

## К ТЕОРИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*И. М. Сулов*

Получено точное выражение для электронной теплопроводности анизотропного металла в условиях преобладающего рассеяния электронов на фононах в пределе низких температур (когда тепловой импульс фонона меньше всех характерных размеров поверхности Ферми).

Электронная теплопроводность металлов при низких температурах в условиях преобладающего рассеяния электронов на фононах рассматривалась еще Пайерлсом [1] и постоянно находится в центре внимания. Обычный способ вычисления теплопроводности состоит в нахождении из кинетического уравнения неравновесной электронной функции распределения

$$f_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}^0 - \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \Phi_{\mathbf{k}}$$

и определении связанного с ней теплового потока. При вычислении  $\Phi_{\mathbf{k}}$  естественным образом возникают две проблемы — зависимости  $\Phi_{\mathbf{k}}$  от энергии  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  и зависимости  $\Phi_{\mathbf{k}}$  от направления волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Для изотропного металла существует лишь первая из этих проблем, так как угловая зависимость  $\Phi_{\mathbf{k}}$  тривиальна —  $\Phi_{\mathbf{k}} \propto \hat{\mathbf{k}} \nabla T$  ( $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$ ) [2].

Если сделать в кинетическом уравнении подстановку

$$\Phi_{\mathbf{k}} = c(\epsilon_{\mathbf{k}}) \hat{\mathbf{k}} \nabla T, \quad (1)$$

то для  $c(\epsilon_{\mathbf{k}})$  получается интегральное уравнение, аналогичное уравнению Блоха в задаче об электропроводности [1, 3]:

$$\eta = \int_0^{\infty} dx \frac{x^2}{e^x - 1} \left\{ \frac{e^{\eta+1}}{e^{\eta} + e^{-x}} [c(\eta+x) - c(\eta)] + \frac{e^{-\eta+1}}{e^{-\eta} + e^{-x}} [c(\eta-x) - c(\eta)] \right\}, \quad (2)$$

где  $\eta = (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)/T$ ,  $\mu$  — химический потенциал. Это уравнение не удается решить в аналитическом виде; возможно установить лишь температурную зависимость теплопроводности:  $\kappa \propto T^{-2}$  [1]. Обычно уравнение (2) решают вариационным методом, однако его сходимость оказывается медленной и требуется использование довольно большого числа пробных функций. Точное решение уравнения (2) получено Клеменсом [3] путем численного интегрирования.

Таким образом, энергетическая зависимость  $\Phi_{\mathbf{k}}$  в изотропном случае достаточно хорошо изучена. Для анизотропного металла существенна также и угловая зависимость  $\Phi_{\mathbf{k}}$ . Однако, за исключением нескольких вариационных расчетов (например, [4]), работы, посвященные этому вопросу, отсутствуют.

В настоящей работе будет показано, что в общем анизотропном случае в пределе низких температур (когда волновой вектор теплового фонона  $q_{\Gamma}$

меньше минимального из характерных размеров поверхности Ферми  $k_{min}$ ) кинетическое уравнение допускает разделение энергетической и угловых переменных. Поэтому  $\Phi_k$  представляется в виде произведения

$$\Phi_k = c(\epsilon_k) G(\hat{k}), \quad (3)$$

причем функция  $c(\epsilon_k)$  оказывается той же, что и в (1), а  $G(\hat{k})$  удается найти в явном виде. Это позволяет получить замкнутое выражение для теплопроводности металла с произвольной поверхностью Ферми и произвольным фононным спектром.

Кинетическое уравнение для электронов в условиях преобладающего электрон-фононного рассеяния имеет вид [2]

$$-\frac{\epsilon_k - \mu}{T} \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \mathbf{v}_k \nabla T = -\frac{1}{T} \sum_{k'q\lambda} (\Phi_k - \Phi_{k'}) \sum_G \frac{2\pi}{\hbar} |g_{kk'}^\lambda|^2 f_k^0 (1 - f_{k'}^0) [n_{q\lambda}^0 \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \hbar\omega_{q\lambda}) \delta_{k'-k-q, G} + (1 + n_{q\lambda}^0) \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \hbar\omega_{q\lambda}) \delta_{k'-k+q, G}], \quad (4)$$

где  $g_{kk'}^\lambda$  — матричный элемент электрон-фононного взаимодействия,  $\mathbf{q}$  и  $\lambda$  — волновой вектор и поляризация фононов,  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки.

