A_{\mathbf{k}, j} \sum_{\beta} \otimes D_{\alpha\beta}(-\mathbf{q}_{j,x}^L + \mathbf{q}_{\parallel} + 2\pi i \mathbf{k} / a^R) e_{j,\beta}^L + \\ & + \exp i(\mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{n}_{\parallel} a^L) \otimes D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_{1,\beta}^L = - \sum_{\mathbf{n}', \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} (u_{\mathbf{n}',\beta}^R - u_{\mathbf{n},\beta}^L). \end{aligned} \quad (2.47)$$

Первый член правой части (47) запишется как

$$\sum_{\mathbf{n}', \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} u_{\mathbf{n},\beta}^L = \sum_{\beta} K_{\mathbf{n},\alpha\beta}^L u_{\mathbf{n},\beta}^L, \quad (2.48)$$

так как $u_{\mathbf{n},\beta}^L$ не зависит от \mathbf{n}' и может быть вынесен из суммы по \mathbf{n}' .

Во втором члене правой части (47) сделаем следующее преобразование:

$$\sum_{\mathbf{n}', \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} u_{\mathbf{n}',\beta}^R = \exp (i \mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{n}_{\parallel} a^L) \sum_{\mathbf{n}', \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} \exp (-i \mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{n}_{\parallel} a^L) u_{\mathbf{n}',\beta}^R. \quad (2.49)$$

Разделим (47) на $\exp i(\mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{n}_{\parallel} a^L)$ и умножим на $\exp (2\pi i \mathbf{l} / a^R) \mathbf{n}_{\parallel} a^L$, просуммируем по \mathbf{n} , так, чтобы общее число слагаемых равнялось N и поделим на N . Левая часть после этого окажется равной

$$\sum_j A_{1,j} \sum_{\beta} \otimes D_{\alpha\beta}(-\mathbf{q}_{j,x}^L + \mathbf{q}_{\parallel} + 2\pi i \mathbf{k} / a^R) e_{1,j\beta}^L + \otimes D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{x,1} + \mathbf{q}_{\parallel}) e_{0,1\beta}^L \delta_{10}. \quad (2.50)$$

Для преобразования правой части уравнения (47), используем дискретное преобразование Фурье (44). Первый член правой части, после преобразования будет равен:

$$\sum_{\mathbf{k}, j} A_{1-\mathbf{k}, j} \sum_{\beta} K_{\mathbf{k},\alpha\beta} e_{\mathbf{k},j\beta}^L + \delta_{10} \sum_{\beta} K_{0,\alpha\beta} e_{0,1\beta}^L. \quad (2.51)$$

Для второго члена введем:

$$K_{\mathbf{n},\alpha\beta}(\mathbf{q}_{\parallel}) = \sum_{\mathbf{n}'_{\parallel}, \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} e^{i \mathbf{q}_{\parallel} (\mathbf{n}'_{\parallel} a^R - \mathbf{n}_{\parallel} a^L)}, \quad (2.52)$$

$$K_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\alpha\beta}^L(\mathbf{q}_{\parallel}) = \sum_{\mathbf{n}'_{\parallel}\mathbf{n}_{\parallel},\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}(\mathbf{n}'_{\parallel}a^R - \mathbf{n}_{\parallel}a^L)} e^{2\pi i(\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{n}_{\parallel}a^L/a^R + \mathbf{k}'_{\parallel}\mathbf{n}'_{\parallel}a^R/a^L)} \quad (2.53)$$

В этих обозначениях второй член правой части (47), после преобразования переписывается как

$$\sum_{j,\mathbf{k}'} B_{\mathbf{k}',j} \sum_{\beta} K_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\alpha\beta}^L(\mathbf{q}_{\parallel}) e_{\mathbf{k}',j\beta}^R. \quad (2.54)$$

Аналогично тому, как это делалось в разделе **3**, вводим вторые динамические матрицы.

Матрицу, описывающую взаимодействие волн с одинаковыми \mathbf{q}_{\parallel} :

$$M_{\mathbf{k},\alpha j}^{L,\pm} = \sum_{\beta} (\otimes D_{\alpha\beta}(\pm\mathbf{q}_{j,x}^L + \mathbf{q}_{\parallel} + 2\pi i\mathbf{k}/a^R) - K_{0,\alpha\beta}) e_{\mathbf{k},j\beta}^L, \quad (2.55)$$

матрицу, описывающую взаимодействие с колебаниями по другую сторону границы:

$$I_{\mathbf{k},\alpha j}^L(\mathbf{q}_{\parallel}) = \sum_{\beta} K_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\alpha\beta}^L(\mathbf{q}_{\parallel}) e_{\mathbf{k}',j\beta}^R. \quad (2.56)$$

и матрицу, описывающую взаимодействие с колебаниями того же кристалла, но с другим \mathbf{q}_{\parallel} :

$$S_{\mathbf{k},\alpha j}^{L,\pm} = \sum_{\beta} K_{\mathbf{k},\alpha\beta}^L e_{\mathbf{k},j\beta}^L. \quad (2.57)$$

В таких обозначениях, уравнение (47) переписывается как:

$$M_{1,\alpha j}^{L,-} A_{1,j} + \sum_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k},\alpha j}^L A_{1-\mathbf{k},j} + \sum_{\mathbf{k}'} I_{\mathbf{k}',\alpha j}^L(\mathbf{q}_{\parallel}) B_{\mathbf{k}',j} = -M_{0,\alpha 1}^{L,+} \delta_{10} \quad (2.58)$$

Аналогично, для правого кристалла:

$$M_{1',\alpha j}^{R,+} B_{1',j} + \sum_{\mathbf{k}'} S_{\mathbf{k}',\alpha j}^R B_{1'-\mathbf{k}',j} + \sum_{\mathbf{k}} I_{\mathbf{k},\alpha j}^R A_{\mathbf{k},j} = -I_{0,\alpha 1}^R \delta_{10} \quad (2.59)$$

Уравнения (59, 60) вместе образуют полную систему уравнений, описывающую прохождение, отражение и рассеяние фонона на границе между двумя кристаллами.

Таким образом, видно, что, с одной стороны, даже в модели идеальной границы, без учета дефектов и шероховатостей, существует рассеяние, появляющееся за счет рассогласования кристаллических решеток. С другой стороны, предположение ДММ, о том, что фонон, упавший на границу, "забывает" свое первоначальное направление, вообще говоря, не верно. У рассеяния существует вполне определенная структура – параллельный границе волновой вектор прошедшей волны отличается от волнового вектора падающей на целое число векторов обратной решетки левого кристалла, параллельный границе волновой вектор отраженной отличается от волнового вектора падающей на целое число векторов обратной решетки правого кристалла. Для того чтобы волновые вектора рассеянных фононов лежали в первой зоне Бриллюэна, нужно еще преобразовать их по формуле (40).

Бесконечную систему уравнений (59, 60) невозможно решить аналитически. Однако если функция Φ , через которую определяется матрицы $K_{\mathbf{n},\alpha\beta}$ в выражении (42), достаточно гладкая, коэффициенты ее разложения в ряд Фурье быстро убывают, а вместе с ними и матрицы $K_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ описывающие рассеяние. В этом случае, можно выбрать из системы (59, 60) конечное число членов, и решить систему численно. В случае, когда матрицы $K_{\mathbf{k},\alpha\beta}$ велики даже при больших значениях \mathbf{k} , можно считать выполненным предположение ДММ.

В случае, когда рассеяние мало, можно так же рассматривать его с помощью теории возмущений, взяв решение системы из шести уравнений, для прохождения фонона через границу без учета рассеяния, как невозмущенное решение:

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{0},\alpha j}^{L,-} A_{\mathbf{0},j} + I_{\mathbf{0},\alpha j}^L(\mathbf{q}_{\parallel}) B_{\mathbf{0},j} &= -M_{\mathbf{0},\alpha 1}^{L,+} \\ M_{\mathbf{0},\alpha j}^{R,+} B_{\mathbf{0},j} + I_{\mathbf{0},\alpha j}^R(\mathbf{q}_{\parallel}) A_{\mathbf{0},j} &= -I_{\mathbf{0},\alpha 1}^R. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Эта система описывает прохождение фонона через границу без учета рассеяния, то есть, преломление фононов на границе кристаллов.

К сожалению, даже эту систему невозможно решить аналитически, так

как выражение (12) невозможно обратить и выразить перпендикулярную границе компоненту волнового вектора, q_x , через частоту и оставшиеся две компоненты волнового вектора (кроме случая высокой симметрии $q_y = q_z = 0$, рассмотренного в разделе 4). Такое обращение возможно для границы границентрированных кубических решеток и выполнено в работе [39]. Рассмотрение модели простых кубических решеток в настоящей работе, связано с тем, что качественное исследование влияния рассогласования кристаллических решеток на прохождение фонона через границу, проще именно в этой модели.

Для облегчения численного решения задачи полезна также теорема о матрице граничного взаимодействия в общем случае. Разложим U в ряд Фурье:

$$U(x) = \sum_{\mathbf{k}=-\infty}^{+\infty} U_{\mathbf{k}} e^{2\pi i \mathbf{k}x/a^R}. \quad (2.61)$$

Подставляя в выражение (42), находим, что $K_{\mathbf{k},\alpha\beta}^L$ выражается через компоненты U как

$$K_{\mathbf{k},\alpha\beta}^L = k_{\alpha} U_{\mathbf{k}}. \quad (2.62)$$

Таким образом, $K_{(0,k_z),y\beta} = 0$ и $K_{(k_y,0),z\beta} = 0$. Воспользуемся тем, что, согласно (23) $K_{\beta\alpha}^R = (a^L/a^R)^2 K_{\alpha\beta}^L$ и тем, что для $K_{\beta\alpha}^R$ верно аналогичное (42) выражение, находим, что

$$K_{0,\alpha\beta}^L = \beta \delta_{\alpha x} \delta_{\beta x}. \quad (2.63)$$

Таким образом, параллельные границе колебания атомов не дают вклада в прохождение фонона через границу без учета рассеяния.

2.6. Предельный случай: однородный кристалл

Для проверки системы (58, 59), формально применим ее к случаю однородного кристалла, без границы. Формально назовем границей некоторую плоскость с индексами Миллера $(1, 0, 0)$ в кристалле с простой кубической решеткой. То есть $a^L = a^R = a$; $\beta_1^L = \beta_1^R = \beta_1$, $\beta_2^L = \beta_2^R = \beta_2$. Очевидно, в этом случае,

фононы не будут отражаться от "границы" так как не может быть отражения в однородной среде, что означает, что $|B_1| = 1, A_i = B_2 = B_3 = 0$. Проверим, что это следует из системы (49, 50).

В данном случае, матрица граничного взаимодействия не зависит от номера атома

$$K_{\mathbf{n},\alpha\beta}(\mathbf{q}_{\parallel}) = K_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{\parallel}) = \sum_{\mathbf{n}'_{\parallel},\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}(\mathbf{n}'_{\parallel} - \mathbf{n}_{\parallel})a}, \quad (2.64)$$

и весь набор матриц $K_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\alpha\beta}^L$ выражается в единственную матрицу

$$K_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\alpha\beta}^L = K_{\mathbf{k}\mathbf{k}',\alpha\beta}^R = K_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{\parallel}) = \sum_{\mathbf{n}'_{\parallel},\mathbf{n}_{\parallel},\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mathbf{n},\alpha}^L \partial u_{\mathbf{n}',\beta}^R} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}(\mathbf{n}'_{\parallel} - \mathbf{n}_{\parallel})a} \quad (2.65)$$

Семейство вторых динамических матриц также выражается в одну матрицу:

$$M_{\alpha j}^{L,\pm} = \sum_{\beta} (\otimes D_{\alpha\beta}(\pm \mathbf{q}_{j,x}^L + \mathbf{q}_{\parallel}) - K_{\alpha\beta}) e_{j\beta}, \quad (2.66)$$

матрица, описывающая взаимодействие с колебаниями атомов по другую сторону от границы:

$$I_{\alpha j}^L(\mathbf{q}_{\parallel}) = \sum_{\beta} K_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{\parallel}) e_{j\beta}. \quad (2.67)$$

и:

$$S_{\mathbf{k},\alpha j}^{L,\pm} = 0. \quad (2.68)$$

После аналогичных преобразований для матриц описывающих правый кристалл, бесконечная система уравнений (49, 50) становится системой из шести уравнений

$$\begin{aligned} M_{\alpha j}^{L,-} A_j + I_{\alpha j}^L B_j &= -M_{\alpha 1}^{L,+} \\ M_{\alpha j}^{R,+} B_j + I_{\alpha j}^R A_j &= -I_{\alpha 1}^R. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Проверим, что $B_1 = e^{i\mathbf{q}_x a}, A_i = B_2 = B_3 = 0$ является решением. Действительно, после подстановки получаем

$$\begin{aligned} I_{\alpha 1}^L e^{i\mathbf{q}_x a} &= -M_{\alpha 1}^{L,+} \\ M_{\alpha 1}^{R,+} e^{i\mathbf{q}_x a} &= -I_{\alpha 1}^R. \end{aligned} \quad (2.70)$$

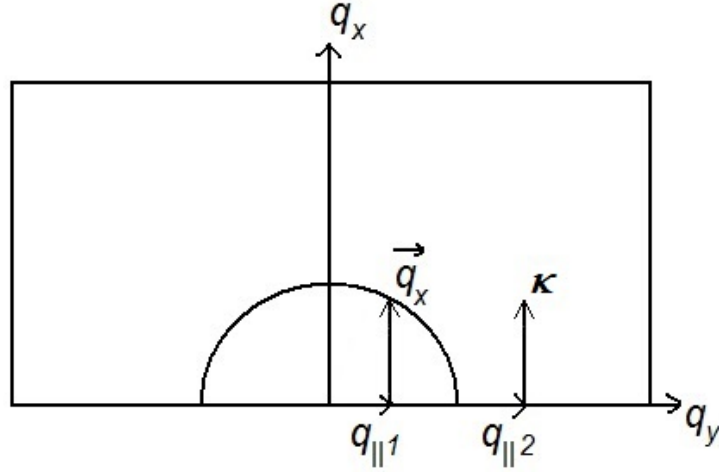


Рис. 2.3. Схематично изображена поверхность постоянной частоты в зоне Бриллюэна. Показано, что при падении на границу фонона с параллельной границе компонентой волнового вектора $q_{||1}$, фонон пройдет через границу. При падении фонона с параллельной границе компонентой волнового вектора $q_{||2}$, на другой стороне возникнет затухающее вглубь от границы колебание, с коэффициентом затухания κ .

Подставим выражения (66, 67) в первое уравнение системы (70) и получим

$$\sum_{\beta} K_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{||}) e_{1\beta} e^{i\mathbf{q}_x a} = - \sum_{\beta} (\otimes D_{\alpha\beta}(\pm \mathbf{q}_{1,x}^L + \mathbf{q}_{||}) - K_{\alpha\beta}) e_{1\beta}. \quad (2.71)$$

По определению (65), $K_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{||})(1 - e^{i\mathbf{q}_x a}) = \otimes D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_{j,x}^L + \mathbf{q}_{||})$, откуда следует, что равенство (71) выполняется тождественно. Аналогично проверяется второе уравнение системы (70).

2.7. Преломление фононов на границе кристаллов

Уравнение (60) допускает аналитическое решение в случае, если фонон падает на границу под малым углом. В этом случае, можно взяв $\mathbf{q}_{||}$ как малый параметр и применив теорию возмущений, найти поправку к амплитудам отражения и прохождения, пропорциональную $q_{||}^2$. Это решение отличается чрезвычайной громоздкостью и поэтому не будет приведено здесь.

Вместо этого, попробуем качественно понять, как выглядят решения уравнения (60). Посмотрим, при каких значениях параллельной границе компонен-

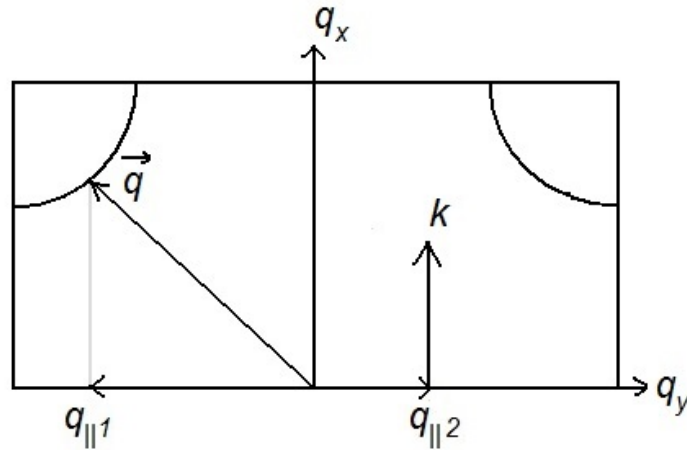


Рис. 2.4. На рисунке отмечен волновой вектор, упавшей на границу волны, $(q_{||1}, q_{||2})$ и эквифазаговая поверхность для фононов кристалла, на который падает волна. Видно, что при высоких частотах может оказаться, что волны, падающие на границу перпендикулярно, не проходят через границу, а возбуждают колебания, затухающие вглубь от границы. Напротив, фононы, упавшие на границу под острым углом, проходят через границу, в полной противоположности тому, что происходит при низких частотах (Рэлеевские волны).

ты волнового вектора $\mathbf{q}_{||}$ при данной частоте ω фононы будут проходить через границу кристалла, а при каких будут возбуждать затухающие вглубь от границы волны.

Для этого, изобразим поверхность постоянной частоты ω в зоне Бриллюэна (Рис. 3, 4). Спроецируем эту поверхность на плоскость (q_y, q_z) . Если $\mathbf{q}_{||}$ падающего фонона лежит в пределах этой проекции, то, как не сложно понять, перпендикулярная границе компонента волнового вектора q_x , прошедшего фонона, будет равна q_x той точки в зоне Бриллюэна, которая была спроецирована в точку $\mathbf{q}_{||}$. Если же $\mathbf{q}_{||}$ падающего фонона лежит за пределами проекции, то прошедшего фонона не возникнет, так как не существует q_x , такого, что фонон с волновым вектором $(q_x, q_{||y}, q_{||z})$ имел бы частоту ω . В этом случае, возникнет колебание, затухающее вглубь от границы, с коэффициентом затухания κ , и с волновым вектором параллельным границе $\mathbf{q}_{||}$. Частными случаями таких колебаний являются хорошо известные рэлеевские волны [38]. Так как всего имеются три ветви колебаний для данных $\omega, \mathbf{q}_{||}$, нужно провести описанную процедуру для каждой ветви.

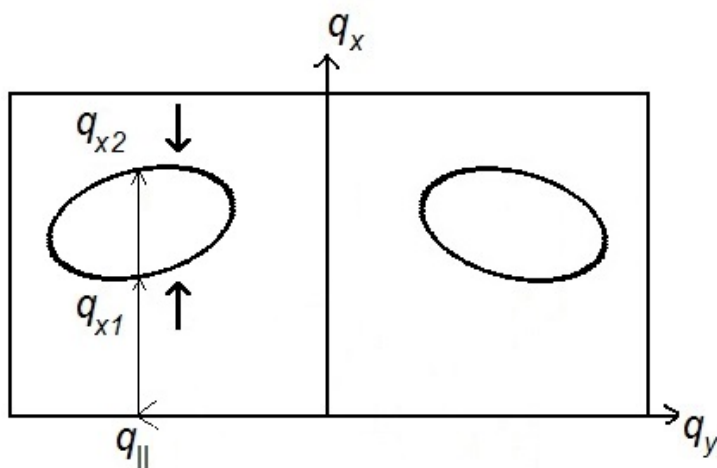


Рис. 2.5. Показано, что каждому $\mathbf{q}_{||}$, лежащему внутри проекции изочастотной поверхности на плоскость (q_y, q_z) , соответствует два значения q_x . Этим двум значениям q_x соответствуют различные значения производной $\partial\omega/\partial q_x$, а значит, различные направления распространения энергии (изображены жирными стрелками).

