

УДК 538.931

©1993

ФОНОННЫЕ ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ В ВИСМУТЕ

В.Д.Каган, Н.А.Редько

Проведено исследование коэффициента теплопроводности κ_{22} ($\nabla T \parallel C_1$) сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.085 \leq x \leq 0.15$) в интервале температур $2 < T < 20$ К. Установлено, что зависимости коэффициента теплопроводности сплавов от температуры, концентрации примеси и поперечных размеров образца хорошо описываются теорией теплопроводности «грязных» диэлектриков. Из сопоставления экспериментальных данных о коэффициенте теплопроводности сплавов κ_{22} с теорией найдены величины времен релаксации фонон-примесного $\tau_i^{-1} = 2.2 \cdot 10^{-40} x \omega^4$ и нормального фонон-фононного рассеяния $\tau_N^{-1} = 1.7 \cdot 10^{-9} \omega T^4$ для дотепловых фононов. Здесь время τ измеряется в секундах, частота ω — в герцах, температура T — в градусах Кельвина, x — относительная концентрация Sb в сплаве $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Выполнено сравнение найденного времени релаксации нормального фонон-фононного рассеяния для дотепловых фононов сплава с временем релаксации нормального фонон-фононного рассеяния тепловых фононов чистого висмута, которое оценено из данных по размерному эффекту теплопроводности и распространению тепловых импульсов.

При низких температурах основным процессом релаксации в фононной системе кристалла являются нормальные процессы рассеяния фононов друг в друге, обусловленные аангармонизмом колебаний решетки кристалла. Хотя сами по себе они не могут ограничить возникший тепловой поток, поскольку полный квазиимпульс фононов при учете только N -процессов в кристалле сохраняется, тем не менее они являются важной характеристикой фононной системы наряду с резистивными процессами (процессы переброса фононов, рассеяние фононов на примесях и на границах образца).

Для висмута время релаксации нормальных фонон-фононных процессов τ_N определялось из экспериментов по теплопроводности [1] и тепловым импульсам в режиме второго звука [2]. Полученные этими группами авторов данные о времени релаксации различались между собой по величине в семь раз, причем τ_N было обратно пропорционально четвертой степени температуры. Если в работе [2] эксперименты выполнялись на чистых монокристаллических образцах висмута, то в [1] — на висмуте с малым содержанием примесей. В обоих случаях нормальные фонон-фононные процессы являются для тепловых фононов основным процессом рассеяния.

В сплаве $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ с содержанием сурьмы $0.08 < x < 0.16$ фононная теплопроводность определяется рассеянием фононов на примесях, которыми являются атомы сурьмы, и фонон-фононным рассеянием. При этом для тепловых фононов в таких сплавах преобладает фонон-примесное

рассеяние и фононная теплопроводность в них описывается теорией теплопроводности для «грязных» диэлектриков [3]. В нашей статье [3] проанализированы различные зависимости фононной теплопроводности «грязных» сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.08 < x < 0.16$) от концентрации примесей, температуры и поперечных размеров образца.

Цель настоящей статьи — получить численные величины обратных времен релаксации для фонон-фононного и фонон-примесного рассеяния, используя характерные экспериментальные зависимости коэффициента фононной теплопроводности.

1. Теоретический анализ фононной теплопроводности висмута

В висмуте фононный спектр анизотропен, но в данной статье при анализе фононной теплопроводности мы ограничимся простой моделью, включающей в себя три ветви акустических фононов с одной средней скоростью v . Для бесконечной среды коэффициент теплопроводности κ определяется интегралом по всем импульсам фононов q и всем ветвям $n = 3$

$$\kappa = \frac{n}{3 \cdot (2\pi)^3} \int_0^\infty v^2 \tau(\omega_q) \hbar \omega_q \frac{\partial N_0(\omega_q)}{\partial T} d^3 q. \quad (1)$$

Здесь $\omega_q = qv$ — частота фонона; N_0 — планковская функция распределения; $\tau(\omega_q)$ — время релаксации, включающее в себя как процессы фонон-примесного (τ_i), так и нормального фонон-фононного рассеяния (τ_N)

$$\tau^{-1}(\omega_q) = \tau_i^{-1}(\omega_q) + \tau_N^{-1}(\omega_q), \quad (2)$$

$$\tau_i^{-1}(\omega_q) = Ax\omega_q^4 = \tau_1^{-1}(\hbar\omega_q/kT)^4, \quad \tau_1^{-1} \sim T^4, \quad (3)$$

$$\tau_N^{-1}(\omega_q) = B\omega_q T^4 = \tau_2^{-1}(\hbar\omega_q/kT), \quad \tau_2^{-1} \sim T^5, \quad (4)$$

где x — относительная концентрация примеси, например Sb в сплаве $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, которая определяет время релаксации τ_i .

