

05.1

© 1990

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА В УСЛОВИЯХ КОМБИНИРОВАННОГО ФОНОН-ПРИМЕСНОГО РАССЕЯНИЯ ФОНОНОВ

Н.А. Р е д ь к о

Проведено исследование фоновой теплопроводности сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 < x \leq 0,16$) и $Bi_{1-x}Te_x$ ($0 < x \leq 0,003$) в температурной области $1,8 \leq T \leq 300$ К. Измерения проводились на монокристаллических образцах $C_1 \parallel \nabla T$. Выделение фоновой составляющей теплопроводности κ_{22} осуществлялось подавлением электронной доли сильным магнитным полем. Характерные температурные зависимости $\kappa_{\varphi}(T)$ представлены на рис. 1. Природный висмут практически моноизотопен, поэтому в чистом и совершенном кристалле Bi с поперечными размерами $8,8 \times 8,6$ мм² теплопроводность в максимуме ($T_M \approx 3,6$ К) достигает рекордного значения 86 Вт/см·К [1] и ограничивается поперечными размерами образца, что и приводит к зависимости $\kappa_{\varphi}(T) \sim T^3$ при $T < T_M$. Чистый Bi — компенсированный полуметалл с концентрацией свободных носителей тока $n = p \approx 3 \cdot 10^{17}$ см⁻³, но рассеяние фононов в целом на электронах и дырках незначительно по сравнению с рассеянием фононов на границах, из-за малости числа фононов, взаимодействующих с носителями ($q \leq 2k_F$). В Bi при $T > T_M$ преобладают ангармонические фонон-фононные (ФФ) процессы рассеяния, которые приводят к характерным зависимостям Пайерлса: $\kappa_{\varphi}(T) \sim \exp(\theta_D/T)$ при $T < \theta_D$ и $\kappa_{\varphi}(T) \sim T^{-1}$ при $T > \theta_D$, где $\theta_D \approx 120$ К — температура Дебая Bi .

1. В сплавах $Bi-Te$ и $Bi-Sb$ атомы Bi в решетке замещаются на Te и Sb . Сурьма и Bi — элементы У группы. Различие их атомных масс ($m_{Bi} \approx 209$, $m_{Sb} \approx 122$) и ионных радиусов ($r_{Bi} = 0,62$ Å, $r_{Sb} = 0,74$ Å) вызывает локальную деформацию решетки сплава. Теллур — элемент У1 группы с $m_{Te} \approx 128$, $r_{Te} = 0,56$ Å. Локальные искажения решетки кристалла в сплавах $Bi-Sb$ и $Bi-Te$ можно рассматривать как точечные рельефские дефекты, которые рассеивают фононы с временем релаксации $\tau_d \sim q^{-4}$. Введение в кристалл Bi донорной примеси Te приводит к росту: точечных дефектов, концентрации свободных электронов n , а также к увеличению доли фонон-электронного (ФЭ) рассеяния [2]. На рис. 1 (кривые 2, 4, 7) представлена $\kappa_{\varphi}(T)$ для сплавов $Bi-Te$ с концентрацией Te : $\sim 0,004$, $\sim 0,1$, $\sim 0,3$ ат.% и соответственно с концентрацией электронов $7,2 \cdot 10^{17}$, $1,8 \cdot 10^{19}$ и $4,8 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Температура максимума κ_{φ} при этом растет как 4,8, 5,8 и 8 К. В сплавах Bi_xTe_x ФЭ взаимодействие при $T \leq T_M$ является

