

# Снятие моттовского межзонного $s-d$ -увеличения электросопротивления никеля и платины за счет возбуждения электронов фемтосекундным лазерным импульсом

Ю. В. Петров, Н. А. Иногамов<sup>1)</sup>

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

Поступила в редакцию 19 июля 2013 г.

Вычислена зависимость электрической проводимости  $\sigma$  и теплопроводности  $\kappa$  металлов от электронной температуры  $T_e$  при высоких значениях  $T_e \sim 1$  эВ. Двухтемпературные состояния, когда температура  $T_e$  нагретых электронов превышает температуру  $T_i$  ионов в кристаллической решетке, возникают в результате возбуждения электронов посредством фемтосекундного импульса. Известно, что наличие возле поверхности Ферми незанятых  $d$ -уровней с высокой плотностью состояний (как, например, в никеле, платине и железе) резко увеличивает электрическое сопротивление (Мотт, 1936). Это связано с возрастанием статистического фактора из-за переходов электронов в пустые состояния при столкновениях с фононами. Обнаружено, что возбуждение электронной подсистемы сильно снижает электрон-фононное рассеяние в незанятые  $d$ -состояния, поскольку уровень химпотенциала  $\mu(T_e)$  поднимается выше верхнего края  $d$ -зоны. Уменьшение вероятности рассеяния приводит к аномальному для конденсированных сред инверсному ходу проводимости  $\sigma_{el-ph}$ , при котором она *растет* с ростом температуры  $T_e$ .

DOI: 10.7868/S0370274X13170074

С фемтосекундными лазерными импульсами связано множество современных технологий: изменение оптических, гидрофобных, каталитических и т.д. свойств поверхности за счет наноструктурирования или пластической модификации; повышение твердости при лазерном пиннинге; напыление пленок; кератомия в офтальмологии; наноплазмоника; нанофотоника; метаоптика; печать за счет лазерного переноса малых кусочков разных пленок с одной поверхности на другую, LIFT и т.п. Обработка материалов в перечисленных процессах основывается на чрезвычайно кратковременном сильном повышении температуры и динамических напряжений в тончайшем ( $\sim 10-10^3$  нм) прогревом теплопроводностью поверхностном слое твердого вещества. При этом вместе с поглощением лазерной энергии начинается двухтемпературная стадия, на которой тепловая энергия возбужденных электронов намного превышает тепловую энергию решетки [1].

В металлах количественное моделирование тепловых и динамических явлений начинается с вычисления коэффициента теплопроводности  $\kappa$ , поскольку на двухтемпературной стадии ( $T_e \gg T_i$ ) величина  $\kappa$  в 10–30 раз превосходит свои однотемпературные значения и определена недостаточно аккуратно. Из-за столь больших значений  $\kappa$  толщина прогреваемого слоя

( $d_T \sim 100$  нм) оказывается намного больше толщины скин-слоя ( $\sim 15$  нм), в котором происходит поглощение излучения. Тепловой масштаб  $d_T$  тем больше, чем больше коэффициент  $\kappa$ . Вместе с масштабом  $d_T$  возрастают пороги плавления и абляции (разумеется, при фиксированных значениях коэффициента электрон-ионного обмена теплом, скрытой теплоты плавления и динамической прочности в нашем диапазоне темпов деформации).

Теплопроводность  $\kappa$  определяется частотами столкновений переносчиков тепла (электронов) с ионами ( $\nu_{ei}$ ) и с другими электронами ( $\nu_{ee}$ ). Вклад  $\nu_{ee}$  становится существенным при высоких температурах  $T_e$ , когда имеет место частичное снятие вырождения электронов. При комнатных температурах вкладом  $\nu_{ee}$  можно пренебречь по сравнению с вкладом  $\nu_{ei}$ . Вклад  $\nu_{ee}$  был ранее аналитически подсчитан для однозонных металлов [2] и для двухзонных металлов [3]. Расчеты [2, 3] были выполнены с использованием матричных элементов для амплитуды рассеяния и кинетического уравнения.

Суммарная частота  $\nu$  определяется как сумма

$$\nu = \nu_{ei} + \nu_{ee}. \quad (1)$$

Слагаемое  $\nu_{ee}$  в сумме (1), как сказано выше, вычисляется аналитически [2, 3]. Относительно слагаемого

<sup>1)</sup>e-mail: nailinogamov@googlemail.com

$\nu_{ei}$  полагают, что оно зависит только от ионной температуры  $T_i$  [2–7].