В «грязном» диэлектрике процессы рассеяния фононов на примесях являются преобладающими, и, согласно (3), частота рассеяния фононов на примесях тем больше, чем больше частота фононов. Поэтому для до-тепловых фононов ($\hbar\omega \ll kT$) частота рассеяния фононов на примесях намного меньше, чем для тепловых. Этот факт, как отмечалось в нашей работе [3] при анализе теплопроводности «грязных» диэлектриков, приводит к необходимости учета рассеяния фононов на примесях, так и на фононах. Вычисление интеграла в формуле (1) приводит к результату

$$\kappa = \frac{nk^4 T^3}{3^{5/2} \pi \hbar^3 v} \tau_1^{2/3} \tau_2^{1/3} - \frac{nk^4 T^3}{12\pi^2 \hbar^3 v} \tau_1. \quad (5)$$

Первое слагаемое в этой формуле отвечает температурной и концентрационной зависимости $T^{-4/3} x^{-2/3}$. Подробное обсуждение этой зависимости содержится в [3], где показано, что основной вклад в первый

член дают дотепловые фононы. При этом вклад тепловых фононов в первое слагаемое будет несколько завышен, поскольку при вычислении для них была принята функция распределения Релея-Джинса, а нужно было принять планковскую функцию распределения. Преобразование формулы (1), учитывающее это обстоятельство, позволило выделить главный поправочный член — второе слагаемое в (5); понятно, что оно вычитается из основного слагаемого. Другие поправки к основному члену будут содержать малый параметр τ_1/τ_2 , и это еще раз указывает на преимущественную роль фонон-примесного рассеяния для тепловых фононов в «грязных» диэлектриках. Отношение поправочного члена к основному в формуле (5) равно $(3^{3/2}/4\pi)(\tau_1/\tau_2)^{1/3}$, и это отношение из-за дробной степени остается заметным даже при малых значениях τ_1/τ_2 . Таким образом, наличие поправочного члена в формуле (5) расширяет пределы ее применимости.

При понижении температуры рассеяние фононов на границах становится все более существенным, и в результате оно может стать более важным, чем слабое фонон-фононное рассеяние. В этих условиях мы должны построить решение кинетического уравнения для фононов в ограниченном образце. Выберем в виде цилиндра радиуса $R = d/2$, считая, что градиент температуры приложен вдоль оси цилиндра z . Вид функции распределения фононов существенно зависит от закона рассеяния их на боковой поверхности образца, который определяет граничное условие на фононную функцию распределения n_q . Задавая условие диффузного отражения, найдем функцию распределения, линейно зависящую от градиента температуры dT/dz

$$n_q = -v_z \tau \frac{dT}{dz} \frac{\partial N_0}{\partial T} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-(xv_x + yv_y) + (R^2 - (xv_y - yv_x)^2)^{1/2}}{\tau(v_x^2 + v_y^2)^{1/2}} \right] \right\}, \quad (6)$$

где v_i — компоненты вектора скорости фонона. Вычисляя с этой функцией распределения полный поток энергии и усредняя его по круговому сечению образца, получаем следующее выражение в максимуме теплопроводности:

$$\begin{aligned} \kappa_M &= \frac{256}{297} \frac{n\Gamma^2(7/8)\Gamma^2(5/8)}{\pi^3\Gamma(1/4)} \frac{k^4 T^3}{\hbar^3 v^{5/4}} d^{1/4} \tau^{3/4} - \frac{nk^4 T^3}{12\pi^2 \hbar^3 v} \tau_1 \approx \\ &\approx 0.0562 \frac{k^4 T^3}{\hbar^3 v^{5/4}} d^{1/4} \tau_1^{3/4} - \frac{k^4 T^3}{4\pi^2 \hbar^3 v} \tau_1. \end{aligned} \quad (7)$$

Первое слагаемое в (7) дает основной вклад в теплопроводность и не зависит от температуры, поскольку оно обусловлено не зависящим от температуры совместным рассеянием фононов на примесях и границах образца и имеет дробную степенную зависимость от поперечного размера образца и концентрации примеси $\kappa_M \sim d^{1/4} x^{-3/4}$. Второе слагаемое в (7) является поправочным и совпадает с таким же членом в (5). Его происхождение мы обсудили выше.

Представленные формулами (5) и (7) зависимости теплопроводности от температуры, концентрации примеси и поперечных размеров образца экспериментально подтверждаются измерениями теплопроводности в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.08 < x \leq 0.15$), и это позволяет определить время релаксации фононов при рассеянии их на примесях τ_1 и друг на друге τ_2 .

