

Теплопроводность и коэффициент электрон-ионного теплообмена в конденсированных средах с сильно возбужденной электронной подсистемой

Ю. В. Петров, Н. А. Иногамов^{1)*}, К. П. Мигдал[†]

Институт теоретической физики им. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия

[†] Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Духова, 127055 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 ноября 2012 г.

Ультракороткий лазерный импульс переводит металл в двухтемпературное ($2T$) состояние с горячими электронами. Работа посвящена вычислениям коэффициентов двухтемпературной ($T_e > T_i$) теплопроводности κ_{2T} и электрон-ионного теплообмена α , которые необходимы для количественного описания двухтемпературной стадии. Указанные коэффициенты вычисляются с использованием кинетического уравнения, матричного элемента для вероятности рассеяния и взаимодействия заряженных частиц посредством экранированного кулоновского потенциала. Получены количественные сведения, во-первых, о теплопроводности κ_{2T} и, во-вторых, о величине α для благородных и переходных металлов, в которых существенную роль играют электроны d -зоны.

DOI: 10.7868/S0370274X13010050

Воздействие ультракороткого лазерного импульса (УКЛИ) на твердую мишень создает двухтемпературную ($2T$) среду ($T_e \gg T_i$) твердотельной плотности [1–4]. Отрыв электронной температуры T_e от T_i происходит в силу того, что длительность УКЛИ τ_L меньше времени электрон-ионной релаксации t_{eq} , за которое выравниваются температуры T_e и T_i [1, 5–7]. При интересующих нас поглощенных энергиях F_{abs} порядка и выше порога термомеханической [8–11] абляции ($F_{abs|abl} \sim 100$ мДж/см²) возбужденных электронов много, частота электрон-электронных ($e-e$) соударений ν_{ee} велика, $e-e$ -термализация идет быстро и уже на временах порядка $\tau_L \sim 10$ – 100 фс в качестве функции распределения электронов можно использовать фермиевскую функцию $f(\varepsilon; T_e, \mu) = [1 + e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T_e}]^{-1}$ с химическим потенциалом $\mu(T_e)$. Расчеты [12] показывают, что термодинамическим описанием электронной подсистемы можно пользоваться при энергиях F_{abs} , превышающих величину ~ 1 мДж/см² $\sim 1\%$ от порога $F_{abs|abl}$.

1. Роли s - и d -электронов. В работе приведены новые данные по 2-теплопроводности $\kappa_{2T} = \kappa(T_i, T_e)$ и коэффициенту электрон-ионного теплообмена α благородных и переходных d -металлов для Au, Ni, Fe и Ta. Результаты сопоставляются с вычисленными ранее функциями κ_{2T} [13] и α [2, 4]. Расчеты [2, 4, 13] были выполнены по схожей мето-

дике, но ограничены простым случаем однозонного металла (например, Al). Кроме того, наши результаты сравниваются с данными по α для d -металлов из статьи [3]. Изложенный в настоящей работе подход принципиально отличается от подхода [3, 14], основанного на упрощающем предположении о равенстве матричных элементов s - и d -зон [14].

Мы полагаем, что электронная подсистема состоит из s - и d -электронов (s -электронами мы обобщенно называем s - и p -электроны, если таковые имеются, например в случае Al $3s^2 3p^1$). Электронный спектр аппроксимируется с помощью парабол для s - и d -электронов:

$$g_s = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_s^{3/2}}{n_{at} \hbar^3} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_s}, \quad m_s = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} \frac{\hbar^2 n_s^{2/3}}{\mu_0 - \varepsilon_s}. \quad (1)$$

Здесь n_{at} , n_s и $\mu_0 \equiv \mu(0)$ – концентрации атомов, s -электронов и значение химпотенциала $\mu(T_e)$ при нуле температур. Выражения для плотности g_d электронных состояний на атом и для эффективной массы m_d d -электронов аналогичны (1). Электронные дисперсионные зависимости имеют вид

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon_s + p^2/2m_s, \quad \varepsilon(\mathbf{p}') = \varepsilon_1 + p'^2/2m_d. \quad (2)$$

Параметры, входящие в уравнения (1) и (2), приведены в таблице. Их смысл разъясняется на рис. 1. При этом энергии ε_s , ε_1 и ε_2 отсчитаны от $\mu(0)$. Значения $Z_s(T_e) = n_s(T_e)/n_{at}$ и $Z_d(T_e)$ при нуле температур равны Al ($Z_s(0) = 3, Z_d(0) = 0$), Au (1, 10), Ni

¹⁾ e-mail: nailinogamov@googlemail.com

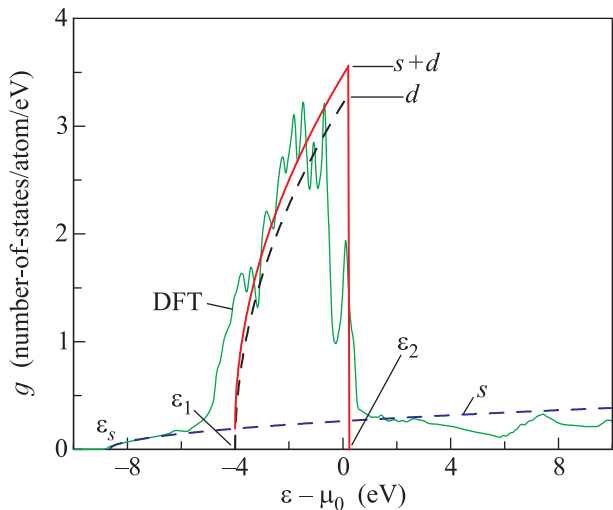


Рис. 1. Приближенное описание зонной структуры никеля с помощью парабол s и d

(1.5, 8.5), Fe (2, 6), Ta (2, 3). Массы m_s и m_d нормированы на массу электрона в вакууме.

