

УДК 538.931

©1994

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ФОНОННУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВОВ Bi-Sb

Н.А.Редько, В.Д.Каган

Проведено измерение фононной теплопроводности κ_{22} в полупроводниковых сплавах $n\text{-Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ и $p\text{-Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ в температурном интервале $2 \leq T \leq 100$ К. Установлено, что наблюдаемое уменьшение величины фононной теплопроводности при низких температурах, когда увеличивается концентрация носителей заряда, обусловлено рассеянием фононов на электронах. Согласно теоретическому анализу, существенное влияние на величину фононной теплопроводности при учете рассеяния фононов на электронах оказывает непараболичность электронного спектра. Численные расчеты фононной теплопроводности позволили объяснить наблюдаемое поведение $\kappa(T)$ и сделать оценки константы деформационного потенциала носителей заряда.

Авторы работ [1,2] наблюдали при низких температурах влияние электрон-фононного взаимодействия на фононную теплопроводность в чистом висмуте и висмуте, легированном оловом и теллуром. В работе [1] измерялась теплопроводность чистого висмута и висмута, легированного оловом. Наблюдалось достаточно сильное влияние рассеяния фононов на электронах на величину теплопроводности при температурах ниже 2 К. На основании анализа теплопроводности при низких температурах сделан также вывод о существенном вкладе электронной составляющей теплопроводности при температурах ниже 0.5 К. В работе [2] измерялась теплопроводность висмута, легированного теллуром, с концентрацией электронов от $3 \cdot 10^{17}$ до $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Величина фононной теплопроводности для обеих компонент (κ_{22} и κ_{33}) как в районе максимума, так и ниже по температуре вплоть до 1.8 К уменьшалась с увеличением концентрации электронов в результате рассеяния фононов на электронах. Максимум теплопроводности с увеличением концентрации электронов смещался в область высоких температур. Для полупроводниковых сплавов Bi-Sb также представляет интерес рассмотреть влияние электрон-фононного взаимодействия на фононную теплопроводность.

1. Экспериментальные результаты

Измерения теплопроводности проводились на монокристаллических образцах полупроводниковых сплавов $n\text{-Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ и $p\text{-Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ с размерами $\sim 3 \times 3 \times 30$ мм, в которых градиент температуры был

направлен вдоль наибольшего размера образца, совпадающего с бисекторной осью ($\nabla T \parallel C_1$). В сплаве $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированном донорной примесью (Te), концентрация электронов, энергия Ферми и эффективная масса плотности состояний на уровне Ферми в I_a -зоне для трех образцов имели следующие значения: $n_1 = 8.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $E_{FL1} = 4.2 \text{ meV}$, $m_{dL1}(E_{FL1})/m_0 = 0.045$; $n_2 = 1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $E_{FL2} = 95 \text{ meV}$, $m_{dL2}(E_{FL2})/m_0 = 0.42$; $n_3 = 4.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $E_{FL3} = 144 \text{ meV}$, $m_{dL3}(E_{FL3})/m_0 = 0.62$. Масса плотности состояний электронов в полупроводниковом сплаве $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ на уровне Ферми определялась по формуле [3]

$$m_{dL}(E_{FL}) = m_{dL}(0)(1 + 2E_{FL}/E_{gL}),$$

которая из-за сильной непараболичности L_a -зоны проводимости достаточно сильно отличается от величины $m_{dL}(0)/m_0 = 0.028$ — массы плотности состояний на две зоны. Энергетическая щель между L_a - и L_s -зонами для сплава небольшая и равна $E_{gL} = 13.5 \text{ meV}$, а энергия Ферми для многих исследованных образцов намного превосходит E_{gL} . Масса плотности состояний на две зоны проводимости $m_{dL}(0) = N^{2/3} (m_1 m_2 m_3)^{1/3}$ определялась с использованием параметров энергетического спектра электронов для сплава $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, которые приведены в работе [4]. Здесь $N = 3$ — число долин в зоне проводимости с центром в точке I -зоны Бриллюэна, m_i — компоненты эффективных масс электронов на две зоны в осях эллипсоида.

