

3.4 声子相互作用

非简谐效应
声子相互作用
绝缘体热导率

非简谐效应

在简谐近似下，我们描述了晶体原子的热运动。简谐近似下的晶体，每个简正振动模将完全独立于所有其它振动模而传播，并且可以应用叠加原理，这样的晶体称作简谐晶体。简谐近似使得我们了解晶体的振动，确立声子概念，计算声子（晶格振动）对一些热力学平衡量的贡献，可以比较准确的解释某些实验。

是在简谐近似下，我们可以进一步得到如下结论：

- 没有热膨胀；（原子的平衡位置不依赖于温度）
- 力常数和弹性常数不依赖于温度和压力；
- 等容热容和等压热容相等 $C_V = C_P$
- 声子间不存在相互作用，声子的平均自由程和寿命都是无限的。或说：两个格波之间不发生相互作用，单个波不衰减或不随时间改变形式。
- 没有杂质和缺陷的简谐晶体的热导是无限大的。

这些结论在很大程度上是正确的，例如固体的热膨胀系数确实非常小（相对于气体而言）。这同样反映了简谐近似在处理固体问题是一个非常好的近似。

非简谐相互作用

如果要研究这些小效应的话，那么简谐近似得到的结果就和实验不符合，需要考虑非简谐效应。

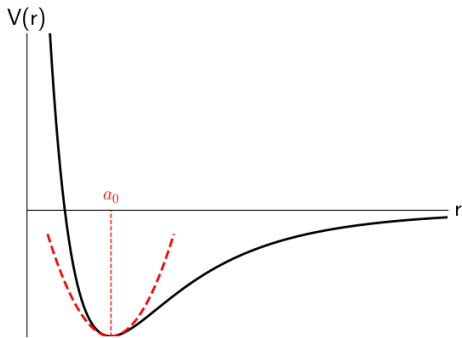
一维情况作用势

$$V(r) = V(a + \delta)$$

$$= V(a) \boxed{\text{常数}} + \frac{dV}{dx} \delta \boxed{=0}$$

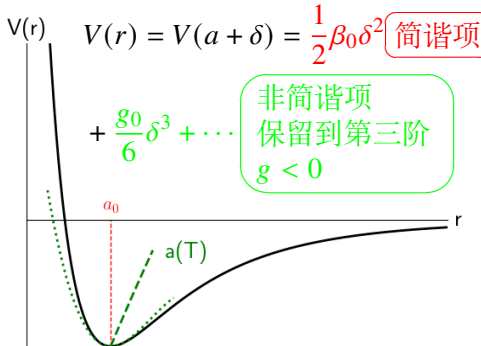
$$+ \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dx^2} \delta^2 \boxed{\text{简谐项}} + \frac{1}{3!} \frac{d^3V}{dx^3} \delta^3 + \frac{1}{4!} \frac{d^4V}{dx^4} \delta^4 + \dots \boxed{\text{非简谐项}}$$

在简谐近似下，只考虑了势能展开项中的二次项（简谐项），此时势能曲线是对称的，温度提高，原子振动幅度加大，并未改变其平衡位置，所以不会发生热膨胀。如果考虑到实际势能曲线的非对称性所带来的非简谐项的影响，上面的与实际晶体性质不相符的推论就都不存在了。



热膨胀

对实际晶体而言，势能曲线是不对称的，它们反抗把体积压缩到小于平衡值的能力要大于反抗把体积膨胀时的能力。因此温度升高时，原子振幅增大，原子距平均离增大，这是发生热膨胀的根源。



然而非谐项的存在将会给运动方程的求解带来很多的困难，所以我们在讨论非简谐效应时，往往更多的采用定性分析的方法，采用对简谐近似结论修订和补充的方法来适应非简谐的情况。在数学上常常把非简谐项当作微扰处理。

