

Особенности теплопроводности висмута, легированного теллуром, при низких температурах

© Н.А. Редько, В.Д. Каган, Н.А. Родионов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nikolaj.a.redko@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 июля 2004 г.)

В висмуте, легированном теллуром, с концентрацией электронов $1.8 \cdot 10^{19} \leq n_L \leq 1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ исследуется фоновая теплопроводность $\kappa_{22} (\nabla T \parallel C_1)$ и $\kappa_{33} (\nabla T \parallel C_3)$ в температурном интервале $2 < T < 300 \text{ K}$. На температурной зависимости фоновой теплопроводности для образцов легированного висмута обеих ориентаций наблюдаются два максимума — низкотемпературный и высокотемпературный. Анализируется влияние различных механизмов релаксации фононов на зависимости обоих максимумов фоновой теплопроводности от температуры, концентрации примесей и концентрации электронов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта ведущих научных школ № НШ-2200.2003.2.

В компенсированном полуметалле — висмуте — тепло переносится фононами, а также электронами и дырками, концентрация которых равна $n = p = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Электронная составляющая теплопроводности висмута κ_e в температурном интервале 1–20 К является малой величиной по сравнению с фоновой составляющей κ_{ph} . Висмут в природе является моноизотопом и поэтому в чистом монокристаллическом висмуте из-за отсутствия изотопического рассеяния фононы рассеиваются только друг на друге вследствие ангармонизма колебаний кристаллической решетки, а при низких температурах к этому рассеянию добавляется граничное рассеяние фононов. На температурной зависимости теплопроводности чистого висмута наблюдается максимум при $T_{\text{max}} \cong 3.5 \text{ K}$. При температурах выше температуры максимума из-за наличия процессов переброса фононов (U-процессы) наблюдается экспоненциальная зависимость теплопроводности висмута [1]. Если фоновую теплопроводность описывать простой формулой $\kappa = (1/3)Csl$, можно считать, что экспоненциальный рост теплопроводности с понижением температуры обусловлен экспоненциальным ростом средней длины свободного пробега фононов ($l \sim e^{\Theta/bT}$). Здесь $\Theta \cong 120 \text{ K}$ — температура Дебая, C — удельная теплоемкость фононов, s — скорость звука в висмуте. При температурах ниже $T = 15 \text{ K}$ длина свободного пробега фононов в висмуте растет экспоненциально только до тех пор, пока она не сравняется с величиной поперечного размера образца. В результате граничного рассеяния фононов рост средней длины фононов прекращается и на температурной зависимости теплопроводности появляется максимум при $T = 3.5 \text{ K}$. Дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению величины теплопроводности по тому же закону, что и для удельной теплоемкости фононов: $C \sim T^3$. Вследствие быстрого уменьшения фоновой теплопроводности висмута с понижением температуры при $T < 1 \text{ K}$ она становится равной электронной составляющей теплопроводности, а при температуре $T \cong 0.2 \text{ K}$ κ_e начинает превосходить κ_{ph} [2].

Как уже отмечалось, при температурах выше температуры максимума величина фоновой составляющей теплопроводности висмута экспоненциально уменьшается. Это приводит к тому, что при температурах выше $T = 20 \text{ K}$ к фоновой составляющей теплопроводности добавляется ее электронная составляющая, которая увеличивается с повышением температуры и уже при $T \geq 100 \text{ K}$ величины обеих составляющих теплопроводности висмута сравниваются [3].

Легирование висмута донорной примесью теллура приводит к росту концентрации электронов с $3 \cdot 10^{17}$ до $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Это ведет к уменьшению величины фоновой составляющей теплопроводности в легированном висмуте в результате рассеяния фононов на электронах и на легирующей примеси [4,5]. На температурной зависимости фоновой составляющей теплопроводности легированного висмута с концентрацией электронов $1.8 \cdot 10^{19} \leq n_L < 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ наблюдались два максимума, причина появления которых не была выяснена [5]. Настоящая работа посвящена выяснению влияния различных механизмов релаксации фононов на зависимости обоих максимумов фоновой составляющей теплопроводности от температуры, концентрации примеси и концентрации электронов.

1. Образцы и методика эксперимента

Температурная зависимость теплопроводности и удельного сопротивления определялась для монокристаллических образцов висмута, легированного донорной примесью теллура. Концентрация примесных электронов в легированном висмуте составляла $1.8 \cdot 10^{19} - 1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Образцы вырезались на электроэрозионной установке из средней части монокристаллического слитка, выращенного методом горизонтальной зонной перекристаллизации. Вырезанные образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов размером $2.5 \times 2.5 \times 30 \text{ mm}$, грани которых были перпен-

Таблица 1. Параметры исследованных образцов легированного висмута: концентрация электронов n_L , энергия Ферми электронов \mathcal{E}_F , электронные температуры Дебая $\Theta_{e\perp}$ и $\Theta_{e\parallel}$, температура основного максимума T_{\max} для фоновой теплопроводности κ_{22} и κ_{33}

№ п/п	n_L , 10^{19} cm^{-3}	\mathcal{E}_F , meV	$\Theta_{e\perp}$, К	$\Theta_{e\parallel}$, К	$T_{\max}(\kappa_{22})$, К	$T_{\max}(\kappa_{33})$, К
1	1.8	133.6	5	59	5.5	5.6
2	5.3	193.4	7	84	8	7
3	7	212.6	7.7	93	8.4	8
4	11	248.6	9	108	10.8	9.3
5	14	270	10	117	11.8	13

дикулярны кристаллографическим осям C_1, C_2, C_3 . Наибольший размер образцов совпадал либо с биссекторной осью C_1 , либо с тригональной осью C_3 . Вырезанные образцы травились в растворе $C_2H_5OH-HNO_3$ (1:1). Основные параметры исследованных образцов представлены в табл. 1.