Сплав $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ был легирован акцепторной примесью (Sn), так что концентрация дырок, энергия Ферми и эффективная масса плотности состояний на уровне Ферми в L -, T -, Σ -зонах для трех образцов имели следующие значения. Для образца № 1, который имел только легкие дырки L_s -зоны, $p_{L1} = 1.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $E_{FL1} = 0.33 \text{ meV}$, $m_{dL1}(E_{FL1})/m_0 = 0.033$. В образце № 2 к легким дыркам L_s -зоны с концентрацией $p_{L2} = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($E_{FL2} = 25 \text{ meV}$, $m_{dL2}(E_{FL2})/m_0 = 0.13$) добавлялись тяжелые дырки T -зоны с концентрацией $p_{T2} = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($E_{FT2} = 11 \text{ meV}$, $m_{dT2}(E_{FT2})/m_0 = 0.14$) и тяжелые дырки Σ -зоны с концентрацией $p_{\Sigma2} = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($E_{F\Sigma2} = 11 \text{ meV}$, $m_{\Sigma}/m_0 = 0.9$). В образце № 3 концентрация дырок, энергия Ферми и эффективная масса плотности состояний на уровне Ферми равны: $p_{L3} = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $E_{FL3} = 38 \text{ meV}$, $m_{dL3}(E_{FL3})/m_0 = 0.17$; $p_{T3} = 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $E_{FT3} = 24 \text{ meV}$, $m_{dT3}(E_{FT3})/m_0 = 0.16$; $p_{\Sigma3} = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $E_{F\Sigma3} = 24 \text{ meV}$, $m_{\Sigma}/m_0 = 0.9$. Масса плотности состояний на уровне Ферми для легких дырок L_s -зоны сплава $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ с $E_{gL} = 17.5 \text{ meV}$ находилась по той же схеме, как и для электронов L_a -зоны сплава $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$. Для T -зоны непараболичность намного меньше, чем для L -зоны, и это обусловлено тем, что энергетическая щель для T -зоны равна $E_{gT} = 190 \text{ meV}$ [5]. В работе [6] приводятся данные эффективной массы тяжелых дырок Σ -зоны ($m_{\Sigma}/m_0 = 0.9$), найденные в параболическом приближении.

Схема энергетического расположения краев L_a -, L_s -, T -, Σ -зон и энергии Ферми для образцов полупроводниковых сплавов n - и p -Bi-Sb представлена на рис. 1.

В настоящей работе для измерения теплопроводности использовалась методика в режиме стационарного потока тепла через образец, который был припаян к дну вакуумной камеры. Последняя была помеще-

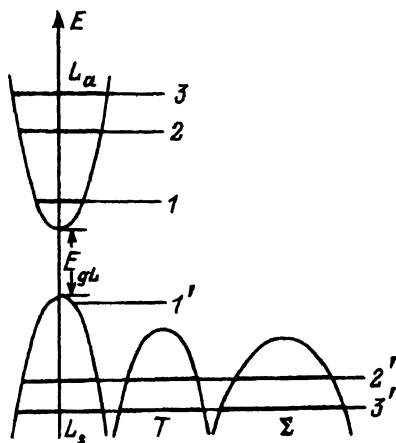


Рис. 1. Схема энергетического расположения краев L_a - L_s -, T -, Σ -зон и энергии Ферми носителей для образцов в полупроводниковых сплавах Bi-Sb.

В сплаве n -Bi_{0.9}Sb_{0.1} энергия Ферми электронов в L_a -зоне соответствует для образцов: 1 — E_{FL1} , 2 — E_{FL2} , 3 — E_{FL3} . В сплаве p -Bi_{0.88}Sb_{0.12} энергия Ферми дырок в L_s -, T - и Σ -зонах соответствует для образцов: 1' — E_{FL1} ; 2' — E_{FL2} , E_{FT2} , E_{FS2} ; 3' — E_{FL3} , E_{FT3} , E_{FS3} . Энергия Ферми отсчитывается в зоне проводимости от дна L_a -зоны, а в валентной зоне — от потолка L_s -, T - и Σ -зон.