例如在考虑热膨胀时，我们可以采用 Morse 方法，利用 Boltzman 统计计算处于热平衡时的平均原子间距随温度的变化。

线性热膨胀系数

$$\begin{aligned}
 \bar{\delta}(T) &= \frac{\int e^{-\varepsilon/k_B T} \delta p d\delta}{\int e^{-\varepsilon/k_B T} dp d\delta} = \frac{\int e^{-V(\delta)/k_B T} \delta d\delta}{\int e^{-V(\delta)/k_B T} d\delta} \\
 &\simeq \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta \exp\left\{-\frac{\beta_0 \delta^2}{2k_B T} - \frac{g_0 \delta^3}{6k_B T}\right\} d\delta d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\beta_0 \delta^2}{2k_B T} - \frac{g_0 \delta^3}{6k_B T}\right\} d\delta} \\
 &\simeq \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta \left[1 - g_0 \delta^3 / (6k_B T)\right] \exp\left\{-\frac{\beta_0 \delta^2}{2k_B T}\right\} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} \left[1 - g_0 \delta^3 / (6k_B T)\right] \exp\left\{-\frac{\beta_0 \delta^2}{2k_B T}\right\} d\delta} \\
 &= -\frac{g_0}{6k_B T} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta^4 \exp\left\{-\frac{\beta_0 \delta^2}{2k_B T}\right\} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\beta_0 \delta^2}{2k_B T}\right\} d\delta} = -\frac{g_0}{6k_B T} \left(\frac{2k_B T}{\beta_0}\right)^2 \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} x^4 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx} \\
 &= -\frac{g_0}{2\beta_0^2} k_B T
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} x^4 dx \\
 &= 2 \int_0^{\infty} e^{-t} t^2 dt^{1/2} \\
 &= \int_0^{\infty} e^{-t} t^{3/2} dt = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \\
 &= \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{2} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)
 \end{aligned}$$

$$a(T) = a_0 + \bar{\delta}(T) = a_0 - \frac{g_0}{2\beta_0^2} k_B T > a_0$$

线性热膨胀系数

$$a(T) = a_0 + \bar{\delta}(T) = a_0 - \frac{g_0}{2\beta_0^2} k_B T > a_0$$

- 显然，不考虑非简谐效应的话， $g_0 = 0$ ， $a(T) \equiv a_0$ ，不会发生热膨胀。
- 考虑了三次项后即可解释热膨胀，此时线膨胀系数是常数：

$$\alpha_l = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT} \simeq -\frac{g_0 k_B}{2\beta_0^2}$$

- 体膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{Na^3(T)} \frac{dNa^3(T)}{dT} = 3\alpha_l$$

- 如果考虑比三次方以上的更高次项，膨胀系数就不再是常数。

温度（体积）对振动频率的影响

用最简单模型考虑温度（体积）对振动频率的影响

$$V(\delta) = \frac{\beta_0}{2}\delta^2 + \frac{g_0}{6}\delta^3 \simeq \frac{\beta_0}{2} \left[1 + \frac{g_0}{\beta_0} \bar{\delta}(T) \right] \delta^2 = \frac{\beta(T)}{2} \delta^2$$
$$\omega^2(q, T) \simeq \frac{2\beta(T)}{M} \sin^2 \frac{qa(T)}{2} = \frac{2\beta_0}{M} \sin^2 \frac{qa(T)}{2} \left[1 + \frac{g_0}{2\beta_0} \bar{\delta}(T) \right]$$
$$\simeq \omega_0^2(q) \left[1 + \frac{g_0}{2\beta_0} \bar{\delta}(T) \right]$$

- 温度升高或者施加外加拉力 \Rightarrow 原子间距增加，体积变大 \Rightarrow 相互作用强度减小，振动频率降低
- Grüneisen 常数 γ_G ,

$$\gamma_{q\lambda} = -\frac{d \ln \omega_{q\lambda}}{d \ln V} \simeq \gamma_G(V)$$