В случае, если частота падающей волны превышает максимально возможную частоту колебаний в данной ветви, при любом значении $\mathbf{q}_{||}$ возникает затухающие вглубь кристалла колебания. Такие колебания были предсказаны в модели одномерной цепочки в статье [35]. Вероятно, именно такие колебания были обнаружены при численном моделировании в работе [12].

Максимум частоты поперечных колебаний для простой кубической решетки, расположен внутри зоны Бриллюэна, а не на ее границе [36]. При некоторых частотах, поверхность постоянной частоты для этих ветвей колебаний замкнута (Рис. 5). В этом случае, каждому $\mathbf{q}_{||}$, лежащему внутри проекции изочастотной поверхности на плоскость (q_y, q_z) , соответствует два значения q_x . Этим двум значениям q_x соответствуют различные значения производной $\partial\omega/\partial q_x$, а значит, различные направления распространения энергии. Прошедшие волны должны иметь тот же знак q_x , что и падающее (а отраженные – противоположный) в силу принципа причинности. Кроме того, в силу закона сохранения энергии, направление потока энергии совпадает для падающей и прошедших волн. Если считать падающей, волну, в которой энергия распространяется по направлению к границе, значение q_x в такой волне может быть как положительным, так и

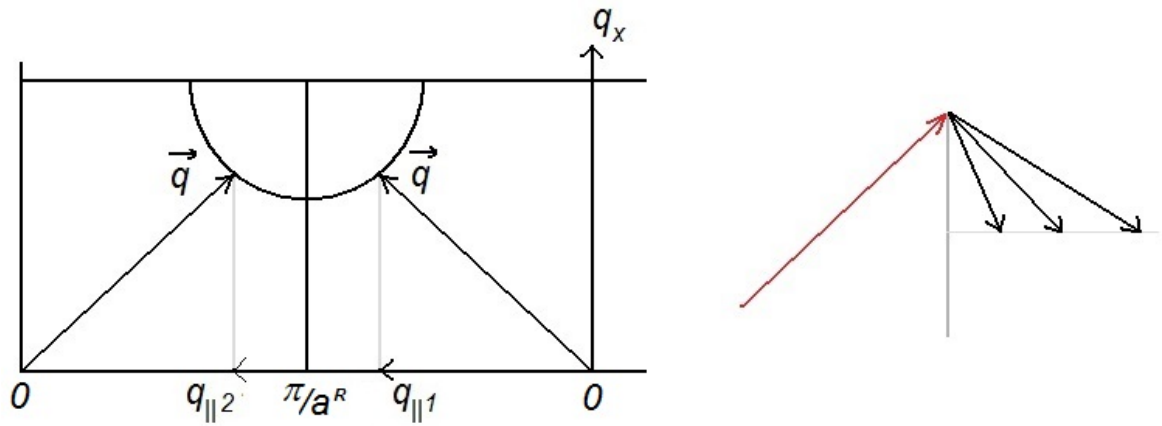


Рис. 2.6. Схематично изображена поверхность постоянной частоты в зоне Бриллюэна. Показано, что при падении на границу фонона с параллельной границе компонентой волнового вектора $q_{||}$, выходящей за пределы зоны Бриллюэна правого кристалла, фонон преломится в обратном направлении.

отрицательным. Соответственно должен быть выбран знак q_x в прошедших и отраженных волнах. Неопределенность, таким образом, снимается.

Интересный эффект возникает в том случае, когда параллельная границе компонента волнового вектора $q_{||}$ падающего фонона выходит за пределы зоны Бриллюэна правого кристалла (Рис. 6). В таком случае, фонон одновременно преломляется и испытывает Брэгговское рассеяние. После чего оказывается, что преломленные фононы имеют противоположное направление распространения в плоскости границы, относительно падающего фонона. Происходит обратное лучепреломление.

Любопытно отметить, что поток энергии, в направлении перпендикулярном границе, должен сохраняться для каждого из решений системы уравнений (60) и для решений более точной системы уравнений (58, 59). Однако, поток энергии в плоскости границы, в каждом из решений, может различаться по разные стороны от границы. Это значит, что на границе может испытывать скачек не только температура, но так же и тепловой поток параллельный плоскости границы.

2.8. Выводы

Исследована модель границы с учетом рассогласования кристаллических решеток. Основным предположением модели является то, что смещения атомов вблизи границы не случайны, а определяются взаимодействием с атомами другого кристалла. Показано, что в гармоническом приближении, такие смещения не влияют на прохождение фонона через границу. Составлено уравнение, определяющее амплитуды прошедших и отраженных волн колебаний решетки. В квазиодномерном случае найдено точное решение.

Показано, что рассогласование кристаллических решеток приводит к рассеянию фонона на границе кристаллов. Таким образом, рассеяние возникает даже на идеальной границе, в отсутствии дефектов и шероховатостей. С другой стороны, такое рассеяние происходит не равномерно во все стороны, а имеет определенную структуру.

Обнаружено, что конечность параметра решетки приводит к тому, что при определенных углах падения на границу, фононы преломляются в обратную сторону. Описано новое семейство колебаний решетки, в которые вовлечены только атомы, находящиеся вблизи границы кристаллов. Предсказано, что тепловые потоки в плоскости, параллельной границе, испытывают на границе разрыв.

Основным результатом работы является доказательство того, что колебания атомов в плоскости границы слабо взаимодействуют колебаниями по другую сторону границы, кроме специальных резонансных случаев. В случае падения на границу фонона под прямым углом, поперечно поляризованные фононы имеют много меньший коэффициент прохождения фонона через границу, чем продольно поляризованные. Для падения под произвольным углом, коэффициенты прохождения фононов всех поляризаций меньше, чем сосчитанные по теории упругости, даже для малых частот. Учет этого фактора приводит к тому, что вычисляемое значение сопротивления Капицы, оказывается приблизительно в три раза меньше.

Глава 3

Сопротивление Капицы в одномерной цепочке

Для расчета сопротивления Капицы нужно последовательно решить две задачи. Во-первых, найти амплитуды прохождения и отражения фононов. Обсуждению этой проблемы были посвящены первые две главы настоящей диссертации. Во-вторых, исходя из известных амплитуд отражения и прохождения, нужно рассчитать скачек температуры на границе при заданном тепловом потоке. Решение этой задачи требует применения методов физической кинетики. В этой главе мы рассмотрим сначала простой, одномерный случай, в котором можно получить точное, аналитическое решение.

В многочисленных работах посвященных теории граничного теплосопротивления [8, 15, 31, 32], рассчитывается тепловой поток через границу при данных температурах веществ; при этом, функция распределения частиц – переносчиков тепла в веществе, полагается равновесной функцией распределения с соответствующей температурой. Между тем, наличие постоянного теплового потока через границу, означает наличие такого же потока и в веществе, а следовательно, функция распределения отличается от равновесной. В этой главе мы введем функции распределения и граничные условия для функций распределения, аналогично тому, как это делается для однородного вещества, при наличии градиента температуры, то есть, методом Энского-Чепмена [43]. Оказывается, что для границы двух кристаллов, это приводит к существенным поправкам к рассчитываемому значению граничного теплосопротивления [44].

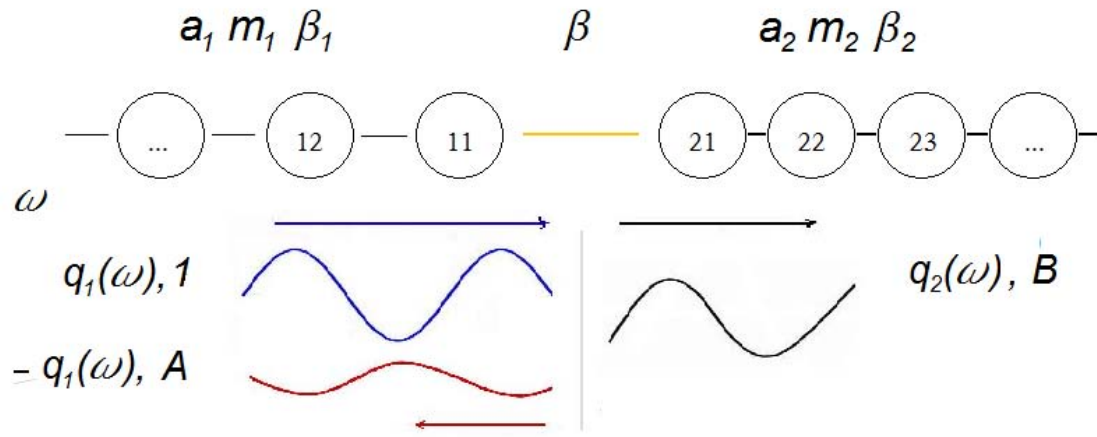


Рис. 3.1. Процесс распространения колебаний по двум связанным полубесконечным одномерным цепочкам. Обозначено: q_j , A_j и ω — параметры волны, β_j , m_j — параметры цепочек, индекс $j = 1, 2$ — номера сред. β — параметр связи цепочек на границе сред, которая обозначена вертикальной линией. В среде 1 имеются падающая и отраженная волны. Считается, что падающая волна имеет единичную амплитуду.

3.1. Некорректность формулы Ландауэра для большого коэффициента прохождения

Рассмотрим простейшую модель границы двух кристаллов, уже описанную во введении — единую одномерную цепочку, которая характеризуется набором упругих констант β_1, β_2, β , определяющих взаимодействия между атомами внутри сред и на границе. Массы атомов веществ m_1, m_2 , межатомные расстояния обозначены a_1, a_2 (рис.1). Ангармонизмом колебаний пренебрегаем. Если на границу падает плоская волна заданной частоты ω , и единичной амплитуды, то возникают отраженная волна с амплитудой $A_{L,R}$ и прошедшая волна с амплитудой $B_{R,L}$ (индексы расставлены для случаев падения волны слева и справа, соответственно). Колебания такого вида далее будут называться "сшитыми". Для дальнейшего, существенны следующие свойства решения: $|A_L| = |A_R| = |A|$, $|B_L|^2 = \frac{v^L}{v^R}(1 - A^2)$, $|B_R|^2 = \frac{v^R}{v^L}(1 - |A|^2)$, где нижние индексы 1, 2 означают, что волна падает на границу слева или справа, соответственно, v_i - групповые скорости. Приведенные соотношения выражают сохранение тепло-

вого потока. Важно, что сумма квадратов амплитуд отражения и прохождения не равна единице, то есть квадраты амплитуд отраженной и прошедшей волн не могут быть интерпретированы как вероятности отражения и прохождения фонона.

В [34], тепловой поток находится из следующих соображений, по сути совпадающих с теми, которые используются в модели акустического рассогласования (Acoustic Mismatch Model, далее АММ). Пусть цепочка колеблется на некоторой определенной частоте. Число фононов данной частоты однозначно связано с температурой распределением Бозе-Эйнштейна, так что формально можно говорить о температуре в системе, состояние которой однозначно определяется числом заполнения лишь одного состояния, что в дальнейшем и будет делаться. Для рассматриваемой модели, при определенной частоте, существует два решения, соответствующие падению волны на границу слева и справа. Если считать, что температура посчитанная по числам заполнения падающих слева (справа) фононов это и есть температура вещества слева (справа), и затем посчитать тепловой поток через границу как сумму потоков энергий связанных с каждым из фононов системы, линеаризовать по разности температур, а затем проинтегрировать по всем частотам:

$$q = \Delta T \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} t \frac{\partial n_0}{\partial T} \hbar \omega d\omega, \quad (3.1)$$

где $t = 1 - |A|^2$ - коэффициент прохождения, $T \approx T_1 \approx T_2$ - температура вещества, $\Delta T = T_1 - T_2 \ll T$, разность температур. Следует оговорить, что хотя интегрирование формально ведется от нуля до бесконечности, в действительности, коэффициент прохождения обращается в ноль для частот превышающих максимально возможную частоту колебаний в одном из веществ $\omega > \min[\omega_{m1}, \omega_{m2}]$. Передача энергии фононами с частотами $\max[\omega_{m1}, \omega_{m2}] > \omega > \min[\omega_{m1}, \omega_{m2}]$ возможна только с учетом неупругих процессов [35].

Легко убедиться в том, что при $t \approx 1$, расчет по формуле (1) не корректен.

Действительно, формально применим (1) для однородной цепочки, то есть для случая $\beta_1 = \beta_2 = \beta$, $m_1 = m_2$, $a_1 = a_2$. Очевидно, в этом случае $t = 1$, и никакого скачка температуры на "границе" не будет, так как в однородной среде скачки температуры невозможны. Однако, формула (1) дает конечный поток тепла при скачке температуры, что было впервые отмечено еще в [32]. Можно ожидать, что в "правильной" формуле, в подынтегральном выражении появится множитель вида $\frac{1}{(1-t)^\alpha}$, тогда в однородной среде конечный скачек температуры приводит к бесконечному тепловому потоку, или, проще говоря, скачек температуры невозможен. Для более простой модели двух связанных гармонических струн, такая формула была впервые выведена в работе [45], причем α оказалась равной единице. Там же был предложен способ вывода на основе соответствующе модифицированного метода функции Грина, причем результат получился точно таким же. По поводу современного использования метода функции Грина в задаче вычисления теплосопротивления см. [41] и литературу там. Далее будет выведена формула для расчета теплосопротивления Капицы с помощью модифицированного метода Энскога-Чепмена.

Чтобы понять, в чем же ошибка в выводе формулы (1), вернемся к рассмотрению однородной цепочки. Для заданной частоты у нее также есть два решения: волна бегущая слева-направо, и волна бегущая справа-налево. Состояние системы при данной частоте определяется двумя числами заполнения: n^- , n^+ соответственно. Следуя приведенной выше схеме, нужно было бы определить температуры, слева и справа, из уравнений

$$n^- = \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{T^L} - 1}, \quad n^+ = \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{T^R} - 1}. \quad (3.2)$$

Тогда, при наличии потока тепла, $n^- \neq n^+$, соответственно, $T^L \neq T^R$, то есть существует скачек температуры в однородной среде, что, как уже отмечалось, не физично.

В такой ситуации, следуя Энскогу и Чепмену, температуру нужно опреде-

леть из уравнения

$$n_0 = \frac{n^+ + n^-}{2} = \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{T} - 1}, \quad (3.3)$$

а тепловой поток

$$q = \hbar\omega v(\chi^- - \chi^+), \quad (3.4)$$

где v - групповая скорость, $\chi^- = n^- - n_0$, $\chi^+ = n^+ - n_0$ - неравновесная добавка к функции распределения, удовлетворяющая условию $\chi^- + \chi^+ = 0$. В таком случае, температура вдоль всей цепочки постоянна, даже при наличии теплового потока, как и должно быть, без учета ангармонизма колебаний. Ведь, в этом случае, фононы ни на чем не рассеиваются, и теплопроводность бесконечна.

3.2. Сшивка функций распределения на границе

Вернемся к рассмотрению цепочки с границей и, вновь, будем говорить о колебаниях на некоторой определенной частоте. Как уже было отмечено выше, в этом случае, существует два решения в виде сшитых мод, однако нельзя считать температуру веществ исходя из чисел заполнения этих мод - это было бы эквивалентно вычислению температуры по числу заполнения фононов летящих только в сторону границы.

Можно было бы, как это делается в [15], ввести отдельную температуру для колебаний вблизи поверхности, то есть сшитых мод. При таком подходе, их температура отличается от температур каждого из веществ, и передача тепла происходит через неупругие столкновения сшитых мод с обычными фононами. Такой способ, однако, физически не прозрачен и чрезвычайно громоздок. Попытка проанализировать уравнения, при таком подходе, требует очень сильных огрублений.

Вместо этого, попробуем перенести определение температуры по Энскогу-Чепмену на этот случай, то есть, вычислять температуру через среднее арифметическое чисел заполнения фононов, летящих к границе и от границы, как

слева, так и справа. Для этого, перейдем от базиса сшитых мод к базису обычных плоских волн. Введем N^L, N^R – числа заполнения сшитых мод, n^{L-}, n^{L+} – числа заполнения фононов падающих на границу и летящих от границы, соответственно, в веществе слева и n^{R+}, n^{R-} – то же, для фононов в веществе справа от границы.

Нужно сделать переход от N^L, N^R к $n^{L-}, n^{L+}, n^{R-}, n^{R+}$. Для этого выразим амплитуды колебаний атомов слева и справа от границы через операторы рождения и уничтожения двумя различными способами. Обозначим \hat{C}^L, \hat{C}^R операторы уничтожения сшитых мод, \hat{c}_-^L, \hat{c}_+^L операторы уничтожения фононов летящих вправо и влево, соответственно, в веществе слева; ν_L, ν_R обозначают нормировочные постоянные для сшитых мод, η_L, η_R для обыкновенных фононов слева и справа от границы, соответственно. Оператор смещения n -того атома слева от границы равен:

$$\begin{aligned}\hat{u}_n &= \nu_L \hat{C}^L (e^{-ika_1 n} + A e^{ika_1 n}) + \nu_R \hat{C}^R B_L e^{ika_1 n} = \\ &= \nu_L \hat{C}^L e^{-ika_1 n} + (\nu_L A \hat{C}^L + \nu_R B_L \hat{C}^R) e^{ika_1 n},\end{aligned}\quad (3.5)$$

с другой стороны

$$\hat{u}_n = \eta_L (\hat{c}_-^L e^{-ika_1 n} + \hat{c}_+^L e^{ika_1 n}).\quad (3.6)$$

Сравнивая (5) и (6), находим, что

$$\begin{aligned}\hat{c}_-^L &= (\nu^L / \eta^R) \hat{C}^L, \\ \hat{c}_+^L &= (\nu_L / \eta_L) A \hat{C}^L + (\nu_R / \eta_L) B_R \hat{C}^R.\end{aligned}\quad (3.7)$$

Теперь

$$\begin{aligned}n^{L-} &= \langle n^{L-} n^{L+} n^{R-} n^{R+} | c_-^{L+} c_-^L | n^{L-} n^{L+} n^{R-} n^{R+} \rangle = \\ &= (\nu_L / \eta_L)^2 \langle N_L N_R | C^{L+} C^L | N^L N^R \rangle = (\nu_L / \eta_L)^2 N^L.\end{aligned}\quad (3.8)$$

Проделав аналогичные вычисления для других чисел заполнения, получаем

$$\begin{cases} n^{L-} = (\nu_L/\eta_L)^2 N^L \\ n^{L+} = (\nu_L/\eta_L)^2 |A|^2 N^L + (\nu_R/\eta_L)^2 |B_R|^2 N^R \\ n^{R+} = (\nu_R/\eta_R)^2 N^R \\ n^{R-} = (\nu_R/\eta_R)^2 |A|^2 N^R + (\nu_L/\eta_R)^2 |B_L|^2 N^L . \end{cases} \quad (3.9)$$

Подставляем первое и третье уравнения во второе и четвертое и получаем:

$$\begin{cases} n^{L+} = |A|^2 n^{L-} + (\eta_R/\eta_L)^2 |B_R|^2 n^{R+} \\ n^{R-} = (\eta_L/\eta_R)^2 |B_L|^2 n^{L-} + |A|^2 n^{R+} . \end{cases} \quad (3.10)$$

Таким образом, мы получили условия сшивки функций распределения на границе. Подходящие условия, связывающие нормировочные постоянные η_L, η_R будут выведены далее.

Теперь можно ввести

$$n_0^{L,R} = \frac{n^{L,R-} + n^{L,R+}}{2}, \quad (3.11)$$

с другой стороны

$$n_0^{L,R} = \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{T^{L,R}} - 1}, \quad (3.12)$$

Это и есть искомое определение температур для цепочки с границей.