Параметры, описывающие спектр

	ε_s , эВ	ε_1	ε_2	m_s/m	m_d/m
Al	-11.1			1.05	
Au	-9.2	-6.8	-1.7	0.6	5.4
Ni	-8.6	-4.5	0.17	1.1	6.9
Fe	-8.7	-4.9	1.4	1.3	4.8
Ta	-8	-4.6	5.9	1.1	2.4

На рис. 1 представлены электронный спектр никеля и его двухпараболическая аппроксимация (1, 2). Спектр вычислен в рамках теории функционала плотности с помощью пакета DMol³ [15] с учетом всех 28 электронов Ni. Электронные спектры Al, Au, Fe и Ta были рассчитаны с помощью DFT-пакета AVINITE [16]; при этом требовался псевдопотенциал [17]. Для Au, Ni, Fe и Ta d -зона существенно уже s -зоны. Поэтому d -электроны тяжелее. Верхним краем d -зоны является точка ε_2 . У благородных металлов этот край располагается ниже уровня μ_0 . У переходных металлов точка ε_2 находится выше μ_0 . Особенно близок к μ_0 этот край в Ni.

Будем считать, что s - и d -электроны пребывают в термодинамическом равновесии между собой и, следовательно, образуют единую термодинамическую подсистему с общим химпотенциалом. Действительно, громадное отношение масс ионов и электронов, которое является причиной двухтемпературности, гораздо больше отношения m_d/m_s . Соответственно, трехтемпературной ситуации нет.

Электроны s -зоны более подвижны. Поэтому транспорт заряда и тепла осуществляется в основном посредством s -электронов.

2. Сложение частот электрон-ионных и электрон-электронных столкновений. Будем использовать эффективные частоты, которые находятся из формул Друде:

$$\sigma = \frac{n_s(T_e) e^2}{m_s(\nu_{si} + \nu_{sd})}, \quad \kappa = \frac{1}{3} \frac{C_s(T_e) \bar{v}_s^2(T_e)}{\nu_{si} + \nu_{se}}. \quad (3)$$

Здесь индекс “ si ” относится к столкновениям s -электронов с ионами. Теплоемкость C_s и средний квадрат \bar{v}_s^2 скорости s -электронов вычисляются в рамках представленной на рис. 1 двухпараболической модели спектра. Частота $\nu_{se} = \nu_{ss} + \nu_{sd}$ складывается из рассеяний s -электронов друг на друге и на d -электронах. В электрическое сопротивление s - s -столкновения вклада не вносят, поскольку эффекты переброса несущественны. Поэтому в знаменателе σ в (3) стоит частота $\nu_{si} + \nu_{sd}$, а в знаменателе κ – сумма $\nu_{si} + \nu_{ss} + \nu_{sd}$.

Эффективные частоты, определяемые из формул (3), играют вспомогательную роль. В окончательных выражениях для $2T$ -теплопроводности $\kappa_{2T} = \kappa(T_i, T_e)$ они не участвуют. Тепловое сопротивление $1/\kappa_{2T}$ находится как сумма $1/\kappa_{2T} = 1/\kappa_{si} + 1/\kappa_{se}$ сопротивлений, связанных, соответственно, с s - i - и s - e -рассеяниями (правило Маттиссена). Парциальные теплопроводности κ_{si}, κ_{se} надежно определяются по современным экспериментальным данным (κ_{si} , п. 3) и с помощью кинетического уравнения в τ -приближении (κ_{se} , см. п. 4).

3. Электрон-ионный вклад в сопротивление. Электрон-электронные процессы доминируют в сопротивлении d -металлов только при низких ($T \ll \theta$, где θ – дебаевская температура) и высоких (порядка нескольких эВ) температурах. При низких температурах фононы вымерзают (см. [13] и приведенные там ссылки). Под высокими температурами подразумевается рассматриваемая в данной работе $2T$ -ситуация, когда электроны – горячие ($T_e > 1$ эВ), а величины T_i – умеренные. Значения T_i в наших расчетах принадлежат интервалу от θ и до температур T_* , в несколько раз превышающих температуру плавления T_m .

В однотемпературном ($1T$) случае ($T_e = T_i = T$), т.е. при $\theta < T < T_*$, коэффициент $\kappa_{1T} = \kappa(T)$ определяется электрон-ионным взаимодействием (вклад e - e -процессов несущественен). Коэффициент κ_{1T} при $\theta < T < T_*$ детально изучен экспериментально и теоретически. Соответствующие зависимости собраны в стандартных справочниках физических вели-

чин. Теоретические расчеты $1T$ -проводимости опираются на кинетическое уравнение и экранированное кулоновское взаимодействие. Такие подсчеты хорошо согласуются с измерениями. В пп. 4 и 5 подобный теоретический подход будет распространен на расчеты коэффициентов κ_{2T} и α в $2T$ -ситуации.

Отметим, что вычисление κ_{ee} с учетом только $s-s$ -рассеяния было выполнено недавно в [13]. Использование результатов [13] в статье [18] позволило ее авторам получить для Al порог абляции $F_{\text{abs}}|_{\text{abl}} = (60-80)$ мДж/см², что согласуется с результатами наших работ [19–21]. Сравнение разных подходов к расчету κ_{2T} проведено в статье [22]. Работа [13] относится к случаю $2T$ -металла с одной зоной (например, алюминия $3s^23p$ [13]). В пп. 4 и 5 будут описаны новые результаты, обобщающие подход с кинетическим уравнением на сложный двухзонный случай с $s-d$ -рассеянием. Этот случай важен для d -металлов.