☞ γ_G 对温度依赖关系比较小，大多数材料 γ 在 1 - 2 之间。

热膨胀的统计理论

热膨胀也可以通过热力学方法和统计物理来更严格地处理。我们可以通过统计物理计算出晶体的自由能。

$$F = U_0(V) + \sum_{\mathbf{q}\lambda} \left[\frac{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}}{2} + 2k_B T \ln \left(e^{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}/k_B T} - 1 \right) \right]$$

其中 $U_0(V)$ 是体积为 V 时的基态能量（晶体结合能）， $\omega_{\lambda\mathbf{q}}(V)$ 是声子谱，包含了体积的贡献。由此可以得到压强

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{dU_0}{dV} - \sum_{\lambda\mathbf{q}} \left[\frac{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}}{2} + \frac{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}}{e^{\hbar\omega_{\lambda\mathbf{q}}/k_B T} - 1} \right] \frac{d \ln \omega_{\lambda\mathbf{q}}}{V d \ln V} \\ &= - \frac{dU_0}{dV} + \gamma_G \frac{U}{V} = - \frac{dU_0}{dV} + \gamma_G(V) \frac{U}{V} \end{aligned}$$

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V$$

Grüneisen 定律

$$\begin{aligned}\gamma_G &= V \left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V = V \frac{\partial(p, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(p, V)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(U, V)} \\ &= V \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = V \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} = V \frac{\alpha}{\kappa_T C_V} \\ \alpha &= \gamma_G \kappa_T C_V / V\end{aligned}$$

- 等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ ，对温度依赖关系不强
- 📖 Grüneisen 定律，它表示温度变化时，热膨胀系数近似和热容量成比例，在很多材料的测量中都证实存在这种关系。

$$\alpha(T) \propto C_V(T)/V$$

- 📖 高温下， α 接近常数；低温下， $\alpha \propto T^3$ 。

声子相互作用

考虑非简谐效应后，严格的格波动力学方程为

$$M\ddot{u}_l = -\beta_0[(u_l - u_{l-1}) + (u_l - u_{l+1})] - \frac{g_0}{2}[(u_l - u_{l-1})^2 - (u_l - u_{l+1})^2] \\ - \frac{h_0}{6}[(u_l - u_{l-1})^3 + (u_l - u_{l+1})^3] + \dots$$

方程求解非常复杂，特别是非谐项比较大时，完全不能用类似简谐近似的方法来表述。但我们在处理弱非简谐情况时，可以把简谐近似下得到的相互独立的简谐振子解作为基础，把非简谐项作为微扰来处理，这就导致格波之间存在着相互作用。一种频率的格波可以湮灭而产生另外两种频率的格波，或者两种频率的格波会合并在一起，产生一种新的格波。简单说就是通过非谐项的作用，本来相互独立的格波之间发生耦合。用声子语言来说，就是例如两个声子之间可以发生碰撞而产生第三个声子，或说一个波矢为 q_1 的声子，吸收一个波矢为 q_2 的声子，变成一个波矢为 q_3 的声子。这样经过一段时间后，各种频率的声子数目就会达到和环境温度相平衡的分布。

声子相互作用里的守恒定律

声子之间的碰撞要服从能量和准动量守恒。考虑如下散射过程：一个波矢为 \mathbf{q}_1 的声子，吸收一个波矢为 \mathbf{q}_2 的声子，变成一个波矢为 \mathbf{q}_3 的声子，那么散射前后能量和准动量守恒，

$$\hbar\omega_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) + \hbar\omega_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) = \hbar\omega_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3)$$

$$\hbar\mathbf{q}_1 + \hbar\mathbf{q}_2 = \hbar\mathbf{q}_3 + \hbar\mathbf{G}_l$$

$$= \begin{cases} \hbar\mathbf{q}_3 & \boxed{\mathbf{G}_l = 0, \text{ Normal process/正常过程}} \\ \hbar\mathbf{q}_3 + \hbar\mathbf{G}_l & \boxed{\mathbf{G}_l \neq 0, \text{ Umklapp process/倒逆过程/U 过程}} \end{cases}$$