С математической точки зрения, система уравнений (10) означают следующее. Пространство состояний цепочки, колеблющейся на фиксированной частоте, двумерно. Когда мы переходим в базис из четырех основных состояний, те состояния, которые в действительности могут реализоваться, образуют плоскость в четырехмерном пространстве. Система уравнений (10) — это как раз и есть уравнения этой плоскости.

С физической точки зрения, уравнения (10) выражают то простое соображение, что фононы, летящие от границы складываются из тех, что упали на границу с той же стороны и отразились, и тех, что упали на границу с другой стороны и прошли через нее. То, что в коэффициентах стоят именно квадраты амплитуд, также заранее понятно, так как число фононов в данной моде

пропорционально энергии колебаний данной моды, а энергия пропорциональна квадрату амплитуды.

Таким образом, понятно, что прием расширения базиса, который может сначала показаться несколько искусственным, в действительности, имеет вполне простой и наглядный физический смысл. Он так же позволяет распространить принятое в кинетике определение температур для неравновесных систем, на колебания решетки вблизи границы между двумя кристаллами.

3.3. Сопротивление Капицы

Уравнения (10,11,12) образуют замкнутую систему уравнений. Решение производится в обратном порядке. Зная температуры, находим $n_0^{L,R}$, подставляя (12) в (11), находим n^{L-} и n^{R+} , подставляем в (10) и находим n^{L+} , n^{R-} . Зная все числа заполнения, находим тепловой поток. Вводя обозначение $\chi^{L,R} = \chi^{L,R-} - \chi^{L,R+} = n^{L,R-} - n^{L,R+}$, находим

$$\begin{aligned}\chi^L &= \frac{1}{A^2}[(1 - A^2)n_0^L - (\eta_R/\eta_L)^2 B_R^2 n_0^R], \\ \chi_R &= \frac{1}{A^2}[(\eta_L/\eta_R)^2 B_L^2 n_0^L - (1 - A^2)n_0^R].\end{aligned}\quad (3.13)$$

Тепловой поток должен быть одинаков по обе стороны границы, откуда

$$v^L \chi^L = v^R \chi^R \quad (3.14)$$

или

$$\begin{aligned}v^L[(1 - A^2)n_0^L - (\eta_R/\eta_L)^2 B_R^2 n_0^R] &= \\ = v^R[(\eta_L/\eta_R)^2 B_L^2 n_0^L - (1 - A^2)n_0^R].\end{aligned}\quad (3.15)$$

Уравнение (15) выполнено для любых значений n_0^L, n_0^R , откуда следует, что

$$(\eta_L/\eta_R)^2 B_L^2 = (v^L/v^R)t, \quad (\eta_R/\eta_L)^2 B_R^2 = (v^R/v^L)t \quad (3.16)$$

Используя $B_L^2 = \frac{v_L}{v_R}t$, $B_R^2 = \frac{v_R}{v_L}t$, получаем

$$\eta_L = \eta_R. \quad (3.17)$$

Это и есть условие для нормировочных постоянных. Подставляя (17) в (13) получаем

$$\begin{aligned}\chi^L &= \frac{1}{v^L} \frac{t}{1-t} [v^L n_{10} - v^R n_{20}] , \\ \chi^R &= \frac{1}{v^R} \frac{t}{1-t} [v^L n_{10} - v^R n_{20}] .\end{aligned}\tag{3.18}$$

Здесь удобно перейти к непрерывному пределу, заменив $n_0^{L,R} \rightarrow n_0^{L,R} \frac{dk}{2\pi}$, а затем воспользовавшись $v = \frac{dw}{dk}$, $\frac{d\omega}{dk} n_0^{L,R} dk = n_0^{L,R} d\omega$. После чего, можно линейризовать выражение по разности температур, в предположении ее малости. Чтобы получить полный тепловой поток, нужно подставить в (4) и проинтегрировать по всем частотам. Окончательно получаем:

$$q = \Delta T \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{t}{1-t} \frac{\partial n_0}{\partial T} \hbar \omega d\omega.\tag{3.19}$$

Видно, что при малых t , полученная формула переходит в формулу из статьи [34], аналогичную АММ. Сходная формула была выведена в работе [45], из других соображений. Приведенный метод вывода, с помощью условий сшивки функций распределения на границе, удобен тем, что простым введением дополнительных индексов, обобщается на трехмерный случай.

Выражение (19) выведено при сильном упрощающем предположении, что уравнение (11) выполнено для каждой частоты по-отдельности. В действительности, имеет место гораздо более слабое интегральное соотношение

$$\int_0^{\omega_m^{L,R}} n_0^{L,R} \hbar \omega d\omega = \int_0^{\omega_m^{L,R}} \frac{n^{L,R-} + n^{L,R+}}{2} \hbar \omega d\omega.\tag{3.20}$$

Решая задачу при таком условии, получается следующее выражение для теплового потока:

$$q = \Delta T \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{t}{1-t} \frac{\partial n_0}{\partial T} (1 + f(\omega)) \hbar \omega d\omega,\tag{3.21}$$

отличающееся от (19) подынтегральным множителем $(1 + f(\omega))$. При этом, $f(\omega)$ — знакопеременная функция, порядка единицы. Множитель $\frac{1}{(1-t)}$ сохраняется.

Нахождение $f(\omega)$ требует совместного решения уравнений Больцмана для фононов по обе стороны границы, с условием сшивки функций распределения (10, 17):

$$\begin{cases} n^{L+} = |A|^2 n^{L-} + |B_R|^2 n^{R+} \\ n^{R-} = |B_L|^2 n^{L-} + |A|^2 n^{R+} \end{cases} \quad (3.22)$$

Это и есть обобщение метода Энскога-Чепмена на случай границы двух кристаллов. Таким образом, использование модифицированного метода Энскога-Чепмена позволяет, в принципе, получить более точное выражение для теплосопротивления Капицы.

Нахождение $f(\omega)$ требует совместного решения уравнений Больцмана для фононов по обе стороны границы, с условием сшивки функций распределения (10). Выражение (19) можно считать более или менее точной приближенной оценкой.

3.4. Сравнение с экспериментом

Попробуем провести приближенное сравнение с экспериментом. В статье [7] сравниваются результаты эксперимента и расчета с помощью модели акустического рассогласования (Acoustic Mismatch Model, далее АММ), в которой используется формула (1) обобщенная на трехмерный случай (производится интегрирование по компонентам волнового вектора фононов, параллельным границе, более сложно определяется коэффициент прохождения t). Так как (19) отличается от (1) лишь множителем $\frac{1}{1-t}$, в случае, если t не зависит от ω , можно просто домножить результат расчета с помощью АММ на соответствующий множитель. При низких частотах, коэффициент прохождения может быть найден из теории упругости [7]:

$$t(0) = \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}, \quad (3.23)$$

где Z_i - так называемый акустический импеданс. $Z_i = v_i \rho_i$, где v_i - скорость звука, ρ_i - плотность в i -том веществе. Так как в действительности, коэффици-

ент прохождения уменьшается с ростом частоты (что учтено в [7]), $\frac{1}{1-t}$ так же уменьшается, так что итоговый результат (табл. 1) получается завышенным.

Кроме того, как показано в Главе 3, коэффициент прохождения поперечно поляризованных фононов много меньше, чем коэффициент прохождения продольно поляризованных фононов, что приводит к эффективному увеличению сопротивления Капицы в три раза, что также должно учитываться в вычислениях.

	$1/(1-t)$	Эксп.	АММ	АММ(испр.)
Pb	2.5	3	0.05	0.06
Au	50	4	0.4	6
Al	2.5	5	5	4
Ti	10	9	7	20

Таблица 3.1. Теплопроводность Капицы для границы различных металлов с алмазом, в единицах $10^3 \text{ }^{-2} \text{ }^{-1}$. В столбце "АММ(испр.)" представлены результаты расчета с помощью АММ домноженные на $\frac{1}{3(1-t)}$

3.5. Выводы

Данные, приведенные в таблице для золота, алюминия и титана оказываются, как и ожидалось завышенными. Это можно объяснить во-первых, уже приведенным в предыдущем разделе соображением о грубости оценки, во-вторых, не идеальностью образцов. Как показано в [7], шероховатости поверхности, приводят к понижению теплопроводности Капицы, соответственно, расчеты без учета шероховатости, должны завышать оценку.

Значение теплосопроводности для свинца, полученное с учетом поправки, оказывается, хотя и большим, чем рассчитанное с помощью АММ, но все же много меньшим, чем экспериментально измеренное. Это указывает на то, что для границ материалов с существенно различным акустическим импедансом,

требуется учет неупругой передачи энергии от фононов к электронам, например с помощью механизмов предложенных в [8] и [35].

Глава 4

Сопротивление Капицы в трехмерном случае

В предыдущей главе мы рассмотрели сопротивление Капицы в одномерной цепочке. Как и в случае с динамикой решетки, такое рассмотрение может только помочь качественно понять физические закономерности.

В первом подразделе этой главы мы выведем условия сшивки функций распределения в трехмерном случае. Далее рассмотрим влияние возмущения функции распределения границей на вычисляемое значение сопротивления Капицы.

Важную роль здесь играет взаимодействие электронов с фононами вблизи границы. Матричный элемент взаимодействия фононов в диэлектрике с электронами в металле изучался в многочисленных работах [8, 9, 15, 16] посвященных теории граничного теплосопротивления. Однако, мы рассмотрим эффективный вклад в сопротивления Капицы обусловленный взаимодействием электронов и фононов в металле, имеющих различные температуры из-за возмущения границей. Влияние границы на функцию распределения изучалось ранее для случая границы нормальной и сверхпроводящей фаз в сверхпроводниках второго рода [46] и для абстрактного Бозе-газа при низкой температуре [47]. Ниже будет изложена соответствующая теория для случая границы металла и диэлектрика.

4.1. Уравнение сшивки в трехмерном случае

Проведем вывод условий сшивки аналогично тому, как это делалось в случае одномерной цепочки. Выразим оператор отклонения n -ого атома в левом кристалле через операторы рождения и уничтожения обычных фононов:

$$\vec{u}_{nj} = \sum_{\alpha, \pm} \nu_L \left(\hat{c}_{\alpha \pm}^L \vec{e}_{\alpha} e^{i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}_{||, n - q_x n_x})} + \hat{c}_{\alpha \pm}^{L+} \vec{e}_{\alpha}^* e^{-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}_{||, n - q_x n_x})} \right), \quad (4.1)$$

где введены сокращения: $\alpha = \{\omega, \vec{q}_{\parallel}, j\}$ – совокупность квантовых чисел, определяющих состояние фонона (частота, параллельная границе компонента волнового вектора, ветвь колебаний), нижний индекс плюса или минуса определяет, в какую сторону движется фонон, то есть знак q_x , $\nu_L(\omega) = \sqrt{\hbar/2N^L m_j^L \omega_q}$ – нормировочная постоянная.

Обозначим теперь $A_{\alpha\beta}, B_{\alpha\beta}$ – амплитуды отражения и прохождения, соответственно, в состояние β , в случае когда падающая волна характеризовалась параметром α . Выражение оператора отклонения n -ого атома в левом кристалле через операторы рождения и уничтожения сшитых фононов:

$$\begin{aligned} \hat{u}_{nj} = \sum_{\alpha} \mu_L \left[\hat{C}_{\alpha}^L \left(\vec{e}_{\vec{q}_{\parallel}, j} e^{i(\omega t - \vec{q}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel, n} - q_x n_x)} + \sum_{\beta} A_{\beta\alpha}^L e^{i(\omega t - \vec{q}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel, n} + q_x n_x)} \right) + H.C. \right] + \\ + \sum_{\alpha} \mu_R \left[\hat{C}_{\alpha}^R \left(\sum_{\beta} B_{\beta\alpha}^L e^{i(\omega t - \vec{q}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel, n} + q_x n_x)} \right) + H.C. \right], \end{aligned} \quad (4.2)$$

где μ_L, μ_R – нормировочные постоянные сшитых фононов, в случае, если падающая на границу волна приходит из левого или правого кристалла, соответственно.

Сравнивая выражения (1) и (2), находим, что

$$\begin{aligned} \nu_L \hat{C}_{\alpha-}^L &= \mu_L \hat{C}_{\alpha}^L \\ \nu_L \hat{C}_{\alpha+}^L &= \mu_L \sum_{\beta} A_{\beta\alpha}^L \hat{C}_{\beta}^L + \mu_R \sum_{\beta} B_{\beta\alpha}^L \hat{C}_{\beta}^R. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Аналогичное выражение можно записать и для операторов уничтожения фононов в правом кристалле:

$$\begin{aligned} \nu_R \hat{C}_{\alpha+}^R &= \mu_R \hat{C}_{\alpha}^R \\ \nu_R \hat{C}_{\alpha-}^R &= \mu_L \sum_{\beta} B_{\beta\alpha}^L \hat{C}_{\beta}^L + \mu_R \sum_{\beta} A_{\beta\alpha}^L \hat{C}_{\beta}^R. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Откуда, аналогично тому, как это делалось в предыдущей главе, находим, что числа заполнения обычных и сшитых фононов связаны соотношением

$$\begin{aligned} n_{\alpha}^{L-} &= \left(\frac{\mu_L}{\nu_L} \right)^2 N_{\alpha}^L \\ n_{\alpha}^{L+} &= \left(\frac{\mu_L}{\nu_L} \right)^2 \sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}^L|^2 N_{\beta}^L + \left(\frac{\mu_R}{\nu_L} \right)^2 \sum_{\beta} |B_{\beta\alpha}^L|^2 N_{\beta}^R. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Совершенно аналогичные выражения могут быть записаны также для фононов правой части:

$$\begin{aligned} n_{\alpha}^{R+} &= \left(\frac{\mu_R}{\nu_R} \right)^2 N_{\alpha}^R \\ n_{\alpha}^{R-} &= \left(\frac{\mu_R}{\nu_R} \right)^2 \sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}^R|^2 N_{\beta}^R + \left(\frac{\mu_L}{\nu_R} \right)^2 \sum_{\beta} |B_{\beta\alpha}^R|^2 N_{\beta}^L. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Затем, воспользовавшись верхними уравнениями из систем (4,5), отбросим числа заполнения сшитых фононов, и получим:

$$\begin{aligned} n_{\alpha}^{L+} &= \sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}^L|^2 n_{\beta}^{L-} + \left(\frac{\nu_R}{\nu_L} \right)^2 \sum_{\beta} |B_{\beta\alpha}^L|^2 n_{\beta}^{R+} \\ n_{\alpha}^{R-} &= \sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}^R|^2 n_{\beta}^{R+} + \left(\frac{\nu_L}{\nu_R} \right)^2 \sum_{\beta} |B_{\beta\alpha}^R|^2 n_{\beta}^{L-}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Теперь нужно найти отношение нормировочных постоянных в формуле (7). Для этого воспользуемся тем, что для каждой из сшитых мод колебаний поток энергии к границе и от границы сохраняется, или, что тоже самое, сохраняется поток энергии в направлении оси x . Поток энергии вдоль x пропорционален скорости волны в направлении x , плотности вещества и квадрату амплитуды волны. Таким образом, имеем:

$$\begin{aligned} \rho^L v_{x,\alpha}^L &= \rho^L \sum_{\beta} |A_{\alpha\beta}^L|^2 v_{x,\beta}^L + \rho^R \sum_{\beta} |B_{\alpha\beta}^R|^2 v_{x,\beta}^R \\ \rho^R v_{x,\alpha}^R &= \rho^R \sum_{\beta} |A_{\alpha\beta}^R|^2 v_{x,\beta}^R + \rho^L \sum_{\beta} |B_{\alpha\beta}^L|^2 v_{x,\beta}^L. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Вообще говоря, поток энергии волны также пропорционален квадрату ее частоты [104], однако мы не рассматриваем неупругое (с изменением частоты)

рассеяние фононов на границе, и частоты справа и слева взаимно сокращаются.

Запишем равенство потоков тепла слева и справа через числа заполнения фононов

$$\sum_{\alpha} (n_{\alpha}^{L-} - n_{\alpha}^{L+}) v_{x,\alpha}^L \hbar \omega = \sum_{\alpha} (n_{\alpha}^{R-} - n_{\alpha}^{R+}) v_{x,\alpha}^R \hbar \omega. \quad (4.9)$$

Выразим числа заполнения фононов летящих от границы через числа заполнения фононов летящих к границе с помощью условий сшивки (7)

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} \left[n_{\alpha}^{L-} - \sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}^L|^2 n_{\beta}^{L-} - \left(\frac{\nu_R}{\nu_L} \right)^2 \sum_{\beta} |B_{\beta\alpha}^L|^2 n_{\beta}^{R+} \right] v_{x,\alpha}^L \hbar \omega = \\ & = \sum_{\alpha} \left[\sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}^R|^2 n_{\beta}^{R+} + \left(\frac{\nu_L}{\nu_R} \right)^2 \sum_{\beta} |B_{\beta\alpha}^R|^2 n_{\beta}^{L-} - n_{\alpha}^{R+} \right] v_{x,\alpha}^R \hbar \omega. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Соберем с одной стороны все слагаемые, содержащие n^{L-} , а с другой все содержащие n^{R+}

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} \left[n_{\alpha}^{L-} - \sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}^L|^2 n_{\beta}^{L-} - \left(\frac{\nu_L}{\nu_R} \right)^2 \sum_{\beta} |B_{\beta\alpha}^R|^2 n_{\beta}^{L-} \right] v_{x,\alpha}^L \hbar \omega = \\ & = \sum_{\alpha} \left[\sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}^R|^2 n_{\beta}^{R+} + \left(\frac{\nu_R}{\nu_L} \right)^2 \sum_{\beta} |B_{\beta\alpha}^L|^2 n_{\beta}^{R+} - n_{\alpha}^{R+} \right] v_{x,\alpha}^R \hbar \omega. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Теперь заметим, что во всех двойных суммах входящих в выражение можно переставить местами немые индексы α и β по которым производится суммирование:

$$\sum_{\alpha\beta} |A_{\beta\alpha}^L|^2 n_{\beta}^{L-} v_{x,\alpha}^L = \sum_{\beta\alpha} |A_{\alpha\beta}^L|^2 n_{\alpha}^{L-} v_{x,\beta}^L. \quad (4.12)$$

Аналогично для трех оставшихся сумм такого вида. Прделав такое преобразо-

вание с уравнением (11) получаем

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} n_{\alpha}^{L-} \left[v_{x,\alpha}^L - \sum_{\beta} |A_{\alpha\beta}^L|^2 v_{x,\beta}^L - \left(\frac{\nu_L}{\nu_R} \right)^2 \sum_{\beta} |B_{\alpha\beta}^R|^2 v_{x,\beta}^R \right] \hbar\omega = \\ & = \sum_{\alpha} n_{\alpha}^{R+} \left[\sum_{\beta} |A_{\alpha\beta}^R|^2 v_{x,\beta}^R + \left(\frac{\nu_R}{\nu_L} \right)^2 \sum_{\beta} |B_{\alpha\beta}^L|^2 v_{x,\beta}^L - v_{x,\alpha}^R \right] \hbar\omega. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Так как равенство должно быть справедливым при любых n_{α}^{L-} , n_{α}^{R+} , выражения в квадратных скобках должны быть равны нулю. Сравнивая их с равенствами (8) находим, что это возможно только при $(\nu_R/\nu_L)^2 = \rho^L/\rho^R$. Окончательно получаем

$$\begin{aligned} n_{\alpha}^{L+} &= \sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}^L|^2 n_{\beta}^{L-} + \frac{\rho^R}{\rho^L} \sum_{\beta} |B_{\beta\alpha}^L|^2 n_{\beta}^{R+} \\ n_{\alpha}^{R-} &= \sum_{\beta} |A_{\beta\alpha}^R|^2 n_{\beta}^{R+} + \frac{\rho^L}{\rho^R} \sum_{\beta} |B_{\beta\alpha}^R|^2 n_{\beta}^{L-}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Таким образом, система уравнений (14) совместно с уравнениями Больцмана для фононов правого и левого кристаллов дают полную систему уравнений описывающую фононный теплоперенос через границу. Решение такой системы в общем случае представляет значительные трудности.