2. Экспериментальные результаты и нахождение времени релаксации фононов

Для измерения коэффициента теплопроводности κ_{22} в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 < x \leq 0.15$) использовались монокристаллические образцы в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами, не превышающими $4 \times 4 \times 40$ мм. Величина теплопроводности κ_{22} определялась методом стационарного потока тепла через образец ($\nabla T \parallel C_1$), который был припаян ко дну вакуумной камеры, помещенной в термостатирующую жидкость (азот, водород, гелий). В чистом висмуте и в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в температурном интервале $2 < T < 20$ К перенос тепла осуществляется в основном фононами, а при $T > 20$ К к фононам подключаются и электроны. Выделение фоновой составляющей теплопроводности осуществлялось путем подавления электронной доли теплопроводности классически сильным магнитным полем.

Характерные температурные зависимости фоновой теплопроводности $\kappa_{22}(T)$ сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.15$) представлены на рис. 1. Температурная зависимость фоновой теплопроводности висмута при $T_M \approx 3.5 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ является экспоненциальной [4,5], а в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ — степенной. Причем фоновая теплопроводность сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.085 \leq x \leq 0.15$) хорошо описывается теорией теплопровод-

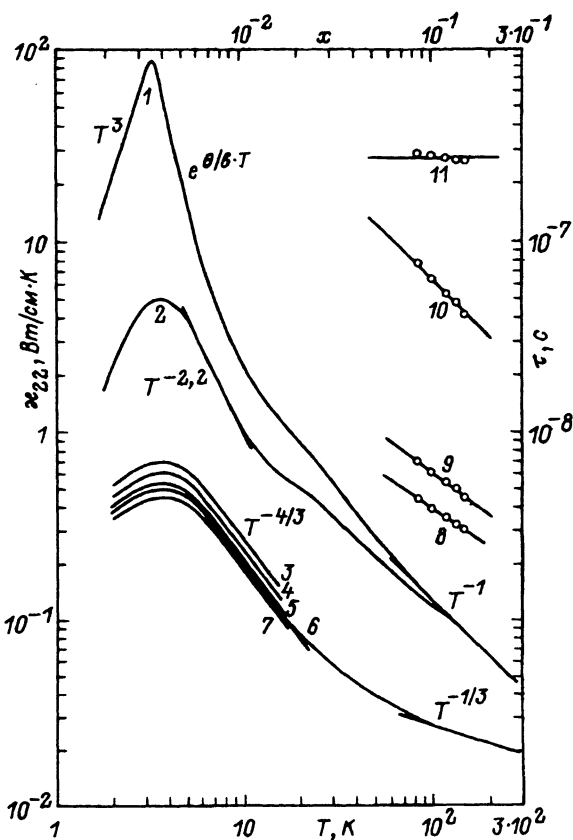


Рис. 1. Температурная зависимость фоновой теплопроводности $\kappa_{22}(T)$ монокристаллических образцов ($\nabla T \parallel C_1$) сплавов на основе висмута (1-7). Зависимость от концентрации Sb в сплаве $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.085 \leq x \leq 0.15$) для теплопроводности при $T = 7$ К (кривая 8, $\kappa \sim x^{-2/3}$) и в максимуме при $T = 4$ К (кривая 9, $\kappa_M \sim x^{-3/4}$), а также для времени релаксации фононов $\tau_i(x)$ (кривая 10, $\tau_i(x) \sim x^{-1}$) и $\tau_N(x)$ (кривая 11, $\tau_N(x) = \text{const}$).

1 — чистый висмут [4];
 2-7 — сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ следующего состава: $x = 0.001$ (2), 0.085 (3), 0.1 (4), 0.12 (5), 0.135 (6), 0.15 (7).

ности «грязных» диэлектриков [3]. Приведенные в формуле (5) дробные степенные зависимости теплопроводности от температуры и концентрации сурьмы подтверждаются экспериментально в сплавах Bi-Sb при $4 < T < \theta \simeq 120$ К (кривые 3-8 на рис. 1). Экспериментальные данные при $T > \theta$ (кривые 2, 6 на рис. 1) хорошо описываются теорией. Они были проанализированы нами в работе [3]. Температура максимума теплопроводности T_M сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ располагается вблизи $T = 4$ К, при этом форма максимума теплопроводности с увеличением концентрации Sb становится более пологой. Для сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.085 \leq x \leq 0.15$) фоновая теплопроводность в области максимума описывается формулой (7). Зависимость теплопроводности сплавов в максимуме от концентрации Sb $\kappa_M \sim x^{-3/4}$ подтверждается экспериментально (кривая 9 на рис. 1). В работе [3] показано, что выполняется и зависимость $\kappa_M \sim d^{1/4}$. Там же содержится ее обсуждение.