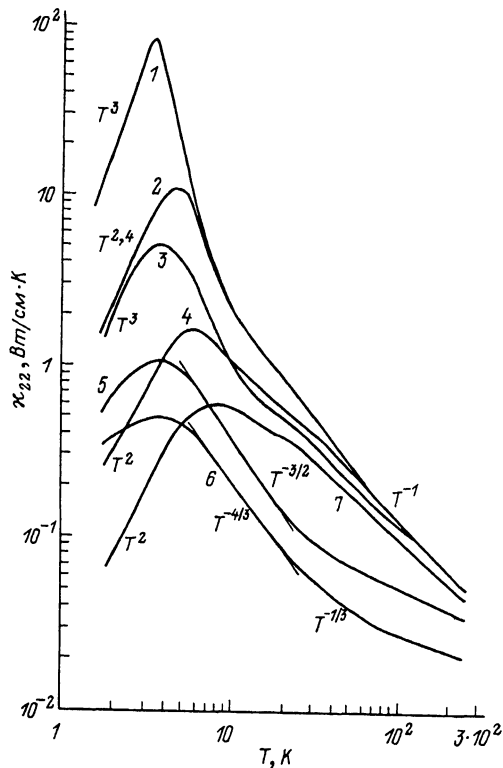


Рис. 1. Температурная зависимость фононной теплопроводности $\kappa_{22}(T)$ монокристаллических образцов ($\nabla T \parallel C_1$, где C_1 - биссекторная ось) сплавов на основе висмута: 1 - чистый Bi [1], 2, 4, 7 - сплавы $Bi-Te$ с 0.004; 0.1 и 0.3 ат.% Te соответственно; 3, 5, 6 - сплавы $Bi-Sb$ с 0.1; 3 и 13 ат.% Sb соответственно.

преимущественным [2], начиная с $x \geq 0.001$. Об этом можно судить по температурной зависимости $\kappa_{\varphi}(T) \sim T^2$ и наличию соотношения $\kappa_1/\kappa_2 \propto (n_2/n_1)^{4/3}$, поскольку $\kappa_{\varphi} \sim C_V \cdot v \cdot l \sim T^2/D^2 \sim T^2/E_F^2 \sim T^2/n^{4/3}$, где D - деформационный потенциал. С ростом n растет k_F и сдвигает границу области ФЭ рассеяния $2k_F$ в сторону тепловых фононов. В сплавах $Bi-Te$ ФЭ взаимодействием объясняется уменьшение κ_{φ} в максимуме и смещение последнего в область высоких температур с ростом n . В сплаве $Bi-Te$ с концентрацией электронов $4.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T < 10 \text{ K}$ $\kappa_3 \ll \kappa_{\varphi}$, как в чистом Bi , в то время как в чистой Sb с концентрацией носителей $n = p \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ $\kappa_3 \gg \kappa_{\varphi}$ [3]. Этот экспериментальный факт объясняется малостью длины свободного пробега электронов в сплаве, по сравнению с этой длиной в Sb , о чем можно судить сравнивая их остаточные сопротивления $\rho(Bi_{0.997}Te_{0.003})/\rho(Sb) \approx 10^3$.

Совпадение $T_M \approx 8 \text{ K}$ для $\alpha_\varphi(T)$ в сплаве и чистой Sb подтверждает преимущественную роль ФЭ взаимодействия в них при $T < T_M$.

2. В сплавах $Bi_{1-x}Sb_x(Bi_{1-x}Te_x)$ при $T > \theta_D$ установлено отклонение температурной зависимости от стандартной $\alpha_\varphi(T) \sim T^{-1}$, начиная с концентрации $Sb(Te) \ x \geq 0.003$. В сплаве $Bi_{0.87}Sb_{0.13}$ величина $\alpha_\varphi(T)$ уменьшилась по отношению к величине $\alpha_\varphi(T)$ чистого Bi при $\theta_D \approx 120 \text{ K}$ в ~ 4 раза, при $T=300 \text{ K}$ более чем в 2 раза, а в районе максимума $\alpha_\varphi(T)$ при $T=4 \text{ K}$ более чем на два порядка. Температура максимума $\alpha_\varphi(T)$ сплавов не смещается заметно при увеличении концентрации Sb вплоть до 16 ат. % и располагается вблизи $T=4 \text{ K}$. На рис. 2 представлена зависимость α_φ сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0.03 \leq x \leq 0.16$) от концентрации локальных дефектов C , определенной как среднеквадратичная относительная флуктуация массы атомов Bi и Sb :

$$C = \frac{\overline{\Delta m^2}}{m^2} = \frac{(m_{Bi} - m_{Sb})^2 \cdot x \cdot (1-x)}{[m_{Sb} \cdot x + m_{Bi} \cdot (1-x)]^2}, \text{ где } x - \text{ относительная концен-}$$