Возмущение границей функции распределения приводит к тому, что тепло вблизи границы распространяется менее эффективно, что приводит к дополнительному эффективному вкладу в сопротивление Капицы. Назовем такой вклад релаксационным. Далее будет рассмотрен случай границы металла и диэлектрика, в котором можно приближенно найти релаксационный вклад, не решая уравнения Больцмана. Оказывается, что и точные условия сшивки функции распределения фононов на границе в этом случае не существенны.

4.2. Релаксационное сопротивление

В [48] показано, что тепловое равновесие в каждой из основных подсистем металла, электронов и решетки, устанавливается быстрее, чем равновесие меж-

ду подсистемами. До сих пор считалось, что этот эффект важно учитывать только при протекании мощных токов [48–50]. В этом случае оказывается, что температура электронного газа T_e больше температуры решетки – газа фононов T_{ph} . Из-за отсутствия теплового равновесия тогда возникают поправки к законам Ома и Джоуля - Ленца.

Легко представить себе, что подобный эффект перегрева или переохлаждения электронов по сравнению с фононной составляющей будет иметь место и на границе металла с диэлектриком.

Предположим, что слой металла нагревается или охлаждается с одной стороны, а с другой стороны граничит с диэлектриком. Фононы из металла переходят в диэлектрик или фононы из диэлектрика переходят в металл и этот тепловой поток, в силу закона Фурье, понижает или повышает температуру решетки металла. Теплота от электронного газа непосредственно в диэлектрик не проходит и из диэлектрика непосредственно тепло не получает. Электроны нагревают или охлаждают решетку в металле, и только затем эта теплота через фононную составляющую передается в диэлектрик. Этот ангармонический процесс и есть проявление разности температур электронной и фононной подсистем, возникающей в металле из-за наличия границы с диэлектриком.

Такая ситуация имеет место, например, при размещении металлической пленки на диэлектрической подложке или в углеродных структурах, где граничат алмазоподобные диэлектрические области и графитоподобные области с металлическими свойствами. Такая же ситуация имеет место в материалах обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью, а также во многих других случаях. Температура на границе двух сред всегда испытывает скачок ΔT , который в первом приближении можно считать пропорциональным непрерывному тепловому потоку. Такая зависимость похожа на закон Ома и поэтому коэффициент пропорциональности между скачком температуры и тепловым потоком называется тепловым сопротивлением или сопротивлением Капицы r . Теплосопротивление является характеристикой границы и потому знать его чрезвы-

чайно важно при любых тепловых расчетах систем, в которых есть граница сред.

Схожая ситуация изучалась в работе [46], для случая сверхпроводника второго рода. В этой работе рассматривается влияние границ между сверхпроводящей и нормальной фазами на теплопроводность сверхпроводника. Релаксационный вклад в теплосоппротивление на границе возникает из-за того, что в нормальной фазе вблизи границы тепло переносится только электронами с энергией большей, чем ширина энергетической щели в сверхпроводнике Δ . За счет этого возникает вклад в тепловое сопротивление. Другими словами, неравновесный вклад в теплосоппротивление обусловлен только неравновесностью функции распределения электронов, перенос тепла фононами не учитывается. В случае границы металл-диэлектрик, рассматриваемом в этой работе, также имеет место отличие функций распределения электронов и фононов, от функций распределения в однородной среде при постоянном тепловом потоке. Это вносит дополнительный вклад в релаксационное сопротивление, подобный рассмотренному в [46]. Однако, как показано в [48], равновесие в каждой из подсистем устанавливается быстрее, чем равновесие между ними. Поэтому, в отличие от [46], основной вклад в релаксационное сопротивление дает обмен энергией между электронами и фононами. Это также, дает возможность описывать каждую из подсистем в терминах локальных температур.

Далее, сопротивление Капицы будет вычислено с учетом ангармонического процесса и проведено сравнение с экспериментом. Оказалось, что в предлагаемой модели, сопротивление Капицы не зависит от характеристик диэлектрика, а полностью определяется характеристиками металла. Этот эффект наблюдался в [51].

4.2.1. Постановка задачи

Так как тепловой поток пропорционален градиенту температуры, из обращения в ноль теплового потока электронов на границе, следует, что и градиент

температуры электронов на границе также равен нулю. Напротив, для фононов, тепловой поток, а значит и градиент температуры не обращается в ноль. Это значит, что температуры электронов и фононов вблизи границы различны. Запишем кинетические уравнения Больцмана для электронов и фононов (в отсутствии внешнего поля):

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{ph}}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial N_{ph}}{\partial \vec{r}} &= St_{ph-ph}(N_{ph}) + St_{ph-e}(N_{ph}) \\ \frac{\partial n_e}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial n_e}{\partial \vec{r}} &= St_{e-ph}(n_e) + St_{e-e}(n_e) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Здесь (индексы ph, e далее опускаются):

$St_{ph-e}(N_k) = \int \frac{2d^3p}{(2\pi)^3} w(p; p', k) [n_p(1 - n_{p'})(1 + N_k) - n_{p'}(1 - n_p)N_k] \delta(\varepsilon_{p'} + \omega_k - \varepsilon_p)$ – интеграл столкновений фононов с электронами, $St_{e-ph}(n_p)$ – интеграл столкновений электронов с фононами [43].

Домножаем каждое из уравнений на энергию соответствующих частиц как функцию волнового вектора, и интегрируем по всем возможным значениям волнового вектора. Получаются следующие уравнения теплопереноса:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon_{ph}}{\partial t} = \text{div } \vec{q}_{ph} - \theta(T_{ph} - T_e) \\ \frac{\partial \varepsilon_e}{\partial t} = \text{div } \vec{q}_e - \theta(T_e - T_{ph}) \end{cases} \quad (4.16)$$

От обычных уравнений теплопереноса, полученные уравнения отличаются членами вида $\theta(T_e - T_{ph})$. Они описывают обмен энергией между двумя подсистемами, электронов и фононов, через столкновения, при линеаризации по разности температур.

$$\theta(T_e - T_{ph}) = \int \frac{2d^3p}{(2\pi)^3} \varepsilon_p St_{e-ph}(n_p) = - \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \omega_k St_{ph-e}(N_k). \quad (4.17)$$

В последнем равенстве легко убедиться непосредственной проверкой. В обычном случае, когда температуры всех частей системы совпадают, такие члены обращаются в ноль в силу закона сохранения энергии. В нашем случае, однако, энергия различных подсистем не сохраняется, так как из-за разности температур электронов и фононов, между ними происходит обмен энергией. Это и учитывается в членах содержащих $\theta(T_e - T_{ph})$.

4.2.2. Решение задачи

Проанализируем полученные уравнения. Вводим теплопроводности подсистем (здесь $i = e, ph$ тип частиц) $\vec{q}_i = -\kappa_i \text{grad} T_i$, причем $\kappa_e + \kappa_{ph} = \kappa$, сумма теплопроводностей подсистем равна теплопроводности всей системы. Ось x направляем перпендикулярно границе, и ноль на границе. Решаем в стационарном, одномерном случае, то есть $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow 0$, $\text{div} \rightarrow \frac{d}{dx}$. Получаем систему линейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, которая решается стандартным методом:

$$\begin{cases} q'_e = -\theta(T_e - T_{ph}) \\ q'_{ph} = -\theta(T_{ph} - T_e) \\ T'_e = -\frac{1}{\kappa_e} q_e \\ T'_{ph} = -\frac{1}{\kappa_{ph}} q_{ph} \end{cases} \quad (4.18)$$

Штрихом обозначена производная по x . Теперь нужно поставить граничные условия. Величина θ характеризует эффективность теплопередачи между подсистемами. Теперь необходимо поставить граничные условия. На большом расстоянии от границы существует тепловое равновесие. Температуры электронов и решетки там совпадают $T_e = T_{ph} = T$ и одинаково изменяются, обуславливая постоянный тепловой поток $q = -\kappa T'$ в металле с теплопроводностью κ . Потоки q_e и q_{ph} являются составляющими этого общего потока. Поэтому $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$ и

$$q_e = \frac{\kappa_e}{\kappa} q, \quad q_{ph} = \frac{\kappa_{ph}}{\kappa} q, \quad (4.19)$$

при $x \rightarrow \infty$. На границе металл – диэлектрик весь поток тепла обусловлен только распространением фононов. Следовательно:

$$q_{ph} = q, \quad q_e = 0, \quad (4.20)$$

при $x = 0$.

Уже из постановки задачи видно, что свойства диэлектрика не влияют на температуры электронов и фононов в металле и все дальнейшие результаты должны быть одинаковы для границы заданного металла с различными диэлектриками. Это подтверждает эксперимент. Поставленная задача легко решается. Получаем зависимость температур подсистем в металле.

$$T_{ph} = T_m - \frac{1}{\kappa}qx + \frac{\Lambda\kappa_e q}{\kappa\kappa_{ph}} \exp -\frac{x}{\Lambda}. \quad (4.21)$$

$$T_e = T_m - \frac{1}{\kappa}qx - \frac{\Lambda q}{\kappa} \exp -\frac{x}{\Lambda}; \quad (4.22)$$

В решение вошло характерное расстояние от границы, на котором происходит выравнивание температур электронного газа и решетки

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\kappa_{ph}\kappa_e}{\theta(\kappa_{ph} + \kappa_e)}}. \quad (4.23)$$

В это решение вошла постоянная T_m . Она выбрана так, чтобы при линейной экстраполяции T_e и T_{ph} из удаленной от границы области они бы при $x=0$ совпали.

Используя полученное решение, легко построить профили температуры. Обычно в эксперименте нагревается металл [7, 51, 57]. Именно такой случай изображен на Рис.1. В эксперименте исходят из линейной зависимости температуры от координаты внутри как диэлектрика, что верно, так и металла, что неверно. Обозначая температуры на границе, полученные при линейной экстраполяции температур из удаленных областей соответственно для диэлектрика T_d , а для металла T_m видим, что то, с чем сравнивают результаты измерения $\Delta T = T_d - T_m$ может существенно отличаться от реальности. В действительности разница температур фононов на границе $\Delta T_{ph} = T_m - T_{ph}(0)$. Эта величина больше той, которая, как считается, должна получиться экспериментально.

$$\Delta T_{ph} = \Delta T_m - \frac{\Lambda\kappa_e q}{\kappa\kappa_{ph}}. \quad (4.24)$$

Очевидно, эта величина меньше той, которую хотят увидеть при измерении. Если же измерять температуру электронов в металле на границе, то в скачок

температуры $\Delta T_e = T_m + T_e(0)$ или

$$\Delta T_e = \Delta T_m + \frac{\Lambda q}{\kappa}. \quad (4.25)$$

Вычисленные величины позволяют определить теплосопrotивление Капицы r , которое также можно разделить на теплосопrotивление, обусловленное скачком на границе температуры фононов r_{ph} и теплосопrotивление, обусловленное скачком температуры на границе из-за ангармонического, медленного процесса передачи тепла от решетки к электронам r_{rel} . Интервал, в котором должны лежать различия теплосопrotивления, выраженный через характерную длину, имеет вид

$$r_{rel} = \frac{\Lambda \kappa_e}{\kappa \kappa_{ph}}, \quad (4.26)$$

а выраженный через эффективность теплопередачи от решетки к электронам в металле, принимает вид

$$r_{rel} = (\kappa_{ph} \theta)^{-1/2} \left(\frac{\kappa_e}{\kappa_{ph} + \kappa_e} \right)^{3/2}. \quad (4.27)$$

Обычно в металле $\kappa_e \gg \kappa_{ph}$. Поэтому теплосопrotивление Капицы, обусловленное релаксацией энергии, можно выразить через два кинетических параметра металла

$$r_{rel} = (\kappa_{ph} \theta)^{-1/2}. \quad (4.28)$$

4.2.3. Сравнение с экспериментом

Несомненно, что соответствующие скачки температуры должны иметь место при прохождении теплового потока через любую границу металл – диэлектрик. Однако, для проверки существования релаксационного механизма появления скачка температуры на границе металла и диэлектрика, удобно анализировать тепловой скачок на такой границе, на которой скачок температуры, обусловленный фононами, ΔT_{ph} мал.

Оказывается, такими парами являются границы нитрида титана TiN, с оксидом марганца MgO, и того же нитрида титана с оксидом алюминия Al₂O₃

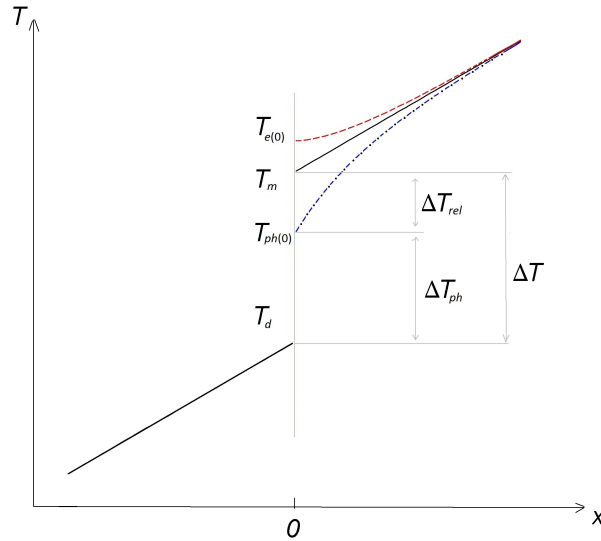


Рис. 4.1. Профиль температур на границе диэлектрика (слева) и металла (справа). В металле пунктиром изображена температурная зависимость электронов, пунктиром с точками изображена температура фононов. Сплошная линия - экстраполяция, приводящая к температуре металла на границе T_m . Обозначено: ΔT_{ph} - разница температур фононов на границе; ΔT_{rel} - релаксационный вклад в скачок температур.

[51]. Известно, что [7] на границах этих материалов для кристаллографических плоскостей $(0;0;1)$ и $(1;1;1)$ оксида марганца и $(0;0;0;1)$ оксида алюминия практически не возникает отражения фононов. Поэтому в соответствии с формулой, представляющей тепловую аналогию формулы Ландауэра [44] скачка температуры при прохождении фононов не возникает $\Delta T_{ph} \approx 0$. В этом случае измеряемая разность температур равна ΔT_{rel} и определяется только релаксационным теплосоппротивлением r_{rel} .

Для определения этого теплосоппротивления, в соответствии с вышеизложенным, требуется знать фоновую теплопроводность κ_{ph} и эффективность теплопередачи между решеткой и электронным газом θ в TiN. Мы проведем эту оценку при 300 К. Только при этой температуре в TiN известны, с одной стороны, сопротивление Капицы r [51], одинаковое для всех трех диэлектриков, а с другой стороны, фоновая теплопроводность $\kappa_{ph} = 14 \text{ В}/(\text{мК})$ [52]. И можно будет провести сравнение.

Оценку κ_{ph} можно найти из отклонения общей теплопроводности металла κ от закона Видемана-Франца. По закону Видемана-Франца электронная теплопроводность κ_e и электропроводность σ связаны в «хорошем» металле [43] соотношением

$$\kappa = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2} \sigma T. \quad (4.29)$$

Использованы стандартные обозначения: e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана.

Отклонения от этого закона связаны с тем, что, первое, электроны могут испытывать неупругое рассеяние и, второе, с переносом тепла фононами. В «плохом» металле, каковым является нитрид титана, вторая причина важнее [53]. Тогда получаем, что

$$\kappa_{ph} = \kappa - \frac{\pi^2 k^2}{3e^2} \sigma T. \quad (4.30)$$

Электропроводность, для образца используемого авторами [53] имеет значение $\sigma = 0,08 \text{ (мкОм см)}^{-1}$. Фононная теплопроводность TiN при комнатной температуре $\kappa_{ph} = 14 \text{ В/(мК)}$ [53]. Для определения величины эффективности ангармонической теплопередачи между фононной и электронной подсистемами в металле, используем соотношение из [49]. Имеем,

$$\theta = \frac{\pi^2 s^2 n_0 m}{6\tau T_d}, \quad (4.31)$$

Время свободного пробега и эффективную массу электрона в TiN выражаем через электропроводность

$$\sigma = \frac{e^2 \tau n_0}{m}. \quad (4.32)$$

Окончательно, для величины теплопередачи между электронами и фононами имеем:

$$\theta = \frac{\pi^2 s^2 e^2 n_0^2}{6\sigma T_d}. \quad (4.33)$$

В этой формуле $s = 9300 \text{ м/с}$ – скорость звука [54], $T_D = 740\text{К}$ – температура Дебая [55]; $n = 5,5 * 10^{22} \text{ м}^{-3}$ – плотность электронов проводимости [56]. Все

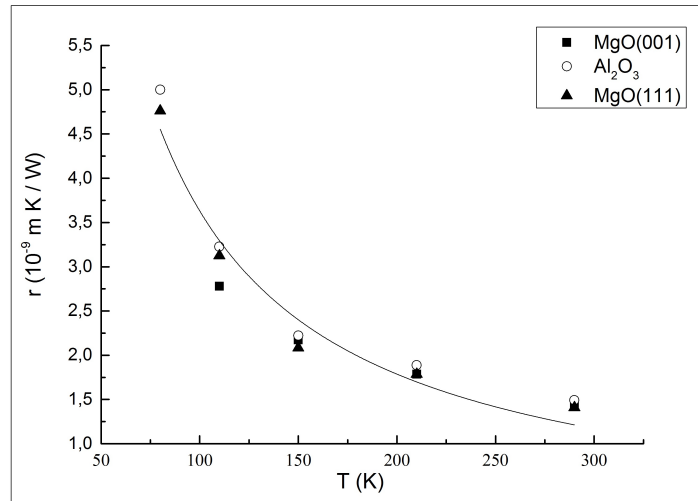


Рис. 4.2. Зависимость сопротивления Капицы от температуры на границе TiN с различными диэлектриками. Видно, что сопротивление Капицы не зависит от характеристик диэлектрика, а полностью определяется характеристиками металла. Данные из работы [51]. Температурная зависимость на рисунке получена экстраполяцией данных из [52].

величины соответствуют нитриду титана. Поэтому для TiN найдем $\theta \approx 8 * 10^{18} \text{ВТ}/(\text{м}^3\text{К})$.

Окончательно получим $r_{rel} = 0,2 * 10^{-9} \text{м}^2\text{К}/\text{Вт}$.

Важно, что сопротивление Капицы, вычисленное в соответствии с (27), не зависит от характеристик диэлектрика. В [51] приведены результаты измерений сопротивления Капицы для системы TiN граничащей с различными диэлектриками при различных кристаллографических плоскостях на границе. Оказалось, что во всех случаях сопротивление Капицы одинаково, что подтверждает предсказанный выше эффект (см. Рис. 2). Однако, величина сопротивления Капицы в семь раз превышает вычисленное выше значение. Это по-видимому, связано с тем, что электроны в металле в основном рассеиваются на дефектах. Об этом говорит то, что проводимость TiN существенно меняется от образца к образцу. Например в статье [56] приводится значение $\sigma = 0,025 (\text{мкОм см})^{-1}$, в работе [58] $\sigma = 0,056 (\text{мкОм см})^{-1}$. Из-за этого формальное применение формулы (30) может приводить к результатам, которые различаются на порядок. В приведенных выше расчетах считается, что электроны рассеиваются только на

фононах, а рассеяние на дефектах не учитывается. Таким образом, сравнивая экспериментальные и вычисленные в соответствии с (30) значения теплосопrotivления можно оценить относительный вклад рассеяния электронов на фононах и рассеяние электронов на дефектах. Это может служить одним из методов диагностики количества дефектов в металле.