Данные о теплопроводности сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.085 \leq x \leq 0.15$) как в максимуме, так и в температурном интервале $7 \leq T \leq 16$ К позволяют при совместном решении уравнений (5) и (7) найти времена релаксации фононов при рассеянии их на примесях τ_1 и друг на друге τ_2 . Для решения уравнений важно выбрать оптимальное значение средней скорости фонона. Средняя скорость v в дебаевской модели связана с предельной частотой $k\theta/\hbar$ и концентрацией атомов вещества n_0 следующим образом [6]:

$$v = \frac{k\theta}{\hbar} (6\pi^2 n_0)^{-1/3}, \quad (8)$$

где θ — температура Дебая. При этом дебаевская модель дает для фоновой теплоемкости при низких температурах известную формулу

$$C = \frac{12}{5} \pi^4 n_0 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (9)$$

Для висмута концентрация атомов равна $2.82 \cdot 10^{22}$ см⁻³ и термометрические данные удовлетворяют формуле (9) с температурой Дебая $\theta = 120$ К. Отсюда мы получаем среднюю скорость $v = 1.3 \cdot 10^5$ см/с. Найденные величины τ_1 и τ_2 при $T = 7$ К представлены на рис. 1 (кривые 10 и 11). Соотношение между этими величинами $\tau_2 > \tau_1$ согласуется с теми предположениями, на основании которых были получены формулы (5) и (7). В рассматриваемых интервалах изменения температуры и концентрации Sb в сплавах Bi-Sb мы смогли выделить температурную и концентрационную зависимости параметров τ_1 и τ_2 . Отметим, что степенные зависимости времени релаксации параметров τ_1 и τ_2 от температуры и концентрации примеси целочисленные и совпадают с исходными данными теории так же, как и то, что коэффициент теплопроводности имеет дробные степенные зависимости.

Критической проверкой полученных нами данных для τ_1 и τ_2 является выполнимость для них теоретических зависимостей от температуры и концентрации примеси. Согласно теории, τ_1^{-1} должно быть пропорционально концентрации примеси, а τ_2^{-1} не должно зависеть от концентрации примеси. Их температурные зависимости, согласно (3) и (4), также

должны быть четко определенными: $\tau_1^{-1} \sim T^4$, $\tau_2^{-1} \sim T^5$. Наши экспериментальные данные допускают эту критическую проверку и с хорошей точностью согласуются с указанными зависимостями. Значения времен релаксации фононов τ_1 и τ_2 , определенные по данным теплопроводности сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в интервале температур $7 \leq T \leq 16$ К и концентраций Sb $0.085 \leq x \leq 0.15$, позволили найти коэффициенты A и B в формуле (3) $\tau_1^{-1} = Ax(kT/\hbar)^4$ и в формуле (4) $\tau_2^{-1} = BkT^5/\hbar$: $A = 2.2 \cdot 10^{-40} \text{ с}^3$ и $B = 1.7 \times 10^{-9} \text{ К}^{-4}$.

При нахождении времен релаксации мы считали, что как поперечные, так и продольные фононы дают вклады в теплопроводность с одинаковой температурной зависимостью (5). Но если для поперечных фононов это естественно (формула (5а) статьи [3]), то для продольных фононов требуется выполнение довольно жесткого условия (формула (7а) статьи [3]). Однако, проверка показывает, что это условие не выполняется. Оказалось, что для продольных фононов основной вклад в теплопроводность дают процессы Херринга (формула (8в) статьи [3]) и теплопроводность должна быть обратно пропорциональна квадрату температуры. Такая зависимость не согласуется с дробной зависимостью, наблюдаемой на эксперименте. Приходится признать, что вклад продольных фононов является численно малым слагаемым по сравнению со слагаемыми, определенными поперечными фононами и приводящими к рассмотренной выше зависимости (5). Вывод об определяющей роли поперечных дотепловых фононов в теплопроводности сплавов $\text{Bi} - \text{Sb}$ кажется нам существенным.

Отметим, что при нахождении времени релаксации нормальных фонон-фононных процессов из дробной температурной зависимости (5) в первом слагаемом этой формулы для числа степеней свободы n надо бы

использовать значение два, а не три, но это обстоятельство несколько компенсируется тем, что в этом слагаемом надо использовать значение скорости медленной волны. Все это снижает точность определения времени τ_2 , но порядок величины остается верным.

Мы использовали выше изотропную модель, тогда как висмут — анизотропный материал, и желательнее понять, как сильно может изменить наши основные расчетные формулы (5) и (7) учет анизотропии упругости. Поэтому была развита приближенная теория в модели поперечно-изотропной упругой среды, позволившая учесть влияние анизотропии упругости на термодинамику и кинетику фононов в висмуте. Мы приведем без вывода изменение формул (5) и (7).