на в термостатирующую жидкость: азот, водород или гелий. Термометрами служили угольные сопротивления для температурной области 1.4–60 К, а при температурах $T > 40$ К — терморезисторы медь-константан. Выделение фоновой составляющей теплопроводности $\kappa_{22}(\nabla T \parallel C_1)$ в исследованных образцах сплава Bi-Sb при $T > 10$ К осуществлялось путем подавления электронной доли теплопроводности классически сильным магнитным полем.

Результаты измерения теплопроводности и проводимости на исследованных образцах сплава n -Bi_{0.9}Sb_{0.1} и сплава p -Bi_{0.88}Sb_{0.12} представлены на рис. 2, 3. Для образцов за № 1 с малым содержанием носителей заряда на температурной зависимости проводимости (кривая 11 на рис. 2 и кривая 8 на рис. 3) наблюдается переход из области примесной проводимости в собственную при температурах 40 и 20 К соответственно. При низких температурах $2 < T < 20$ К увеличение концентрации носителей заряда вплоть до 10^{19} см⁻³ в сплавах Bi-Sb в основном не меняет соотношения между фоновой κ_{ph} и электронной κ_e составляющими теплопроводности $\kappa_{ph} \gg \kappa_e$, которые были в сплавах до легирования. Электронная составляющая теплопроводности пропорциональна проводимости $\kappa_e = LT\sigma$, где $L = 2.45 \cdot 10^{-8}$ В²/К² — зоммерфельдовское значение числа Лоренца.

Согласно экспериментальным данным (рис. 2, 3), проводимость $\sigma = en\mu$ не увеличивается пропорционально увеличению концентрации электронов. Это обусловлено тем, что увеличение концентрации легирующей примеси в сплаве приводит также к уменьшению подвижности μ из-за рассеяния электронов на примесях. Так, концентрация электронов в образце № 2 по сравнению с образцом № 1 сплава Bi_{0.9}Sb_{0.1} увеличилась на три порядка, а проводимость увеличилась только в шесть раз при $T < 20$ К. На эту величину (по сравнению с образцом № 1) увеличилась и электронная составляющая теплопроводности в образце № 2 (рис. 2, кривая 10). Сплошная кривая $\kappa_{22}^e(T)$ — это экспериментальные данные, найденные при разделении κ_{ph} и κ_e в классически сильном магнитном поле. Пунктирная кривая при $T < 10$ К — это расчетные данные, которые находились по формуле $\kappa_{22}^e = L\sigma_{22}T$, где $L = 2.45 \cdot 10^{-8}$ В²/К². В сплаве p -Bi_{0.88}Sb_{0.12} электронная компонента