Кроме того, зависимость  $\nu_{ei}$  от температуры  $T_i$  берут из экспериментальных данных. Часто используют простейшую линейную по температуре  $T_i$  аппроксимацию частоты  $\nu_{ei}$  [4–7]. Известно, что выше дебаевской температуры частота электрон-фононных столкновений растет с температурой примерно линейно, поскольку квадрат амплитуды тепловых осцилляций ионов линейно возрастает с температурой. В более точном подходе учитывается излом в точке Кюри (если таковая имеется) вместе с плавлением и насыщением на минимальной металлической проводимости ( $\sim 1 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ ) [2, 3]. При использовании экспериментальных данных ионную температуру  $T_i$  в двухтемпературной ситуации заменяют на температуру  $T$  в однетемпературном случае,  $T = T_i = T_e$ . Разумеется, замена  $T_i \rightarrow T$  связана с предположением о независимости частоты  $\nu_{ei}$  от температуры  $T_e$ .

Обсудим, на чем основано предположение о том, что частота  $\nu_{ei}$  зависит только от  $T_i$  и не зависит от  $T_e$ :

$$\nu_{ei}(T_e, T_i) \approx \nu_{ei}(T_i). \quad (2)$$

На двухтемпературной стадии тепловая волна продвигается в толщю мишени со сверхзвуковой скоростью. Поэтому в основной массе прогретого слоя плотность вещества на двухтемпературной стадии примерно равна начальной плотности (изохорический процесс). Соответственно зависимость от плотности мы опускаем. Остается только зависимость от температуры. Время свободного пробега электрона  $1/\nu_{ei}$  между электрон-ионными рассеяниями зависит от скорости электрона  $v_e$  и от сечения рассеяния на ионной подсистеме. В диапазоне электронных температур порядка нескольких эВ скорость  $v_e$  немного возрастает по сравнению с фермиевской скоростью  $v_F$ . В приближении (2) этой зависимостью пренебрегают:  $v_e(T_e) \approx v_F$ .

Кроме того, полагают, что сечение рассеяния на ионах зависит от степени упорядоченности ионной подсистемы. В идеальном кристалле это сечение равно нулю. Считается, что степень упорядоченности определяется в основном ионной температурой  $T_i$ . Отсюда следует приближение (2). Конечно, высказывание о том, что упорядоченность определяется только величиной  $T_i$ , означает пренебрежение зависимостью упругих постоянных от температуры  $T_e$ . Зависимость упругих постоянных от температуры  $T_e$  существенна в полупроводниках [8] и диэлектриках [9]. На этом основан популярный механизм сверхбыст-

рого нетеплового плавления за счет снижения жесткости и акустической неустойчивости решетки при возбуждении (ионизации) электронов из валентной зоны в зону проводимости [10].

В металлах речь идет о возбуждении электронов внутри зон проводимости. Упругие постоянные металла могут быть как нечувствительными к возбуждению электронов (пример с алюминием в [8, 11]), так и усиливаться с ростом температуры  $T_e$  (пример с золотом в [8]). Усиление жесткости золота с ростом  $T_e$  [8, 12] является умеренным. Действительно, изменение температуры плавления из-за увеличения  $T_e$  (сдвиг кривой плавления  $T_m(p, T_e)$ ) невелико, если это изменение нормировать на однетемпературную температуру плавления при данном давлении:  $[T_m(p, T_e) - T_m(p)]/T_m(p)$ . Будем пренебрегать небольшим снижением электрического сопротивления из-за увеличения жесткости и скорости звука при повышении температуры  $T_e$  в золоте.

Существует эффект, описанный в классических работах [13, 14]. Будем называть его здесь эффектом Мотта (см. рис. 1). Эффект Мотта существен-

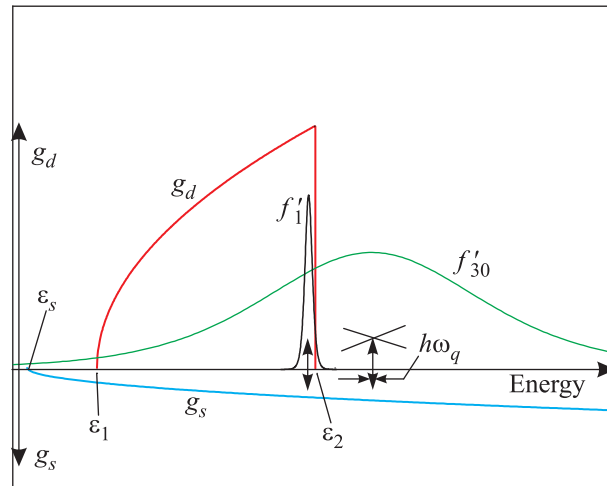


Рис. 1. Увеличение сопротивления переходных металлов при невысоких температурах  $T_e$  вызвано увеличением статического фактора [13, 14], входящего в вероятность рассеяния. В переходных металлах статфактор велик по сравнению с металлами с однозонной проводимостью. Статфактор возрастает за счет высокой плотности пустых  $d$ -состояний. Вследствие повышения химпотенциала над верхним краем  $d$ -зоны  $\epsilon_2$  статфактор уменьшается (нет перехода в  $d$ -зону; верхняя стрелка в правой двойной стрелке зачеркнута). Двойные стрелки стоят в точках, которые соответствуют химпотенциалам  $\mu(T_e = 1 \text{ кК}) \approx 0 < \epsilon_2$  и  $\mu(T_e = 30 \text{ кК}) \approx +2.3 \text{ эВ} > \epsilon_2$ . Платина, DFT-спектр:  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  равны  $-10$ ,  $-7.5$  и  $+0.27 \text{ эВ}$