С учетом анизотропии тензор теплопроводности имеет две независимые компоненты: вдоль и поперек кристаллической оси симметрии третьего порядка. Экспериментальные данные получены для случая, когда градиент температуры перпендикулярен оси симметрии. Тогда в формуле (5) надо заменить v^{-1} на $(\rho)^{1/2} (C_{33}^{-1/2} + 2C_{44}^{-1/2})/3$, где $\rho = 9.8 \text{ г/см}^3$ — плотность, а $C_{33} = 40.6 \cdot 10^{10}$ и $C_{44} = 12.9 \cdot 10^{10} \text{ дин/см}^2$ — модули упругости висмута [7]. Подстановка этих данных уменьшает коэффициент в формуле (5) на 3%. В формуле (7) во втором, поправочном, слагаемом надо провести ту же замену, что и в (5), а в первом, основном, слагаемом надо заменить $v^{-5/4}$ на $\rho^{5/8} (C_{44}^{-5/8} + C_{11}^{-1/2} C_{33}^{-1/8} + C_{66}^{-1/2} C_{44}^{-1/8})/3$, где

$C_{11} = 68.7 \cdot 10^{10}$, $C_{66} = 22.5 \cdot 10^{10}$ дин/см² [7]. Модифицированная формула (7) при этом также изменяется на малую величину.

Таким образом, времена релаксации, определенные в этой анизотропной модели, будут с хорошей точностью совпадать с временами релаксации, определенными в изотропной модели. Небольшому различию можно не придавать серьезного значения, так как это различие меньше, чем точность модели поперечно-изотропной упругой среды.

3. Обсуждение времени релаксации фононов в висмуте

Напомним, что основной вклад в выражение (5) дают дотепловые фононы с частотой ω_m , много меньшей частоты теплового фонона kT/\hbar . При частоте ω_m величины обратного времени релаксации $\tau_1^{-1}(\omega_m)$ и $\tau_N^{-1}(\omega_m)$ становятся равными. В $\tau_N^{-1}(\omega_m)$ мы учитывали только те процессы фонон-фононного взаимодействия, которые содержат наименьшую степень частоты фонона. К таким процессам, согласно [3], относятся процессы Ландау-Румера. Они описываются формулой (4). Обработка экспериментальных данных теплопроводности сплавов Bi - Sb подтвердила эту зависимость и, таким образом, дала нам полное знание о времени релаксации дотепловых фононов ($\hbar\omega_q \ll kT$). Казалось бы, можно расширить пределы применимости формулы (4), положив в ней $\hbar\omega_q = kT$, и тем самым заключить, что τ_2 является временем релаксации тепловых фононов. Такое заключение обычно проводилось во многих работах по теплопроводности (см., например, [8]).

Мы считаем, что при этом не учтены два существенных обстоятельства. Первое — формула Ландау-Румера получена для $\hbar\omega_q \ll kT$, а при больших частотах выражение для обратного времени релаксации такого процесса усложняется и не совпадает с формулой (4). Так, можно показать, что для сверхтепловых фононов ($\hbar\omega_q \gg kT$) в этой формуле возникает существенный множитель $\exp[-(v_l/v_t - 1)\hbar\omega_q/2kT]$, где v_l и v_t — скорости продольного и поперечного звука. Таким образом, при переходе от малых к большим частотам происходит существенное изменение в энергетической зависимости времени релаксации и сохранять в ней зависимость (4), характерную для низкочастотного предела, нет никаких оснований. Второе обстоятельство — для тепловых фононов вполне заметны процессы распада, которые для дотепловых фононов были совершенно неважны из-за своего малого фазового объема. Хорошо известна частотная зависимость как раз для сверхтепловых фононов — для них $\tau_N^{-1}(\omega_q)$ не зависит от температуры и пропорционально пятой степени частоты фонона [9]. Процессы слияния и распада фононов протекают неодинаково для фононов различных ветвей, но обычно используется модель с одним временем релаксации для всех ветвей. Рассматривается фононная кинетика для анизотропной среды, в которой характер поляризации в упругой волне зависит от направления волнового вектора фонона в кристалле. В результате взаимодействия между волнами разных ветвей происходит усреднение времени релаксации как по направлениям волнового вектора фонона в кристалле, так и по разным ветвям фононного спектра, с которыми взаимодействуют фононы выделенной ветви.

Все вышеизложенное является основанием к использованию в фононной кинетике изотропного времени релаксации. Мы предлагаем интер-

поляционное выражение для $\tau_N(\omega_q)$, учитывающее все процессы фонон-фононного рассеяния и справедливое поэтому как для дотепловых, так и для сверхтепловых фононов

$$\tau_N^{-1}(\omega) = \tau_2^{-1} [\hbar\omega/kT + \alpha(\hbar\omega/kT)^5]. \quad (10)$$

Численный параметр α в (10) характеризует роль процессов присоединения выделенного фонона с частотой ω к тепловым фононам по отношению к процессам его распада на фононы более низких частот. Можно ожидать, что величина $\alpha \simeq 1$. Выражение (10) по порядку величины может быть применимо и для тепловых фононов.