На рис. 2 приведены $1T$ -зависимости удельного сопротивления. Они получены в современных изме-

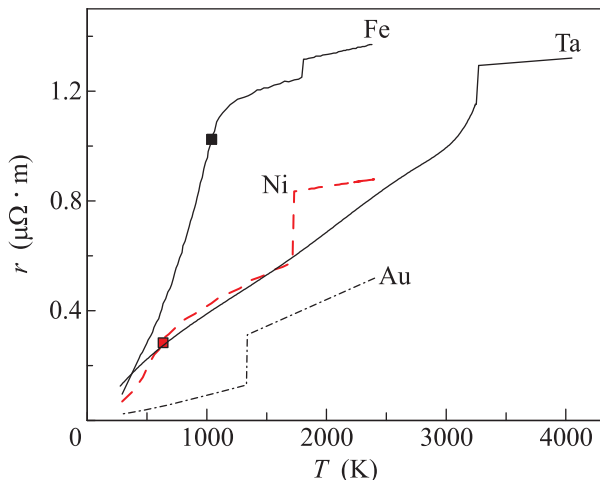


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления $r(T)$. Сопротивление r растет с температурой и при плавлении (скачок r соответствует плавлению)

рениях сопротивления тонких проволочек, нагретых импульсом тока (см., например, [23]). Такие опыты позволяют продвинуться в область температур, существенно превышающих температуру плавления. Выше температуры Дебая, в твердой фазе чистых металлов сопротивление r растет пропорционально T из-за роста амплитуды тепловых колебаний ионов в решетке и увеличения сечения электрон-фононного взаимодействия. В металлах с магнитными свойствами (Ni, Fe, см. рис. 2) линейное поведение продолжается до точки Кюри (отмечена квадратиком). При этом в случае железа линейная по T зависимость до-

ходит до большого значения, ≈ 1 мкОм·м. Оно сравнимо с максимальным металлическим сопротивлением $r_{\text{max}} \sim m_e v_F / n_s e^2 a \sim \hbar / e^2 a \sim 1$ мкОм·м (здесь частота столкновений ν принята равной максимальному значению v_F / a , где v_F – фермиевская скорость, a – постоянная решетки).

В переходных металлах выше температуры Кюри или выше температуры плавления уже нельзя аппроксимировать зависимость $r(T)$ выражением $r \approx a + bT$ с малым постоянным членом a . Добавка a перестает быть малой, а наклон dr/dT существенно уменьшается, (см. рис. 2). Это указывает на насыщение роста зависимости $r(T)$ из-за приближения к пределу r_{max} . В нашей модели сопротивление r в твердой фазе аппроксимируется согласно экспериментальным данным рис. 2, а в расплаве значения r вычисляются по формуле $r = (r_{\text{lin}}^{-2} + r_{\text{max}}^{-2})^{-1/2}$. Эта формула сшивает линейную аппроксимацию $r_{\text{lin}} = a + bT$ экспериментальных данных для жидкости и предел r_{max} . Затем частота ν_{si} находится по формуле (3) для σ .

Выбор $r_{\text{max}} \sim (2-5)$ мкОм·м слабо сказывается на величине $\nu_{si}(T)$ в изучаемом нами диапазоне температур до 10 кК. При переходе к $2T$ -ситуации найденная нами функция $\nu_{si}(T)$ записывается как функция $\nu_{si}(T_i)$, т.е. полагается, что (при фиксированной плотности) рассеяние на тяжелых частицах зависит в основном от степени упорядоченности ионной подсистемы. В предыдущих подходах также делалось такое предположение, однако авторы ограничивались линейной аппроксимацией функции $r(T)$. При этом не учитывались ни существование точки Кюри, ни изменение коэффициентов линейной функции $r(T)$ при плавлении.

Между тем порог абляции $F_{\text{abs}}|_{\text{abl}}$ в 2–4 раза превышает порог плавления. В данной работе изучаются тепловые нагрузки порядка порога абляции и выше. При этом плавление происходит внутри интервала времен $2T$ -релаксации, поскольку уже на этом интервале температура ионной подсистемы T_i поднимается выше температуры на спинодали перехода кристалл–расплав [5]. В результате плавления величина κ_{2T} меняется. Это изменение сказывается на распространении поглощенного тепла F_{abs} в объеме металла на $2T$ -стадии и, следовательно, влияет на толщину d_T прогретого лазером слоя.

4. Электрон-электронные $s-s$ - и $s-d$ -взаимодействия. Рассмотрим рассеяние s - и d -электронов, подчиняющихся дисперсионным зависимостям (2). Столкновения типа $s-s$ были рассмотрены ранее [13]. Эффективная частота ν_{sd} , входящая в сумму $\nu_{se} = \nu_{ss} + \nu_{sd}$, вычислялась сле-

дующим образом. Сначала рассчитывалось время $\tau_{sd}(\mathbf{p}) = 1/\nu_{sd}(\mathbf{p})$ для s -электрона с импульсом \mathbf{p} . Это время входит в кинетическое уравнение в τ -приближении. Коэффициент теплопроводности κ_{sd} и коэффициент электропроводности σ_{sd} находились из кинетического уравнения. Затем эффективная частота ν_{sd} определялась из соотношений (3), записанных либо для коэффициента κ_{sd} , либо для коэффициента σ_{sd} .

Этапы вычислений, связанные с решением кинетического уравнения и соотношениями (3), аналогичны соответствующим этапам при расчете эффективной частоты ν_{ss} [13]. Наиболее трудным является этап расчета функции $\nu_{sd}(\mathbf{p})$. Он качественно отличается от расчета функции $\nu_{ss}(\mathbf{p})$, выполненного в работе [13], поскольку здесь необходимо вычислять многомерный интеграл, включающий статистический фактор для электронов из разных зон (см. рис. 1). При этом расчеты сильно осложняются из-за того, что d -зона имеет верхний предел ε_2 , который отсутствует в s -зоне.

Частота $\nu_{sd}(\mathbf{p})$ столкновений s -электрона с импульсом \mathbf{p} с электронами из зоны d равна

$$\nu_{sd}(\mathbf{p}) = \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{u^2(q) d^3q}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{2d^3p'}{(2\pi\hbar)^3} S \delta. \quad (4)$$

Формула (4) записана для столкновения $\mathbf{p} + \mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{q} + (\mathbf{p}' - \mathbf{q})$ между s -электроном с импульсом \mathbf{p} и d -электроном с импульсом \mathbf{p}' , где \mathbf{q} – переданный импульс. Выполнение закона сохранения энергии в (4) обеспечивается функцией

$$\delta = \delta[\varepsilon(\mathbf{p}) + \varepsilon'(\mathbf{p}') - \varepsilon(\mathbf{p} + \mathbf{q}) - \varepsilon'(\mathbf{p}' - \mathbf{q})].$$

Статистический фактор S в (4) имеет вид

$$S(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}) = f_d(\mathbf{p}') [1 - f_s(\mathbf{p} + \mathbf{q})] [1 - f_d(\mathbf{p}' - \mathbf{q})] + f_s(\mathbf{p} + \mathbf{q}) f_d(\mathbf{p}' - \mathbf{q}) [1 - f_d(\mathbf{p}')],$$

где f_s и f_d – распределения Ферми для s - и d -электронов. В (4) входит фурье-компонента $u(q)$ экранированного кулоновского взаимодействия $u(r) = e^2 \exp(-r/\lambda)/r$, где λ – длина экранировки по Линдхарду [24, 25].