трация сурьмы. Здесь выявлены две характерные области $\alpha_\varphi(C)$, разделенные перегибом вблизи 8 ат. % Sb . В первой с $x < 0.08$ наблюдается зависимость $\alpha_\varphi(C) \sim C^{1/2}$ и $\alpha_\varphi(C) \sim C^{-2/3}$ для второй при $x > 0.08$. На температурных зависимостях $\alpha_\varphi(T)$ для сплавов $Bi-Sb$ в этих двух концентрационных областях наблюдаются различные закономерности: для первой области при $x < 0.08$ примерно выполняется соотношение $\alpha_\varphi(T) \sim T^{-3/2}$ при $T_M < T < \theta_D$ и $\alpha_\varphi(T) \sim T^{-1/2}$ при $T > \theta_D$ (рис. 1, кривая 5), а для второй области с $x > 0.08$ - $\alpha_\varphi(T) \sim T^{-4/3}$ при $T_M < T < \theta_D$ и $\alpha_\varphi(T) \sim T^{-1/3}$ при $T > \theta_D$ (рис. 1, кривая 6).

3. Изложенные результаты для $\alpha_\varphi(T)$ сплавов $Bi-Sb$ и $Bi-Te$ при $T > T_M$ можно интерпретировать с помощью комбинированного фонон-примесного механизма рассеяния фононов, который теоретически проанализирован в [4]. Наличие дефектов в сплавах приводит к сильному релеевскому рассеянию фононов с $\tau_d^{-1} \sim \omega^4$. В результате этого в первую очередь выбывают из участия в переносе тепла коротковолновые фононы. Длинноволновые фононы не рассеиваются на дефектах и продолжают принимать участие в переносе тепла наряду с фононами со средними длинами волн, степень рассеяния которых на дефектах еще сравнительно невелика. Фононы, участвующие в переносе тепла, в свою очередь испытывают ангармонические ФФ взаимодействия. Согласно Херрингу, в кристаллах ромбоэдрической системы, к которой относится кристаллическая решетка Bi и его сплавов, время релаксации нормальных ФФ процессов имеет зависимость: $\tau_N^{-1} = A \cdot \omega^3 \cdot T^2$ [5, 6]. Конкурирующим механизмом ФФ рассеяния для длинноволновых продольных фононов является механизм Саймонса [7], учитывающий квантомеханическое уширение энергетических уровней тепловых фононов, что приводит к следующей зависимости: $\tau_N^{-1} = B \cdot \omega \cdot T^4$. Из анализа размерного эффекта $\alpha_\varphi(T)$ сплава $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ [8] была получена зависимость времени релаксации нормальных ФФ процессов $\tau_N^{-1} = B \cdot \omega \cdot T^4$. В сплавах результирующая частота нормальных ФФ процессов должна

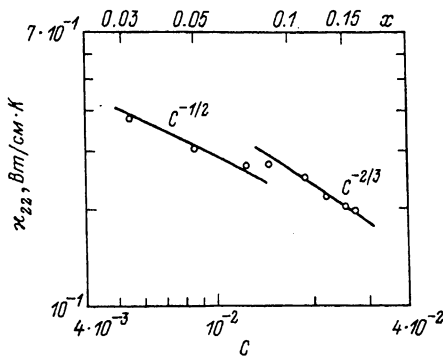


Рис. 2. Зависимость фоновой теплопроводности $\kappa_{22}(C)$ для сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.03 \leq x \leq 0.16$) от концентрации точечных дефектов:

$$C = \frac{\Delta m^2}{m^2} = \frac{(m_{\text{Bi}} - m_{\text{Sb}})^2 \cdot x \cdot (1-x)}{[m_{\text{Sb}} \cdot x + m_{\text{Bi}} \cdot (1-x)]^2}$$