Введем вместо  $\mathbf{k}$  переменные  $\epsilon_k$  и  $\mathbf{f}$ , где  $\mathbf{f}$  — вектор, совпадающий по направлению с  $\mathbf{k}$ , но оканчивающийся на ферми-поверхности.  $\Phi_k$  как функция  $\mathbf{f}$  существенно меняется на интервалах  $\geq k_{min}$ , а как функция  $\epsilon_k$  — на ширине теплового размытия распределения Ферми. Так как в пределе низких температур  $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| \sim q \ll k_{min}$ ,  $\epsilon_{k'} - \epsilon_k \sim \hbar\omega_q \sim T$ , то угловая зависимость  $\Phi_k$  является слабой по сравнению с энергетической [5]; поэтому в (4) можно положить

$$\Phi_k - \Phi_{k'} \approx \Phi(\epsilon_k, \mathbf{f}) - \Phi(\epsilon_{k'}, \mathbf{f}).$$

Кроме того, можно положить  $\epsilon_k \approx \epsilon_{k'} \approx \epsilon_F$  в медленно меняющихся функциях энергии (таких, как  $\mathbf{v}_k$ ). Эти предположения соответствуют пренебрежению членами  $\sim (Tq_D / \Theta k_{min})^2$  и  $\sim T / \epsilon_F$  ( $q_D$  — дебаевский волновой вектор фонона) и вполне обоснованы при вычислении теплопроводности; отметим, что в случае электропроводности эти члены играют главную роль и пренебрежение ими недопустимо [1, 5].

Вследствие сделанных приближений кинетическое уравнение приобретает следующую структуру:

$$-(\epsilon - \mu) \frac{\partial f^0(\epsilon)}{\partial \epsilon} \mathbf{v}_f \nabla T = - \int d\epsilon' [\Phi(\epsilon, \mathbf{f}) - \Phi(\epsilon', \mathbf{f})] Q_f(\epsilon, \epsilon') \quad (5)$$

и не имеет интегрального характера по угловой переменной  $\mathbf{f}$ . Выражение для ядра  $Q_f(\epsilon, \epsilon')$  получается из (4):

$$Q_f(\epsilon, \epsilon') = \int \frac{dS_{f'}}{(2\pi)^3 \hbar v_{f'}} \sum_\lambda \frac{2\pi}{\hbar} |g_{ff'}^\lambda|^2 f^0(\epsilon) [1 - f^0(\epsilon')] \cdot n^0(\epsilon - \epsilon') \{ \delta(\epsilon' - \epsilon - \hbar\omega_{f'-f, \lambda}) - \delta(\epsilon' - \epsilon + \hbar\omega_{f'-f, \lambda}) \}. \quad (6)$$

Отметим, что в принятых предположениях можно специально не заботиться о процессах переброса: для открытых поверхностей Ферми выбор  $\mathbf{G}$  в (4) однозначно определяется требованием близости  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , а переходы через конечную щель в случае закрытых поверхностей являются вымороженными.

Ввиду близости  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{f}'$  все функции  $\mathbf{f}'$  в (6) можно разложить по  $\mathbf{q} = \mathbf{f}' - \mathbf{f}$  с сохранением главного члена. Участок поверхности Ферми вблизи  $\mathbf{f}$  можно

считать плоским и перейти от интегрирования по  $f'$  к интегрированию по  $q$ :

$$\int dS_{\mathbf{r}} \rightarrow \int_0^{\infty} q dq \int_0^{2\pi} d\varphi_{\hat{\mathbf{q}}}.$$

Здесь  $\varphi_{\hat{\mathbf{q}}}$  — угол в плоскости, касательной к поверхности в точке  $\mathbf{f}$ ; верхний предел в первом интеграле положен бесконечным ввиду быстрой сходимости. Воспользуемся также тем, что при малых  $q$  частота фононов  $\omega_{\mathbf{q}\lambda} = s_{\mathbf{q}\lambda} q$ , а матричный элемент

$$|g_{\mathbf{r}\mathbf{f}}^{\lambda}|^2 = q\hbar |\hat{q}_i e_j^{\lambda}(\hat{\mathbf{q}}) \Lambda_{ij}(\mathbf{f})|^2 / 2\rho s_{\mathbf{q}\lambda}^2 \equiv qM_{\mathbf{f}\hat{\mathbf{q}}}^{\lambda}, \quad (7)$$