Исследуемый образец с нагревателями на его торцах припаивался ко дну вакуумной камеры ($\varnothing \approx 18 \text{ mm}$), которая погружалась в термостатирующую жидкость (гелий, водород, азот). Нагреватель у дна камеры образца позволял регулировать среднюю температуру, а нагреватель на другом его конце — создавать градиент температуры на образце. Измерение температуры производилось в двух поперечных сечениях образца на расстоянии $l_T \approx 15 \text{ mm}$ при постоянном потоке тепла: в области температур $1.5 < T < 40 \text{ K}$ — угольными термометрами сопротивления, а в области температур $30 < T < 80 \text{ K}$ — медьконстантановыми термопарами.

2. Экспериментальные результаты

Исследование теплопроводности проводилось на монокристаллических образцах висмута, легированного теллуrom, у которых тепловой поток совпадал с биссекторной или тригональной осью кристалла, что соответствует измеряемой теплопроводности κ_{22} ($\nabla T \parallel C_1$) или κ_{33} ($\nabla T \parallel C_3$). Фоновая составляющая теплопроводности выделялась подавлением электронной составляющей в классически сильном магнитном поле. Согласно нашим результатам и данным работ [4,5], увеличение концентрации электронов висмута при легировании теллуrom от $3 \cdot 10^{17}$ до $1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ приводит к уменьшению величины теплопроводности в максимуме в ~ 100 раз, но при этом электронная составляющая теплопроводности висмута остается малой величиной по сравнению с фоновой составляющей, как и в чистом висмуте. В то же время фоновая составляющая теплопроводности, как и в чистом висмуте, является преобладающей в температурном интервале 2–20 К. Малая величина электронной составляющей теплопроводности в легированном висмуте обусловлена тем, что подвижность электронов уменьшается в результате рассеяния

их на ионизованной примеси теллура. Так, увеличение концентрации электронов при легировании висмута почти на три порядка приводило к уменьшению удельной проводимости при низких температурах по сравнению с чистым висмутом приблизительно в 100 раз.

Температурные зависимости фоновой теплопроводности κ_{22} и κ_{33} для образцов висмута с различной концентрацией электронов вследствие легирования теллуrom ($1.8 \cdot 10^{19} \leq n_L \leq 1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) представлены соответственно на рис. 1 и 2. На температурной зависимости фоновой теплопроводности всех образцов легированного висмута наблюдаются два максимума — низкотемпературный (основной или первый) и высокотемпературный (второй). Величина основного максимума фоновой теплопроводности с увеличением кон-

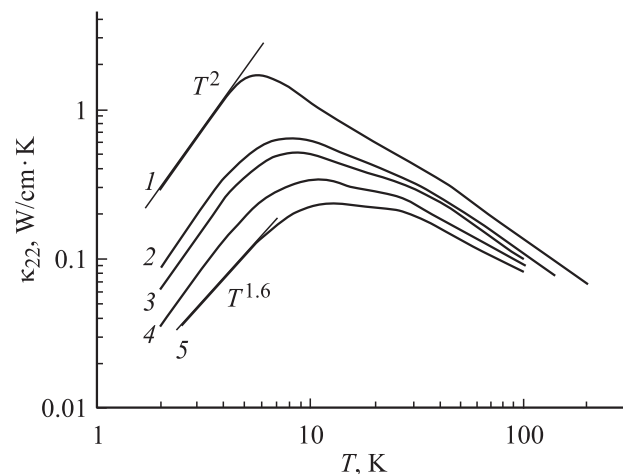


Рис. 1. Температурные зависимости фоновой теплопроводности κ_{22} ($\nabla T \parallel C_1$) для образцов висмута, легированного теллуrom, с различными концентрациями электронов. $n_L, \text{ cm}^{-3}$: 1 — $1.8 \cdot 10^{19}$, 2 — $5.3 \cdot 10^{19}$, 3 — $7 \cdot 10^{19}$, 4 — $1.1 \cdot 10^{20}$, 5 — $1.4 \cdot 10^{20}$.

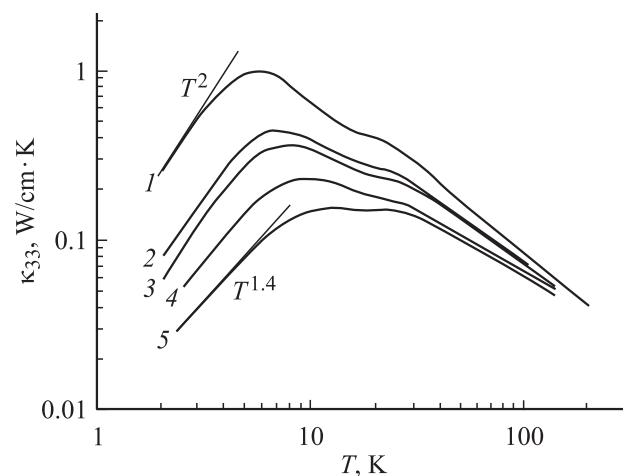


Рис. 2. Температурные зависимости фоновой теплопроводности κ_{33} ($\nabla T \parallel C_3$) для образцов висмута, легированного теллуrom, с различными концентрациями электронов. $n_L, \text{ cm}^{-3}$: 1 — $1.8 \cdot 10^{19}$, 2 — $5.3 \cdot 10^{19}$, 3 — $7 \cdot 10^{19}$, 4 — $1.1 \cdot 10^{20}$, 5 — $1.4 \cdot 10^{20}$.