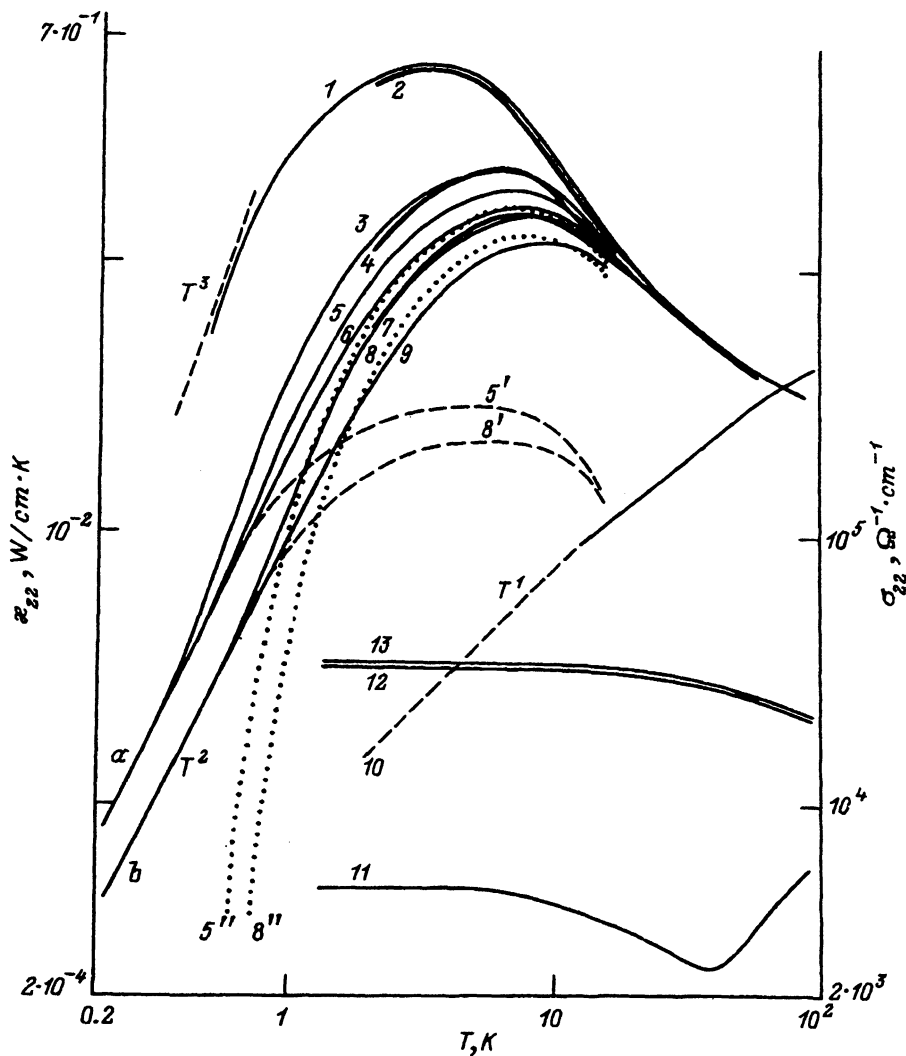


Рис. 2. Экспериментальные данные температурной зависимости фоновой теплопроводности κ_{22} (2, 4, 7) и проводимости σ_{22} (11-13) для образцов № 1-3 сплава $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ ($\mathbf{j} \parallel \nabla T \parallel C_1$). Расчетные данные фоновой теплопроводности κ_{xx} с учетом рассеяния на электронах (3, 5, 6, 8, 9) и без учета рассеяния фононов на электронах (1).

Кривая 10 — электронная составляющая теплопроводности для образца № 2. а — расчет κ_{xx} по формуле (21) с $D = 4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и различными характеристическими температурами: $\Theta_0 = 4$ (3), 5 (5) (кривая 5' соответствует вкладу в κ_{xx} от первого интеграла формулы (21), а кривая 5'' — от второго интеграла) и 6 К (6);

б — расчет κ_{xx} по формуле (21) с $D = 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и различными характеристическими температурами Θ_0 : 6 (8) (кривая 8' соответствует вкладу в κ_{xx} от первого интеграла формулы (21), кривая 8'' — от второго интеграла) и 8 К (9).