Электроны для металлов, у которых теплопроводность определяется, в основном, теплопроводностью электронного газа, оказываются вовлечены в перенос тепла только на расстоянии порядка

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\kappa_{ph}}{\theta}}. \quad (4.34)$$

Как и следовало ожидать, чем больше эффективность передачи тепла между подсистемами, тем меньше расстояние, на котором происходит выравнивание температур этих подсистем. Для нитрида титана это расстояние порядка одного нано метра. Из-за малого расстояния, на котором происходит установление равновесия температур решетки и электронов, возникает дополнительная неточность в расчете релаксационного сопротивления, поскольку закон Фурье при таких масштабах становится неточным.

Учет релаксационного вклада в теплосопrotivление позволяет избежать трудностей, к которым приводит расчет теплосопrotivления с использованием только формулы Ландауэра [44]. Ведь из этой формулы следует, что теплосопrotivление резко меняется при малом изменении коэффициента прохождения фононов, если этот коэффициент близок к единице. Это противоречит эксперименту. В этой области коэффициент теплосопrotivления определяемый по формуле Ландауэра мал и при учете релаксационного вклада может быть отброшен. Это позволяет избежать указанной выше трудности.

По формуле Ландауэра, при температурах близких к комнатной сопротивление Капицы от температуры не зависит [57]. Наблюдаемая температурная зависимость сопротивления Капицы отличается от предсказываемой по формуле Ландауэра. Экстраполяция данных из [52] указывает на зависимость обратно

пропорциональную температуре (Рис. 2), что согласуется с данными [51]. Это свидетельствует о существовании релаксационного сопротивления.

4.3. Выводы

Вывод условий сшивки функций распределения обобщен с одномерного на трехмерный случай. Таким образом, предложена полная система уравнений описывающая фононный теплоперенос через границу.

Обнаружено, что в случае границы металла и диэлектрика, при близких значениях акустических импедансов, сопротивление Капицы может быть рассчитано без решения полной системы уравнений. Около границы металл – диэлектрик существует эффект релаксационного, ангармонического взаимодействия электронного газа и колебаний решетки. Этот эффект обеспечивает дополнительный вклад в скачок температуры на границе. Эффект возникает из-за того, что электроны не переносят тепло через границу, не получают на границе тепло от диэлектрика. В результате электроны оказываются холоднее, чем решетка.

Главный результат состоит в том, что установлена независимость граничного теплосопrotivления от материала диэлектрика граничащего с металлом, при условии, что коэффициент прохождения фононов на границе близок к единице. Граничное теплосопrotivление зависит только от внутренних свойств металла. Разные температуры электронов и фононов имеют место и для неоднородных углеродных наноструктур, в которые состоят из алмазоподобных областей с sp^3 гибридованными атомами углерода, являющихся диэлектриком и графитоподобных областей с sp^2 гибридизацией атомов – полуметалла. Эффект, обсуждающийся в этой работе, несомненно, должен учитываться при анализе, например, эмиссии из таких структур [59, 60].

Глава 5

Применения

В главах выше было исследовано сопротивление Капицы на границе металла и диэлектрика. Основным практическим применением развитой теории является объяснение свойств композитных наноматериалов. В этой главе исследуются применение теории, развитой в предыдущих главах, для исследования свойств композитных материалов на основе нанодиамаза.

В первом подразделе показано, что механизмы теплопроводности для композитов из микро- и нано- частиц различны. Для композитов из частиц микрометровых размеров действует обычный макроскопический механизм распространения фононов. Для композитов из частиц размером в несколько нанометров основной вклад в тепловое сопротивление даёт тепловое сопротивление на границах [61, 62].

Во втором подразделе исследуется термоэлектрическая эффективность (Z) и термоэлектрический параметр (ZT) для углеродных нанокompозитов, а именно предсказывается высокая термоэлектрическая эффективность углеродных наноструктур за счет нарушения в них закона Видемана-Франца, который является фундаментальным ограничителем роста термоэлектрической эффективности.

В третьем подразделе предложена новая модель сдвига частоты пика комбинационного рассеяния в наночастицах, в которой впервые учтено влияние границ частицы на спектр колебаний. Для кристаллов кубической сингонии (алмаз, кремний, германий) выведена формула зависимости сдвига частоты от размеров наночастицы, не содержащая неопределенных параметров. Проведены расчеты по представленной формуле, которые хорошо согласуются с данными экспериментов по комбинационному рассеянию света в наночастицах.

5.1. Теплопроводность композитов на основе спеченого наноалмаза

Как известно, тепло в твёрдых телах передаётся хаотическими колебаниями атомов или молекул, составляющих эти тела. Распространение таких колебаний удобно рассматривать как распространение фононов — частиц с линейным спектром. Звук — это также распространения колебаний, но соответствующие волны имеют направление распространения. В распространении тепла преобладают фононы, соответствующие волнам с малыми длинами. Акустические волны и, соответствующие им фононы, имеют, как правило, гораздо большие длины. Единый механизм распространения проявляется в том, что в макроскопических телах коэффициент теплопроводности и скорость звука пропорциональны друг другу [43].

Как будет показано, единый макроскопический механизм распространения фононов сохраняется для поликристаллических тел — композитов из частиц размером более 100 нм. Для композитов из частиц в единицы нанометров этот единый механизм действовать перестаёт. В данной работе это экспериментально доказывается для композитов, полученных спеканием алмазных частиц соответствующих размеров, причём в композите всегда присутствуют как алмазоподобные области с sp^3 гибридизацией углеродных атомов, так и графитоподобные области с sp^2 гибридизацией.

Для композитов из частиц размером в единицы нанометров предложен другой механизм распространения тепла, при котором в самой частице фононы движутся квазибаллистически [60], а главный вклад в теплосопrotивление даёт теплопередача через границы частиц, определяемая теплосопrotивлением Капицы [35, 63]. Попытка построения модели этих явлений была предпринята в [64]. Однако в этой работе не учитывалось взаимодействие электронной и фононной подсистем в графите.

В отличие от теплопроводности, механизм распространения звука в ком-

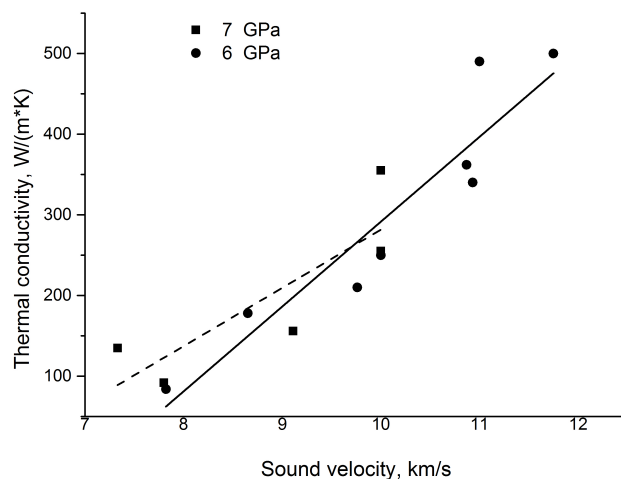


Рис. 5.1. Связь теплопроводности и продольная скорость звука для поликристаллических композитов, полученных спеканием алмазных частиц размером 10-14 мкм. Эксперимент: кружки соответствуют давлению – 7 ГПа; квадратики – 6 ГПа. Линии: сплошная, соответствующая 7 ГПа, и пунктирная, соответствующая 6 ГПа, проведены в соответствии с теорией (см. (2)). Они практически совпадают с линиями, построенными методом наименьшего среднеквадратичного отклонения.

позитах из частиц всех размеров сохраняет свой характер.

Подробности об экспериментальном измерении скорости звука и теплопроводности см. в работе [65]. Подробнее о методике измерений теплопроводности см. [66–68].

5.1.1. Композиты на основе микроалмаза

Результаты эксперимента, представленные на Рис.1, несомненно, подтверждают, что в композитах из алмазных микрочастиц действуют те же механизмы распространения фононов, что и в макроскопических телах, и имеет место пропорциональность коэффициента теплопроводности и скорости звука.

Для оценки теплопроводности используем следующую общую (см. [36]) феноменологическую оценку:

$$\lambda = \alpha V l, \quad (5.1)$$

где λ – теплопроводность композита, Вт/(мК), V – характерная скорость для

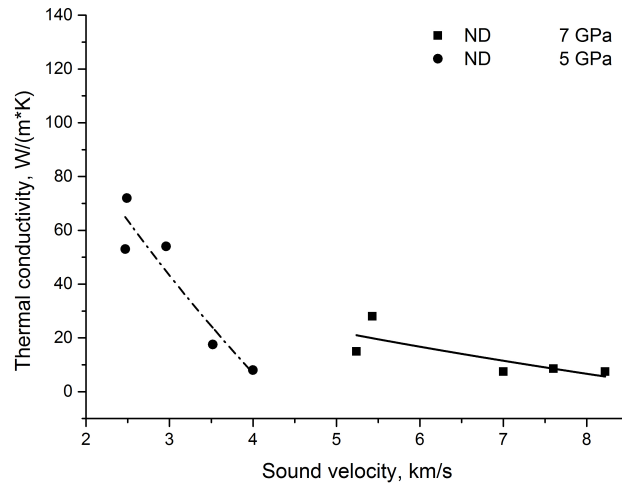


Рис. 5.2. То же, что и на Рис.1, но композиты спекались из детонационных наноалмазов с размером 4-5 нм. Эксперимент: квадратики – 7 ГПа, кружки – 5 ГПа.

частиц – переносчиков тепла в образце, обычно, тепло переносится колебаниями решетки алмаза (фононами), для которых характерная скорость совпадает со скоростью звука в алмазе, м/с, l – длина свободного пробега фонона, м, α – объёмный теплоакустический коэффициент, пропорционален концентрации фононов, измеряется в Дж/(м³К). Этот коэффициент в макроскопическом теле зависит только от термодинамических параметров. Величина k_B/α , где k_B – константа Больцмана, характеризует объём, в котором баллистическое движение фононов превращается в хаотическое. Очевидно, что этот объём пропорционален l^3 и $\alpha = k_B/(Cl^3)$, где C – безразмерная величина порядка единицы.

Так как теплопроводность композита из алмазных наночастиц существенно меньше, чем теплопроводность макроскопического алмаза, естественно предположить, что основной вклад в теплосоппротивление композита из нанометровых частиц обеспечивается как раз не идеальностью образцов, то есть, рассеянием фононов на границах между зёрнами. Соответственно, за характерную длину свободного пробега нужно взять расстояние между неоднородностями композита, которое определяется областью когерентного рассеяния рентгеновских лучей алмаза в композите. Концентрация фононов однозначно определяется распределением Бозе-Эйнштейна и не зависит от конкретного образца.

Так как для всех изучаемых в данной работе образцов механизм распространения звуковых волн примерно одинаков, можно рассчитывать на то, что и константы пропорциональности в (1) для различных образцов имеют близкие значения. Тогда, отношение теплопроводностей различных композитов можно определять из формулы:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{V_1 l_1}{V_2 l_2}. \quad (5.2)$$

Для композитов из алмазных микрочастиц $l_1 \approx l_2$ и правильность соотношения (2) очевидна. Для композитов из алмазных наночастиц, изготовленных при 7 ГПа, при минимальной температуре спекания, меньшей, чем температура графитизации (соответствует максимальному значению скорости звука), на Рис. 2 видим, что $V_1 \approx 10 - 8$ км/с, и берём $l_1 \approx 4 - 5$ нм. Для композитов из алмазных микрочастиц, изготовленных при 7 ГПа, максимальное значение скорости звука $V_2 \approx 10$ км/с, и берём $l_2 \approx 100$ нм. Эта точка, совпадающая для композитов, полученных при двух давлениях, на Рис. 1, предполагается измеренной точнее остальных. Получаем, что отношение теплопроводностей, вычисленное для этих композитов, составляет 25.

Экспериментально измеренные коэффициенты теплопроводности для этих точек с Рис.2 и Рис.1, составляют порядка 10 Вт/(мК) и 250 Вт/(мК), соответственно, а их отношение также равно 25, что в точности совпадает с теоретической оценкой. Это подтверждает гипотезу о том, что механизм распространения звука в композитах, полученных спеканием и нано, и микрочастиц одинаковый, а основной вклад в теплосопротивление композита, до развития графитизации, дает рассеяние на границах между зёрнами.

5.1.2. Композиты на основе наноалмаза

Свойства композитов существенно зависят от температуры, при которой они получены. Для образцов, полученных спеканием алмазных микрочастиц (Рис.1) при температурах, меньших чем температура графитизации – темпе-

ратура фазового перехода алмаз – графит при заданном давлении, теплопроводность растёт вместе со скоростью звука. В образцах, полученных при температурах, превышающих температуру фазового равновесия алмаз – графит, происходит графитизация, что сопровождается падением теплопроводности и скорости звука. Это естественно, так как скорость звука и теплопроводность в графите на порядок меньше, чем в алмазе. Напротив, в композитах, полученных спеканием алмазных наночастиц и алмазных наночастиц с добавлением фуллеренов, при повышении температуры спекания теплопроводность растёт, а скорость звука, падает, Рис. 2. При этом, с одной стороны происходит частичная графитизация наноалмазных частиц [67, 68], с другой – происходит увеличение среднего размера частиц: с 5 нм до 12 нм увеличивается область когерентного рассеяния рентгеновских лучей алмазных частиц [68] и с 6 нм до 30 нм увеличивается диаметр рассеивающего центра – алмазное ядро + sp^2 -фаза (по данным малоуглового рассеяния нейтронов) [69]. Увеличение размеров частиц приводит к увеличению длины свободного пробега и, соответственно, повышению теплопроводности (см. (1)).

Это, видимо, указывает на то, что в композитах, на основе алмазных наночастица, частичная графитизация начинается при меньших температурах. При этом, с другой стороны несомненно происходит частичное слипание наноалмазов, которое приводит к увеличению длины свободного пробега и, соответственно, повышению теплопроводности (см.(1)).

Падение скорости звука с увеличением теплопроводности (Рис. 2) указывает, на то, что механизм распространения фононов в наноалмазных композитах, отличается от механизма распространения в макроскопических телах. Мы предлагаем следующую модель механизма теплопроводности для таких наноалмазных композитов.

Идеализированная модель механизма теплопроводности на границе металл – диэлектрик предложена в [35]. В рассматриваемом случае «металл» - это графитоподобные области, имеющие теплопроводность λ_{Gr} . В [35] показано, что

теплосопротивление Капицы зависит от коэффициента передачи тепла между фононной и электронной составляющими металла θ , измеряемой в Вт/(м³К), и от теплопроводности самого металла. Однако, теплопроводность макроскопического графита, как уже неоднократно указывалось, пропорциональна скорости звука V . Коэффициент теплопроводности, обусловленный теплосопротивлением, Капицы можно записать так

$$\lambda = \frac{l\sqrt{\theta\alpha V l}}{N}, \quad (5.3)$$

где N – число границ, которые пересекает фонон на длине пробега l . Подставляя коэффициент α в (3) и полагая $C \approx 1$, получим $\lambda = \sqrt{k_B\theta V}$.

В переходной области действуют оба механизма: обычной теплопроводности макроскопических тел и теплопроводности, обусловленной рассеянием фононов на границах между алмазоподобными и графитоподобными областями. Тепловой поток последовательно пересекает отдельные алмазные частицы и границы между ними и, пользуясь электротепловой аналогией, можно найти, что

$$\lambda = \frac{\alpha V l}{1 + \frac{N\alpha V}{\sqrt{\theta\alpha V l}}}. \quad (5.4)$$

Очевидно, что, когда границ мало или их нет ($N = 0$) это соотношение переходит в формулу (1), а при достаточном числе границ, в формулу (3). Отметим наконец, что в (4) и коэффициент теплопроводности, и скорость фононов, должны браться с учетом того, что все процессы происходят в композите, содержащем графитоподобные и алмазоподобные области.

Влияние «примеси» графита, имеющего долю c , на теплопроводность композита можно учесть в линейном приближении так

$$\lambda = \lambda_D - c(\lambda_D - \lambda_{Gr}), \quad (5.5)$$

где λ , как и ранее коэффициент теплопроводности композита; λ_D – коэффициент теплопроводности алмазоподобного зерне, а λ_{Gr} – коэффициент теплопро-

водности графитоподобной части. В работе [68] на основе данных по теплопроводности и области когерентного рассеяния рентгеновских лучей для спеченных при различных температурах DND, была сделана оценка количества графитовых слоев между алмазными частицами, которое оказалось равным 2 - 4 слоям. Что составляет до 30 вес. %.

По аналогии с формулой (5), можно записать

$$\lambda = \lambda_D - c(\lambda_D - \lambda_{Gr} + \frac{\alpha V l}{1 + \frac{N \alpha V}{\sqrt{\theta \alpha V l}}}). \quad (5.6)$$

При почти полном отсутствии графитизации и при почти полной графитизации теплопроводность композита переходит, соответственно, в λ_D и λ_{Gr} , ведь при этом число границ N незначительно.

В промежуточном случае коэффициент теплопроводности композита можно оценить с помощью соотношения

$$\lambda = \lambda_{Gr} - \frac{l\sqrt{\theta\alpha V l}}{N}, \quad (5.7)$$

которое следует из (6).

Соотношения (6) и (7) - основные соотношения предлагаемой модели. Экспериментальные результаты, полученные для нанокompозитов при давлении 7 ГПа и представленные на Рис.2, хорошо соответствуют вычислениям по формуле (7). Так с линией построенной для этого случая методом наименьшего среднеквадратичного отклонения совпадает линия (7) при $\lambda_{Gr} = 278$ Вт/(мК), что соответствует теплопроводности "плохого" графита приведенный, например, в [66] и [67]. В остальных случаях приходится пользоваться формулой (6). Однако в этой формуле имеется целых три параметра, которые позволяют производить подгонку. Это $\lambda_D - c(\lambda_D - \lambda_{Gr})$; $\alpha l c$ и, наконец, $N(\alpha/\theta l)^{1/2}$. К сожалению, в эти параметры входят 7 характеристик материала, что затрудняет их оценку. Обнадёживает, что подгонка с функциональной зависимостью (6) всегда удаётся.

5.2. Термоэлектрическая эффективность углеродных наноконпозитов

В последние годы влияние размера на транспортные явления в твердых телах и, в частности, на термоэлектрические явления, вызывает большой интерес [24, 27, 70–72].

В настоящее время внимание сосредоточено на получении новых материалов с наибольшим возможным значением термоэлектрической эффективности (добротности) Z , которое определяет возможность использования этого материала в генераторах или холодильниках [27, 70]: $Z = S^2\sigma/\chi$. Здесь S – термоэлектрический коэффициент или коэффициент Зеебека (W/K), σ – коэффициент электропроводности ($(\Omega \text{ m})^{-1}$), а χ – коэффициент теплопроводности (Дж/(м с кг)).

Чем больше будет параметр ZT для материала (где T – температура в кельвинах), тем более полезен будет этот материал для термоэлектрического преобразования. Поэтому ZT используется как безразмерная величина для характеристики термоэлектрических материалов.

Серьезные усилия предпринимались для увеличения Z , как по выбору соответствующего полупроводника, так и по определению оптимальной толщины его слоя [71, 72]. Сообщение с наибольшим значением $ZT = 2.6$, при комнатной температуре, известное авторам, приведено в [73] для кристаллов SnSe.