где  $s_{\mathbf{q}\lambda}$  и  $e^{\lambda}(\hat{\mathbf{q}})$  — фазовая скорость и вектор поляризации фонона,  $\Lambda_{ij}$  — деформационный потенциал,  $\rho$  — плотность металла; по повторяющимся индексам предполагается суммирование. В результате выражение для  $Q_{\mathbf{f}}(\varepsilon, \varepsilon')$  приводится к виду

$$Q_{\mathbf{f}}(\varepsilon, \varepsilon') = D(\varepsilon, \varepsilon') \Gamma_{\mathbf{f}}; \quad (8)$$

$$D(\varepsilon, \varepsilon') = f^0(\varepsilon) [1 - f^0(\varepsilon')] n^0(\varepsilon - \varepsilon') (\varepsilon' - \varepsilon)^2 \operatorname{sgn}(\varepsilon' - \varepsilon),$$

$$\Gamma_{\mathbf{f}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{(2\pi)^3 \hbar v_{\mathbf{f}}} \sum_{\lambda} \int_0^{2\pi} d\varphi_{\hat{\mathbf{q}}} \frac{M_{\mathbf{f}\hat{\mathbf{q}}}^{\lambda}}{(\hbar s_{\mathbf{q}\lambda})^3}. \quad (9)$$

Таким образом, ядро интегрального уравнения оказывается вырожденным, что позволяет найти в явном виде угловую зависимость  $\Phi_{\mathbf{k}}$ :

$$\Phi(\varepsilon, \mathbf{f}) = \frac{v_{\mathbf{f}} \nabla T}{\Gamma_{\mathbf{f}}} \frac{1}{T^3} c\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right). \quad (10)$$

Для функции  $c(\eta)$  получим универсальное уравнение

$$\eta \frac{\partial f^0(\eta)}{\partial \eta} = \int_{-\infty}^{\infty} d\eta' \{c(\eta) - c(\eta')\} f^0(\eta) |1 - f^0(\eta')| \cdot \\ \cdot n^0(\eta - \eta') (\eta' - \eta)^2 \operatorname{sgn}(\eta' - \eta),$$

которое после несложных преобразований приводится к виду (2). Поскольку решение уравнения (2) получено Клеменсом [3] (рис. 1), то (10) дает полное решение кинетического уравнения (4).

Вычисляя с помощью (10) поток тепла

$$U = -2 \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) v_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \Phi_{\mathbf{k}},$$

получим тензор теплопроводности в виде

$$\kappa_{nn'} = \frac{1}{T^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \eta \frac{\partial f^0(\eta)}{\partial \eta} c(\eta) \int \frac{2dS_{\mathbf{f}}}{(2\pi)^3 \hbar v_{\mathbf{f}}} \frac{v_{\mathbf{f}}^n v_{\mathbf{f}}^{n'}}{\Gamma_{\mathbf{f}}}.$$

Первый интеграл дает универсальную константу, численное значение которой можно получить с помощью решения Клеменса:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta \eta \frac{\partial f^0(\eta)}{\partial \eta} c(\eta) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta}{(e^{\eta} + 1)(e^{-\eta} + 1)} c(\eta) d\eta \approx 0,130.$$

Таким образом, для теплопроводности металла получается замкнутое выражение

$$\kappa_{nn'} = \frac{0,130}{T^2} 2 \int dS_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}}^n v_{\mathbf{f}}^{n'} \left( \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda} \int_0^{2\pi} d\varphi_{\hat{\mathbf{q}}} \frac{M_{\mathbf{f}\hat{\mathbf{q}}}^{\lambda}}{(\hbar s_{\hat{\mathbf{q}}\lambda})^3} \right)^{-1}. \quad (11)$$

Выражая  $M_{\mathbf{f}\hat{\mathbf{q}}}^{\lambda}$  через деформационный потенциал, получим окончательно

$$\kappa_{nn'} = \frac{0,0827}{T^2} \frac{\rho}{\hbar} \int dS_{\mathbf{f}} v_{\mathbf{f}}^n v_{\mathbf{f}}^{n'} \left( \sum_{\lambda} \int_0^{2\pi} d\varphi_{\hat{\mathbf{q}}} \frac{|\hat{\mathbf{q}}_i e_j^{\lambda}(\hat{\mathbf{q}}) \Lambda_{ij}(\mathbf{f})|^2}{(\hbar s_{\hat{\mathbf{q}}\lambda})^4} \right)^{-1}. \quad (12)$$

Напомним, что интегрирование по  $\mathbf{f}$  происходит по ферми-поверхности, а интегрирование по  $\varphi_{\hat{\mathbf{q}}}$  — в плоскости, касательной к поверхности в точке  $\hat{\mathbf{f}}$ .