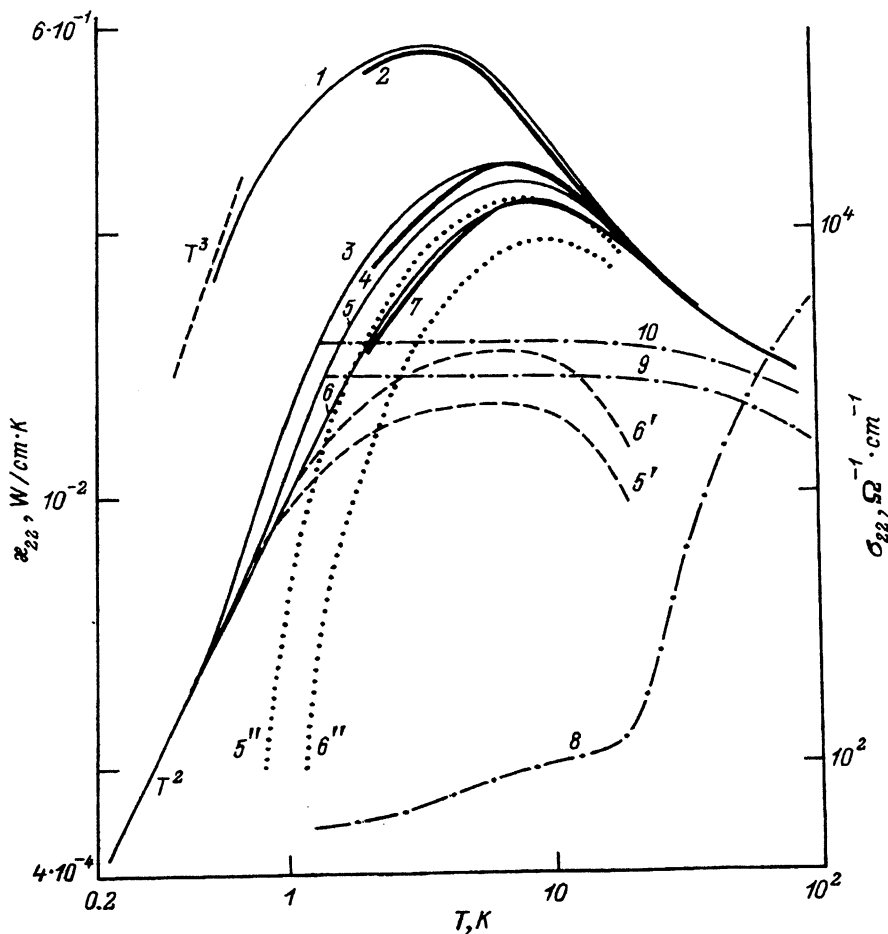


Рис. 3. Экспериментальные данные температурной зависимости фоновой теплопроводности κ_{22} (2, 4, 7) и проводимости σ_{22} (8-10) для образцов № 1-3 сплава $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ ($\mathbf{j} \parallel \nabla T \parallel C_1$). Расчетные данные фоновой теплопроводности κ_{xx} без учета рассеяния фононов на электронах (1) и с учетом рассеяния фононов на электронах, выполненные по формуле (21) с $D = 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и различными характеристическими температурами: $\Theta_0 = 5$ (3), 6 (5), 8 K (6).

Кривые 5', 6' соответствуют вкладу в κ_{xx} от первого интеграла формулы (21), а кривые 5'', 6'' — от второго интеграла.

теплопроводности, как показывает анализ, также невелика при низких температурах $2 < T < 20 \text{ K}$.

Мы приходим к выводу, что в этой области температур в сплавах Bi-Sb носителями тепла являются только фононы. Величина фоновой теплопроводности в исследованных сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ n- и p-типа с увеличением концентрации носителей заряда уменьшается (кривые 4, 7 на рис. 2, 3), что может быть обусловлено рассеянием фононов на электронах. Согласно работам [7,8], время релаксации фононов при рассеянии

на электронах для вырожденных полупроводников и металлов равно

$$\tau_e^{-1} = \frac{U^2 m^2 q}{2\pi \hbar^3 \rho}, \quad (1)$$

где U — константа деформационного потенциала электронов, m — эффективная масса электронов, $\hbar q$ — квазимпульс фонона, ρ — плотность кристалла.

При преобладающем рассеянии тепловых фононов с импульсами $\hbar q = kT/s$ на электронах в температурной области с кубической зависимостью теплоемкости C для теплопроводности фононного газа $\kappa \sim Cs^2\tau$ должна наблюдаться квадратичная зависимость от температуры. Здесь s — скорость звука. При этом наблюдаемый максимум на температурной зависимости фононной теплопроводности полупроводника будет определяться исключительно рассеянием фононов на электронах, тогда как в диэлектрике он определялся рассеянием фононов на границах образца.