Использованная нами для анализа теплопроводности сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.085 \leq x \leq 0.15$) теория теплопроводности «грязного» диэлектрика не учитывает влияния примеси на τ_N , поскольку исследованные сплавы имели относительно небольшую концентрацию Sb. Поэтому выше мы считали τ_N не зависящим от x . Но это и означает, что τ_N одинаково как в «грязном», так и «чистом» висмуте.

Таким образом, нам необходимо сравнить наши данные с экспериментами, выполненными на более чистом висмуте. В первую очередь мы обращаемся к работе [5]. В ней приводятся данные исследования теплопроводности чистого висмута в узком температурном интервале $1.5 < T < 10$ К и определено время релаксации фононов, обусловленное процессами переброса, $\bar{\tau}_U$. Кроме того, в этой работе была исследована зависимость теплопроводности от поперечных размеров образца, в том числе и для такой температурной области, в которой изменение теплопроводности обратно пропорционально поперечным размерам образца. Коэффициент теплопроводности для таких образцов намного меньше коэффициента теплопроводности бесконечного образца κ_∞ . Теория этого размерного эффекта для цилиндрического образца изложена в книге [9]

$$\kappa(R) = \kappa_\infty(1 - 2r_c/R), \quad r_c = (3\kappa_\infty\bar{\tau}_N/5C(T))^{1/2}. \quad (11)$$

Здесь функция $\bar{\tau}_N$ с чертой, как и $\bar{f}(\omega)$, означает определенный закон усреднения ее по всем частотам

$$\bar{f}(\omega) = \int_0^\infty dx \frac{x^4 f(xkT/\hbar)}{4sh^2(x/2)} / \int_0^\infty dx \frac{x^4}{4sh^2(x/2)}. \quad (12)$$

В нашей статье [10] было показано, что температурная зависимость размерной поправки теплопроводности как раз соответствует формуле (11). В работе [5] величина $\bar{\tau}_U$ находилась по данным о теплопроводности висмута при помощи формулы

$$\kappa_\infty = \frac{1}{3}C(T)v^2\bar{\tau}_U. \quad (13)$$

Отметим, что величина $\bar{\tau}_U$ в комбинации с данными по размерному эффекту теплопроводности (11) позволяет определить и $\bar{\tau}_N$, которое при $T = 4.5$ К оказалось равным $\bar{\tau}_N = 2 \cdot 10^{-8}$ с. Теперь найдем τ_2 для тепловых фононов с частотой $\omega = kT/\hbar$ при $T = 4.5$ К, используя формулу

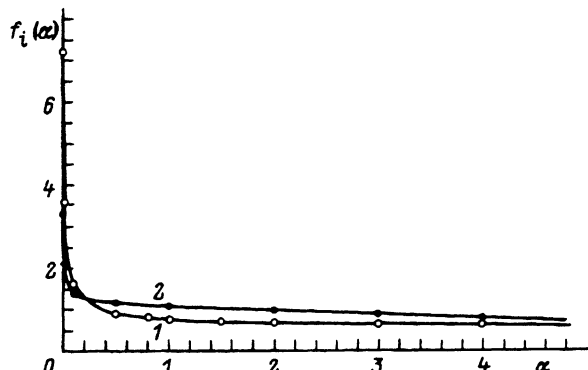


Рис. 2. Зависимость функций $f_1(\alpha)$ и $f_2(\alpha)$ от параметра α .

(4) с $B = 1.7 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-4}$. В результате получаем $\tau_2 = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Чтобы проверить, как эти данные соотносятся друг с другом, мы должны использовать формулу (10), а также определение процедуры усреднения согласно уравнению (12). В результате получим

$$\bar{\tau}_N = \tau_2 \int_0^{\infty} dx \frac{x^4}{4\text{sh}^2(x/2)} \frac{1}{(x + \alpha x^5)} / \int_0^{\infty} dx \frac{x^4}{4\text{sh}^2(x/2)} = \tau_2 \frac{f_1(\alpha)}{(4\pi^4/15)}. \quad (14)$$

В знаменателе стоит большое число 26.5, функция $f_1(\alpha)$ была определена численным интегрированием (рис. 2). Она оказалась очень резкой при малых значениях $\alpha < 1$, где $f_1(\alpha)$ уменьшается почти экспоненциально, а при α порядка единицы она меняется довольно медленно около значения ~ 0.5 . Окончательным результатом является уменьшение $\bar{\tau}_N$ по сравнению с τ_2 . По нашему мнению, соотношение между $\bar{\tau}_N$ и τ_2 , следующее из (14), свидетельствует о том, что расхождение в определении этих величин, полученных из данных для дотепловых и тепловых фононов, не очень велико.

