

# 貴金属の極低温電子フォノン緩和

## Ultra-low-temperature electron-phonon relaxation in noble metals

小野頌太\*

Shota Ono

東海国立大学機構 岐阜大学工学部 電気電子・情報工学科

Department of Electrical, Electronic and Computer Engineering, Gifu University, Tokai  
National Higher Education and Research System, Gifu, Japan

### 概要

We study the electron-phonon (e-ph) relaxation of Cu and Ag thin films at sub-Kelvin temperature. The e-ph coupling function obtained from first-principles calculations is used to calculate the e-ph relaxation time of thin films. We demonstrate that the e-ph coupling strength of thin films is enhanced at low phonon energies, which is attributed to the interaction between the electrons and the surface phonons. This leads to a significant decrease in the e-ph relaxation time at low-temperature, which is important in understanding the recent experiment (K. L. Viisanen and J. P. Pekola, Phys. Rev. B **97**, 115422 (2018)).

### 1 背景

金属を光励起するとまず非平衡電子系が生成され、次に電子間散乱によって高温の電子分布が形成され、そして電子フォノン間散乱によってフォノン系にエネルギーが流れ、最終的に電子温度とフォノン温度が等しい熱平衡状態に至る。この緩和過程を理解することは、物理的には何を理解することに対応するのか？この問いに関して、電子フォノン系に対するボルツマン方程式に基づく理論が提案されている [1]。電子温度の緩和時間は、フォノン温度の熱エネルギーがデバイエネルギーよりも十分に大きな高温極限では、電子フォノン結合関数（エリアシュベルグ関数）の重み付き積分値である電子フォノン結合定数  $\lambda(\omega^2)$  に反比例する。一方の低温極限では、緩和時間は電子フォノン結合関数の低エネルギー領域の振舞いに関係する結合定数  $\Sigma_{\text{low}}$  に反比例し、電子比熱に関するゾンマーフェルトの展開係数  $\gamma$  に比例する。これまで高温極限の緩和に関する研究が国内外で行われ、理論予測の適用限界などが議論されてきた [1, 2, 3, 4]。一方で、低温極限の緩和については簡単な自由電子

モデルに基づく理解に留まっており、緩和の物質依存性や表面効果を議論する詳細な研究が望まれている。

本研究では、Cu と Ag の薄膜の電子フォノン緩和について議論する。まず結合関数を密度汎関数摂動論に基づき精密に計算することで、サブケルビン温度における電子フォノン緩和時間を計算する。電子と表面フォノンが相互作用することによって、低エネルギー域の電子フォノン結合関数が増大することを示す。次にこの表面効果に基づき、電子温度の緩和時間に関する実験結果 [5] を解釈する。文献 [6] において結果の詳細について議論している。

### 2 理論

文献 [1] と [7] の理論に沿って電子温度  $T_e$  の緩和について説明する。2 温度モデルの基礎方程式を導出する場合と同様に、以下 3 つを仮定する [1]。

- 電子系とフォノン系が準平衡状態にある（各時刻で温度が定義可能）
- 緩和機構は電子フォノン散乱のみ（不純物なし）
- 緩和は空間的に一様（拡散なし）

このとき、 $T_e$  の時間発展方程式は

$$C_e \frac{dT_e}{dt} = -\Gamma(T_e) + \Gamma(T_p), \quad (1)$$

\* shota.o@gifu-u.ac.jp

で与えられる。ここで  $C_e = \gamma T_e$  は電子比熱を表し、 $T_p$  はフォノン温度である。右辺の  $\Gamma(T)$  は

$$\Gamma(T) = 4\pi N_F N_c \int_0^{\omega_D} d\omega (\hbar\omega)^2 \alpha^2 F(\omega) n_B(\omega, T), \quad (2)$$

で定義される。 $N_F$  はフェルミ面上での 1 スピンあたりの電子状態密度、 $N_c$  は結晶内の単位胞の総数、 $n_B(\omega, T)$  は温度  $T$  における振動数  $\omega$  のボーズ・アインシュタイン分布である。 $\alpha^2 F(\omega)$  は電子フォノン結合関数であり

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{\hbar N_F N_c} \sum_{\alpha, \alpha', \mathbf{k}, \beta, \mathbf{q}} |g_{\alpha, \alpha'}^\beta(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \times \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\alpha\mathbf{k}}) \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\alpha'\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta(\omega - \omega_{\beta\mathbf{q}}), \quad (3)$$