由于我们限制波数取值范围在第一布里渊区内，因此动量守恒的要求会存在两种情况：

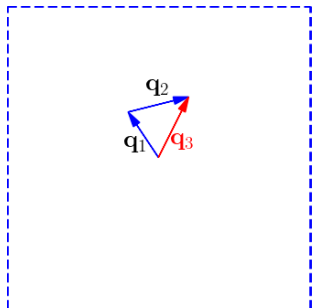
- \mathbf{q}_3 仍在第一布里渊区内的称正常过程；
- 新声子的 \mathbf{q} 值等于第一布里渊区内某个值 \mathbf{q}_3 加一个倒易矢量 \mathbf{G}_l 的称倒逆过程。

之所以这样是因为波矢 \mathbf{q}_3 和波矢 $\mathbf{q}_3 + \mathbf{G}_l$ 是描述相同声子的，表述了同样一个运动状态。

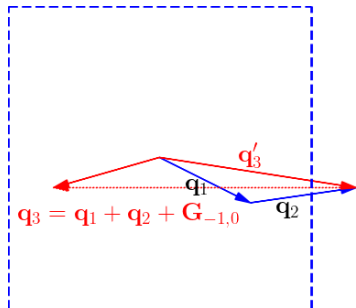
声子散射准动量守恒的推导

$$\begin{aligned}H' &= \sum_l g_{ll'} (u_l - u_{l'})^3 = \sum_{lmn} g_{l-n, m-n} u_l u_m u_n \\&= \sum_{lmn} g_{l-n, m-n} \sum_{q_1 q_2 q_3} A_{q_1} e^{iq_1 l a} A_{q_2} e^{iq_2 m a} A_{q_3} e^{iq_3 n a} \\&= \sum_{q_1 q_2 q_3} \sum_{lm} A_{q_1} A_{q_2} A_{q_3} g_{l-n, m-n} e^{i(l-n)q_1 a} e^{i(m-n)q_2 a} \sum_n e^{in(q_3 - q_2 - q_1) a} \\&= \sum_{q_1 q_2 q_3} \sum_{lm} A_{q_1} A_{q_2} A_{q_3} g_{l-n, m-n} e^{i(l-n)q_1 a} e^{i(m-n)q_2 a} \sum_{G_l} \delta_{q_1 + q_2, q_3 + G_l} \\&= \sum_{q_1 q_2 q_3 G_l} A_{q_1} A_{q_2} A_{q_3} \tilde{g}_{q_1, q_2} \delta_{q_1 + q_2, q_3 + G_l}\end{aligned}$$

U 过程



正常过程



U 过程

二维方格子中的声子散射：正常过程和 U 过程。蓝色虚线为 1BZ 边界。

可以把倒逆过程看成是一个声子被布喇格反射、同时伴随着吸收或发射另一个声子。

声子对热导率的贡献

当固体中的温度不均匀时，将会有热能从高温处流向低温处，这种现象称作热传导。实验表明：单位时间内通过单位面积的热能（称作热流密度）与温度梯度成正比，其比例系数称作热导率。在简单假定温度 T 只是 x 方向的函数时，有：

$$j_Q = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

负号表示热能传输总是从高温到低温。固体中，可以通过自由电子传热，也可以通过格波来传热，本节只讨论绝缘体的热导，即晶格热导：热能以格波群速度在固体中传播。简谐近似下无杂质、无缺陷的晶体其热导率应该趋于无穷，这与事实不符，在考虑了格波与晶体边界、杂质原子、缺陷及格波之间的相互作用后，绝缘体的热导率可以得到很好的理解。

晶格振动和声子热导

温度是原子无规运动的表征。温度越高，无规振动越剧烈，能量密度越大。当一个系统不同地方温度不同时，原子振动幅度不同。由于原子间相互作用，高温区的局部剧烈振动会驱动邻居运动加剧，从而把能量分散开来，实现热传导。