Согласно теории теплопроводности, время релаксации тепловых фононов обратно пропорционально пятой степени температуры. Эта степень определяется следующими свойствами фононной системы: трехмерностью пространства, законами сохранения энергии и квазимульса фононов и пропорциональностью ангармонического взаимодействия упругих волн не смещению в волне, а деформации. Последнее свойство вытекает из однородности пространства. Это самые общие свойства, которые не могут быть даже незначительно нарушены, но их совокупность обеспечивает именно пятую степень в температурной зависимости обратного времени релаксации фононов.

Отметим, что в монографии [8], как и в статьях [1,2], степенная зависимость обратного времени релаксации нормальных фонон-фононных процессов, найденная по экспериментальным данным теплопроводности, существенно меньше пяти. Эту процедуру никак нельзя признать следовательной. Она свидетельствует только о том, что в процессы релаксации к нормальным фонон-фононным процессам «подмешаны» другие процессы, которые не учитываются при анализе и имеют более слабую температурную зависимость. Мы хотели бы отметить работы [11,12] по теплопроводности твердого гелия и NaF, в которых авторы, тщательно

разделяя различные процессы рассеяния, склонились к экспериментальному подтверждению пропорциональности $\bar{\tau}_N^{-1}$ пятой степени температуры. Таким образом, температурная зависимость в работах [1,2] не согласуется с теорией. Это говорит о неучете каких-то важных факторов, и их данные для величины $\bar{\tau}_N$ не могут быть приняты нами. В статье [1] наряду со слагаемым теплопроводности, пропорциональным $\bar{\tau}_N$, должен присутствовать основной член, равный

$$\kappa_0 = nk^4 T^3 \tau_{1/(360\pi^2 v \hbar^3)}. \quad (15)$$

Эта часть теплопроводности, пропорциональная $1/T$, связана с резистивными процессами рассеяния фононов на примесях. Обработка данных статьи [1] показывает, что это слагаемое по-иному зависит от температуры, что подтверждает наше предположение о неучете еще каких-то механизмов рассеяния фононов. Можно предположить, что наличие донорных примесей Те порождает заметное количество свободных электронов, взаимодействие которых с фононами было недостаточно учтено при обработке экспериментальных данных [1].

В статье [2] величину времени релаксации нормальных процессов авторы получают из температурной зависимости времени прибытия максимума теплового импульса. При этом для величины времени прибытия t используется следующая формула, относящаяся к гармонической волне второго звука частоты ω и скорости v_2

$$t = L/v_2 - L\omega^2 \tau^2 / v_2, \quad (16)$$

где L — длина кристалла, которая является расстоянием между источником и приемником теплового импульса.

Однако тепловой импульс состоит из набора волн самых разных частот, поэтому не очень понятно, какую величину ω использовали авторы [2] при подстановке в (16) для определения таким образом величины τ . Некоторая неточность состоит и в неучете энергетической зависимости времени релаксации. Авторы [2] получили, что величина температурно-зависящего сдвига максимума $\delta t = t - L/v_2$ обратно пропорциональна восьмой степени температуры, из чего, согласно с (16), сделано заключение о зависимости $\tau \sim T^{-4}$.

Для распространения импульсов второго звука одним из авторов была развита строгая теория, подробное изложение которой увело бы нас в сторону от предмета данной статьи. Поэтому приведем без вывода следующее из этой теории выражение для величины температурно-зависящего сдвига максимума импульса

$$\delta t = 3 \left[\tau^2 / \bar{\tau} + 9\bar{\tau} / 5 \right] / 2. \quad (17)$$

Согласно (17), сдвиг δt должен быть пропорционален T^{-5} , что плохо согласуется с данными [2]. Посмотрим, есть ли тем не менее какое-либо численное соответствие. Раскрывая выражение (17) с учетом (10) и (12), получим

$$\delta t = -\frac{3}{2} \tau_2 \left[\frac{f_2(\alpha)}{f_1(\alpha)} + \frac{27}{4} \frac{f_1(\alpha)}{\pi^4} \right],$$

$$f_2(\alpha) = \int_0^{\infty} dx \frac{x^2}{4 \operatorname{sh}^2(x/2)} \frac{1}{(1 + \alpha x^4)^2}. \quad (18)$$

Функция $f_2(\alpha)$, определенная численным интегрированием, представлена на рис. 2. В формуле (18) преобладающим является первое слагаемое. Используя его, для $\alpha \simeq 1$ мы получим из данных [2] оценку для τ_2 при $T = 3$ К, не очень отличающуюся по величине от τ_N из (4) с определенным выше коэффициентом $B = 1.7 \cdot 10^{-9}$ К⁻⁴.