により定義される。物理的には、電子フォノン相互作用ハミルトニアン行列要素  $|g_{\alpha, \alpha'}^\beta(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2$  により重みづけられたフォノン状態密度という意味を持つ。このため、電子とフォノンの結合が強い振動数領域では  $\alpha^2 F(\omega)$  が大きな値を持つ。

$T_e$  の緩和時間  $\tau$  は、以下の式で定義される。

$$\frac{dT_e}{dt} = -\frac{1}{\tau}(T_e - T_p), \quad (4)$$

式 (2) に対して高温極限近似 ( $k_B T \gg \hbar\omega$ ) を適用すると、緩和時間は

$$\tau = \frac{\pi k_B T_e}{3\hbar\lambda(\omega^2)} \quad (5)$$

となり、結合定数  $\lambda(\omega^2)$  に反比例する。このように算出された結合定数値の妥当性については、様々な議論がある [1, 2, 3, 4]。一方、低温極限 ( $k_B T \ll \hbar\omega$ ) での緩和時間は、 $T_e \simeq T_p \equiv T$  [5] と電子フォノン結合関数が低エネルギーで

$$\alpha^2 F(\omega) = G \left( \frac{\hbar\omega}{E_0} \right)^2 \quad (6)$$

のように  $\omega^2$  に比例することを仮定すると、

$$\begin{aligned} \tau_{\text{low}}(T) &= C_e(T) \left( \frac{d\Gamma(T)}{dT} \right)^{-1} \\ &= \frac{\gamma}{5\Sigma_{\text{low}} N_c \Omega_{\text{cell}} T^3}. \end{aligned} \quad (7)$$

によって与えられる。このように、 $\tau_{\text{low}}$  は電子比熱のゾンマーフェルト係数

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} N_F N_c k_B^2 \quad (8)$$

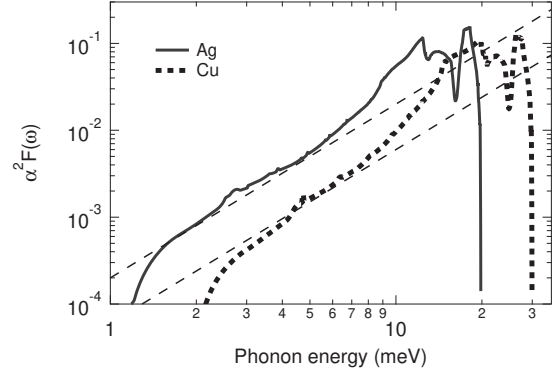


図 1 Cu と Ag (FCC、バルク) の電子フォノン結合関数。破線は  $\alpha^2 F(\omega) \propto \omega^2$  を表す。文献 [6] より引用。

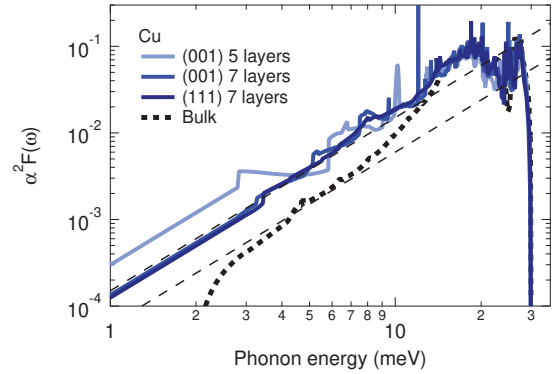


図 2 Cu 薄膜の電子フォノン結合関数。Cu バルクの場合に比べて低エネルギー域  $\hbar\omega < 10$  meV の結合が大きい。文献 [6] より引用。

に比例し、低温域の電子フォノン結合定数

$$\Sigma_{\text{low}} = \frac{\Gamma_{\text{low}}(T)}{N_c \Omega_{\text{cell}} T^5} \quad (9)$$

に反比例する。

本研究では、密度汎関数理論 (DFT) [8, 9] と密度汎関数摂動論 (DFPT) [10] に基づき、貴金属薄膜の構造パラメータ、式 (8) の  $\gamma$  値、式 (3) の  $\alpha^2 F(\omega)$  を計算する。このために第一原理計算プログラム Quantum ESPRESSO [11] を用いた。最後に式 (7) に基づき緩和時間を計算した。文献 [6] に計算条件の詳細を記す。

## 3 結果と考察

### 3.1 計算結果

図 1 は、Cu と Ag のバルク結晶の電子フォノン結合関数 (式 (3)) である。Cu 原子の方が Ag 原子よりも軽いため、Cu の最大フォノンエネルギーは Ag