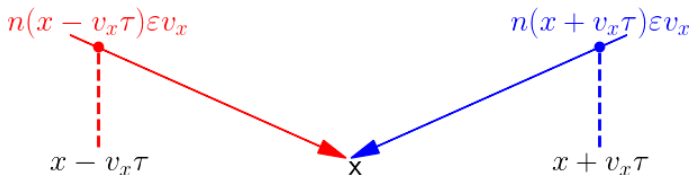
而晶格振动可以用声子气体来理解。温度越高，原子振幅越大，能量密度也越大，对应于声子数目越多，密度越大。因此局部高温的地方声子密度大。反之低温的地方声子密度小。

声子可以沿所有可能方向运动。各个方向上的声子流密度大体上是声子密度乘以某个特征速度。当声子密度均匀时，不同地方的声子流互相抵消，整体上声子流为零。但如果声子密度不均匀时，整体上会表现出定向运动。而声子流动会伴随能量流动，此即热流。因此晶格热传导可以看成是声子扩散运动的结果。



(a) 声子气体

晶格热导和声子扩散



当样品内存在温度梯度时，声子的密度分布是不均匀的，高温处声子密度高，低温处声子密度低，因而声子在不规则扩散运动的基础上产生了平均的定向运动，即热流的传播方向。

假设每过 τ 时间，声子受到一次散射。那么在这段时间内，在 $(x - v_x \tau) — x$ 这个区间内的声子有一半从左向右通过位于 x 的平面；而在 $x — (x + v_x \tau)$ 区间内的声子有一半从右向左通过了这个平面，因此这段时间内流过单位面积的热量 ΔQ

$$\Delta Q = \frac{1}{2} \langle n[T(x - v_x \tau)] \epsilon v_x \tau - n[T(x + v_x \tau)] \epsilon v_x \tau \rangle$$

晶格热导和声子扩散

$$\begin{aligned}j_Q &= \frac{\Delta Q}{\tau} \\&= \frac{1}{2} \langle n[T(x - v_x \tau)] \varepsilon v_x - n[T(x + v_x \tau)] \varepsilon v_x \rangle = - \left\langle \frac{\partial n \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} v_x \tau \times v_x \right\rangle \\&= - \left\langle v_x^2 \tau \frac{\partial n \varepsilon}{\partial T} \right\rangle \frac{\partial T}{\partial x} \simeq - \langle v_x^2 \rangle \tau \frac{\partial \langle n \varepsilon \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \\&= - \frac{1}{3} \bar{v}^2 \tau \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = - \frac{1}{3} \lambda \bar{v} C_V \frac{\partial T}{\partial x} = - \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \\ \kappa &= \frac{1}{3} C_V \lambda \bar{v}\end{aligned}$$

其中 C_V 是单位体积热容。 \bar{v} 为声子平均（群）速度，在低温下只考虑长波声学声子的贡献时， $\bar{v} \simeq v_s$ ，即声速。

☞ τ ：弛豫时间，两次散射之间的平均间隔时间。 $\lambda = \bar{v} \tau$ 为声子的平均自由程，也就是声子在发生两次碰撞之间的平均运动路程，或说声子两次碰撞之间的平均距离。

低温下声子散射对热导的贡献

λ 的大小由两种过程来决定:

- 声子之间的碰撞, 它是非谐效应的反映;
- 晶体中杂质、缺陷以及晶体边界对声子的散射。

低温下只有长波声学声子有贡献, 散射前后热流:

$$\begin{aligned} J_Q &= v_{q_1} \varepsilon_{q_1} + v_{q_2} \varepsilon_{q_2} = v_s \hat{q}_1 \hbar v_s |q_1| + v_s \hat{q}_2 \hbar v_s |q_2| \\ &= \hbar v_s^2 (q_1 + q_2) \end{aligned}$$

$$J'_Q = v_{q_3} \varepsilon_{q_3} = \hbar v_s^2 q_3$$

- 正常过程 $q_1 + q_2 = q_3$, 因此散射前后热流不改变: $J_Q = J'_Q$
热的定向运动没有被衰减。因此正常散射过程对热导不起作用。
- U 过程 $q_1 + q_2 = q_3 + G_l$, 因而该过程影响热流, 对热导有贡献。