но увеличивает удельное электрическое сопротивление в металлах с незаполненной  $d$ -зоной. Таких металлов много. Никель, платина, железо, титан, вольфрам, тантал и другие металлы имеют не полностью заполненную  $d$ -зону. Чем больше плотность состояний  $g_d(\varepsilon_F)$  в  $d$ -зоне возле поверхности Ферми, тем сильнее эффект. Никель и платина имеют рекордные значения  $g_d(\varepsilon_F)$ . Уменьшение длины свободного пробега электронов уменьшает электрическую и тепловую проводимости. Увеличение сечения связано с рассеянием электронов в незаполненные состояния при столкновениях с фононами (см. рис. 1).

Представленные в данной работе расчеты электрон-фононного взаимодействия в металлах показывают, что соотношение (2) действительно приближенно выполняется в металлах без эффекта Мотта. Оказывается, увеличение сечения  $e-i$  рассеяния в переходных металлах отсутствует при повышенных электронных температурах. Поэтому частота  $\nu_{ei}$  в переходных металлах зависит и от  $T_i$ , и от  $T_e$ , вопреки предположению (2).

Рисунок 1 поясняет сказанное. Для наглядности зависимости  $g_s(\varepsilon)$ ,  $g_d(\varepsilon)$  плотности электронных состояний от энергии для  $s$ - и  $d$ -зон проводимости отложены по верхней и нижней вертикальным осям. Параболическая аппроксимация применяется для приближенного описания плотности состояний, найденной путем квантовомеханических расчетов электронной подсистемы кристалла [3]. Важно, что в переходных металлах при комнатных температурах край  $d$ -зоны  $\varepsilon_2$  находится правее уровня Ферми  $\mu(T_e = 0)$ . Именно поэтому возможны переходы электрона в незанятые  $d$ -состояния при испускании или поглощении фонона. На рис. 1 функции  $f'_1$  и  $f'_{30}$  представляют собой взятые со знаком минус производные по  $\varepsilon$  распределения Ферми  $f = [1 + e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T_e}]^{-1}$  при  $T_e = 1$  и 30 КК соответственно. Масштабы построения функций  $f'_1$  и  $f'_{30}$  на рис. 1 различны. Они выбраны так, чтобы эти функции имели сопоставимую высоту. Как известно, в переносе заряда и тепла участвуют электроны, которые попадают в интервал существенных значений производной  $f'$  (см. формулу (12) ниже). Левее этого интервала находятся занятые состояния, а правее – пустые.

Максимум производной  $f'$  находится в точке  $\varepsilon = \mu$ . На рис. 1 в точках максимума производной  $f'$  изображены двойные стрелки. Левая двойная стрелка символизирует переходы в пустые  $d$ -состояния. В этом случае статфактор велик, поскольку плотность  $d$ -состояний высока и интервал энергий, который покрывает функция  $f'_1$ , находится внутри  $d$ -зоны (т.е. левее верхнего края  $d$ -зоны  $\varepsilon_2$ ). В случае пра-

вой двойной стрелки основная часть  $s$ -электронов не может перейти в  $d$ -зону в силу квазиупругости электрон-ионного взаимодействия и из-за того, что теперь основная часть интервала  $f'_{30}$  располагается правее края  $d$ -зоны. Поэтому верхняя стрелка в правой двойной стрелке перечеркнута. В случае  $f'_{30}$  статфактор сильно уменьшается по сравнению со случаем  $f'_1$ . Важно, что в переходных металлах (с небольшими положительными значениями разницы  $\varepsilon_2 - \mu(0)$ ) с ростом температуры  $T_e$  химпотенциал  $\mu(T_e)$  очень существенно смещается в область повышенных энергий. В силу этого функция  $f'_{30}$  смещается относительно  $d$ -зоны. Ширина интервала  $\hbar\omega_q$ , который характеризует изменение энергии электрона при  $e-i$ -взаимодействии, мала по сравнению с масштабами электронных энергий (квазиупругость). На рис. 1 этот интервал показан стрелками  $\hbar\omega_q$ .