центрации электронов в образцах легированного висмута при обеих ориентациях уменьшается приблизительно обратно пропорционально концентрации электронов ($\kappa_{ii(\max)} \sim n_L^{-1}$). Эта концентрационная зависимость фоновой теплопроводности указывает на сильное фоновый-электронное взаимодействие. Данный вывод подтверждает и квадратичная температурная зависимость фоновой теплопроводности ($\kappa_{ii}(T) \sim T^2$) при температурах ниже температуры максимума. Следует отметить, что в висмуте при $T < 15$ К теплоемкость фононов $C \sim T^3$ [6] и это, согласно [7], также является одним из условий выполнения зависимости $\kappa_{ii} \sim T^2$. Все эти данные указывают на то, что основной максимум фоновой теплопроводности при $T < T_{\max}$ является следствием преимущественного рассеяния тепловых фононов на электронах, а при $T > T_{\max}$ — следствием рассеяния фононов на фононах и примесях.

Относительно небольшая величина фермиевского импульса электронов в чистом и легированном висмуте приводит к тому, что, согласно законам сохранения энергии и импульса, с L-электронами висмута взаимодействуют не все акустические фононы (в отличие от металлов). Оказывается, что в висмуте взаимодействуют с электронами только те фононы, для которых с учетом закона дисперсии для L-электронов выполняется следующее условие [8]:

$$\frac{\hbar^2 q_1^2}{m_1} + \frac{\hbar^2 q_2^2}{m_2} + \frac{\hbar^2 q_3^2}{m_3} \leq 8\xi \left(1 + \frac{\xi}{\mathcal{E}_g}\right). \quad (1)$$

Здесь ξ — химический потенциал электронов исследованных образцов, \mathcal{E}_g — энергия запрещенной зоны, m_i — эффективные массы электронов в эллипсоиде, q_i — импульсы фононов, взаимодействующих с электронами.

В приближении поверхности Ферми электронов висмута эллипсоидами вращения с эффективными массами $m_1 \cong m_3$ и m_2 можно, используя (1), ограничиться двумя различными электронными дебаевскими температурами $\Theta_{1e} = s[8m_1\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)]^{1/2}/k$ и $\Theta_{2e} = s[8m_2\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)]^{1/2}/k$ [8]. В результате учета анизотропии упрощенного электронного спектра для чистого висмута получается $\Theta_{1e} \cong 1$ К, $\Theta_{2e} \cong 15$ К, а данные для Θ_{ie} исследованных образцов легированного висмута приведены в табл. 1. Согласно данным расчета, наименьшая электронная дебаевская температура Θ_{1e} приблизительно совпадает с температурой основного максимума фоновой теплопроводности (табл. 1). Это позволяет утверждать, что ниже этой температуры все фононы взаимодействуют с электронами. При температурах ниже температуры второго максимума фоновой теплопроводности имеется мало фононов, которые бы взаимодействовали с электронами. Поэтому можно считать, что второй максимум фоновой теплопроводности при $T < T_{2\max}$ возникает вследствие преимущественного рассеяния фононов на границах образца, а при температурах выше температуры второго максимума — вследствие рассеяния фононов на фононах и примесях. Эти

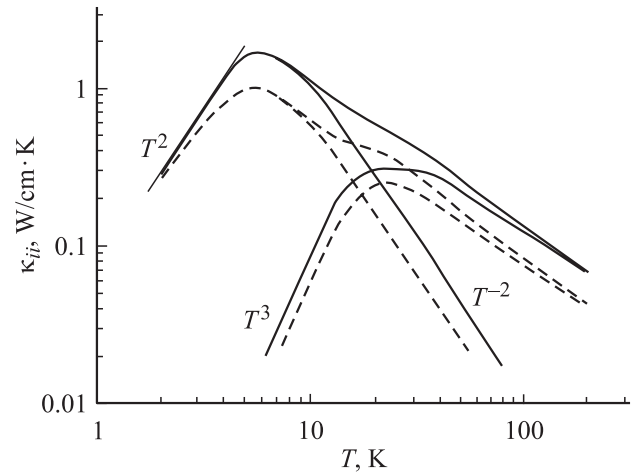


Рис. 3. Температурные зависимости фоновой теплопроводности κ_{22} (сплошные линии) и κ_{33} (штриховые линии) с выделенными первым и вторым максимумами для образца висмута, легированного теллуром, с концентрацией электронов $n_L = 1.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

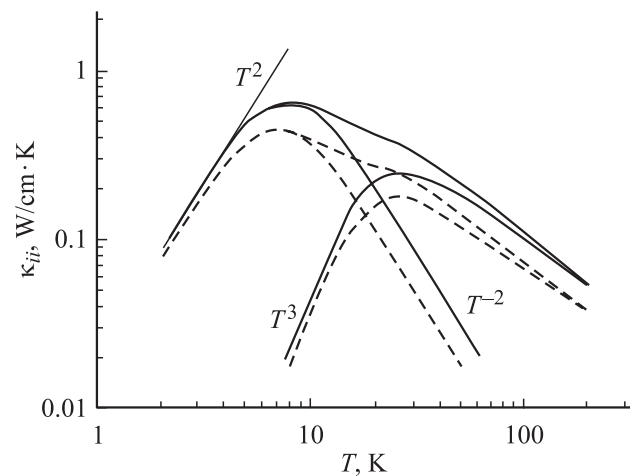


Рис. 4. Температурные зависимости фоновой теплопроводности κ_{22} (сплошные линии) и κ_{33} (штриховые линии) с выделенными первым и вторым максимумами для образца висмута, легированного теллуром, с концентрацией электронов $n_L = 5.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

предположения и легли в основу выделения обоих максимумов на температурной зависимости фоновой теплопроводности для образцов с различной концентрацией электронов (рис. 3–7). При этом предполагается, что одни акустические ветви висмута (квазипродольная или квазипоперечные) ответственны за первый максимум фоновой теплопроводности, а другие — за образование второго максимума.