Частью этих усилий являются исследования термоэлектрических явлений в углеродных наноструктурах [71, 72]. В этих наноразмерных структурах сосуществуют гибридные атомы углерода. Сосуществование областей с совершенно различными электрическими и тепловыми свойствами на столь малых расстояниях друг от друга является уникальным свойством этих структур. Области gr представляют собой полуметаллы с высокой электропроводностью, но относительно низкой теплопроводностью. Области d являются широкозонными полупроводниками, фактически диэлектриками, но с высокой теплопроводностью.

стью. Соответствующие кинетические коэффициенты отличаются по величине на много порядков.

Далее будут рассматриваться величины Z композита, полученного из алмазных наночастиц детонационного синтеза размером 4 нм. Такие алмазные наночастицы получают методом размалывания [74–76], а вскоре и методами очистки [77, 78] из агломератов размером ≈ 100 нм. Затем из частиц размером 4 нм методом спекания при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ) получается твердый композит.

Термоэлектрический эффект и механизмы, дающие вклады в термоэлектрический коэффициент S , главный компонент Z , для наноуглеродных систем обсуждались в [79, 80]. Что касается входящего в Z отношения коэффициентов электро- и теплопроводности σ/χ , то всегда считается, что оно пропорционально температуре, по закону Видемана – Франца (см., например, [43]). Конечно, могут возникать ограничения, связанные с возможностью протекания тока и тепла по gr областям. Будем далее считать, что порог перколяции (см., например, [81]) достигнут [76], но тепло переносимое электронами, мало по сравнению с переносом тепла колебания решетки.

Недавно было показано, что на теплопроводность углеродных наноструктур оказывает большое влияние наличие межфазных границ между gr и d областями [82]. В данной работе будет рассмотрено влияние межфазных границ на термоэлектрическую эффективность.

5.2.1. Теплосопrotivление на границе алмаза и графита

Предположим, что gr область нагревается или охлаждается с одной стороны, а с другой стороны граничит с областью d . При этом фононы из gr переходят в d или фононы из d переходят в gr . В соответствии с законом Фурье этот тепловой исток понижает или повышает температуру решетки в gr . Теплота электронного газа из gr напрямую в d не поступает и из d электронный газ в gr теплоту не получает. Однако электроны нагревают или охлаждают кристалли-

ческую решетку в gr . Возникает фононная составляющая теплового потока, а затем теплота уже от этой составляющей передается в d . Этот нелинейный процесс возникает из-за разности температур электронной и фононной подсистем в gr , возникающий из-за наличия границы с d . Идеальной соответствующей структурой была бы структура с плоскими границами перпендикулярными направлению распространения тепла. Всякая возможность протекания тепла в обход границы увеличивает теплопроводность и тем самым уменьшает термоэлектрическую эффективность Z .

Рассматриваемый процесс является частным случаем процесса теплопередачи через границу металл – диэлектрик. Изучению сопротивления Капицы на границе металл – диэлектрик посвящено множество работ (см., например, [82]). Как показано в предыдущей главе, сопротивление Капицы, обусловленное релаксацией температур электронной и фононной подсистем вблизи границы, не зависит от характеристик диэлектрика, а полностью определяется свойствами металла. Это положение экспериментально подтверждено в [51].

Измеряемое теплосоппротивление Капицы, обусловленное измеряемым скачком температуры ΔT , можно разделить на r_{ph} , возникающее из-за скачка температуры фононов ΔT_{ph} в gr и d областях, и r_r , возникающее из-за того, что около границы электронная и фононная подсистемы в gr нагреты по-разному относительно друг друга. Следовательно, $r = r_{ph} + r_r$.

Величина скачка ΔT_{ph} определяется долей отраженных от границы обратно в gr фононов. Это доля в системе, очень похожей на исследуемые углеродные наноконпозиты, определилась в [79]. Там установлено, что она, как правило, невелика. Действительно, так как в углеродных наноструктурах между графитоподобными и алмазоподобными областями существуют сильные химические связи, коэффициент прохождения фононов через границу велик [83–85] и тепловое сопротивление на границах фаз в углеродных наноструктурах обусловлено релаксационным механизмом. Поэтому $\Delta T_{ph} \ll \Delta T_r$ и соответственно $r_{ph} \ll r_r$. Это неравенство является главным, наиболее грубым приближением, использу-

емым при решении поставленной задачи.

Далее будет считаться, что сопротивление Капицы в углеродных наноструктурах и, в частности, в углеродных нанокompозитах, полученных методом НРНТ, определяется относительным скачком температуры, который приблизительно равен измеряемому температурному скачку $\Delta T_r \approx \Delta T$, и, следовательно, теплосоппротивление определяется именно относительным теплосоппротивлением $r \approx r_r$.

В предыдущей главе было вычислено релаксационное сопротивление на границе металла и диэлектрика, при этом предполагалось, что металл имеет очень большую, условно говоря, бесконечно большую толщину. Однако, в углеродных наноструктурах толщина слоев графита не велика. Попробуем обобщить результаты предыдущей главы на случай тонких пленок.

Каждая подсистема в гг характеризуется своим набором величины: электронная $T_e; q_e; \chi_e$, а фононная $T_{ph}, q_{ph}, \chi_{ph}$. Рассмотрим уравнения переноса тепла вблизи границы графита и алмаза

$$\begin{cases} q_e = -\kappa_e T_e' \\ q_{ph} = -\kappa_{ph} T_{ph}' \\ \dot{q}'_e = \theta(T_{ph} - T_e) \\ \dot{q}'_{ph} = \theta(T_e - T_{ph}). \end{cases} \quad (5.8)$$

Здесь первая пара уравнений описывает перенос тепла по закону Фурье, а вторая пара описывает сохранение энергии при теплообмене между электронами и фононами.

Граничные условия выражают тот факт, что тепло через границу металла и диэлектрика переносится только фононами, а тепловой поток электронов на

границе равен нулю:

$$\begin{cases} q_{ph}|_{x=0} = q \\ q_e|_{x=0} = 0 \\ q_{ph}|_{x=l} = q \\ q_e|_{x=l} = 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

Из решения системы уравнений (8) при граничных условиях (9) находим, что температура фононов в пленке распределена следующим образом:

$$T_{ph} = T_0 - \frac{q}{\kappa_e + \kappa_{ph}} \left(x + \frac{\kappa_e}{\kappa_{ph}\lambda} \frac{sh(\lambda x - \frac{\lambda l}{2})}{ch(\frac{\lambda l}{2})} \right), \quad (5.10)$$

где $\lambda = \sqrt{\frac{\theta(\kappa_{ph} + \kappa_e)}{\kappa_{ph}\kappa_e}}$ – эффективная длина, на которой выравниваются температуры электронов и фононов.

Эффективное теплосоппротивление, за счет релаксации температур электронов и фононов:

$$r_{rel} = \frac{\kappa_e}{(\kappa_e + \kappa_{ph})\kappa_{ph}\lambda} \tanh(\lambda l/2). \quad (5.11)$$

Видно, что при малых толщинах пленок $l \ll \lambda$ релаксационное сопротивление слоя растет линейно, а при больших толщинах $l \gg \lambda$ выходит на насыщение. В пределе бесконечной толщины слоя, полученная формула совпадает с полученной в предыдущей главе: $r_{rel} = \kappa_e / ((\kappa_e + \kappa_{ph})\kappa_{ph}\lambda)$

5.2.2. Оптимизация термоэлектрического коэффициента и коэффициента электропроводности

Коэффициент термоэдс в композитах, в которых реализуется баллистическое увлечение электронов фононами минимум на два порядка выше, чем в обычном графите, в котором реализуются диффузионный механизм и хаотическое увлечение [79]. С другой стороны, баллистическое увлечение реализуется только в композитах с малой толщиной sp^2 слоев. При увеличении толщины слоев баллистическое увлечение переходит в хаотическое увлечение электронов

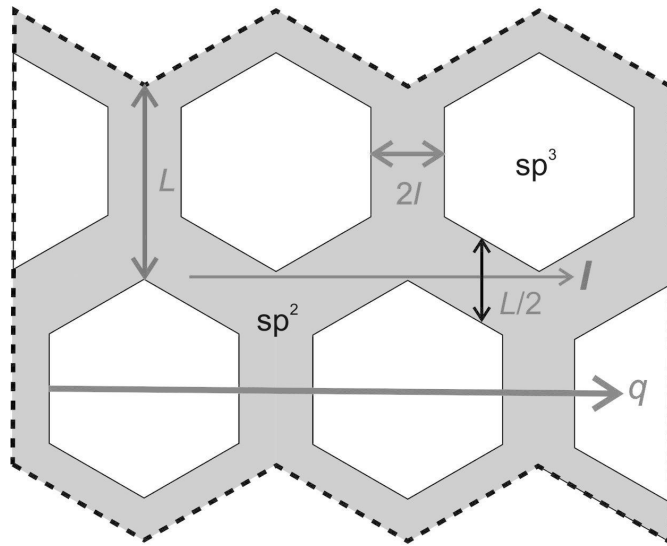


Рис. 5.3. Модель углеродной наноструктуры. Размер ребра исходной частицы L , а расстояние между границами sp^3 гибридованных ядер частиц равно удвоенной толщине l sp^2 гибридованного слоя, покрывающего наночастицу. Видно, что для свободного пролета электрона между алмазными частицами расстояние между частицами по вертикали должно составлять $L/2$. Изображены области в композите, по которым протекает ток I (обозначен тонкой стрелкой), и области, по которым преимущественно протекает тепло q (обозначено утолщенной стрелкой).

фононами, и термоэлектрическая эффективность резко падает. В этом разделе сначала будет дана оценка толщины графитоподобных слоев, при которой ещё преобладает баллистическое увлечение. Затем, будет указан оптимальный размер sp^2 областей, выбранный из условия минимальности электрического сопротивления нужной структуры.

Как обычно, примем [86], что алмазные наночастицы имеют форму правильных многогранников и полностью заполняют пространство. Изобразим такое заполнение как покрытие плоскости шестиугольниками, с гранью L . При спекании практически каждая алмазная частица покрывается графитоподобной sp^2 оболочкой толщиной l . Совокупность таких частиц, состоящих каждая из алмазоподобного sp^3 ядра окруженного sp^2 слоем, образует углеродную структуру - композит, представленную на Рис.3.

Пусть b максимальное расстояние, которое может пролететь электрон при увлечении фононом в sp^2 области по прямой, не столкнувшись со стенкой sp^3

области. Критерий возможности баллистического увлечения в композите $b > \lambda$, где λ длина свободного пробега электрона в графите. При малом размере области графитизации, $l \ll L$, максимальная длина, которую может пролететь электрон после поглощения увлекающего его фонона, не столкнувшись со стенкой $b \approx L$, так как он может двигаться только вдоль стенок из алмазных наночастиц. Таким образом, сразу получаем, что для реализации баллистического увлечения электронов в композите, необходимо, чтобы композит был изготовлен из алмазов малого размера, то есть, алмазных наночастиц. Реально получены монодисперсные алмазные наночастицы детонационного синтеза с размером около 5 нм [87, 88], поэтому размер стороны шестиугольника L в нашей модели положим ≥ 2.5 нм.

Так как $\lambda > L$, то баллистический транспорт в композите появляется только тогда, когда электрон поглотивший фонон может пролететь по прямой между алмазными наночастицами. Как видно из Рис.4, это условие выполняется тогда, когда расстояние между sp^3 гибридованными ядрами частиц составляет $L/2$. Толщина графитового слоя при этом находится из условия $2l = (L/2) \cos(\pi/6)$. Откуда $l \geq 0.54$ нм. Как показывают простые расчёты при этом общий объём областей с sp^2 гибридизацией атомов углерода примерно равен общему объёму областей с sp^3 гибридизацией.

Рассмотрим теперь электропроводность композита. Электропроводность графита на много порядков выше, чем электропроводность алмаза, поэтому ток в основном протекает по графитоподобным sp^2 областям (см. Рис.4). В следствие этого, легко понять, что сопротивление такого композита обратно пропорциональна толщине sp^2 областей, то есть толщинам графитоподобного слоя, покрывающего алмазные наночастицы. Таким образом оптимальной будет структура, в которой толщина sp^2 областей соответствует максимальной толщине, ещё допускающей баллистическое увлечение электронов фононами. При большей толщине графитоподобных слоев происходит хаотизация фононов и коэффициент термоэдс резко падает. С другой стороны, при меньшей

толщине графитоподобных слоев уменьшается проводимость рассматриваемого композита.

5.2.3. Термоэлектрическая эффективность

Термоэлектрическую эффективность Z_b системы у границы gr и d можно теперь представить, как

$$Z_b = \frac{S^2 \sigma}{\chi_{ef}} \approx S^2 \sigma \left(\frac{1}{\chi} + \frac{r}{l} \right). \quad (5.12)$$

При записи этой формулы использована электротепловая аналогия. Величина термоэлектрической эффективности выражена через эффективную теплопроводность системы χ_{ef} , учитывающую как теплопроводность в области gr , имеющей общий размер l , так и теплосопrotивление границы.

При малых значениях $l \ll \lambda$ имеющих место в наносистемах добавка, порожденная уменьшением рассеяния из-за перекачки тепла от электронной подсистемы к фононной, может существенно увеличить термоэлектрическую эффективность.

Проведем некоторые оценки.

Оценим, прежде всего, величину θ - коэффициент эффективности теплопередачи между подсистемами. Характерная энергия фононов, определяется температурой фононов T_{ph} при $T_{ph} < T_D$, или температурой Дебая T_D в случае $T_{ph} > T_D$. Так как температура Дебая для графита ниже комнатной температуры, для оценки θ при комнатной температуре получаем

$$\theta = a \frac{c^2 e^2 n_0^2}{\sigma T_D}. \quad (5.13)$$

Здесь, a - коэффициент порядка единицы, $c \approx 1,510^3$ м/с - это скорость, с которой движутся электроны, $n_0 \approx 10^{25}$ м⁻³ - плотность электронов проводимости, $\sigma \approx 10^3$ (Ом м⁻¹ - коэффициент электропроводности, $T_D \approx 0,510^3$ К - как уже указывалось, температура Дебая в sp^2 области, а $e = 1,610^{-19}$ - заряд электрона. Значения всех величин приведены для графита. Все величины слабо

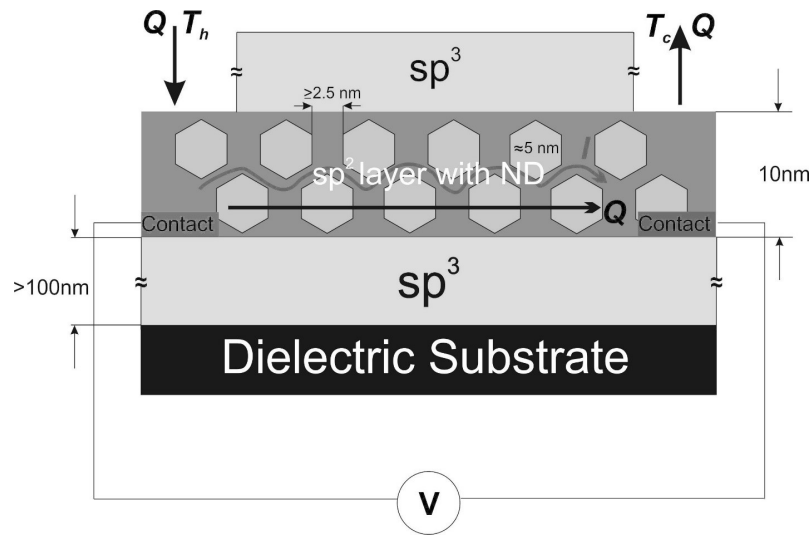


Рис. 5.4. Возможный дизайн термоэлектрического элемента, в котором выполнены условия реализации баллистического транспорта, за счет малых толщин слоев sp^2 между частицами sp^3 (наноалмазными частицами).

зависят от температуры и заимствованы из [89]. Подставляя, получим $\theta \approx 10^{15}$ Вт/(м³ К).

В [90] и [91] приведены следующие значения коэффициента теплопроводности графита в зависимости от температуры (см. Таб. 1).

χ_{gr}	Вт/(м К)	114	86	61	47	40	34	25
T	К	293	473	873	1173	1473	1174	2073

Таблица 5.1. Зависимость теплопроводности графита от температуры.

Там же приведены данные для алмаза $\chi^d = 1000$ Вт/(м К) при $T = 273$ и 42 Вт/(м К) при 4323 К. Очевидно, что коэффициент теплопроводности для gr должен быть каким-то промежуточным. Так в [92, 93] приведены значения χ^{gr} от 200 до 300 Вт/(м К). Фононная часть коэффициента теплопроводности составляет небольшую часть общего значения. Далее при оценках примем $\chi_{ph} \approx 5 - 10$ Вт/(м К) (см [94]).

Находим, что $\lambda \approx 100$ нм. Таким образом в углеродных нанокompозитах реализуется линейная зависимость сопротивления границ между фазами в зависимости от толщины графитового слоя.

Теперь, используя формулы (12) и (10), легко оценить теплосопrotивление. Получим $r \approx 10^{-9} \text{ м}^2\text{К/Вт}$. Такое же значение теплосопrotивления получено в [93] из совершенно других соображений.

Наконец для относительной термоэлектрической эффективности найдем

$$\frac{Z_e f}{Z} - 1 = \frac{r \chi^{gr}}{l}. \quad (5.14)$$

Как указывалось выше можно считать, что размер графитоподобной области порядка $l \approx 2.5 \text{ нм}$, и термоэлектрическая эффективность углеродных нанокомпозитов в десятки раз больше, чем термоэлектрическая эффективность графита. При комнатной температуре термоэлектрический параметр будет в 5 – 20 раз больше чем у графита.

Как известно (см., например, [90]) коэффициент Зеебека для графита, зависит от его очистки, но считается порядка $S = 2 - 3 \text{ мкВ/К}$. Таким образом, слой графита, у которого разность температур поверхностей 100 К дает напряжение 0,3 мВ. Эта величина не зависит от толщины слоя, но от геометрии слоя зависят, конечно условия нагрева и теплоотвода, а, следовательно, и термоэлектрическая эффективность. Термоэлектрический параметр, при температуре поверхности с меньшей температурой равной 300 К и при выполнении закону Видемана – Франца, у такого термоэлемента был бы $ZT = 3 \cdot 10^{-4}$. Материалы из углеродных наноструктур имеют $S = 10 - -20 \text{ мкВ/К}$ [95] и они при той же разности температур могли бы дать напряжение 1 - 2 мВ, с $ZT = 3 \cdot 10^{-2}$. Если же обеспечены условия, при которых в углеродной наноструктуре преобладает квазибаллистическое увлечение электронов фононами [79], то можно было бы получить 5 – 10 мВ и $ZT = 0,75$. В нанокомпозитах с квазибаллистическим увлечением и в которых нарушен закон Видемана – Франца, а именно с теплопроводностью, определяемой теплосопrotивлением Капицы возможно достижение термоэлектрического параметра 3,5.

5.3. Рамановский спектр наночастиц

Пик спектра комбинационного (рамановского) рассеяния света наночастицами неоднородно уширен и сдвинут в красную область по сравнению с пиком спектра объемного материала. Для объяснения этого явления была предложена модель фононного конфайнмента [96, 97]. Суть модели заключается в том, что волна колебаний кристаллической решетки промодулирована гауссовой функцией. Волновая функция фонона имеет вид

$$\psi(\vec{r}, t) = A_q \exp(-\alpha r^2/L^2) \exp(-i\vec{q}\vec{r}), \quad (5.15)$$

где \vec{q} – волновой вектор фонона, L – характерный линейный размер наночастицы, а α – некоторая безразмерная константа. При таком виде волновой функции фонона, фотон взаимодействует со всем спектром колебаний решетки, а не только с фононами с нулевым волновым вектором, как происходит в объемном веществе в силу закона сохранения импульса. Это и приводит к красному сдвигу пика и уширению частоты.