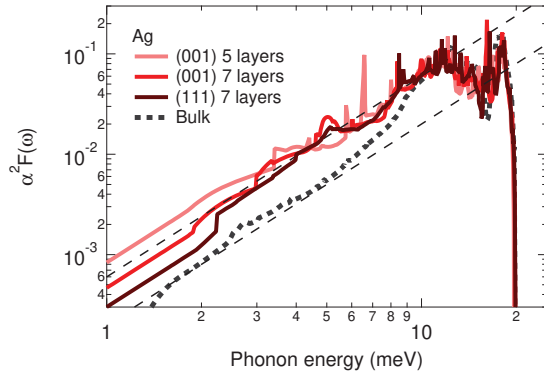


図3 Ag 薄膜の電子フォノン結合関数。Ag バルクの場合に比べて低エネルギー域  $\hbar\omega < 7$  meV の結合が大きい。文献 [6] より引用。

よりも大きい。一方、低エネルギー域では Cu よりも Ag の方が電子フォノン結合が強い。

図2と図3は、それぞれ Cu 薄膜と Ag 薄膜の電子フォノン結合関数である。低エネルギー域での電子フォノン結合が、バルクの場合に比べて増強している。その増強度合いを定量的に理解するため、式(6)でフィッティングした。バルクでは  $G(\text{Cu}) = 0.6$ 、 $G(\text{Ag}) = 2.0$  であるのに対し、薄膜では面方位にほぼ依存せず  $G(\text{Cu}) = 1.5$ 、 $G(\text{Ag}) = 6.0$  のように約3倍程度増大した。この電子フォノン結合の増大は、電子と「表面フォノン」との結合に由来する。図4と図5はそれぞれ Cu と Ag (5原子層) の部分状態密度である。中央の原子層(2~4層目)の状態密度はバルクフォノンと同様であるが、表面原子層(1層目と5層目)の状態密度には低エネルギーでの増大が見られる。これは、横波フォノン分枝の下方に現れる表面フォノン分枝に由来するものである。

### 3.2 実験との比較

文献 [5] では、式(7)における結合定数  $\Sigma_{\text{low}}$  (熱伝導実験より)、体積  $N_c \Omega_{\text{cell}}$ 、緩和時間  $\tau_{\text{exp}}$  を測定することで、Cu と Ag 薄膜の低温比熱の係数  $\gamma$  を算出している。その結果、単位体積あたりの  $\gamma$  値は Ag 薄膜では自由電子モデルの理論値 ( $62.4 \text{ J/m}^3/\text{K}^2$ ) と一致するが、Cu 薄膜では理論値 ( $70.7 \text{ J/m}^3/\text{K}^2$ ) よりも10倍程度大きいことが報告された。

図6は式(7)で与えられる緩和時間と実験結果との比較である。Cu と Ag のどちらの場合においても、表面効果を取り入れることで  $\tau$  値が減少し計算結果は実験結果に近づく。この結果は、極低温にお

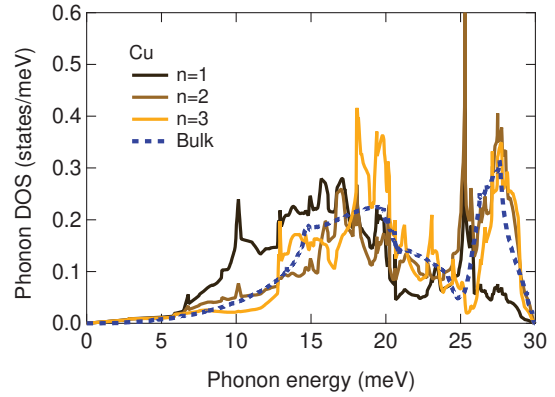


図4 Cu 薄膜 (5原子層) のフォノン部分状態密度。n は原子層の番号であり、n = 1 は表面層、n = 3 は中央層に対応する。 $\hbar\omega < 10$  meV では n = 1 の状態密度がバルクの値よりも大きい。文献 [6] より引用。