Зависимость $\nu_{sd}(\mathbf{p})$ (4) используется для вычисления (с помощью кинетического уравнения) коэффициента теплопроводности $\kappa_{sd}(T_e)$, связанного с s - d -рассеянием. Решение кинетического уравнения имеет вид

$$\kappa_{sd} = \int (\varepsilon - \mu) (-f'_s) \left(\mu' + \frac{\varepsilon - \mu}{T_e} \right) \frac{v_s^2(p)}{\nu_{sd}(p)} \frac{p^2 dp}{3\pi^2 \hbar^3}, \quad (5)$$

где $f'_s = \partial f_s(\varepsilon)/\partial \varepsilon$, $\mu' = \partial \mu / \partial T_e$, v_s – скорость электронов из s -зоны. Порядок шестимерного интеграла (4) понижается. В результате он становится двукратным по плоскости $q = |\mathbf{q}|$, $p' = |\mathbf{p}'|$. Это достигается путем ряда замен и промежуточных аналитических интегрирований. Затем с помощью программы символьческих преобразований Mathematica численно интегрируется формула (5), которая после внесения в нее двукратного интеграла $\nu_{sd}(\mathbf{p})$ представляет собой трехмерный интеграл.

Эффективные частоты $\nu_{sd} = C_s v_s^2 / 3\kappa_{sd}$, $\nu_{ss} = C_s v_s^2 / 3\kappa_{ss}$ находятся по формулам (5) и (3). При этом приближено полагается, что при фиксированной плотности вещества электронные спектры слабо зависят от ионной температуры T_i . Зависимости $\nu_{se}(T_e) = \nu_{ss} + \nu_{sd}$, впервые вычисленные для благородных и переходных d -металлов, представлены на рис. 3.

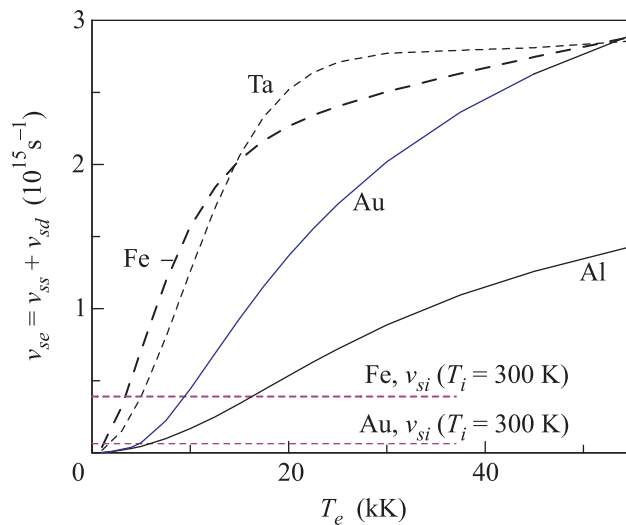


Рис. 3. Эффективные частоты ν_{se} для простых, благородных и переходных металлов. В случае Al $\nu_{se} = \nu_{ss}$. В d -металлах электрон-электронная частота значительно больше, чем в Al. В переходных металлах (Ni, Fe, Ta) частота ν_{se} больше на умеренных температурах T_e ($T_e < 1$ эВ) за счет вклада s - d -столкновений, частота которых при этих температурах доминирует над ν_{ss} . Зависимость ν_{se} для Ni опущена, поскольку она схожа с зависимостью для Fe. Горизонтальными прямыми показаны зависимости частоты ν_{si} при $T_i = 300$ К

Окончательно коэффициент $\kappa(T_e, T_i)$, приведенный на рис. 4, находится с учетом s - i - (см. п. 3), s - s - и s - d -процессов. Вклад s - e в κ_{2T} в показанном на рисунке диапазоне значений T_e превышает s - i -вклад только при температурах T_i , меньших ~ 1 кК. На рис. 5 проиллюстрировано, как коэффициент κ_{2T} меняется от металла к металлу. Видно, что теплопро-

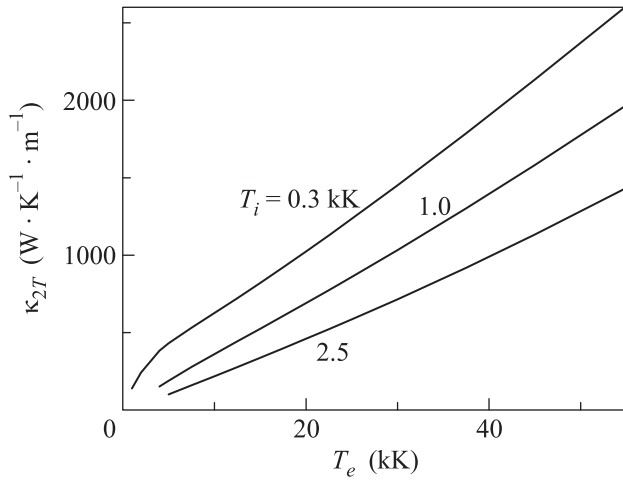


Рис. 4. $2T$ -зависимость коэффициента теплопроводности на примере никеля. Цифры у кривых указывают ионную температуру. Видно, что коэффициент κ_{2T} может немного превышать справочное значение коэффициента $\kappa_{1T} = 91 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при комнатной температуре