Перейдем от качественных пояснений к расчетам частоты  $\nu_{ei}(T_e, T_i)$  в двухтемпературной ситуации,  $T_e > T_i$ . Будем аппроксимировать электронный спектр двумя параболой (см. рис. 1 и [3]):

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon_s + p^2/2m_s, \quad \varepsilon(\mathbf{p}') = \varepsilon_1 + p'^2/2m_d, \quad (3)$$

относящимися к  $s$ - и  $d$ -зонам с эффективными массами  $m_s$  и  $m_d$  (например, для Ni  $4s^2 3d^8$  или  $4s^1 3d^9$ , для Pt  $6s^1 5d^9$ ). Параметры парабол определяются с помощью моделирования квантового состояния кристалла методом функционала плотности [3]. Электронные функции распределения  $s$ - и  $d$ -зон,  $f_s(\mathbf{p}) = [1 + e^{(\varepsilon_s - \mu)/k_B T_e}]^{-1}$  и  $f_d(\mathbf{p}') = [1 + e^{(\varepsilon_d - \mu)/k_B T_e}]^{-1}$  имеют общие химпотенциал  $\mu(T_e)$  и температуру. Энергия  $d$ -электронов (3) лежит в границах  $d$ -зоны,  $\varepsilon_1 \leq \varepsilon(\mathbf{p}') \leq \varepsilon_2$  (см. рис. 1 и [3]). Края зон показаны на рис. 1. Фононы описываются функцией распределения  $N(\mathbf{q}) = [e^{\hbar\omega_q/k_B T_i} - 1]^{-1}$ , которая зависит от квазиимпульса фонона  $\mathbf{q}$  и температуры ионов.

Число  $s$ -электронов, покидающих в единицу времени элемент фазового объема  $d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$  и попадающих в  $s$ -зону ( $s \rightarrow s$ ), равно

$$f_s(\mathbf{p}) \frac{2d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \int W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{ss} \delta[1 - f_s(\mathbf{p}')] (N_{\mathbf{q}} + 1) \frac{V d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (4)$$

Темп убывания  $s$ -электронов  $\dot{N}_{-}^{s, s+\text{ph}}$  (4) связан с испусканием фононов с квазиимпульсом  $\mathbf{q}$ . Это процесс  $\mathbf{p} = \mathbf{p}' + \mathbf{q}$ . В обозначении  $\dot{N}_{-}^{s, s+\text{ph}}$  верхний индекс гласит: “ $s$ -электрон испустил фонон (ph–phonon) и остался  $s$ -электроном ( $s \rightarrow s + \text{ph}$ )”. Нижний индекс (здесь “минус”) указывает на убывание электронов. Если в нижнем индексе стоит “плюс”, то число электронов возрастает. В (4) учтена квазиупругость рассеяния (малость энергий фононов). Соответственно записано  $\delta = \delta(\varepsilon - \varepsilon' - \hbar\omega(\mathbf{q}))$ .

Аналогично (4) записываются формулы, для других случаев изменения числа частиц:

- $\dot{N}_-^{s+\text{ph},s}$  – приход из  $s$ -зоны в  $s$ -зону ( $s \rightarrow s$ ) из объема  $d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$  вследствие поглощения фонона (процесс  $\mathbf{p} = \mathbf{p}' - \mathbf{q}$ ). Матричный элемент  $W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{ss}$  такой же, как в (4);
- $\dot{N}_-^{s,d+\text{ph}}$  – приход  $s \rightarrow d$  из объема  $d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$  вследствие испускания фонона (процесс  $\mathbf{p} = \mathbf{p}' + \mathbf{q}$ ). Матричный элемент имеет вид  $W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{sd}$ ;
- $\dot{N}_-^{s+\text{ph},d}$  – приход  $s \rightarrow d$  из объема  $d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$  вследствие поглощения фонона (процесс  $\mathbf{p} = \mathbf{p}' - \mathbf{q}$ );
- $\dot{N}_+^{s,s+\text{ph}}$  – приход  $s \rightarrow s$  в объем  $d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$  вследствие испускания фонона (процесс  $\mathbf{p} = \mathbf{p}' + \mathbf{q}$ ).

Кроме того, имеются приходы частиц  $\dot{N}_+^{s+\text{ph},s}$ ,  $\dot{N}_+^{s,d+\text{ph}}$  и  $\dot{N}_+^{s+\text{ph},d}$ .

Собирая четыре прихода  $\dot{N}_+$  и четыре ухода  $\dot{N}_-$ , получаем выражение для темпа  $\dot{N}^s$  изменения числа частиц в объеме  $d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$  в  $s$ -зоне. Оно имеет вид

$$\dot{N}^s = (S^s + D^s) \cdot 2d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3, \quad (5)$$

$$S^s = \int_s W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{ss} \delta[f_s(\mathbf{p}') - f_s(\mathbf{p})] (2N_{\mathbf{q}} + 1) \frac{V d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3},$$

$$D^s = \int_d W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{sd} \delta[f_d(\mathbf{p}') - f_s(\mathbf{p})] (2N_{\mathbf{q}} + 1) \frac{V d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3},$$

где по-прежнему  $\delta = \delta(\varepsilon - \varepsilon')$ .

Аналогично (5) изменение числа  $d$ -электронов в элементе объема  $d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3$  равняется

$$\dot{N}^d = (D^d + S^d) \cdot 2d\mathbf{p}/(2\pi\hbar)^3. \quad (6)$$

Формулы (5) и (6) представляют столкновительные члены кинетического уравнения.