Для выделенных максимумов фоновой теплопроводности наблюдается следующая концентрационная зависимость. Величина фоновой теплопроводности основного максимума с увеличением концентрации электронов до $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ уменьшается по закону $\kappa_{ii(\max)} \sim n_L^{-0.9}$. Дальнейшее увеличение концен-

трации электронов выше $n_L > 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ приводит к более быстрому уменьшению величины фоновой теплопроводности в максимуме ($\kappa_{22(1\text{max})} \sim n_L^{-1.4}$, $\kappa_{33(1\text{max})} \sim n_L^{-2}$). Величина второго максимума фоновой теплопроводности с увеличением концентрации электронов в легированном висмуте уменьшается одинаково для образцов обеих ориентаций: $\kappa_{ii(2\text{max})} \sim n_L^{-1/2}$. При этом температура основного максимума фоновой теплопроводности с увеличением концентрации электронов в образцах легированного висмута смещается в область высоких температур по закону $T_{1\text{max}(\kappa)} \sim n_L^{1/3}$. Температура второго максимума обнаруживает слабое смещение при увеличении концентрации электронов.

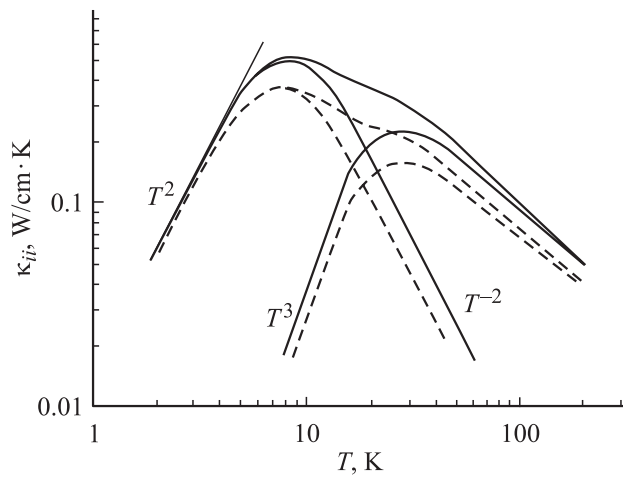


Рис. 5. Температурные зависимости фоновой теплопроводности κ_{22} (сплошные линии) и κ_{33} (штриховые линии) с выделенными первым и вторым максимумами для образца висмута, легированного теллуром, с концентрацией электронов $n_L = 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

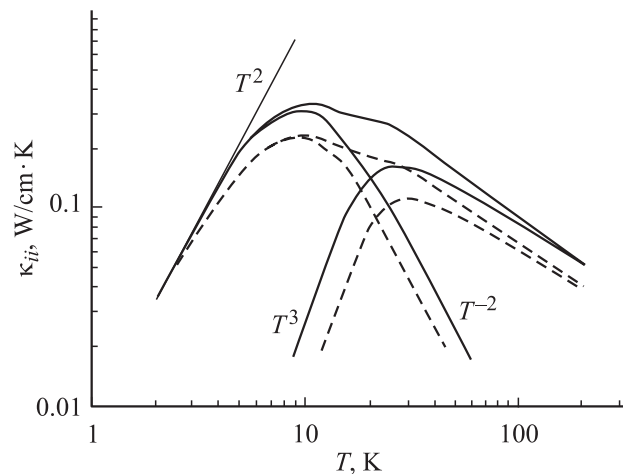


Рис. 6. Температурные зависимости фоновой теплопроводности κ_{22} (сплошные линии) и κ_{33} (штриховые линии) с выделенными первым и вторым максимумами для образца висмута, легированного теллуром, с концентрацией электронов $n_L = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

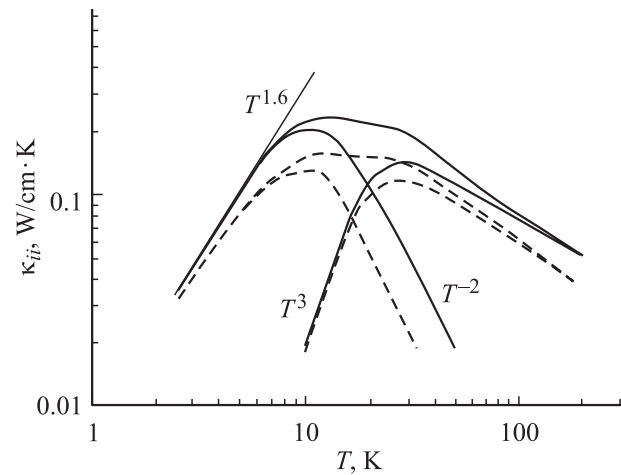


Рис. 7. Температурные зависимости фоновой теплопроводности κ_{22} (сплошные линии) и κ_{33} (штриховые линии) с выделенными первым и вторым максимумами для образца висмута, легированного теллуром, с концентрацией электронов $n_L = 1.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

На экспериментальной зависимости фоновой теплопроводности от температуры наблюдается отклонение от квадратичной зависимости при температурах ниже $T_{1\text{max}}$ для образцов легированного висмута с концентрацией электронов, превышающей $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Сильное легирование висмута теллуром при $n_L > 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, по-видимому, приводит к образованию дефектов и дислокаций в образцах. Этот факт может являться причиной уменьшения показателя степени $m < 2$ температурной зависимости фоновой теплопроводности.