В проведенных вычислениях мы не учитывали неравновесности фоонов, т. е. пользовались гипотезой Блоха. Однако известно, что в случае

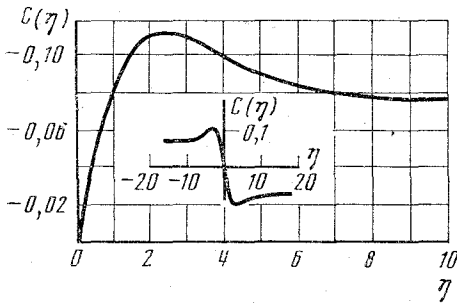


Рис. 1

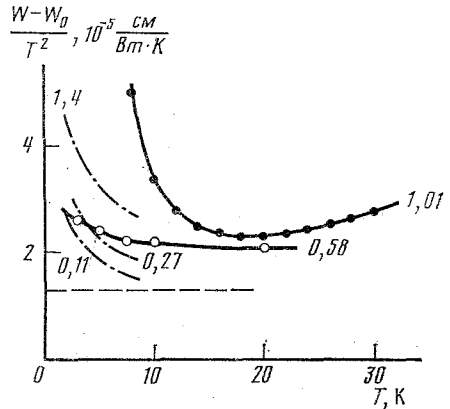


Рис. 2

Рис. 1. Решение интегрального уравнения (2), полученное Клеменсом [3] в результате численного интегрирования

Рис. 2. Экспериментальные данные по теплопроводности Cu: ● — Пауэлли и др. [40]; ○ — Шримпф (см. таблицу в [14]); штрихпунктир — Румбо [12].  $W$  — измеренное теплосоппротивление,  $W_0 = \rho_0/LT$  ( $L$  — число Лоренца); цифры указывают остаточное сопротивление образца  $\rho_0$  в  $10^{-9}$  Ом·см. Штриховая линия — температурная зависимость  $W$  для чистого металла согласно оценке по формуле (13)

теплопроводности увлечение фоонов малосущественно [4]. Действительно, исключая из кинетического уравнения для электронов фоонную функцию распределения (с помощью кинетического уравнения для фоонов) и подставляя  $\Phi_{\mathbf{k}}$  в виде (3) с нечетными  $c((\epsilon - \mu)/T)$  и  $G(\hat{\mathbf{k}})$ , легко убедиться, что члены, связанные с увлечением, имеют лишнюю малость  $\sim (T/\Theta)^2$  или  $T/\epsilon_F$  по сравнению с основным членом, т. е. того же порядка, что и отброшенные при вычислении члены. Особый случай представляют компенсированные металлы [6]. В этом случае без учета процессов переброса возникает расходимость в членах более высокого порядка по  $T/\epsilon_F$  (которыми в настоящей работе пренебрегалось). При учете процессов переброса эти члены оказываются экспоненциально возрастающими при  $T \rightarrow 0$  и при предельно низких температурах становятся главными, приводя к экспоненциальной температурной зависимости теплопроводности:  $\kappa \sim \exp(T/T^*)$  ( $T^*$  — температура вымораживания процессов переброса).

Однако это происходит лишь при температурах достаточно низких, чтобы большая величина экспоненты Пайерлса скомпенсировала изначальную малость этих членов, т. е.

$$T < T^* / \ln(\epsilon_F / T) \sim 1 \text{ К}$$

(см. [6]). За исключением этой температурной области для компенсированных металлов также справедлива формула (12).

Нетрудно произвести предварительную оценку для теплопроводности благородных металлов. Поскольку на перешейках деформационный потенциал велик [7], а фермиевская скорость мала, то в (12) можно пренебречь интегралами по перешейкам. Используя кубическую симметрию металлов, предполагая для простоты фононный спектр изотропным и полагая на сферической части ферми-поверхности деформационный потенциал  $|\Lambda_{ij}| = \frac{2}{3} \epsilon_F \delta_{ij}$ , т. е. равным значению для свободных электронов, получим

$$\kappa \approx \frac{0,497 \hbar}{k T^2} \rho s_i^4 \frac{S_1}{S_0} \quad (13)$$

(восстановили по размерности постоянную Больцмана  $k$ ), где  $s_i$  — скорость звука для продольной моды,  $S_1$  — площадь существенно сферической части поверхности Ферми (без перешейков),  $S_0$  — площадь сферы свободных электронов. Полагая  $S_1 \approx 0,6 S_0$  и беря в качестве  $s_i$  скорость звука для наиболее симметричного направления [100], получим для  $W/T^2$  ( $W$  — теплосопротивление) значения 1,3; 2,7 и 2,1 (в  $10^{-5}$  см/Вт·К) соответственно для Cu, Ag и Au.