Согласно экспериментальным данным $\kappa_{22}(T)$ (рис. 2, 3), фононная теплопроводность при понижении температуры до 2 К не выходит на квадратичную зависимость, а только приближается к ней. Поэтому в рассматриваемой на эксперименте температурной области фононы, как показывает анализ, рассеиваются как на электронах, так и на примесях, границах и друг на друге.

Из формулы (1) следует, что время релаксации фононов при рассеянии на электронах не зависит от концентрации электронов, в то время как на эксперименте величина теплопроводности зависит от концентрации электронов. Для выяснения зависимости фононной теплопроводности от концентрации электронов был предпринят теоретический анализ и с учетом полученных данных были выполнены численные расчеты фононной теплопроводности, которые позволили найти объяснение наблюдаемых на эксперименте зависимостей.

2. Время релаксации фононов в полупроводниковых сплавах

Время релаксации фононов является одним из важных параметров при анализе теплопроводности $\kappa \sim Cs^2\tau$. При низких температурах в полуметаллах [1,2] и полупроводниках с большим содержанием электронов рассеяние фононов на электронах является преобладающим. Формула (1) для времени релаксации фононов при рассеянии фононов на электронах получена в предположении параболического закона дисперсии электронов. Однако в полупроводниковых сплавах Vi-Sb при большой концентрации электронов наблюдается сильная непараболическость спектра ($E_{FL} > E_{gL}$). Для непараболического и анизотропного закона дисперсии электронов в модели Кейна для эллипсоида с взаимно перпендикулярными осями 1, 2, 3

$$E_p = \left[\left(\frac{E_g}{2} \right)^2 + \frac{E_g}{2} \left(\frac{p_1}{m_1} + \frac{p_2}{m_2} + \frac{p_3}{m_3} \right) \right]^{1/2} - \frac{E_g}{2} \quad (2)$$

время релаксации фононов при рассеянии на электронах выражается таким же интегралом, как и при параболическом законе дисперсии

$$\tau_e^{-1} = \frac{[(E_0)_{ik}(\mathbf{e}_q)_i(\mathbf{e}_u)_k]^2 q^2}{4\pi^2 \hbar^3 \rho \omega_q} \int d^3 p \left[f_0 \left(E_{\mathbf{p}-\frac{\hbar \mathbf{q}}{2}} \right) - f_0 \left(E_{\mathbf{p}+\frac{\hbar \mathbf{q}}{2}} \right) \right] \times \\ \times \delta(E_{\mathbf{p}+\frac{\hbar \mathbf{q}}{2}} - E_{\mathbf{p}-\frac{\hbar \mathbf{q}}{2}} - \hbar \omega_q), \quad (3)$$

где $f_0(E) = [\exp((E - \mu)/kT) + 1]^{-1}$ — фермиевская функция распределения электронов с химическим потенциалом μ , $(E_0)_{ik}$ — тензор деформационного потенциала электронов, \mathbf{e}_q и \mathbf{e}_u — единичные векторы вдоль волнового вектора фонона и вдоль смещения звуковой волны фонона.

После преобразований можно упростить это выражение

$$\tau_e^{-1} = \frac{[(E_0)_{ik}(\mathbf{e}_q)_i(\mathbf{e}_u)_k]^2 q^2 (m_1 m_2 m_3)^{3/2}}{2\pi \hbar^3 \rho \omega_q \left(\frac{q_1^2}{m_1} + \frac{q_2^2}{m_2} + \frac{q_3^2}{m_3} \right)^{1/2}} \times \\ \times \int_{E_0}^{\infty} dE \left[\left(1 + \frac{2E}{E_g} \right)^2 - \left(\frac{\hbar \omega_q}{E_g} \right)^2 \right] \left[f_0 \left(E - \frac{\hbar \omega_q}{2} \right) - f_0 \left(E + \frac{\hbar \omega_q}{2} \right) \right], \quad (4)$$