Левая часть кинетического уравнения имеет вид

$$df/dt = \partial f/\partial \mathbf{p} \cdot e\mathbf{E} = f'_\varepsilon \mathbf{v} \cdot e\mathbf{E} = (e/m^*) f'_\varepsilon \mathbf{p}\mathbf{E},$$

где  $\mathbf{E}$  – вектор напряженности электрического поля,  $m^*$  – эффективная масса,  $f'_\varepsilon = \partial f/\partial \varepsilon$ . В приближении времени релаксации:

$$df/dt = -(f - f_0)/\tau(\mathbf{p}) = -f_1(\mathbf{p})/\tau(\mathbf{p}) = (e/m^*) f'_\varepsilon \mathbf{p}\mathbf{E},$$

находится поправка  $f_1 = (e/m^*) (-f'_\varepsilon) \mathbf{p}\mathbf{E} \tau(\mathbf{p})$  к равновесной (фермиевской) функции распределения  $f_0$ .

Линеаризуем два кинетических уравнения относительно искомых малых поправок,  $f_1^s$  и  $f_1^d$ , к равновесному распределению. Вследствие квазиупругости столкновений выполняется соотношение  $(-f'_\varepsilon) = (-f'_\varepsilon')$ . С использованием этого соотношения запишем поправки в виде  $f_1^s = \eta_s(\varepsilon) \mathbf{p}\mathbf{E} \tau_s(\varepsilon)$ ,  $f_1^d = \eta_d(\varepsilon) \mathbf{p}\mathbf{E} \tau_d(\varepsilon)$ . Тогда для  $s$ -электронов получаем кинетическое уравнение

$$-\eta_s(\varepsilon) \mathbf{p}\mathbf{E} = \int_s W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{ss} \delta[\eta_s(\varepsilon) \mathbf{p}'\mathbf{E} \tau_s(\varepsilon) - \eta_s(\varepsilon) \mathbf{p}\mathbf{E} \tau_s(\varepsilon)] \xi + \\ + \int_d W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}^{sd} \delta[\eta_d(\varepsilon) \mathbf{p}'\mathbf{E} \tau_d(\varepsilon) - \eta_s(\varepsilon) \mathbf{p}\mathbf{E} \tau_s(\varepsilon)] \xi,$$

где  $\delta \equiv \delta(\varepsilon - \varepsilon')$ ,  $\xi = (2N_{\mathbf{q}} + 1) V d\mathbf{p}'/(2\pi\hbar)^3$ . Аналогичный вид имеет уравнение для  $d$ -электронов.

Угол  $\alpha$  между векторами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{E}$ , угол  $\alpha'$  между векторами  $\mathbf{p}'$  и  $\mathbf{E}$  и угол  $\theta$  между векторами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{p}'$  связаны геометрическими формулами:

$$\mathbf{p}'\mathbf{E} = p'E \cos \alpha' = p'E (\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta \cos \phi).$$

После интегрирования по  $\phi$  (углу между плоскостями  $(\mathbf{p}\mathbf{p}')$  и  $(\mathbf{p}\mathbf{E})$ ) получаем

$$\mathbf{p}'\mathbf{E} = p'E \cos \alpha' = p'E \cos \alpha \cos \theta = \frac{p'}{p} \mathbf{p}\mathbf{E} \cos \theta.$$

Из-за  $\delta$ -функции при  $s$ - $s$ -рассеянии выполняется равенство  $p' = p$ . Устраним  $\delta$ -функцию, интегрируя по  $\varepsilon'$ . Приходим к системе кинетических уравнений:

$$\eta_s(H_{ss} + G_{sd})\tau_s - \eta_d H_{sd}\tau_d = \eta_s, \quad (7)$$

$$\eta_s H_{ds}\tau_s - \eta_d(H_{dd} + G_{ds})\tau_d = -\eta_d, \quad (8)$$

которые связывают времена релаксации  $\tau_s$  и  $\tau_d$ . Коэффициенты в системе (7), (8) равны

$$H_{ss}(\varepsilon) = \int_s W^{ss} (1 - \cos \theta) (2N_{\mathbf{q}} + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi m_s}{p} q dq,$$

$$H_{sd}(\varepsilon) = \int_d W^{sd} \frac{p'}{p} \cos \theta (2N_{\mathbf{q}} + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi m_d}{p} q dq,$$

$$G_{sd}(\varepsilon) = \int_d W^{sd} (2N_{\mathbf{q}} + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi m_d}{p} q dq,$$

$$H_{dd}(\varepsilon) = \int_d W^{dd} (1 - \cos \theta) (2N_{\mathbf{q}} + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi m_d}{p'} q dq,$$

$$H_{ds}(\varepsilon) = \int_s W^{ds} \frac{p}{p'} \cos \theta (2N_{\mathbf{q}} + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi m_s}{p'} q dq,$$

$$G_{ds}(\varepsilon) = \int_s W^{ds} (2N_{\mathbf{q}} + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi m_s}{p'} q dq.$$

Входящие в эти коэффициенты матричные элементы  $W$  являются функциями модуля импульса  $q$ .