Далее в работе приводится анализ полученных экспериментальных зависимостей фоновой теплопроводности на образцах легированного висмута.

3. Теоретический анализ экспериментальных результатов

Решение кинетического уравнения для фоновой функции распределения позволяет определить фоновую теплопроводность

$$\kappa_{ik} = \sum_s \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \hbar \omega_{\mathbf{q}}^{(s)} v_i^{(s)} v_k^{(s)} \tau_{\text{ph}}(q) \frac{\partial N_0}{\partial T}, \quad (2)$$

где \mathbf{q} — волновой вектор фонона, $\omega_{\mathbf{q}}^{(s)}$ — фоновая частота s -й ветви, $\mathbf{v}^{(s)} = \partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)} / \partial \mathbf{q}$ — вектор скорости фонона, $N_0 = [\exp(\hbar \omega_{\mathbf{q}}^{(s)} / kT) - 1]^{-1}$ — равновесная функция распределения Планка, $\tau_{\text{ph}}(q)$ — полное время релаксации фононов. При низких температурах учитывается вклад только трех акустических ветвей, у которых частота для волновых векторов намного меньше предельных и поэтому линейно зависит от волнового вектора. Для каждой ветви интегрирование по частоте фонона

ограничивается конечной величиной, называемой частотой Дебая ω_D фоновой ветви. При этом $\Theta = \hbar\omega_D/k$ является температурой Дебая фоновой ветви. Тем самым учитывается наличие в кристалле предельных волновых векторов на границе зоны Бриллюэна. Для температур, много меньших температуры Дебая, это ограничение можно не учитывать и распространить интегрирование до бесконечности.

Полное время релаксации фононов учитывает все возможные механизмы релаксации: рассеяние фононов на примесях и электронах, фонон-фононное рассеяние, а также рассеяние фононов на границах образца,

$$\frac{1}{\tau_{ph}(q)} = \frac{1}{\tau_{ph-im}(q)} + \frac{1}{\tau_{ph-e}(q)} + \frac{1}{\tau_{ph-ph}(q)} + \frac{1}{\tau_{ph-b}(q)}. \quad (3)$$

Для фонон-фононного рассеяния учитываются только нормальные процессы. Процессы переброса, которые существенны только в чистом висмуте, игнорируются. Однако нормальные процессы сохраняют полный импульс фоновой системы, правильный учет этого обстоятельства требует добавления в формулу (2) второго слагаемого, которое содержится в формуле (6.1) монографии [9]. Учет второго члена в формуле (2) не приводит к изменению температурной и концентрационной зависимости теплопроводности и только уточняет численную величину κ_{ik} .

Согласно (2), происходит процесс усреднения величины $\tau_{ph}(q)$, и численное значение интеграла определяется тепловыми волновыми векторами $q_T \cong 3kT/\hbar\bar{v}^{(s)}$, где $\bar{v}^{(s)}$ — средняя скорость фонона s -й ветви. Зависимости различных механизмов релаксации фононов от волнового вектора приводят к разным температурным зависимостям. В результате усреднения времена релаксации фононов можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{ph-im}} &= a_1 T^4; \quad \dots \quad \frac{1}{\tau_{ph-ph}} = a_2 T^5; \\ \dots \quad \frac{1}{\tau_{ph-e}} &= a_3 T; \quad \dots \quad \frac{1}{\tau_{ph-b}} = \frac{\bar{v}^{(s)}}{L}, \end{aligned} \quad (4)$$

где L — наименьший из размеров исследуемого образца. С учетом этих механизмов релаксации фононов температурная зависимость фоновой теплопроводности будет выражаться формулой

$$\kappa = \frac{a_0 T^3}{a_1 T^4 + a_2 T^5 + a_3 T + a_4}, \quad (5)$$

где множитель T^3 возникает в результате интегрирования в (2) по модулю волнового вектора и отражает температурную зависимость теплоемкости фононов.

При низких температурах на температурной зависимости фоновой теплопроводности легированного висмута имеется максимум (рис. 1, 2). Причиной его появления служат противоположные тенденции, которые вносятся различными механизмами релаксации фононов в температурную зависимость теплопроводности (5).

В чистом висмуте это граничное рассеяние со стороны низких температур от максимума теплопроводности и процессы переброса со стороны высоких температур. При этом процессы переброса фононов в чистом висмуте приводят к экспоненциальному росту теплопроводности при понижении температуры и обеспечивают остроту ее максимума.

В легированном висмуте процессы фононного рассеяния зависят от температуры степенным образом, и максимум оказывается более пологим. Формулы (4) и (5) определяют простое правило температурного поведения теплопроводности по обе стороны от максимума. За рост величины теплопроводности с температурой ответственны те механизмы релаксации фононов (5), у которых степень температуры меньше трех, то время как к уменьшению величины теплопроводности с температурой приводят те механизмы релаксации фононов, у которых степень больше трех. В результате максимум теплопроводности возникает при такой температуре, при которой воздействие различных механизмов релаксации фононов уравнивается. Внешние параметры (размеры образца, концентрация примесей и электронов и т.д.), определяющие механизмы релаксации фононов, влияют на характеристики температурного максимума фоновой теплопроводности. Изучение зависимости температуры максимума фоновой теплопроводности и его величины от размеров образца, концентрации примесей и концентрации электронов позволяет понять вклад в процесс фоновой теплопроводности каждого из механизмов релаксации фононов.