Численные данные для фоновых времен релаксации позволяют оценить некоторые микроскопические параметры решетки кристалла. Известно, что рассеяние фона на примеси происходит из-за различия масс основного атома решетки и атома примеси и различия силовых постоянных, а также из-за смещения соседних атомов. Только первая причина дает выражение, в котором все величины известны [8]

$$\tau_{\Delta M}^{-1}(\omega) = a^3 \omega^4 x (\Delta M/M)^2 / (4\pi v^3), \quad (19)$$

где $a^3 = 3.5 \cdot 10^{-23}$ см⁻³ — объем атома в решетках Вi и сплава Вi_{1-x}Sb_x, M — масса атома решетки сплава, ΔM — различие в массах атомов Вi и Sb, x — относительная концентрация Sb в сплаве.

Определенные выше данные для τ_1 в сплавах Вi_{1-x}Sb_x ($0.085 \leq x \leq 0.15$) при $T = 7$ К оказались близкими с данными $\tau_{\Delta M}^{-1}$, найденными по формуле (19). Это означает, что в висмуте примесное рассеяние определяется в основном различием масс примесного атома и атома висмута, тогда как изменение силовой постоянной почти незаметно в рассеянии фононов на примеси.

Ангармоническое взаимодействие фононов, обуславливающее нормальные процессы рассеяния, описывается с помощью безразмерного параметра Грюнайзена γ , характеризующего отношение ангармонических модулей третьего порядка к упругим модулям второго порядка (по терминологии книги [8]), упругий модуль второго порядка — это усредненное значение деформационного потенциала фононов). Время τ_N выражается следующим образом через параметр Грюнайзена:

$$\tau_N^{-1} = \frac{\pi^3}{15} \gamma^2 (kT)^4 \omega_q (2/v_t + 1/v_l) / (\rho \hbar^3 v_l^4) \simeq D \gamma^2 (kT)^4 \omega_q / (\rho \hbar^3 v^5). \quad (20)$$

Формула написана в модели изотропной среды с учетом двух поперечных и одной продольной упругих волн. Для анизотропной среды численный коэффициент D существенно зависит от процедуры усреднения как анизотропного тензора постоянных Грюнайзена, так и анизотропных скоростей. Уравнения (20) и (4) аналогичны. Поэтому сравнивая их, можно оценить параметр Грюнайзена для Вi, который оказался равным $\gamma = 1.4$ при $D = 1$ и $B = 1.7 \cdot 10^{-9}$ К⁻⁴. По порядку величины определенный параметр γ совпадает с литературными данными для Вi, найденными по тепловому расширению [13].

Обычно считается, что исследование теплопроводности позволяет определить по различным зависимостям преобладающий процесс рассеяния в кинетике фоновой системы диэлектрика. При этом численные

величины, характеризующие темп релаксации в таких процессах, считаются определенными ненадежно. Мы думаем, что использование описываемых теорией характерных участков в зависимостях теплопроводности позволяет с достаточной точностью определить численные значения величин, характеризующих кинетику фононов. В данном случае в качестве таких величин выступают времена релаксации фонон-примесного и нормального фонон-фононного рассеяния.

Авторы выражают благодарность Н.А.Родиову и В.И.Польшину за выращенные монокристаллы сплавов Bi-Sb.

Список литературы

- [1] Кузнецов М.Е., Оскотский В.С., Польшин В.И., Шалыт С.С. // ЖЭТФ. 1969. Т. 57. № 10. С. 1112–1117.
- [2] Narayanamurti V., Dynes R.C. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. № 22. P. 1461–1465.
- [3] Каган В.Д., Редько Н.А. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. № 10. С. 1205–1218.
- [4] Issi J.-P., Hermans J. // Proc. XV Int. Conf. on Thermal Conductivity. Ottawa, 1977. P. 63–67.
- [5] Копылов В.Н., Межов-Деглин Л.П. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 8. С. 720–734.
- [6] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. С. 583.
- [7] Eckstein Y., Lawson A.W., Reneker D.H. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 9. P. 1534–1538.
- [8] Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. С. 286.
- [9] Гуревич В.Л. Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980. С. 400.
- [10] Редько Н.А., Каган В.Д. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2413–2417.
- [11] Bertman B., Fairbank H.A., Guyer R.A., White C.W. // Phys. Rev. 1966. V. 142. № 1. P. 79–85.
- [12] Jackson H.E., Walker C.T. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. № 4. P. 1428–1439.
- [13] White G.K. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. V. 5. № 19. P. 2731–2745.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
8 февраля 1993 г.