Решение системы (7), (8) имеет вид

$$\tau_s(\varepsilon) = \frac{(m_s/m_d)H_{sd} + H_{dd} + G_{ds}}{(H_{ss} + G_{sd})(H_{dd} + G_{ds}) - H_{sd}H_{ds}}, \quad (9)$$

$$\tau_d(\varepsilon) = \frac{(m_s/m_d)H_{ds} + H_{ss} + G_{sd}}{(H_{ss} + G_{sd})(H_{dd} + G_{ds}) - H_{sd}H_{ds}}. \quad (10)$$

В (9), (10) учтено, что  $\eta_d/\eta_s = m_s/m_d$ . В случае таких импульсов электрона, при которых возможно только  $s \rightarrow s$ -рассеяние, вместо (9), (10) получаем

$$\tau_s(\varepsilon) = 1/H_{ss}. \quad (11)$$

При нахождении времен релаксации  $\tau_s$  и  $\tau_d$  мы выполнили интегрирование по  $\varepsilon'$ , устранившее дельта-функцию  $\delta(\varepsilon - \varepsilon')$ . Условие того, что такое интегрирование дает ненулевой результат, накладывает ограничения на область интегрирования в переменных  $p, q$ . Самым трудным и громоздким местом вычислений является именно учет этих геометрических ограничений. В данном кратком изложении это место опущено. Дело в том, что настоящая статья нацелена на описание основного эффекта – снижения  $e$ - $i$ -сопротивления с ростом температуры  $T_e$  в переходных металлах. Относительно двукратного интегрирования  $\int \int dqdp$  заметим, что на плоскости  $(pq)$  интеграл  $\int dq$  берется при подсчетах коэффициентов  $H$  и  $G$ , входящих в уравнения (9)–(11). Интегрирование по  $p$  возникает при вычислении проводимости через время релаксации (см. формулу (12)).

Записывая выражения для плотности тока, находим проводимости. Выражение для проводимости за счет  $s$ -электронов имеет вид

$$\sigma_s = \frac{2}{3} \left( \frac{e}{m_s} \right)^2 \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_p \left( -\frac{\partial f_{0s}}{\partial \varepsilon} \right) \tau_s(p) \frac{p^4 dp}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (12)$$

где производная фермиевской функции  $f_{0s}$  берется по энергии  $\varepsilon = \varepsilon_s + p^2/(2m_s)$  (см. (3) и рис. 1). Проводимость  $d$ -электронов  $\sigma_d(T_e, T_i)$  дается формулой, аналогичной (12). При этом требуется заменить индексы ( $s \rightarrow d$ ), импульсы ( $p \rightarrow p'$ ) и энергию ( $\varepsilon \rightarrow \varepsilon'$ ). В формуле для проводимости  $\sigma_d$  фермиевская функция  $f_{0d}$  дифференцируется по энергии  $\varepsilon' = \varepsilon_1 + (p')^2/(2m_d)$  (3).

Полная проводимость  $\sigma_{el-ph}$ , которая определяется электрон-фононным взаимодействием, равна  $\sigma_{el-ph}(T_e, T_i) = \sigma_s + \sigma_d$ . На рис. 2 показана температурная зависимость удельного сопротивления  $r_{el-ph} = 1/\sigma_{el-ph}$  в однотемпературном случае (1Г). Пустыми кружками на экспериментальных кривых никеля (Ni) и железа (Fe) отмечены температуры

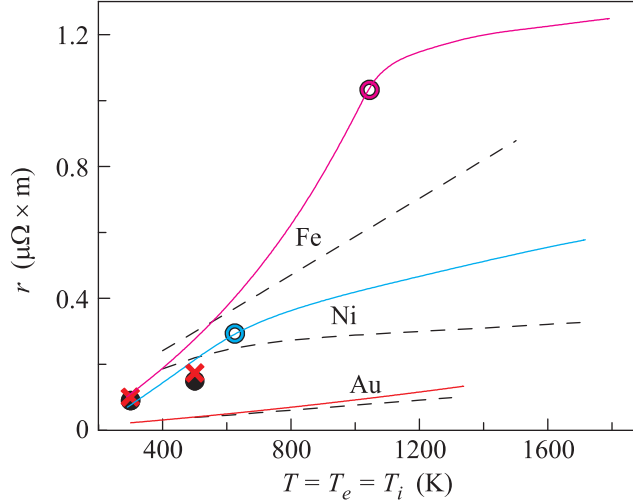


Рис. 2. Сравнение результатов расчетов (4)–(12) (штриховые кривые) с экспериментом (сплошные кривые [15])

Кюри ( $T_c = 628$  и  $1041$  К), ниже которых металл находится в ферромагнитном состоянии. Расчеты (4)–(12) относятся к фоновой части проводимости (решеточная часть сопротивления  $r_{lat}$ ) и не учитывают дополнительного рассеяния, связанного с магнитными флуктуациями и возбуждением спиновых волн (магнитный вклад в сопротивление  $r_{mag}$ ). Известно, что выше температуры Дебая  $r_{lat} \propto T$ . Магнитный вклад меньше, но растет быстрее:  $r_{mag} \propto T^3$  [14, 16]. Функция  $r_{mag}(T)$  достигает максимума при температуре Кюри, когда имеет место переход в парамагнитную фазу. Далее она не меняется. Согласно [17]  $r_{mag}(T)$  составляет 25% от  $r_{lat}(T)$  при  $T = 300$  К и 70% при  $T = 500$  К.