Для легированного висмута определение концентрационной зависимости теплопроводности осложняется тем обстоятельством, что фононы рассеиваются на тех же донорных примесях теллура, которые поставляют электроны в L-зону. Для исследованных в настоящей работе образцов легированного висмута можно считать, что концентрация электронов совпадает с концентрацией примесей, поскольку концентрация электронов в них превышает на два порядка собственную концентрацию, т.е. начальную концентрацию электронов $n_0 = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в L-зоне чистого висмута.

В (4) от концентрации примесей c зависят величины фонов-примесного и фонов-электронного времен релаксации. Рассеяние фононов на примесях пропорционально концентрации примесей, поэтому константа a_1 пропорциональна c . Фонон-электронное рассеяние зависит от концентрации электронов только в непараболическом приближении и константа a_3 пропорциональна $(1 + 2\xi/E_{gL})^2$ [10], где ξ — химический потенциал электронов в L_s -зоне, E_{gL} — величина энергии запрещенной зоны между L_a - и L_s -зонами висмута. Связь между концентрацией электронов в трех эллипсоидах L_s -зоны легированного висмута и его химическим потенциалом выражается формулой [8]

$$n_0 + c = \frac{\sqrt{m_1 m_2 m_3}}{\pi^2 \hbar^3} (2\xi)^{3/2} \left(1 + \frac{\xi}{E_{gL}}\right)^{3/2}. \quad (6)$$

Здесь m_i — величина эффективных масс электронов на дне L_s -зоны проводимости. L-зона висмута сильно

Таблица 2. Результаты теоретической оценки зависимости температуры максимума фоновой теплопроводности T_{\max} и величины максимума фоновой теплопроводности κ_{\max} от концентрации примесей c в висмуте при различных механизмах релаксации фононов $\tau_{\text{ph}-i(j)}$

№ п/п	$\tau_{\text{ph}-i}$	$\tau_{\text{ph}-j}$	$T_{\max}(c)$	$\kappa_{\max}(c)$
1	$\tau_{\text{ph}-b}$	$\tau_{\text{ph}-\text{ph}}$	c^0	c^0
2	$\tau_{\text{ph}-b}$	$\tau_{\text{ph}-\text{im}}$	$c^{-1/4}$	$c^{-3/4}$
3	$\tau_{\text{ph}-e}$	$\tau_{\text{ph}-\text{im}}$	$c^{-1/9}$	$c^{-8/9}$
4	$\tau_{\text{ph}-e}$	$\tau_{\text{ph}-\text{ph}}$	$c^{1/6}$	$c^{-1/3}$

непараболична, поэтому $\xi/E_g \gg 1$. Пренебрегая начальной концентрацией электронов n_0 висмута по сравнению с большой концентрацией электронов в исследованных образцах легированного висмута, в результате получаем следующую концентрационную зависимость для времени релаксации фононов при рассеянии их на электронах: $1/\tau_{\text{ph}-e} \sim c^{2/3}$.

Простые концентрационные зависимости T_{\max} и κ_{\max} могут быть определены, когда среди механизмов рассеяния фононов со степенью, большей трех, преобладает фоновый-примесный или фоновый-фононный рассеяние, а со степенью, меньшей трех, — фоновый-электронный и фоновый-граничный рассеяние. Результаты теоретической оценки $T_{\max}(c)$ и $\kappa_{\max}(c)$ в образцах легированного висмута с различными комбинациями механизмов релаксации фононов приведены в табл. 2. Только четвертая строка табл. 2 качественно соответствует нашим экспериментальным данным, поскольку в этом случае, во-первых, величина максимума теплопроводности уменьшается с ростом концентрации, а во-вторых, температура максимума смещается в область высоких температур. При этом степенные зависимости этих величин существенно слабее наблюдаемых экспериментально.

Отметим важную особенность релаксации фононов при взаимодействии с вырожденными электронами, благодаря которой для $1/\tau_{\text{ph}-e}$ в выражении (4) приведенная зависимость справедлива только для температур, меньших электронной температуры Дебая $\Theta_e = (2\bar{v}p_F)/k$, где p_F — величина импульса Ферми электронов, \bar{v} — средняя скорость фононов. В элементарном акте испускания или поглощения электроном фонона выполняются законы сохранения энергии и импульса [10]. Поскольку скорость фонона много меньше скорости электрона и энергия фонона мало изменяет энергию электрона, ею можно пренебречь. Тогда для вырожденных электронов с изотропным энергетическим спектром элементарный акт взаимодействия сводится к перебросу электрона в импульсном пространстве из одной точки сферы Ферми в другую, причем эти точки находятся на расстоянии, равном импульсу фонона. После того как импульс фонона превысит диаметр сферы Ферми, элементарный акт испускания или поглощения электроном фонона становится невозможным [11]. Этот анализ допускает обобщения и на случай поверхности Ферми с анизотропным электронным спектром, в том числе и с

эллипсоидальным спектром, как в висмуте. Поэтому при $q > 2p_F$ рассеяние фононов на электронах легированного висмута прекращается,

$$\frac{1}{\tau_{\text{ph}-e}} = 0. \tag{7}$$

Выше нами не учитывалась эта резкая зависимость электрон-фононной релаксации, тем не менее проведенное рассмотрение остается справедливым до тех пор, пока температуры много меньше Θ_e , в том числе и температура максимума (табл. 1). Поэтому и формула (5) оказывается правильной для температур, много меньших Θ_e .