Для сравнения этих значений с экспериментом нужно прежде всего выделить температурный интервал, для которого такое сравнение корректно. Условие на температуру сверху определяется основным предположением  $q_T \ll k_{min}$ . В благородных металлах величина  $k_{min}$  соответствует размеру перешейка и составляет  $\approx \frac{1}{3} q_D$ , поэтому выражение (12) применимо при  $T \ll \Theta/5 \approx 40-60$  К. С другой стороны, при самых низких температурах всегда преобладает рассеяние на примесях, искажающее температурную зависимость теплопроводности (из-за отклонений от правила Маттиссена). Поэтому условие на температуру снизу определяется требованием, чтобы теплосоппротивление, обусловленное рассеянием на фононах, было существенно больше, чем теплосоппротивление, связанное с примесями и дефектами решетки. Для наиболее чистых образцов Cu и Ag это выполняется при  $T > 7-10$  К.

Для предельно чистых образцов Ag зависимость  $W \propto T^2$  наблюдается в интервале 5–16 К [8]; полученное при этом значение  $W/T^2 = 3,0 \cdot 10^{-5}$  см/Вт·К (см. также [9]) согласуется с приведенной выше оценкой. Для Cu имеющихся экспериментальных данных недостаточно для надежного выявления температурной зависимости  $W$  в чистом металле; однако количественно величина теплосоппротивления, полученная в результате оценки, при  $T \sim 10$  К близка к экспериментальным значениям для наиболее чистых образцов (рис. 2).

Оценочную формулу типа (13) можно получить также для металлов, описываемых теорией псевдопотенциала. В общем случае нельзя утверждать, что деформационный потенциал  $\Lambda_{ij}$  велик вблизи брэгговской плоскости; однако уже из-за того, что его недиагональные компоненты отличны от нуля и имеют обычную величину  $\sim \epsilon_F$  (а также из-за некоторого уменьшения фермиевской скорости) вклад в интеграл (12) от окрестностей брэгговских плоскостей оказывается ослабленным в несколько раз. Поскольку во многих металлах сфера свободных электронов сильно иссечена брэгговскими плоскостями, то  $\kappa$  может быть значительно меньше,

чем для сферической поверхности Ферми. Эти простые соображения позволяют объяснить, почему экспериментальные значения  $W/T^2$  для благородных металлов оказываются одними из самых низких [3] (в соответствии с тем, что это лучшие проводники при комнатной температуре). Действительно, у этих металлов часть ферми-поверхности, удаленная от брэгговских плоскостей, имеет сравнительно большую площадь; в то же время они характеризуются большой плотностью и скоростью звука — например, у Cu величина  $\rho s_i^4$  (по данным для поликристаллов) больше, чем у всех непереходных металлов, кроме Be (почти такое же значение  $\rho s_i^4$ , как у Cu, имеет Al).

Автор благодарит Ю. К. Джикаева, Н. В. Заварицкого и М. И. Каганова за обсуждение результатов работы.

#### Литература

1. Peierls R. Ann. Phys., 1930, 4, 121. Бете Г., Зоммерфельд А. Электронная теория металлов. М.: Гостехиздат, 1938, §§ 39, 42.
2. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: ИИЛ, 1962, гл. VII, § 4, гл. IX, §§ 5, 6.
3. Klemens P. G. Austr. J. Phys., 1954, 7, 64. Клеменс П. В сб.: Физика низких температур/Под ред. А. И. Шальникова. М.: ИИЛ, 1959, с. 224.
4. Жернов А. П., Каган Ю. М. ФТТ, 1978, 20, 3306.
5. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979, § 82.
6. Флеров В. Н. ФТТ, 1974, 16, 55.
7. McFarlane R. E., Rayne J. A. Phys. Rev., 1967, 162, 532.
8. Erlich A. C., Schriempf J. T. Sol. St. Commun., 1974, 14, 469.
9. Kos J. F. Phys. Rev. Lett., 1973, 31, 1314.
10. Powell R. L., Roder H. M., Hall W. J. Phys. Rev., 1959, 115, 314.
11. Brett M. E., Black J. E. Can. J. Phys., 1977, 55, 521.
12. Rumbo E. R. J. Phys. F, 1976, 6, 85.

### THEORY OF THERMAL CONDUCTIVITY OF METALS AT LOW TEMPERATURES

I. M. Suslov

An exact expression is obtained for the electron thermal conductivity of an anisotropic metal under conditions when scattering of the electrons by phonons is predominant. The expression is derived in the limit of low temperatures when the thermal momentum of the phonon is smaller than the characteristic sizes of the Fermi surface.