Сказанное относительно температурных зависимостей  $r_{lat}(T)$  и  $r_{mag}(T)$  позволяет выделить вклад  $r_{lat}$  из экспериментальных измерений полного сопротивления  $r(T) = r_{lat} + r_{mag}$  [16, 17]. В работах [16, 18] выполнены серии квантовомеханических вычислений решеточной зависимости  $r_{lat}(T)$  на основе формулы Кубо–Гринвуда [16] для ОЦК-железа и с помощью спектральных функций Элиашберга для ОЦК- и ГПУ-решеток железа [18]. В формулах (4)–(12) кристалл аппроксимируется изотропным упругим телом. Расчеты [16, 18] доведены до температуры 500 К. В них применены самые современные методики и использованы максимальные на сегодня численные ресурсы. Полученные этими авторами данные для  $T = 300$  и  $500$  К показаны на рис. 2 черными кружками [16] и косыми крестиками [18]. Как видно, данные [16, 18] удовлетворительно согласуются по абсолютной величине и наклону с нашими расче-

тами (4)–(12) в случае железа. В случае золота согласие сопротивления, найденного по формулам (4)–(12), с экспериментом оказывается хорошим.

Проанализированные выше расчеты [16, 18] относятся к одностепенной ситуации. Первые расчеты [19, 20] двухтемпературного случая ( $T_e \gg T_i$ ) для простого металла (алюминия) выполнены недавно на основе функционала плотности. Их результаты хорошо согласуются с нашей полуаналитической моделью [2, 3]. Вычисления транспортных коэффициентов металлов со сложным электронным спектром (например, никеля) с помощью функционала плотности являются трудными и пока не осуществлены.

Цель вычислений (4)–(12) – описание влияния возбуждения электронов на электрон-фононное взаимодействие. Зависимость решеточной части сопротивления  $r_{el-ph}(T_e, T_i)$  от электронной температуры  $T_e$  при ионной температуре  $T_i = 300$  К показана на рис. 3. Как видно, в случае никеля и железа  $e$ - $i$ -

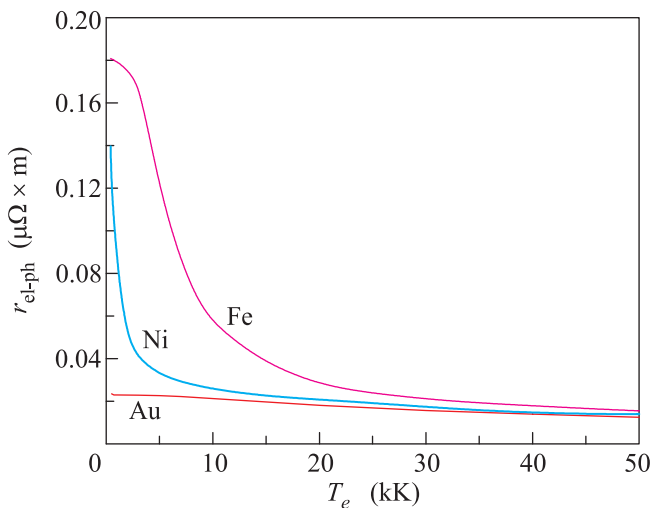


Рис. 3. Аномальное снижение сопротивления  $r_{el-ph}(T_e, T_i = 300$  К) с ростом электронной температуры  $T_e$  в случае  $d$ -металлов с границей  $d$ -зоны  $\varepsilon_2$  (см. рис. 1) над уровнем Ферми  $\mu(T_e = 0)$

взаимодействие ослабевает с повышением температуры  $T_e$ . Платина ведет себя аналогично никелю. Большая разница между сопротивлениями никеля и железа (при комнатной температуре), с одной стороны, и золота, с другой (см. рис. 2 и 3), характеризует эффект, отмеченный Моттом [13, 14]. Как говорилось выше, увеличение сопротивления вызвано наличием пустых состояний в  $d$ -зоне. Из рис. 3 следует, что этот эффект постепенно ослабляется и исчезает, когда температура  $T_e$  начинает превышать энергию  $\varepsilon_2$  ( $\varepsilon_2 = 0.17$  эВ для Ni и 1.4 эВ для Fe). Качественному объяснению причин такого удивительного по-

ведения посвящен рис. 1. При этом при повышенных значениях  $T_e$  сопротивления  $r_{el-ph}$  металлов с разным электронным спектром оказываются примерно одинаковыми.