Если соотношение параметров рассеяния таково, что оцененная величина $\check{T}_{\max} > \Theta_e$, то определенная температурная зависимость фоновой теплопроводности оказывается неверной. При температурах, больших Θ_e , фоновый-электронный рассеяние считалось действующим, определяемым формулой (4). В действительности, согласно (7), при этих температурах фоновый-электронный взаимодействие отсутствует, имеется только фоновый-фононный рассеяние, и фоновая теплопроводность равна

$$\kappa = \frac{a_0}{a_2 T^2}. \tag{8}$$

Максимум при $T = \check{T}_{\max}$ отсутствует, и при понижении температуры фоновая теплопроводность изменяется согласно (8) до температуры Θ_e . По достижении этой температуры и дальнейшем понижении температуры включается фоновый-электронный рассеяние. В результате рост фоновой теплопроводности сменяется достаточно резким уменьшением. Таким образом, в действительности T_{\max} составляет величину порядка Θ_e , т.е. порядка $p_F \sim c^{1/3}$, и фоновая теплопроводность в максимуме оказывается пропорциональной

$$\kappa_{\max} \approx \frac{a_0}{a_2 \Theta_e^2} \sim c^{-2/3}. \tag{9}$$

При таком рассмотрении фоновая теплопроводность должна резко уменьшаться при включении фоновый-электронного рассеяния. Однако учет изменения подынтегральной функции в формуле (2) размывает эту резкую температурную зависимость и сглаживает температурный максимум фоновой теплопроводности. Концентрационная зависимость Θ_{1e} для легированного висмута близка к концентрационной зависимости температуры первого максимума фоновой теплопроводности. Зависимость максимума фоновой теплопроводности, согласно (9), качественно согласуется с экспериментальными данными.

Наличие на температурной кривой фоновой теплопроводности двух максимумов и провала между ними является интересной особенностью поведения фоновой теплопроводности. Обычно такой провал связывают с возможностью резонансного рассеяния фононов на системе каких-либо примесных уровней или локализованных колебаний [9]. Наличие таких уровней в примеси

теллура ранее не отмечалось, так же как и возникновение в висмуте, легированном теллуром, локализованных колебаний. Температура провала соответствует энергиям, которые малы по сравнению с энергиями атомных уровней и энергиями фононов с предельными импульсами. Поэтому необходимо искать другую причину для объяснения двух максимумов на температурной зависимости фоновой теплопроводности.

Хотя в (2) входит сумма по трем акустическим фоновым ветвям, все последующие рассуждения этого не учитывали и были проведены так, как если бы в формуле (5) константы взаимодействия не зависели от номера ветви. Но они, конечно, различаются для разных ветвей, так что в (5) должна входить сумма трех слагаемых такого вида с различными константами a_i для каждой фоновой ветви. Таким образом, полная фоновая теплопроводность представляет собой сумму трех функций, имеющих максимум при различных температурах. Если у двух поперечных ветвей константы взаимодействий близки, то в сумме останутся два различных слагаемых. При этом невозможно гарантировать, что суммарная кривая фоновой теплопроводности будет содержать один максимум. Скорее, можно ожидать, что суммарная кривая температурной зависимости фоновой теплопроводности будет иметь вид двугорбой кривой с провалом между двумя максимумами.

Первый максимум фоновой теплопроводности определяется температурами, при которых обрывается фоновый-электронное взаимодействие (за исключением небольшого числа электронов, импульсы которых велики и направлены вдоль эллипсоидов, но их вклад мал). Поэтому можно считать, что в образовании второго максимума фоновой теплопроводности фоновый-электронное взаимодействие практически не вносит вклада. При выделении второго максимума фоновой теплопроводности предположим, что низкотемпературное поведение фоновой теплопроводности соответствует рассеянию фононов на границах, т.е. $\kappa_{ii} \sim T^3$. Величина второго максимума существенно зависит от концентрации примесей, поэтому в его формирование вносят вклады фоновый-примесные и фоновый-границные механизмы рассеяния. Отметим при этом, что зависимости как температуры, так и величины максимума фоновой теплопроводности от концентрации электронов (примеси) для этих типов рассеяния фононов приведены в табл. 2 (вторая строка). Отсутствие экспериментального подтверждения представленных в табл. 2 закономерностей, возможно, объясняется тем, что они определяются степенной зависимостью от концентрации с малым показателем. Однако доказательством выдвинутого выше объяснения природы второго максимума фоновой теплопроводности могло бы служить экспериментальное наблюдение его зависимости от поперечных размеров образца.

В эксперименте для легированных образцов висмута с концентрацией электронов больше $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на зависимости фоновой теплопроводности от температуры при $T < T_{1\text{max}}$ наблюдаются промежуточные между

квадратичной и линейной зависимости (рис. 1, 2, 6, 7). Сильное легирование висмута теллуром с концентрациями электронов, превышающими $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, приводит к образованию дефектов и дислокаций в образце. Поэтому в сильно легированном висмуте к перечисленным выше механизмам рассеяния фононов следует добавить рассеяние на дислокациях. Обычно считается, что рассеяние фононов на дислокациях [9] и фоновый-электронное рассеяние имеют одинаковую зависимость от частоты фонона.