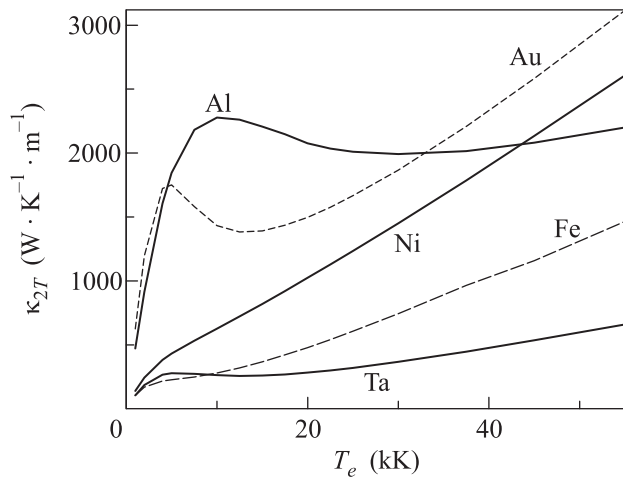


Рис. 5. Теплопроводность $\kappa(T_e, T_i = 300 \text{ К})$ простых, благородных и переходных металлов

водность Ta и Fe существенно меньше теплопроводности Al и Au. Это обстоятельство ведет к уменьшению толщины прогретого слоя в Ta и Fe. Из рисунков 4 и 5 следует, что из-за s - e -столкновений линейная зависимость

$$\kappa \approx \kappa_{1T}(T = 300 \text{ К})T_e/T_i \quad (6)$$

насыщается при $T_e \sim (2-5) \text{ кК}$. Формула (6) справедлива, если κ_{1T} слабо зависит от температуры. Она применима, пока выполняется условие $\nu_{se} < \nu_{si}$, т.е. пока рассеяние на тяжелых частицах доминирует. Любопытным оказывается поведение $\kappa(T_e, T_i)$ в

случае благородных металлов. На рис. 5 продемонстрировано существование довольно узкого максимума и снижение κ с ростом величины T_e в некотором диапазоне температур в случае золота. Возможно, именно уменьшение коэффициента κ_{2T} с ростом температуры T_e было зафиксировано в недавнем эксперименте на золоте [26].

5. Темп передачи тепла от горячих электронов в ионную подсистему. Согласно классической работе Каганова, Лифшица и Танатарова [27] энергия, передаваемая при $T_e > T_i$ от электронов к ионам в единицу времени и на единицу объема, равна

$$\dot{E} = \int \hbar \omega_{\mathbf{q}} \dot{N}_{\mathbf{q}} V d\mathbf{q} / (2\pi\hbar)^3 = \alpha(T_e) (T_e - T_i). \quad (7)$$

Формула (7) записана через объем системы V , а не через единичный объем. При такой записи ясно, что число ячеек $V d\mathbf{q} / (2\pi\hbar)^3$ является безразмерным. (Определения величины $\dot{N}_{\mathbf{q}}$ и вероятности $W_{\mathbf{q}}$ приведены ниже). Коэффициент α электрон-фононного теплообмена не будет зависеть от температуры T_i , если предположить, что $T_i \gg \theta$. Приведенные ниже формулы обобщаются на случай $T_i \sim \theta$. При этом величина α немного меняется по сравнению с вычисленной в предположении $T_i \gg \theta$.

Тепловой поток (7) обусловлен черенковским излучением фононов сверхзвуковыми электронами. Величина (7) отлична от нуля, если температуры термодинамически равновесных электронной и ионной подсистем не равны друг другу. Величина

$$\dot{N}_{\mathbf{q}} = 2 \int \Phi W_{\mathbf{q}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}}) d\mathbf{p} / (2\pi\hbar)^3$$

в формуле (7) есть темп изменения концентрации продольных фононов $N_{\mathbf{q}}(t)$ с импульсом \mathbf{q} и энергией $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ вследствие процессов спонтанной и индуцированной эмиссии фононов. Здесь и далее

$$\Phi = (1 - f_{\mathbf{p}-\mathbf{q}})f_{\mathbf{p}} + N(\mathbf{q})[(1 - f_{\mathbf{p}-\mathbf{q}})f_{\mathbf{p}} - (1 - f_{\mathbf{p}})f_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}]$$

есть статистический фактор из распределений Ферми $f(\varepsilon; T_e, \mu)$ для электронов и Бозе для фононов: $N(q) = (e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T_i} - 1)^{-1}$. Закон дисперсии фононов $\omega_{\mathbf{q}} = c_s |\mathbf{q}|/\hbar$ записан в дебаевском приближении.

Вероятность перехода электрона из состояния с импульсом \mathbf{p} в состояние с импульсом $\mathbf{p} - \mathbf{q}$ в единицу времени равна $W_{\mathbf{q}}\delta(\varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}})$. В металлах электроны взаимодействуют с продольными акустическими фононами. В этом случае выражение для указанной вероятности имеет вид

$$W_{\mathbf{q}} = \pi\omega_{\mathbf{q}} U^2(\mathbf{q}) / \rho V c_s^2, \quad U(\mathbf{q}) = 4\pi e^2 \hbar^2 Z_i n_{at} / q^2 \epsilon(\mathbf{q}), \quad (8)$$

где $U(\mathbf{q})$ – компонента разложения Фурье экранированного кулоновского взаимодействия, $\epsilon(\mathbf{q})$ – диэлектрическая постоянная, которая, как и в расчетах s - s -, s - d -столкновений в п. 4, вычисляется в приближении Линдхарда [24, 25], Z_i – эффективный заряд иона, n_{at} – концентрация атомов. Коэффициент α в (7) равен $\alpha_s + \alpha_d$. Коэффициенты α_s и α_d вычисляются по отдельности. При этом в формуле (8) в случае α_s заряд Z_i равен $Z_s = n_s(T_e)/n_{at}$. В случае же α_d имеем $Z_i = Z_s(T_e) + Z_d(T_e) = \text{const}$, поскольку при наших температурах T_e можно пренебречь ионизацией электронных оболочек, лежащих под зонами s и d . Например, в никеле $Z_s + Z_d = 10$ (см. записи, сделанные в п. 1 в связи с таблицей).