Таким образом, в случае металлов с  $\varepsilon_2 > \mu(0)$  приближение (2) работает плохо. На рис. 4 показаны

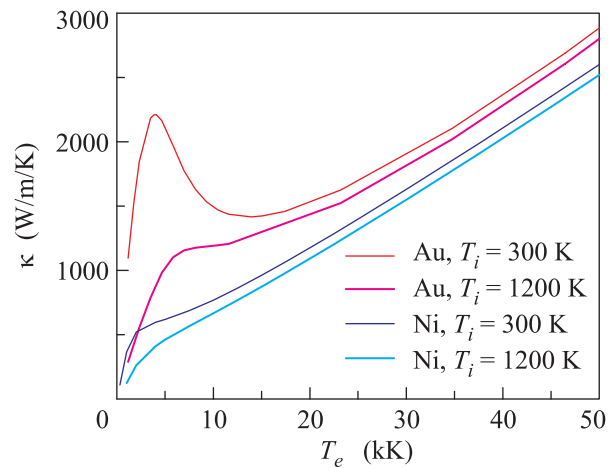


Рис. 4. Сравнение двухтемпературной теплопроводности никеля ( $\varepsilon_2 > \mu(T_e = 0)$ ) и золота ( $\varepsilon_2 < \mu(0)$ )

результаты для теплопроводности в случае, когда в расчетах учитывается зависимость  $\nu_{ei}(T_e, T_i)$  от двух температур. Эта поправка малосущественна для металлов с  $\varepsilon_2 < \mu(0)$  (например, Al, Au). Как мы видим (рис. 4), при высоких электронных возбуждениях никель и золото мало отличаются по теплопроводности. Вместе с тем в одностепенных условиях при значениях  $T$  выше температуры Дебая и ниже температуры плавления их теплопроводности различаются существенно:  $\approx 100$  Вт/м/К для Ni против  $\approx 300$  для Au.

Итак, в настоящей работе коэффициент  $\kappa$  впервые вычислен аналитически и по электрон-электронным ( $e$ - $e$ ), и по электрон-ионным ( $e$ - $i$ ) процессам. Ранее вклад  $e$ - $i$  определялся по данным эксперимента [2–7]. Обнаружено, что в переходных металлах возбуждение электронов сильно снижает вклад  $e$ - $i$ .

Работа поддержана РФФИ (грант # 11-08-01116-а).

1. С. И. Анисимов, Б. Л. Капелиович, Т. Л. Перельман, ЖЭТФ **66**, 776 (1974).
2. Н. Иногамов, Ю. Петров, ЖЭТФ **137**(3), 505 (2010).
3. Ю. В. Петров, Н. А. Иногамов, К. П. Мигдал, Письма в ЖЭТФ **97**, 24 (2013).
4. М. Б. Агранат, Н. Е. Андреев, С. И. Ашитков и др., Письма в ЖЭТФ **85**, 328 (2007).

5. С. Г. Бежанов, А. П. Канавин, С. А. Урюпин, Квант. электроника **41**, 447 (2011).
6. P. A. Loboda, N. A. Smirnov, A. A. Shadrin et al., High Energy Dens. Phys. **7**, 361 (2011).
7. С. Г. Бежанов, А. П. Канавин, С. А. Урюпин, Оптика и спектроскопия **114**, 422 (2013).
8. V. Recoules, J. Clerouin, G. Zerah et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 055503 (2006).
9. V. V. Stegailov, Contrib. Plasma Phys. **50**(1), 31 (2010).
10. C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten et al., Science **286**, 1340 (1999).
11. Д. Медведев, Ю. Петров, ЖЭТФ **115**, 231 (1999).
12. Г. Э. Норман, С. В. Стариков, В. В. Стегайлов, ЖЭТФ **141**, 910 (2012).
13. N. F. Mott, Proc. R. Soc. Lond. A **153**, 699 (1936).
14. A. H. Wilson, Proc. R. Soc. Lond. A **167**, 580 (1938).
15. G. Pottlacher, *High Temperature Thermophysical Properties of 22 Pure Metals*, Keiper, 2010.
16. D. Alfe, M. Pozzo, and M. P. Desjarlais, Phys. Rev. B **85**, 024102 (2012).
17. N. G. Baeklund, J. Phys. Chem. Solids **20**, 1 (1961).
18. X. Sha and R. Cohen, J. Phys. Cond. Matt. **23**, 075401 (2011).
19. M. E. Povarnitsyn, N. E. Andreev, E. M. Apfelbaum et al., Appl. Surf. Sci. **258**, 9480 (2012).
20. G. E. Norman, S. V. Starikov, V. V. Stegailov et al., Contr. Plas. Phys. **53**(2), 129 (2013).