Более подробный обзор данных о рассеянии фононов на дислокациях в полупроводниках приведен в монографии [12]. Рассеяние фононов на одной дислокации складывается из двух слагаемых: первое определяется действующими силами и линейно зависит от частоты, а второе определяется короткодействующими силами ядра дислокации и зависит от частоты квадратично. После усреднения с тепловым распределением фононов эти слагаемые дают различные температурные зависимости

$$\frac{1}{\tau_{\text{dist}}} = a_5 T + a_6 T^2. \quad (10)$$

Эта формула предполагает, что дислокации имеют малый размер по сравнению с большим расстоянием между ними. Рассеяние фононов в кристалле на всех дислокациях будет определяться рассеянием фононов на одной дислокации, умноженным на число дислокаций. Квадратичная степень температуры соответствует волновому вектору теплового фонона, умноженному на малый размер ядра дислокации, что является малым параметром. Поэтому обычно второе слагаемое не учитывается; тогда зависимость (10) совпадает с зависимостью фоновый-электронного рассеяния (4).

В [12] рассмотрен случай рассеяния фононов на дислокациях большого размера. В этом случае для длин волн, меньших этого размера, рассеяние, определяемое действующими силами, не зависит от частоты. Величина и температурная зависимость первого слагаемого (10) зависят от произведения теплового волнового вектора фонона и размера дислокации. При увеличении этого произведения первое слагаемое перестает зависеть от температуры, а его величина уменьшается [12].

Для системы сцепленных дислокаций нужно изменить формулу (10), так как действующие поля дислокаций взаимно перекрываются и рассеяние фононов на них нельзя учитывать независимо. При этом трудно вычислить первое слагаемое, но можно оценить его как независимое рассеяние фононов на дислокациях макроскопического размера, равного расстоянию между ядрами дислокаций. Тем самым эффективно происходит увеличение размера дислокаций, описываемых первым слагаемым (10), что приводит к его уменьшению.

Что касается второго слагаемого, то для системы дислокаций оно не меняется. Уменьшение первого слагаемого приводит к изменению соотношения между слагаемыми. При очень малых температурах первое слагаемое, конечно, останется большим, чем второе,

т. е. рассеяние фононов на дислокациях линейно зависит от температуры. Отметим, что в [12] сообщалось об экспериментах, которые соответствовали квадратичной зависимости фоновой теплопроводности от температуры, но авторы, как нам кажется, должным образом их не проинтерпретировали. При более высоких температурах (хотя и соответствующих температурам левее максимума фоновой теплопроводности) можно считать, что при рассеянии фононов на системе дислокаций преобладает рассеяние на их ядрах и они представлены вторым слагаемым (10). Этот тип рассеяния фононов приводит к линейной зависимости фоновой теплопроводности от температуры. В эксперименте для фоновой теплопроводности сильно легированного теллуром висмута как раз и наблюдается приближение к этой зависимости.

В заключение отметим, что суммирование вкладов в фоновую теплопроводность от различных фоновых ветвей может служить естественным объяснением наличия двух максимумов на температурной зависимости фоновой теплопроводности. Исследование изменения этих максимумов при изменении концентрации примесей позволяет понять вклад различных механизмов рассеяния фононов в формирование максимумов. Наконец, отметим, что давно известный в теории „обрыв“ фонов-электронного рассеяния при импульсе фонона, равном удвоенному фермиевскому импульсу, не имеет пока экспериментального подтверждения. Согласно представленным выше данным, он определяет концентрационную зависимость основного температурного максимума фоновой теплопроводности. Это служит косвенным экспериментальным подтверждением указанной особенности электрон-фононного взаимодействия.

Изменение температурной зависимости при низких температурах в образцах висмута с большой степенью легирования теллуром связано с наличием системы сцепленных дислокаций и особым характером рассеяния фононов на этой системе. Температурная зависимость фоновой теплопроводности показывает, что фононы рассеиваются на ядрах дислокаций, тогда как рассеяние за счет дальнедействующих сил оказывается подавленным.

Таким образом, особенности температурной зависимости фоновой теплопроводности при низких температурах позволяют получить интересную информацию о механизмах релаксации в фоновой системе.

Список литературы

- [1] В.Н. Копылов, Л.П. Межов-Деглин. *ЖЭТФ* **65**, 8, 720 (1973).
- [2] W.P. Pratt, C. Uher. *Phys. Lett.* **68A**, 1, 74 (1978).
- [3] C. Gallo, B.C. Chandrasekhar, P.H. Sutter. *J. Appl. Phys.* **34**, 1, 144 (1963).
- [4] М.Е. Кузнецов, В.С. Оскотский, В.И. Польшин, С.С. Шалыт. *ЖЭТФ* **57**, 10, 1112 (1969).
- [5] Н.А. Редько, М.П. Бойко, Н.А. Родионов, В.И. Польшин. *ФТТ* **29**, 9, 2830 (1987).
- [6] T.C. Cetas, J.C. Holste, C.A. Swenson. *Phys. Rev.* **182**, 3, 679 (1969).
- [7] J.M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Oxford University Press (1960). [Дж. Займан. *Электроны и фононы*. ИЛ, М. (1962). 488 с.].
- [8] В.Д. Каган, Н.А. Редько, Н.А. Родионов, В.И. Польшин, О.В. Зотова. *ФТТ* **46**, 8, 1372 (2004).
- [9] Р. Берман. *Теплопроводность твердых тел*. Мир, М. (1979). 286 с.
- [10] Н.А. Редько, В.Д. Каган. *ФТТ* **36**, 7, 1978 (1994).
- [11] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. *Методы квантовой теории поля в статистической физике*. ГИФМЛ, М. (1962). 444 с.
- [12] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников*. Наука, М. (1972). 536 с.