低温下声子散射对热导的贡献

- 第 1BZ 的尺寸 G 与德拜波矢 q_D 有相同的数量级，若两个声子碰撞后产生的第三个声子的波矢超出第 1BZ，则这两个声子的波矢应在 $\sim G/2 \sim q_D/2$ 附近，这样的声子的能量为 $\hbar\omega_D/2 = k_B\Theta_D/2$ 。声子数目为 $n = [e^{\hbar\omega/k_B T} - 1]^{-1} = [e^{\Theta_D/(2T)} - 1]^{-1}$
- 高温下 $T \gg \Theta_D$ ，参与 U 过程的声子数目

$$n \simeq \frac{1}{\Theta_D/(2T)} = \frac{2T}{\Theta_D} \gg 1$$

因此声子散射对热导贡献非常大，固体热导有限。

- 低温下，参与 U 过程的声子数目

$$n \simeq e^{-\Theta_D/(2T)} \ll 1$$

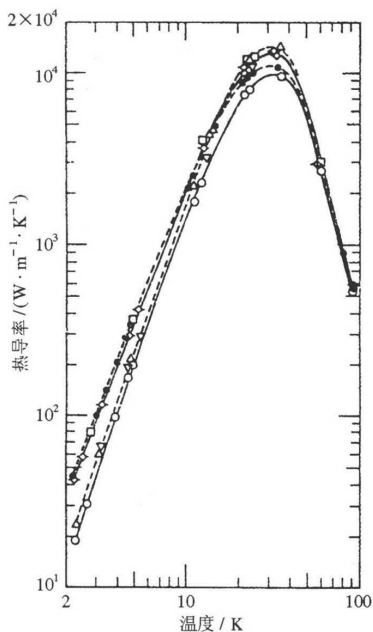
随温度的下降按指数下降，因此在低温下发生倒逆过程的声子数目是急剧下降的，倒逆过程的几率很小，无缺陷的晶体热导非常大。

缺陷对热导的影响

杂质、缺陷、边界散射，尺寸效应影响着平均自由程，成为影响晶体热导率的因素，晶体尺寸越小、杂质和缺陷越多，声子被散射的几率越大，热导率越小。

在纯净样品中，杂质、缺陷很少，主要散射机制是声子之间的散射。而声子数随温度降低按指数规律急剧下降，则平均自由程 λ 增大很快，当温度下降到接近 0K 时 $\lambda \rightarrow \infty$ 。但实验发现即使在很纯的晶体中，热导率仍是有限的，这是晶体边界对声子的散射所致。随温度降低， λ 增大。当 λ 增大到与晶体尺寸可相比拟时，则声子的平均自由程就由样品的边界决定，不再增大。而且在很低温度下，U 过程出现的几率很小，边界散射成为主要因素。这种情况称为尺寸效应，此时点阵的热导率 $\kappa \propto C_V v L \propto T^3$ 。一般温度下， λ 为纳米量级，这就是纳米材料具备一些奇异性质的原因之一。

高纯度样品中热导率随温度的变化



表面状况不同的 Al₂O₃ 晶体的低温热导率

较低温度下由于 U 过程慢慢被冻结, $\kappa \propto e^{-\Theta_D/(aT)}$, 热导率指数上升。

非常低温下, U 过程基本被冻结, 主要散射来源于缺陷以及样品表面, 平均自由程保持常数, $\kappa \propto C_V \propto T^3$, 因此随温度下降而下降。

因此 κ 随温度变化呈现一个峰。

阎守胜, Fig5.11