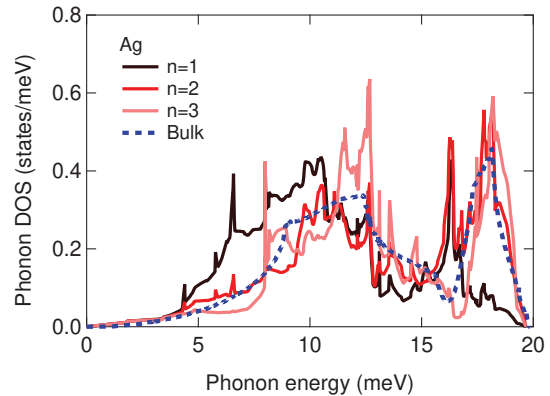


図5 Ag 薄膜 (5原子層) のフォノン部分状態密度。 $\hbar\omega < 7$  meV では n = 1 の状態密度がバルクの値よりも大きい。文献 [6] より引用。

いては電子の平均自由行程がマイクロメートルオーダーまで増大するため、電子と表面フォノンとの相互作用が無視できなくなることを意味する。

緩和計算に用いた  $\Sigma_{\text{low}}$  値は、 $\Sigma_{\text{low}}(\text{Cu}) = 0.84 \text{ GW/m}^3/\text{K}^5$ 、 $\Sigma_{\text{low}}(\text{Ag}) = 1.95 \text{ GW/m}^3/\text{K}^5$  であり、実験値  $\Sigma_{\text{low}}(\text{Cu}) = 2 \text{ GW/m}^3/\text{K}^5$ 、 $\Sigma_{\text{low}}(\text{Ag}) = 3 \text{ GW/m}^3/\text{K}^5$  と同程度の大きさである。また、単位体積あたりの  $\gamma$  値は、Cu 薄膜と Ag 薄膜でそれぞれ  $122.3 \text{ J/m}^3/\text{K}^2$  と  $71.0 \text{ J/m}^3/\text{K}^2$  である。Ag の理論値は実験とよい一致を示すが、Cu の値は実験で算出された値の1/6倍程度である。

本研究では、貴金属薄膜の電子フォノン結合関数と電子比熱を第一原理計算に基づき精密に計算することで、電子緩和時間を導出している。したがって、

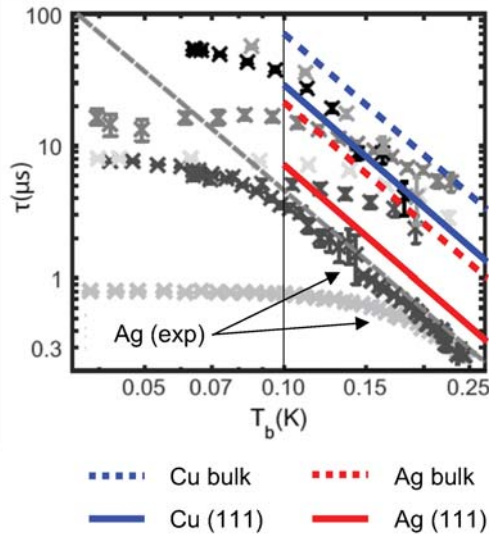


図6 サブケルビン温度での電子緩和時間の計算結果と実験 [5] との比較。破線（上）と破線（下）はそれぞれ、Cu バルクと Ag バルクの計算結果を表す。実線（上）と実線（下）は Cu 薄膜と Ag 薄膜の計算結果を表す。文献 [6] より引用。

実験 [5] で観測された Cu の比熱異常は、2 節のはじめに記した仮定の何れかが成立していないことに起因する。Ag の場合に理論と実験がよく一致した理由は、実験 [5] で使用された Ag 薄膜の純度が高いためと考えられる。このため、不純物や粒界を取り除いた純度の高い Cu 薄膜を用いた再実験が望まれる。

#### 4 まとめ

本研究では、第一原理計算に基づき貴金属の物性値を高精度に計算することで、電子緩和時間を評価し実験との比較を行った。その結果、極低温電子フォノン緩和においては、電子と「表面フォノン」との相互作用を無視することができないことが示された [6]。

#### 参考文献

- [1] P. B. Allen, Phys. Rev. Lett. **59**, 1460 (1987).
- [2] S. D. Broson *et al.*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2172 (1990).
- [3] L. Waldecker *et al.*, Phys. Rev. X **6**, 021003 (2016).
- [4] S. Ono, Phys. Rev. B **97**, 054310 (2018).
- [5] K. L. Viisanen and J. P. Pekola, Phys. Rev. B

**97**, 115422 (2018).

- [6] S. Ono, Phys. Rev. B **101**, 201404(R) (2020).
- [7] F. C. Wellstood *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 5942 (1994).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [10] S. Baroni *et al.*, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [11] P. Giannozzi *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).