После громоздких вычислений удается упростить формулу для коэффициента α . Для передачи тепла из d -зоны в решетку получается следующее выражение:

$$\alpha_d = \frac{m_d^2}{4\pi^3 \hbar^7} \frac{k_B^2 T_e}{\rho c_s} \int_0^{q_D} dq q^2 U^2(\mathbf{q}) \ln \frac{e_1 + e_2}{e_1 + 1} \Big|_{\epsilon=a}^{\epsilon=b}, \quad (9)$$

$$e_1 = \exp \frac{\epsilon - \mu - \hbar\omega_q}{k_B T_e}, \quad e_2 = \exp \left(-\frac{\hbar\omega_q}{k_B T_e} \right),$$

$$a = \epsilon_1 + \frac{1}{2m_d} \left(\frac{q}{2} + m_d c_s \right)^2, \quad b = \epsilon_1 + \frac{p_d^2}{2m_d},$$

где q_D – дебаевский импульс. Выражение для α_s проще, чем (9). Существенно, что при $T_i \gg \theta$ из этих выражений выпадает ионная температура.

Полученные с помощью формул для α_d (9) и α_s значения $\alpha = \alpha_s + \alpha_d$ приведены на рис. 6 и 7. Срав-

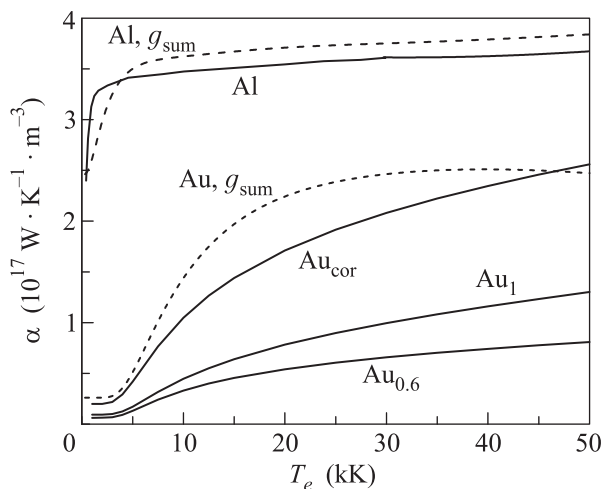


Рис. 6. Сравнение зависимостей $\alpha(T_e)$, вычисленных в данной работе и взятых из работы [3]. Зависимости [3] отмечены добавлением g_{sum} . Это означает, что α вычисляется по формуле (11) по суммарной плотности электронных состояний

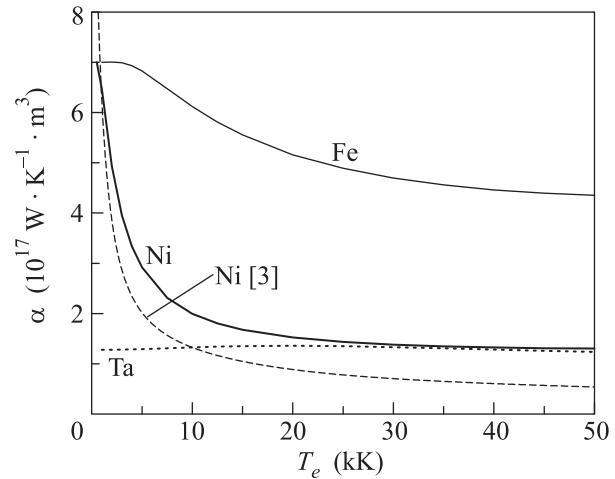


Рис. 7. Зависимости $\alpha(T_e)$ для никеля, железа и тантала, вычисленные с использованием формулы (9). Кривая Ni [3] взята из работы [3]

ним наши результаты с известными из литературы. В ранних подходах к расчету коэффициента α пренебрегалось зависимостью α от температуры T_e [27, 28]. В основополагающей работе [27] вычисление матричного элемента в формуле для α было заменено его оценкой по порядку величины. В важной статье [28] была выявлена связь со сверхпроводимостью и формула для α из [27] доведена до выражения

$$\alpha = \pi \hbar k_B \lambda \langle \omega^2 \rangle g(\epsilon_F), \quad (10)$$

где $g(\epsilon)$ – плотность электронных состояний (см., например, рис. 1), ϵ_F – энергия Ферми. Значения λ и $\langle \omega^2 \rangle$ в (10) восходят к спектральной функции Элиашберга и теории сверхпроводимости [3, 28, 14]. Таким образом, зная фактор $\lambda \langle \omega^2 \rangle$, можно находить коэффициент α . Полезный перечень значений $\lambda \langle \omega^2 \rangle$ для ряда металлов приведен в статьях [3, 29].

В работе [14] было подчеркнуто, что формула (10) пригодна только для достаточно низких температур T_e , и предложено ее обобщение. Это обобщение имеет вид

$$\alpha = \pi \hbar k_B \lambda \langle \omega^2 \rangle \int d\epsilon g^2(\epsilon) (-\partial f / \partial \epsilon) / g(\epsilon_F), \quad (11)$$

где f – распределение Ферми. Таким образом, в формуле (10) множитель $g(\epsilon_F) = g_F$ был заменен на множитель $[f(-f')g^2]/g(\epsilon_F)$. В результате возникает существенная зависимость от электронной температуры, поскольку функция f' зависит от аргумента T_e .

Другая важнейшая особенность формулы (11) заключается в следующем. В качестве электронного спектра в (11) берется суммарная плотность состояний g_{sum} . В рассматриваемых d -металлах с s - и

d -зонами имеем $g_{\text{sum}} = g_s + g_d$ (см. рис. 1). Существенная переменность спектра $g_{\text{sum}}(\varepsilon)$ при изменении энергии, характерная для d -металлов, усиливает температурную зависимость $\alpha(T_e)$. При этом зависимость от T_e различна для благородных металлов с $\varepsilon_2 < 0$ и для переходных с металлов $\varepsilon_2 > 0$ [3]. (Определение величины ε_2 см. на рис. 1 и в таблице.) При $\varepsilon_2 < 0$ функция $\alpha(T_e)$ растет с T_e , а при $\varepsilon_2 > 0$ — убывает.