Зависимость сдвига частоты рамановского пика от размеров наночастицы может быть использована для определения размеров частицы. Соответствующие измерения, основанные на модели фононного конфайнмента проводились для наночастиц алмаза (см. [98] и литературу там), германия (например, [99, 100]), кремния (см. [101]), а также других материалов.

Хотя использование модели фононного конфайнмента и позволяет получить хорошее совпадение теории с экспериментальными данными, почти сразу в ней были отмечены важные недостатки [97]. В первую очередь, вид волновой функции просто постулируется и не следует откуда либо. Следствием этого является неопределенность выбора константы α , которая по сути является просто подгоночным параметром. В работе [97] было подобрано значение $\alpha = 8\pi^2$, при котором получалось наилучшее совпадение с экспериментом. Впоследствии, большинство авторов использовало именно это значение. Однако

такая константа означает, что почти вся энергия фонона концентрируется всего в двух процентах объема частицы [102], что физически невероятно. В работе [103] было предложено другое значение, $\alpha = 9.67$. Наличие неопределенного параметра является важной проблемой при определении размеров наночастиц по смещению пика рамановского рассеяния.

Ещё более серьёзным недостатком модели конфайнмента является полное игнорирование дискретности колебательного спектра, проявляющейся с уменьшением размера наночастицы. В данной работе дискретность учтена и, более того, показывается, что именно дискретность колебательного спектра определяет величину красного сдвига частоты рамановского пика в наночастицах. Развита теория позволяет написать формулу, связывающую величину сдвига с размером частицы, не содержащую неопределенных параметров.

В наночастице с размерами меньшими, чем длина свободного пробега фонона, фонон за время жизни успевает многократно отразиться от границ частицы. В следствии этого, собственные колебания такой частицы не могут быть описаны обычным образом, как бегущие волны с определенным волновым вектором. Собственные колебания решетки наночастицы являются некоторой суперпозицией бегущих волн, образующих стоячую волну. Как было сказано выше, спектр частот таких колебаний дискретен, что не учитывается в модели фононного конфайнмента. Для точного определения всех частот колебаний наночастицы и силу их взаимодействия со светом, требуется решить сложную систему динамических уравнений, учитывающих в том числе условия на границе частицы. Это чрезвычайно сложная вычислительная задача. Возможно, однако, качественно понять, как выглядит спектр таких колебаний.

5.3.1. Модель

Рассмотрим простую модель – одномерную цепочку из N атомов, массы m , связанных пружинками жесткости k , находящихся на расстоянии a друг от друга, со свободными границами. Как легко показать, такая система имеет

следующий набор собственных частот колебаний

$$\begin{aligned}\omega_s &= 2\sqrt{k/m} \sin(q_s a/2), \\ q_s &= \frac{\pi s}{aN}, s = 1, 2, \dots, N-1.\end{aligned}\quad (5.16)$$

При стремлении длины цепочки к бесконечности, максимальная частота колебаний стремится к $2\sqrt{k/m}$, однако для любой цепочки конечной длины эта максимальная частота никогда не достигается. Минимальный и максимальный возможные волновые вектора в цепочке отличаются от нуля и вектора обратной решетки π/a , соответственно на

$$\Delta q = \frac{\pi}{L+a}, \quad (5.17)$$

где $L = (N-1)a$ – длина цепочки. Аналогичный сдвиг существует и в цепочках с несколькими типами атомов [104]. Таким образом, учет дискретности значений волновых векторов приводит к уменьшению максимальной возможной частоты колебаний цепочки.

Такой сдвиг волнового вектора имеется и в реальных трехмерных кристаллах. В силу малого размера наночастиц, сдвиг волнового вектора в них не может считаться пренебрежимо малым. Соответственно, в наночастицах максимальная частота колебаний оказывается меньше, чем в объемном веществе. Этим и объясняется красное смещение пика комбинационного рассеяния в наноструктурах (Рис. 5).

Выведем формулу, связывающую сдвиг частоты и линейные размеры наночастицы, для кристаллов с кубической решеткой (алмаз, германий, кремний). Предположим, что частица приближенно имеет форму прямоугольного параллелепипеда, а сдвиг волнового вектора по каждому из направлений связан с линейным размером частицы в этом направлении так же, как в одномерной цепочке:

$$\Delta q_\alpha = \frac{\pi}{L_\alpha + a}, \quad (5.18)$$

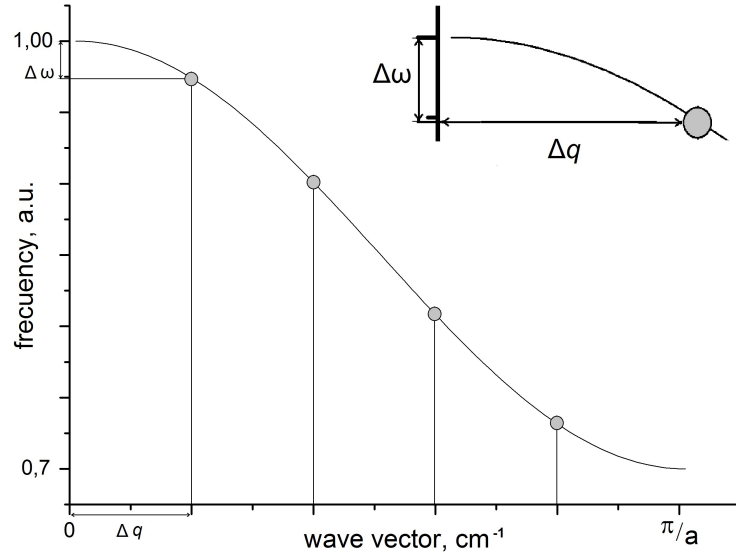


Рис. 5.5. Схематическое изображение спектра колебаний наночастицы. Сплошная линия – дисперсионное соотношение для оптических фононов. Кружочками отмечены частоты, реализующиеся в наночастице. Показано, что смещение минимального волнового вектора из центра зоны Бриллюэна, Δq , приводит к уменьшению максимально возможной частоты колебаний в наноструктуре на величину $\Delta\omega$. Это и приводит к красному смещению пика рамановского рассеяния.

где индекс $\alpha = x, y, z$ обозначает направление, L_α – линейный размер частицы по соответствующему направлению, a – постоянная решетки.

Так как характерный размер наночастиц на порядок больше постоянной решетки, сдвиг волнового вектора оказывается на порядок меньше вектора обратной решетки. Поэтому для нахождения сдвига частоты, можно разложить дисперсионное соотношение для фононов в ряд Тейлора и ограничиться первым исчезающим членом:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \omega}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta. \quad (5.19)$$

Таким образом, сдвиг частоты связан со сдвигами различных компонент волнового вектора через симметричный тензор второго ранга. В кубической решетке, в точке Γ зоны Бриллюэна, такой тензор вырождается в скаляр [36]:

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} = C \delta_{\alpha\beta}. \quad (5.20)$$

При подстановке выражений (18, 20) в формулу (19) получается следующее

выражение для сдвига частоты:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2}C\pi^2 \left(\frac{1}{(L_x + a)^2} + \frac{1}{(L_y + a)^2} + \frac{1}{(L_z + a)^2} \right). \quad (5.21)$$

Приближенный закон дисперсии оптических фононов во многих работах записывается как:

$$\omega(q) = A + B\cos(qa), \quad (5.22)$$

где a – постоянная решетки. Сопоставляя выражения (20) и (22), находим

$$C = -Ba^2. \quad (5.23)$$

Предположим, что линейные размеры наночастицы во всех направлениях достаточно близки к L . В этом случае:

$$\frac{1}{(L_x + a)^2} + \frac{1}{(L_y + a)^2} + \frac{1}{(L_z + a)^2} = \frac{3}{(L + a)^2}. \quad (5.24)$$

Подстановка (23, 24) в формулу (21) дает следующее окончательное выражение для искомого сдвига частоты:

$$\Delta\omega = -\frac{3\pi^2 a^2 B}{2(L + a)^2}. \quad (5.25)$$

Поэтому по известному сдвигу положения рамановского пика становится возможно определить диаметр наночастиц:

$$L = \pi a \sqrt{\frac{3B}{2|\Delta\omega|}} - a. \quad (5.26)$$

5.3.2. Сравнение с экспериментом

Существует множество других способов определения размеров наночастиц. Например, размеры детонационного наноалмаза были определены с помощью рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии [105], методом динамического светорассеяния [106], а также компьютерным моделированием [107]. Проведем сравнение размеров наночастиц, найденных другими

методами, с теми, которые получаются из анализа рамановского спектра по предложенной теории.

В работе [108] для наноалмаза приводится значение константы $B = 91.25$ см^{-1} , значение постоянной решетки алмаза $a = 0.357$ нм. Измеренный в работе [109] сдвиг частоты составляет 4 см^{-1} , для наноалмаза, размер которого составляет 6 нм, по данным малоуглового рассеяния нейтронов. Подставив $\Delta\omega = 4$ см^{-1} в формулу (26), получаем размер наноалмаза 6.2 нм. В работе [110] для детонационных наноалмазов размером 4.5 нм смещение рамановского пика составляет 10 см^{-1} . По формуле (25) находим, что смещение пика в наноалмазе такого размера должно составлять 7.3 см^{-1} .

В работе [100] измеряются рамановские пики для наночастиц германия с размерами 2.6 , 3 , 9.6 и 13 нм, рамановские пики которых находятся в точках $295,9$, $296,7$, $299,4$, $299,5$ см^{-1} , соответственно. Аппроксимируя данные работы [111] находим, что для германия $B = 18,6$ см^{-1} . Пик комбинационного рассеяния в объемном германии находится на частоте $B = 300,7$ см^{-1} [112]. Аналогично, из данных статьи [111] находим для кремния $B = 31,6$ см^{-1} . Сдвиги частот для наночастиц кремния различных размеров представлены в работе [113]. Сравнение теоретических кривых, проведенных по формулам (25, 26) с экспериментальными данными для рассмотренных материалов, представлено на графике (Рис. 6).

Для наноалмазов детонационного синтеза характерный размер кристаллитов составляет $3-6$ нм, что оказывается наиболее выгодно с энергетической точки зрения при их получении [114]. В связи с этим, невозможно провести сравнение с экспериментом для широкого интервала размеров наноалмазов. Однако, представляет интерес сравнение расчетов по формуле (26) с расчетами по модели фононного конфайнмента. Соответствующий расчет был проведен с применением дисперсии фононов $B = 91.25$ см^{-1} . Были использованы два используемых в литературе значения параметра α модели конфайнмента. $\alpha = 8\pi^2$ дал результат аналогичный [115], а $\alpha = 9.67$ показал существенно меньшие значе-

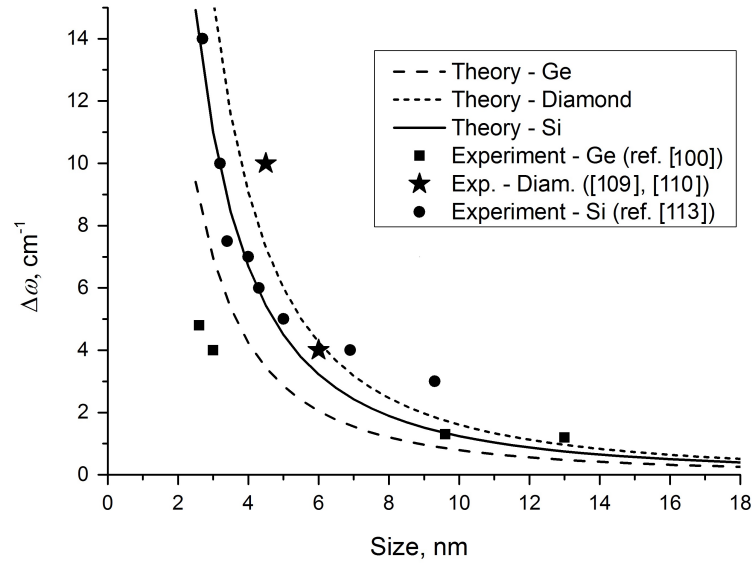


Рис. 5.6. Представлены теоретические кривые зависимости сдвига частоты рамановского рассеяния от размеров наночастицы, проведенные по формуле (14), для германия, алмаза и кремния. Для сравнения приведены экспериментальные данные из работ [100, 109, 110, 113].

ния смещения положения пиков, что согласуется с расчетами для кремния [103]. Результаты сравнения разработанной теории и модели фононного конфейнмента представлены на Рис. 7. Видно, что предложенная модель дает зависимость $\Delta\omega \sim 1/L^2$, почти на всем протяжении графика и отклоняется от нее только для наночастиц малых размеров, сравнимых с постоянной решетки. Результаты вычислений в предложенной модели превосходят результаты модели фононного конфейнмента с $\alpha = 9.67$ приблизительно в 2 раза и приблизительно в 3 раза уступают данным для $\alpha = 8\pi^2$.

Предложенная модель так же позволяет объяснить отсутствие сдвига частоты рамановского пика при сохранении уширения для наночастиц находящихся в матрице другого вещества [116]. Действительно, набор волновых векторов, а значит, и сдвиг частоты, существенно зависят от граничных условий. В то же время, разница между ближайшими волновыми векторами, которая влияет на уширение, от граничных условий зависит мало [104].

Очевидно, что предложенный подход может быть применен не только при

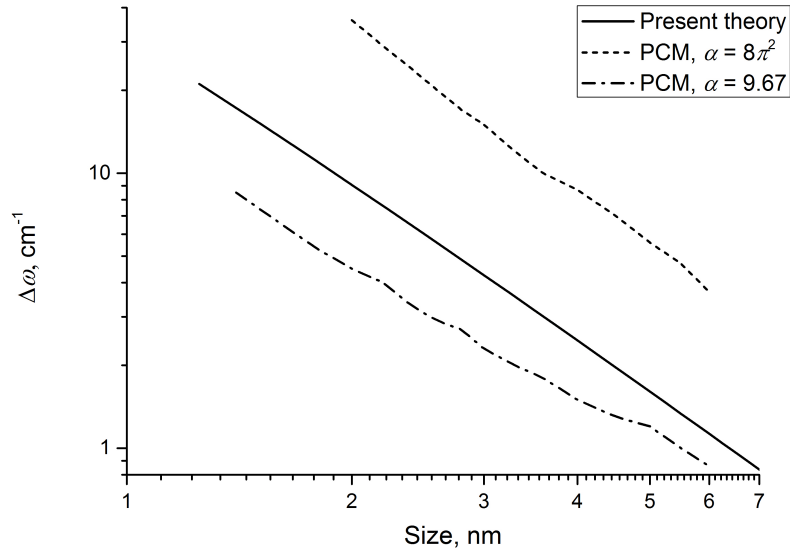


Рис. 5.7. Представлены теоретические кривые зависимости сдвига частоты рамановского рассеяния от размеров наноалмаза. Параметр характеризующий дисперсию алмаза, $B = 91.25$. Сплошной линией изображены результаты вычислений в представленной модели (25, 26), штриховой и штрих-пунктирной – в модели фононного конфинмента с различными параметрами α .

анализе спектров наночастиц, но также и тонких нитей и пленок. Так как сдвиг волнового вектора в этих случаях происходит не во всех трех направлениях, а только в двух или одном, постоянная 3 в формуле (26) должна быть при этом заменена на 2 или 1 , соответственно.

Представленная модель объясняет только сдвиг частоты пика комбинационного рассеяния, но не объясняет неоднородное уширение. Полное объяснение формы рамановского пика в наночастицах возможно только при подробном анализе взаимодействия стоячих волн колебаний в наночастице со светом. При этом, нужно учитывать, что оптическая активность колебаний и интенсивность их взаимодействия со светом снижается, при удалении волнового вектора оптических фононов от центра зоны Бриллюэна. Соответствующий расчет для ковалентных кристаллов может быть выполнен в модели поляризации связей. Такой подход предлагался, например, в работе [103].

5.4. Выводы

Показано, что теплопроводность алмазных композитов из кристаллитов размером около 100 нм определяется тем же механизмом распространения фононов – колебаний решётки, что и механизм распространения звуковых волн и довольно хорошо совпадает с механизмом, действующим в макроскопических телах. Для композитов из алмазных наночастиц с размером 4-10 нм механизм теплопроводности другой. Этот механизм определяется тем, что уже при низких температурах спекания, происходит частичная графитизация поверхностей наноалмазов, что приводит к появлению теплосопrotivления Капицы на границах между алмазом и графитом, которая дает большой вклад в полное теплосопrotivление композита. Определены численные корреляции между размерами кристаллитов, скоростью распространения продольной звуковой волны и теплопроводностью в поликристаллах из алмазных наночастиц и алмазных микрочастиц.

Можно предположить, что подобное изменение механизма теплопроводности будет характерным и для композитов из наночастиц других материалов.

Предсказано, что в нанокompозитах с квазибаллистическим увлечением, в которых нарушен закон Видемана – Франца, а именно с теплопроводностью, определяемой теплосопrotivлением Капицы, возможно достижение термоэлектрического параметра 3,5.

Предложено новое объяснение красного сдвига рамановского пика в наноструктуре. Приведена формула (26) связывающая размер частицы с величиной сдвига. Сравнение с экспериментом показывает, что размер наночастицы может быть достаточно точно определен по смещению пика комбинационного рассеяния с помощью предложенной формулы. Предложенный подход может найти применение для измерения размеров наночастиц и определения свойств композитных материалов на основе наночастиц, например, углеродных наноструктур, в которых чередуются области с sp^3 и sp^2 гибридизацией атомов углерода.

Заключение

Ниже перечислены основные результаты диссертационной работы.

- На основе модели линейной цепочки установлено, что передача теплоты от диэлектрика к электронам металла происходит за счет взаимодействия электронов с колебаниями решетки металла вблизи границы.

- Разработана новая пространственная модель прохождения фононов через границу двух кристаллических структур, учитывающая рассогласование кристаллических решеток. На основе предложенной модели установлено, что рассогласование решеток приводит к рассеянию фононов на границе, даже в отсутствии дефектов.

- Показано, что поперечно поляризованные фононы имеют много больший коэффициент прохождения через границу, чем продольно поляризованные фононы.

- Выведены уравнения сшивки функций распределения фононов на границе. Сопротивление Капицы может быть найдено при совместном решении уравнений Больцмана для частиц с обеих сторон границы, с учетом предложенных в работе условий сшивки. Для одномерной цепочки найдено аналитическое выражение для сопротивления Капицы.

- Показано, что тепловой поток через границу металла и диэлектрика определяется перегревом/переохлаждением электронов металла относительно решетки, что дает дополнительный вклад в сопротивление Капицы, который не зависит от свойств диэлектрика

- На основании анализа экспериментальных данных, установлено, что основной механизм теплосопrotivления в композитах на основе наночастиц отличается от механизма теплосопrotivления в композитах на основе микрочастиц и объемных материалах. Теплосопrotivление углеродных нанокompозитов определяется в основном теплосопrotivлением границ между частицами.

- Показано нанокompозитах с квазибаллистическим увлечение и с тепло-

проводностью, определяемой теплосоппротивлением Капицы, возможно достижение рекордного термоэлектрического параметра, до 3,5.

- Предложено новое объяснение красного сдвига пика спектра комбинационного рассеяния света в наночастицах в котором учтена дискретность спектра колебаний наночастиц. Данная модель дает возможность отказаться от плохо обоснованной модели фононного конфаймента при анализе спектров комбинационного рассеяния в наноструктурах.