содержать оба этих слагаемых. Согласно теории [4], когда τ_N имеет такую же зависимость от q , как в случае Саймонса, теоретические зависимости температурной и концентрационной для $\kappa_{\text{ф}}$ полностью соответствуют нашим экспериментальным для сплава Bi-Sb для области больших концентраций $\text{Sb } x > 0.08$. Для области меньших концентраций $\text{Sb } x < 0.08$ в сплаве Bi-Sb экспериментальные зависимости $\kappa_{\text{ф}}$ соответствуют рассмотренному в [4] случаю, когда $\tau_N^{-1} \sim q^2$. Поскольку в сплавах Bi-Sb время ФФ релаксации содержит смесь двух механизмов – Херринга и Саймонса, поэтому при невысокой концентрации примесей это смешанное время релаксации может иметь зависимость близкую к $\tau_N^{-1} \sim q^2$.

Автор благодарен Н.А. Родионову и В.И. Польшину за выращенные сплавы Bi-Sb и Bi-Te , а также В.Л. Гуревичу, В.В. Косареву, В.Д. Кагану, Р.Н. Гуржи за обсуждение экспериментальных результатов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] I s s i J.-P., H e r m a n s J. // Proc. 15th Int. Conf. Thermal Conductivity. Ottawa. 1977. P. 63-67.
- [2] Р е д ь к о Н.А., Б о й к о М.П., Р о д и о н о в Н.А., П о л ь ш и н В.И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2830-2833.
- [3] Р е д ь к о Н.А., Б р е с л е р М.С., Ш а л ы т С.С. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 10. С. 3005-3007.
- [4] Г у р е в и ч В.Л. Кинетика фоновых систем. М.: Наука, 1980. С. 400.
- [5] H e r r i n g C. // Phys. Rev. 1954. V. 95. N 4. P. 954-965.

- [6] U h e r C., H e r m a n s J., I s s i J-P.,
de G o e r A.M., L o c a t e l l i M. // J.
Phys. C.: Sol. State Phys. 1985. V. 18. N 15.
P. 3001-3010.
- [7] S i m o n s S. // Proc. Phys. Soc. 1964. V. 83.
N 535. P. 749-754.
- [8] Б о д ю л П.П., Б о й к о М.П., Р е д ь к о Н.А. // ФТТ.
1986. Т. 28. № 10. С. 3182-3184.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград

Поступило в Редакцию
28 сентября 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 22

26 ноября 1990 г.

05.2; 05.3

© 1990

КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СУБСТРУКТУРА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КОМПАКТОВ НИКЕЛЯ

В.И. Н о в и к о в, Ю.Н. Р у д о й,
Л.И. Т р у с о в, О.М. Г в о з д е ц к и й

В ультрадисперсных средах (УДС) благодаря соизмеримому соотношению вкладов поверхностной и объемной энергии наблюдается целый спектр размерных эффектов. Такие размерные эффекты были обнаружены экспериментально для поведения ансамбля невзаимодействующих магнитных частиц никеля вблизи критической точки - температуры Кюри (T_C) [1] и проявлялись в монотонном уменьшении T_C при увеличении дисперсности ансамбля. В компактных ансамблях УДС частиц никеля, изготовленных компактированием под высоким давлением, было обнаружено, что, чем меньше зерно, тем больше снижается T_C и намагниченность насыщения по сравнению с массивным никелем [2]. При интерпретации результатов в компактах необходимо учитывать не только магнитные, но и структурные размерные эффекты, которые в сильной степени зависят от предыстории образца (способ компактирования, термообработка). В этой связи представляет интерес исследование поведения нанокристаллов вблизи T_C в зависимости от давления прессования. Причем особо важным является разграничение эффектов, вносимых различными способами компактирования. Это обусловлено тем, что компактирование в жидкости (гидростатическое прессование) значительно отличается от компактирования в пресс-форме (одноосное прессование). При последнем способе за счет большой сдвиговой компоненты деформации в образце наблюдаются процессы рекристалли-