Подход с суммарным спектром g_{sum} является эмпирическим. При его выводе пренебрегается зависимостью матричного элемента в вероятности рассеяния от энергии [3, 14]. А главное, пренебрегается изменением матричного элемента при переходе от s -зоны к d -зоне. Между тем, характеристики s - и d -зон сильно различаются (см. таблицу). Суммарная электронная теплоемкость действительно вычисляется через спектр g_{sum} . Однако транспортные характеристики (σ и κ) s - и d -электронов отличаются (см. п. 4). Соответственно нет оснований для предположения о равенстве матричных элементов для s - и d -зон.

На рис. 6 и 7 представлены результаты прямого вычисления α по формуле (9) без каких-либо предварительных предположений о матричных элементах для s - и d -зон. Отметим, что теоретическое значение формулы (10) невелико (связь α и фактора $\lambda(\omega^2)$). Дело в том, что фактор $\lambda(\omega^2)$ часто находится из экспериментальных измерений самого коэффициента α [29]. Сказанное относительно содержания формулы (10) переносится на формулу (11), поскольку она отличается от (10) лишь множителем. Зависимость $\alpha(T_e)$ (11) стартует при комнатных температурах T_e от экспериментального значения $\alpha_{\text{рт}}$, которое преобразуется с температурой согласно множителю $-\int f'g^2/g_F^2$.

На рис. 6 проведено сравнение нашего расчета α по формулам вида (9) и результатов, которые получаются согласно формуле (11). Как видно, в случае однозонного металла Al согласие между расчетами хорошее. Близкая величина получается и в расчете [4]. Следует сказать, что недавний эксперимент [30] дает для коэффициента α алюминия значение, в 2.5–3 раза меньшее теоретического: $1.2 \cdot 10^{17}$ вместо $(3\text{--}3.6) \cdot 10^{17}$ Вт·К⁻¹·м⁻³. Значение α из работы [30] в два раза меньше, чем коэффициент α , соответствующий эксперименту [31] (см. обсуждение в [30]). Отметим, что функция $\alpha(T_e)$ (см. пример с Al на рис. 6) слабо зависит от электронной температуры при плавном однозонном спектре.

Проанализируем ситуацию в случае благородных металлов на примере золота. На рис. 6 приведены четыре зависимости $\alpha(T_e)$, помеченные как Au, g_{sum} ,

Au_{0.6}, Au₁, и Au_{cor}. Кривая Au, g_{sum} , вычисленная по формуле (11), взята из работы [3]. Расчет (9) приводит к кривым Au_{0.6} и Au₁ (здесь индекс указывает эффективную массу s -электрона). При расчете зависимости Au_{0.6} параметры электронного спектра золота были взяты такими же, как в таблице. В случае зависимости Au₁ параметры двухпараболической аппроксимации (1), (2) были изменены на $\varepsilon_s = 5.5$ эВ и $m_s/m = 1$. Остальные параметры не менялись. Разумеется, точность расчета с формулой (9) ограничена той точностью, с которой двухпараболический спектр (1), (2) описывает реальную плотность состояний электронов. Разница между кривыми Au_{0.6} и Au₁ на рис. 6 дает оценку погрешности, связанной с приближенным представлением спектра.

При малых температурах T_e зависимость $\alpha(T_e)$ согласно формуле (9) выходит на постоянное значение: $\alpha_{0.6|9}(T_e = 300) \approx 0.06 \cdot 10^{17}$ Вт·К⁻¹·м⁻³. Из экспериментов известно [30–32], что $\alpha_{\text{exp}}(T_e = 300) \approx 0.2 \cdot 10^{17}$ Вт·К⁻¹·м⁻³. Таким образом, в случае Au формула (9) с $m_s/m = 0.6$ в три раза занижает значение $\alpha(300)$ по сравнению с экспериментом. При $m_s/m = 1$ это занижение равно двум. Кривая Au_{cor} на рис. 6 соответствует зависимости $\alpha_{0.6|9}(T_e)$, помноженной на фактор $\alpha_{\text{exp}}(300)/\alpha_{0.6|9}(300)$. Согласно рисунку расчеты (9), как и работы [3, 14], указывают на существенное возрастание коэффициента α при нагреве электронной подсистемы золота. Сравнение парциальных коэффициентов α_s и α_d показывает, что в золоте в сумме $\alpha = \alpha_s + \alpha_d$ доминирует слагаемое с теплопередачей через d -электроны. Вклад α_s превышает вклад α_d только при относительно малых температурах, $T_e < 5$ К. В случае переходных металлов слагаемое α_d является определяющим при всех температурах T_e .

Рассмотрим ситуацию с переходными металлами ($\varepsilon_2 > 0$), когда край d -зоны располагается над уровнем Ферми (см. пример на рис. 1). Имеется три характерных случая: с малым значением ε_2 (Ni, см. таблицу); со средним его значением (Fe) и с большим значением ε_2 (Ta). Им соответствуют три разных поведения функции $\alpha(T_e)$ (см. рис. 7). При малых ε_2 (Ni) имеет место резкий спад коэффициента $\alpha(T_e)$ при $k_B T_e > \varepsilon_2$. При средних ε_2 (Fe) спад плавный. В случае d -зоны, уширенной относительно уровня Ферми μ_0 , функция $\alpha(T_e)$ на рис. 7 приблизительно постоянна (Ta).

Величина $\alpha(T_e)$ тантала, приведенная на рис. 7, определена с помощью подхода (7)–(9). Функции $\alpha_{\text{Ni}}(T_e)$ и $\alpha_{\text{Fe}}(T_e)$ также найдены с помощью этого подхода. Но затем они нормированы так, чтобы при комнатной температуре функция $\alpha(T_e)$ выходила на

значение $\alpha_{\text{exp}}|_{\text{rt}} \approx 7 \cdot 10^{17} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3}$ как для никеля, так и для железа. Величина $\alpha_{\text{exp}}|_{\text{rt}}$ соответствует экспериментальным данным для никеля [3]. Мы полагаем, что она будет иметь примерно такое же значение и в случае железа. Для нормировки требуется уменьшить функцию $\alpha_{\text{Ni}}(T_e)$, вычисленную по (7)–(9), в три раза, а функцию $\alpha_{\text{Fe}}(T_e)$ – в два раза.