Список литературы

1. Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах / Дж. Займан – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962.
2. Kapitza P. L. The study of heat transfer in helium II // J. Phys. USSR. – 1941. – Vol. 4. – P. 181.
3. Pollack L. G. Kapitza Resistance // Rev. Modern Phys. – 1969. – Vol. 41. no. 1.
4. Swartz E. T. and Pohl R. O. Thermal resistance at interfaces // Appl. Phys. Lett. – 1989. – Vol. 51. – P. 2200
5. Donovan B. F., Szwejkowski C. J., Duda J. C. et. al. Thermal boundary conductance across metal-gallium nitride interfaces from 80 to 450K // Appl. Phys. Lett. – 2014. – Vol. 105. – P. 203502
6. Zhan T., Xu Y., Goto M., Tanaka Y., Kato R. and Sasaki M. Thermal boundary resistance at Au/Ge/Ge and Au/Si/Ge interfaces // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 49703.
7. Stoner R. J. and Maris H. J. Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K // Phys. Rev. B. – Vol. 48. – P. 16373.
8. Mahan G. D. Kapitza thermal resistance between a metal and a nonmetal // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 075408.
9. Reich K. V. Kapitza resistance between electron and phonon gases in the 1D case // Prog. Theor. Exp. Phys. – 2013. – P. 013I01.
10. Ramiere A., Volz S. and Amrit J. Thermal resistance at a solid/superfluid helium interface // Nature Materials. – 2016. – Vol. 15. – P. 512.
11. Saaskilahti K., Oksanen J., Tulkki J. and Volz S. Role of anharmonic phonon scattering in the spectrally decomposed thermal conductance at planar interfaces // Phys. Rev. B. – 2014. – Vol. 90. – P. 134312.
12. Yang N., Luo T. et. al. Thermal Interface Conductance between Aluminum and silicon by molecular dynamics simulations // J. Comp. and Theor. Nanosci. –

2015. – Vol. 12. – P. 168.
13. Bi K., Liu Y., Zhang C., Li J., Chen M., Chen Y. Thermal transport across symmetric and asymmetric solid–solid interfaces // *Appl. Phys. A.* – 2016. – Vol. 122. – P. 883.
 14. Kakodkar R.R. and Feser J.P. Probing the validity of the diffuse mismatch model for phonons using atomistic simulations // *arXiv:1607.08572v1*
 15. Huberman M.L. and Overhauser A.W. Electronic Kapitza conductance at a diamond-Pb interface // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50. – P. 2865
 16. Sergeev A.V. Electronic Kapitza conductance due to inelastic electron-boundary scattering // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58. – P. 10199(R)
 17. Kidalov S. V., Shakhov F.M. Thermal Conductivity of Diamond Composites // *Materials.* – 2009. – Vol. 2. – P. 2467.
 18. Abyzov A.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M. High thermal conductivity composites consisting of diamond filler with tungsten coating and copper (silver) matrix // *J. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 46. – P. 1424.
 19. Абызов А. М., Кидалов С. В., Шахов Ф. М. Теплопроводность композита алмаз-парафин // *ФТТ.* – 2011. – Vol. 53. – P. 196.
 20. Abyzov A.M., Kidalov S. V., Shakhov F. M. High thermal conductivity composite of diamond particles with tungsten coating in a copper matrix for heat sink application // *Appl. Therm. Eng.* – 2012. – Vol. 48. – P. 72.
 21. Xue C., Yu J.K. Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminum composites: Comparison between the methods of adding Ti into Al matrix and coating Ti onto diamond surface // *Surface and Coatings Technology.* – 2013. – Vol. 217. – P. 46.
 22. Schubert T., Ciupinski L., Zielinski W., Michalski A., Weisgarber T., Kieback B. Interfacial characterization of Cu /diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications // *Scr. Mater.* – 2008. – Vol. 58. – P. 263.
 23. Абызов А. М., Кидалов С. В., Шахов Ф. М. Термическое сопротивление границы раздела фаз композита алмаз-медь с высокой теплопроводностью //

- ФТТ. – 2012. – Vol. 54. – Pp. 196-201.
24. Heremans J. P. Thermoelectricity: The ugly duckling // Nature. – 2014. – Vol. 508 – P. 327.
 25. Zhao L.-D. et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals // Nature. – 2013. – Vol. 508. – Pp. 373–377
 26. Novikov S. V., Burkov A. T., Schumann J. Crystallization and Transport Properties of Amorphous Cr-Si Thin Film Thermoelectrics // J. Electronic Materials – 2014. – Vol. 43, no. 6. – P. 3101.
 27. The thermoelectric element. Invention. Patent 2,376,681 Russia // Vul A.Ya., Eidelman E.D. – 2008. – The legal owner of Physics - Technical Institute. AF Ioffe RAS.
 28. Li B., Wang L. and Casati G. Negative differential thermal resistance and thermal transistor // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 143501.
 29. Terraneo M., Peyrard M., and Casati G. Controlling the energy flow in nonlinear lattices: a model for a thermal rectifier // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 88. – P. 094302.
 30. Wang L. and Li B. Thermal memory: a storage of phononic information // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 267203.
 31. Khalatnikov I. M. Heat exchange between a solid and He II // JETP. – 1952. – Vol. 22. – P. 687.
 32. Little W. A. The transport of heat between dissimilar solids at low temperatures // Can. J. Phys. – 1959. – Vol. 37. – P. 334.
 33. Challis L. J. Kapitza resistance and acoustic transmission across boundaries at high frequencies // J. Phys. C. – 1974. – Vol. 7. – P. 481.
 34. Zhang L., Koblinski P., Wang J.-S., and Li B. Interfacial thermal transport in atomic junctions // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83. – P. 064303.
 35. Meilakhs A. P., Eidelman E. D. New model of heat transport across the metal-insulator interface by the example of boundaries in a diamond-copper composite // JETP Letters. – 2013. – Vol. 97. – P. 38.

36. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников / А.И. Ансельм – Москва: Лань, 1978.
37. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Статистическая физика (часть 1) / Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц – Москва: Наука, 1976.
38. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Теория упругости / Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц – Москва: Физматлит, 2003.
39. Young D. A. and Maris H. J. Lattice-dynamical calculation of the Kapitza resistance between fcc lattices // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 40. – P. 3685.
40. Hu M., Keblinski P., and Schelling P. K. Kapitza conductance of silicon–amorphous polyethylene interfaces by molecular dynamics simulations // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 104305.
41. Tian Z., Esfarjani K. and Chen G. Enhancing phonon transmission across a Si/Ge interface by atomic roughness: First-principles study with the Green's function method // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 235304.
42. Арнольд В. И. О классической теории возмущений и проблеме устойчивости планетных систем // ДАН СССР. – 1962. – Vol. 79. – Pp. 758-761.
43. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М. Физическая кинетика / Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц – Москва: Наука, 1979.
44. Meilakhs A. P. Nonequilibrium distribution function in the presence of a heat flux at the interface between two crystals // PSS. – 2015. – Vol. 57. – Pp. 148-152.
45. van den Brink A. M. Temperature relaxation and the Kapitza boundary resistance paradox // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51. – P. 17842.
46. Aronov A. G., Ioselevich A. S. On the theory of the thermal resistance of the intermediate state of superconductors // ЖЭТФ. – 1981. – Vol. 81. – P. 1839.
47. Латышев А. В., Юшканов А. А. Температурный скачок в вырожденных квантовых газах при наличии конденсата Бозе-Эйнштейна // Теор. И Мат. Физика. – 2010. – Vol. 162, no. 1.
48. Гинзбург В. Л., Шабанский В. П. Кинетическая температура электронов в

- металлах и аномальная электронная эмиссия // ДАН СССР. – 1955. – Vol. 100. – P. 445.
49. Каганов М. И., Лифшиц И. М., Танатаров Л. В. Релаксация между электронами и решеткой // ЖЭТФ. – 1956. – Vol. 31. – P. 232.
50. Коган Ш. М. Межфазная граница газ–твердое тело: структура, модели, методы исследования // ФТТ. – 1962. – Vol. 4. – P. 2474.
51. Costescu R. M., Wall M. A., Cahill D. G. Thermal conductivity of thin films. Measurements and understanding // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67. – P. 054302-1-8.
52. Taylor R. E. and Morreale J. Thermal conductivity of titanium carbide, zirconium carbide, and titanium nitride at high temperatures // J. American Ceramic Soc. – 1963. – Vol. 47. – P. 2.
53. . Karr B. W., Cahill D. G, Petrov I. and Greene J. E. Effects of high-flux low-energy ion bombardment on the low-temperature growth morphology of TiN (001) epitaxial layers // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 16 173.
54. Meng W. J., Eesley G. L. Growth and mechanical anisotropy of TiN thin films // Thin Solid Films. – 1995. – Vol. 27. – P. 108.
55. Field D. W. Thermal conductivity of titanium carbide, zirconium carbide, and titanium nitride at high temperatures // Phys. Status Solidi B. – 2006. – Vol. 123. – P. 479.
56. Patsalas P. and Logothetidis S. Optical, electronic, and transport properties of nanocrystalline titanium nitride thin films // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90. – P. 4725.
57. Lyeo H.-K. and Cahill D. G. Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 144301.
58. Андриевский Р. А., Дашевский З. М., Калинин Г. В. Проводимость и коэффициент Холла наноструктурных пленок нитрида титана // Письма в ЖТФ. – 2004. – Vol. 30.
59. Бабенко А. Ю., Дидейкин А. Т., Эйдельман Е. Д. Графеновая лестница –

- модель центра полевой эмиссии на поверхности рыхлых наноуглеродных материалов // ФТТ. – 2009. – Vol. 51. – P. 410.
60. Eidelman E. D., Vul A. Ya. The strong thermoelectric effect in nanocarbon generated by the ballistic phonon drag of electrons // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 266210.
61. Mahan G. D. Thermal transport in AB superlattices // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83. – P. 125313
62. Khvesyuk V. I. Heat Conduction in Multilayer Nanostructures // Tech. Phys. Lett. – 2016. – Vol. 42, no. 10. – Pp. 985–987.
63. Abyzov A. M., Kidalov S. V., Shakhov F. M. Filler-matrix thermal boundary resistance of diamond-copper composite with high thermal conductivity // PSS. – 2012. – Vol. 54, no. 1. – Pp. 210-215.
64. Angadi M. A. et al. Thermal transport and grain boundary conductance in ultrananocrystalline diamond thin films // J. Appl. Phys. – 2006. Vol. 99. – P. 114301.
65. Шахов Ф. М., Мейлахс А. П., Эйдельман Е. Д. Изменение механизма распространения тепла при переходе от микро к наночастицам // Письма в ЖТФ. – 2016. – Vol. 42, No. 3. – pp. 252–255.
66. Kidalov S. V., Shakhov F. M., Vul A. Ya. Thermal conductivity of nanocomposites based on diamonds and nanodiamonds // Diamond and Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – Pp. 2063–2066.
67. Kidalov S. V., Shakhov F. M., Vul A. Ya. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds // Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – Pp. 844-847.
68. Kidalov S. V., Shakhov F. M., Vul' A. Ya., Ozerin A. N Grain-boundary heat conductance in nanodiamond composites // Diamond and Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – Pp. 976-980.
69. Kidalov S. V., Shakhov F. M., Lebedev V. T., Orlova D. N., Grushko Yu. S. Small-angle neutron scattering study of high-pressure sintered detonation

- nanodiamonds // Crystallography Reports. – 2011. – Vol. 56, no. 7. – Pp. 1181-1185.
70. United States Patent № 6670.539 // Joseph Pierre Heremans, Cristofer Mark Thrush, Donald T. Morecli – 2003. – Enhanced thermoelectric power in bismuth nanocomposites.
71. Wang Y., Jaiswal M., Lin M., Saha S., Ozyilmaz B., Loh K. P. Electronic properties of nanodiamond decorated graphene // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6, no. 2, Pp. 1018-1025.
72. Vul' A. Ya., Reich K. V., Eidelman E. D., Terranova M. L., Ciorba A., Orlanducci S., Sessa V., Rossi M. A Model of Field Emission from Carbon Nanotubes Decorated by Nanodiamonds // Advanced Science Letters. – 2010. – Vol. 3. – Pp. 1-8.
73. Zhao L.-D., Lo S.-H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., Dravid V. P., Kanatzidis M. G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals // Nature. – 2013. – Vol. 508. – Pp. 373–377.
74. Krueger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A. E., Vul' A. Ya., Osawa E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – Pp. 1722-1726.
75. Eydelman E. D., Siklitsky V. I., Sharonova L. V., Yagovkina M. A., Vul' A. Ya., Takahashi M., Inakuma M., Ozawa M., Osawa E. A stable suspension of single ultrananocrystalline diamond particles // Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – Pp. 1765-1769.
76. Vul' A. Ya., Eidelman E. D., Inakuma M., Osawa E. Correlation between viscosity and absorption of electromagnetic waves in an aqueous UNCD suspension // Diamond and Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – Pp. 2023-2028.
77. Williams O., Hees A., Dieker C., Jager W., Kirste L., Nebel C. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4. – Pp. 4824-4830.

78. Aleksenskii A., Eydelman E., Vul A.Ya. Deagglomeration of detonation nanodiamonds // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* – 2011. – Vol. 3. – Pp. 68-74.
79. Eidelman E.D., Vul A.Ya. The strong thermoelectric effect in nanocarbon generated by the ballistic phonon drag of electrons // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2007. – Vol. 19. – pp. 1-8.
80. Koniakhin S.V., Eidelman E.D. Phonon drag thermopower in graphene in equipartition regime // *EuroPhysLett.* – 2013. – Vol. 103, no. 8. – Pp. 1-6.
81. Efros A. L. *Physics and Geometry of Disorder. Percolation Theory.* / A. L. Efros, – Imported Pubn, 2004.
82. Мейлахс А. П., Эйдельман Е. Д. Перегрев или переохлаждение электронов в металле из-за влияния границы с диэлектриком // *Письма в ЖЭТФ* / – 2014. – Vol. 100, no. 2. – Pp. 89-93.
83. Cahill D. G., Ford W. K., Goodson K. E., Mahan G. D., Majumdar A., Maris H. J., Merlin R., Phillpot S. R. Nanoscale thermal transport // *Journal of Applied Physics.* – 2003. – Vol. 93. – Pp. 793 -798.
84. Losego M. D., Grady M. E., Sottos N. R., Cahill D. G., Braun P. V. Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces // *Nature materials.* – 2012. – Vol. 11. – Pp. 502-506.
85. Cahill D. G., Braun P. V., Chen G., Clarke D. R., Fan S., Goodson K. E., Keblinski P., King W. P., Mahan G. D., Majumdar A., Maris H. J., Phillpot S. R., Pop E., Shi L. Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012 // *Applied physics reviews.* – 2014. – Vol. 1. – Pp. 011305-1-45.
86. Barnard A., Sternberg M. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals // *J. Mater. Chem.* – 2007. – Vol. 17. – P. 4811.
87. Williams A., Hees J., Dieker C., Jager W., Kirste L., Nebel C. E. Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles // *ACS Nano* – 2010. – Vol. 4. – Pp. 4824–4830.
88. Aleksenskiy A. E., Eydelman E. D., Vul' A. Y. Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds // *Nanotechnology Letters* – 2011. – Vol. 3. – P. 68.

89. Прут В. В. (2007) Численный расчет перехода графита в алмаз в металлическом z-пинче // Препринт ИФЭ 6462/6. 30 с.
90. Кикоин И. К. Таблицы физических величин. / И. К. Кикоин. – Москва: Атомиздат, 2006.
91. Новикова Н. В. Физические свойства алмаза. / Н. В. Новикова – Киев: Наукова думка, 1987.
92. Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul A.Ya. Thermal conductivity of nanocomposites based on diamonds nanodiamonds // Diamond and Related Materials. – 2007. – Vol. 17. – Pp. 844-847.
93. Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul A.Ya. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds // Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. Pp. 844-847.
94. Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul' A.Ya., Ozerin A.N. Grain-boundary heat conductance in nanodiamond composites // Diamond and Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – Pp. 976-980.
95. Золотухин И. В., Голев И. М., Маркова А. Е., Панин Ю. В., Соколов Ю. В., Ткачев А. Г., Негров В. Л. Некоторые свойства твердотельных фрактальных структур углеродных нановолокон // Письма в ЖТФ. – 2006. – Vol. 32, no. 5. – Pp. 28-32.
96. Richter A.H., Wang Z.P., Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon // Sol. St. Comm. – 1981. – Vol. 39. – Pp. 625-629.
97. Campbell I.H., Fauchet P.M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // Sol. St. Comm. – 1986. – Vol. 58. – Pp. 739-741.
98. Raman and photoluminescence spectroscopy of detonation nanodiamonds. In: "Detonation nanodiamonds. Science and Applications. Eds. A Vul', O. Shenderova / I. Vlasov and O.A. Shenderova. – Singapore: Pan Stanford Publishing, 2014.
99. Jalilian R., Sumanasekera G.U., Chandrasekharan H. and Sunkara M.K.

- Phonon confinement and laser heating effects in Germanium nanowires // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – Pp. 155421.
100. Bottani C.E., Mantini C., Milani P., Manfredini M., Stella A. et al. Raman, optical absorption, and transmission electron microscopy study of size effects in germanium quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 69. – P. 2409.
101. Characterization of Si Nanocrystals. In: "Silicon Nanocrystals. Fundamentals, Synthesis and Applications" Eds. Pavesi L., Turan R. / S. Yerci, I. Dogan, A. Seyhan, A. Gencer, and R. Turan – Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
102. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (vol. 10) / G. Irmer, J. Monecke, P. Verma – American Scientific Publishers, 2003.
103. Zi J., Zhang K., Xie X. Comparison of models for Raman spectra of Si nanocrystals // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55. – P. 9263.
104. Коткин Г. Л., Сербо В. Г. Сборник задач по классической механике / Г. Л. Коткин, В. Г. Сербо – Москва: Регулярная и хаотическая динамика, 2001.
105. Ozerin A.N., Kurkin T.S., Ozerina L.A., Dolmatov V.Yu. X-ray diffraction study of the structure of detonation nanodiamonds // *Crystallography Reports.* – 2008. – Vol. 53. – Pp. 60–67.
106. Koniakhin S.V., Eliseev I.E., Terterov I.N., Shvidchenko A.V., Eidelman E.D., Dubina M.V. Molecular dynamics-based refinement of nanodiamond size measurements obtained with dynamic light scattering // *Microfluidics and Nanofluidics.* – 2015. – Vol. 18. – P. 1189.
107. Raty J.-Y., Galli G. Ultradispersity of diamond at the nanoscale // *Nature Materials.* – 2003. – Vol.2. – Pp. 792-795.
108. Ager J.W. III, Veirs D.K. and Rosenblatt G.M. Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 43. – P. 6491.
109. Shenderova O.A., Vlasov I.I., Turner S. et. al. Nitrogen control in nanodiamond produced by detonation shock-wave-assisted synthesis // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – P. 14014.

110. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Давыдов В. Ю., Певцова Ю. А. Фазовый переход алмаз–графит в кластерах ультрадисперсного алмаза // ФТТ. – 1997. – Vol. 39. – P. 1125.
111. Wei S. and Chou M. Y. Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – Pp. 2221-2226.
112. Parker J. H., Feldman D. W., Ashkin M. Raman scattering by silicon and germanium // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 155. – Pp. 712-714.
113. Xia H., He Y. L., Wang L. C., Zhang W., Liu X. N., Zhang X. K., Feng D., and Jackson H. E. Phonon mode study of Si nanocrystals using micro Raman spectroscopy // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 78. – P. 6705.
114. Baidakova M. and Vul A. New prospects and frontiers of nanodiamond clusters // Journal Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40. – Pp. 6300-6311.
115. Osswald S., Mochalin V. N., Havel M., Yushin G. and Gogotsi Y. Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 80. – P. 075419.
116. Fujii M., Hayashi Sh. and Yamamoto K. Growth of Ge microcrystals in SiO₂ thin film matrices: a Raman and electron microscopic study // Jpn. J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 30. – P. 687.