На примере никеля изучено влияние варьирования параметров зонной структуры на функцию $\alpha_{\text{Ni}}(T_e)$. Функция $\alpha_{\text{Ni}}(T_e)$ на рис. 7 вычислена с границами зон, указанными в таблице, но для $Z_s(0) = 0.6$ [33], а не 1.5 из таблицы. Соответственно изменились и массы: $Z_s(0) = 0.6$, $m_s/m = 0.6$, $m_d/m = 7.3$. Оказалось, что расчеты (7)–(9) устойчивы по отношению к вариации параметров аппроксимации (1), (2) возле реального спектра. Функция $\alpha_{\text{Ni}}(T_e)$ на рис. 7 выходит на плоский участок при $T_e > 10$ кК. На плоском участке при $Z_s(0) = 1.5$ коэффициент $\alpha_{\text{Ni}}|_{Z_s=1.5}(T_e)$ в 1.5–2 раза выше, чем $\alpha_{\text{Ni}}|_{Z_s=0.6}(T_e)$. При $T_e < 10$ кК эти две функции отличаются мало. При энерговложениях порядка порога абляции, $F_{\text{abs}}|_{\text{abl}} \sim 0.1 \text{ Дж/см}^2$, нагрев ионов из электронной подсистемы никеля становится малосущественным в энергобалансе при $T_e < (3-5)$ кК, поскольку при относительно низких температурах в электронах остается мало энергии. Поэтому при таких значениях F_{abs} несущественными являются и высокие значения коэффициента α при низких температурах T_e .

Итак, в настоящей работе вычислены коэффициенты κ_{2T} и α , необходимые для предсказательного численного моделирования процесса и последствий лазерного воздействия. Для расчета входящих в κ_{2T} электрон-ионных частот привлечены современные сведения по расплавам металлов. Прямым вычислением (5) и (7)–(9) получены новые данные об s - d -рассеянии и коэффициенте α для d -металлов. Подробно результаты расчетов в цифровом формате выложены на сайте ИТФ им. Л.Д. Ландау РАН [34].

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (грант # 11-08-01116-а), а также В.В. Жаховского и В.Д. Demaske за помощь в компьютерных DFT-расчетах посредством программы DMol³ (рис. 1).

1. С. И. Анисимов, Б. Л. Капелиович, Т. Л. Перельман, ЖЭТФ **66**, 776 (1974).
2. Yu. V. Petrov, Laser Part. Beams **23**, 283 (2005).
3. Zh. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, Phys. Rev. B **77**, 075133 (2008).
4. B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, and G. Simon, Phys. Rev. B **65**, 214303 (2002).

5. N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovskii, S. I. Ashitkov et al., Appl. Surf. Sci. **255**(24), 9712 (2009); arXiv:0812.2965.
6. С. Г. Бежанов, А. П. Канавин, С. А. Урюпин, Квант. Электроника **41**, 447 (2011).
7. P. A. Loboda, N. A. Smirnov, A. A. Shadrin et al., High Energy Density Physics **7**, 361 (2011).
8. В. В. Жаховский, К. Нишихара, С. И. Анисимов, Н. А. Иногамов, Письма в ЖЭТФ **71**(4), 241 (2000).
9. L. V. Zhigilei, Zh. Lin, D. S. Ivanov et al., J. Phys. Chem. C **113**, 11892 (2009).
10. С. И. Анисимов, В. В. Жаховский, Н. А. Иногамов и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 731 (2003).
11. A. Volkov and L. Zhigilei, J. Phys.: Conf. Ser. **59**, 640 (2007).
12. B. Y. Mueller, I. Klett, and B. Rethfeld, AIP Conf. Proc. **1464**, 609 (2012); doi: 10.1063/1.4739913
13. Н. Иногамов, Ю. Петров, ЖЭТФ **137**(3), 505 (2010).
14. X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee et al., Phys. Rev. B **50**(11), 8016 (1994).
15. <http://accelrys.com/>.
16. <http://www.abinit.org>.
17. <http://www.abinit.org/downloads/psp-links/psp-links/gga-fhi>.
18. M. Gill-Comeau and L. Lewis, Phys. Rev. B **84**, 224110 (2011).
19. V. Zhakhovskii, N. A. Inogamov, Yu. V. Petrov et al., Appl. Surf. Sci. **255**, 9592 (2009).
20. S. I. Anisimov, N. A. Inogamov, Yu. V. Petrov et al., Appl. Phys. A **92**(4), 797 (2008).
21. S. I. Anisimov, N. A. Inogamov, Yu. V. Petrov et al., Appl. Phys. A **92**(4), 939 (2008).
22. М. Е. Поварницын, Н. Е. Андреев, Е. М. Apfelbaum et al., Appl. Surf. Sci. (2011), doi:10.1016/j.apsusc.2011.07.017.
23. G. Pottlacher, *High Temperature Thermophysical Properties of 22 Pure Metals*, Keiper (2010).
24. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, М.: Мир, 1974.
25. У. Харрисон, *Теория твердого тела*, М.: Мир, 1972.
26. Z. Chen, V. Sametoglu, Y. Y. Tsui et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 165001 (2012).
27. М. И. Каганов, И. М. Лифшиц, Л. В. Танатаров, ЖЭТФ **31**, 232 (1956).
28. P. B. Allen, Phys. Rev. Lett. **59**(13), 1460 (1987).
29. S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moopera et al., Phys. Rev. Lett. **64**(18), 2172 (1990).
30. W. Ma, H. Wang, X. Zhang, and Wei Wang, Int. J. Thermophys. DOI 10.1007/s10765-011-1063-2.
31. J. L. Hostetler, A. N. Smith, D. M. Czajkowski, and P. M. Norris, Appl. Opt. **38**, 3614 (1999).
32. W. G. Ma et al., J. Appl. Phys. **108**, 064308 (2010).
33. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **47**, 571 (1935).
34. laser.itp.ac.ru.