где

$$E_0 = \left(\frac{\left(\frac{E_g}{2} \right)^2 + \frac{E_g \hbar^2}{8} \left(\frac{q_1^2}{m_1} + \frac{q_2^2}{m_2} + \frac{q_3^2}{m_3} \right) - \frac{\hbar^2 \omega_q^2}{4}}{1 - 2\hbar^2 \omega_q^2 / \left[E_g \left(\frac{q_1^2}{m_1} + \frac{q_2^2}{m_2} + \frac{q_3^2}{m_3} \right) \right]} \right)^{1/2} - \frac{E_g}{2}. \quad (5)$$

Интеграл (4) легко вычислить для предельно вырожденного распределения Ферми электронов

$$\tau_e^{-1} = \frac{[(E_0)_{ik}(\mathbf{e}_q)_i(\mathbf{e}_u)_k]^2 q^2 (m_1 m_2 m_3)^{3/2}}{2\pi \hbar^3 \rho \omega_q \left(\frac{q_1^2}{m_1} + \frac{q_2^2}{m_2} + \frac{q_3^2}{m_3} \right)^{1/2}} \times \\ \times \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right)^2 \left[1 - \frac{\hbar^2 \omega_q^2}{6(\mu + E_g/2)^2} + \frac{\pi^2 (kT)^2}{3(\mu + E_g/2)^2} \right]. \quad (6)$$

Для тепловых фононов второе и третье слагаемые в последнем множителе являются поправочными. Пренебрегая ими, мы замечаем пропорциональность между временем релаксации фононов для кейновского и параболического спектра электронов

$$(\tau_e^{-1}(q))_K / (\tau_e^{-1}(q))_{\text{пар}} = (1 + 2\mu/E_g)^2. \quad (7)$$

Полное время релаксации должно быть получено суммированием выражений (6) по всем электронным эллипсоидам. Это выражение является слишком сложной функцией волнового вектора фонона, и мы

использовали для τ_e^{-1} приближенную формулу, содержащую усредненное выражение для деформационного потенциала электронов U

$$\tau_e^{-1} = \frac{U^2 q N m^2}{2\pi \hbar^3 \rho} \left(1 + \frac{2\mu}{E_g}\right)^2, \quad (8)$$

где $m = (m_1 m_2 m_3)^{1/3}$, N — число эллипсоидов. Можно также отметить, что время релаксации фононов (8) выражается через зависящую от энергии эффективную массу электронов эллипсоида на уровне Ферми [3]

$$\frac{1}{m(\mu)} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{1}{m(0)(1 + 2\mu/E_g)}, \quad (9)$$

где $m(0)$ — эффективная масса электронов на дне зоны.

Исследование времени релаксации фононов при рассеянии на электронах приводит нас к выводу, что увеличение концентрации электронов может привести к уменьшению времени релаксации фононов, а следовательно, и фоновой теплопроводности. Наблюдаемое уменьшение величины теплопроводности при низких температурах для сплава $n\text{-Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ (рис. 2) и сплава $p\text{-Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ (рис. 3) при увеличении концентрации носителей заряда трудно интерпретировать рассеянием фононов на электронах без численного расчета $\kappa(T)$. Это обусловлено тем, что в исследованном температурном интервале $2 \leq T \leq 100$ К для фоновой теплопроводности не наблюдается квадратичная температурная зависимость, что указывает на отсутствие преобладающего рассеяния фононов на электронах. Фононы рассеиваются как на электронах, так и на примесях, границах образца и друг на друге.

При численных расчетах фоновой теплопроводности общее время релаксации фононов можно представить следующим образом:

$$\tau^{-1} = \tau_d^{-1} + \tau_n^{-1} + \tau_b^{-1} + \tau_e^{-1} = Ac(xT)^4 + B_{\parallel} x^3 T^5 + B_{\perp} x T^5 + s/l + DxT, \quad (10)$$

где A , B_{\parallel} , B_{\perp} , D — константы; $x = \hbar\omega/kT$ — относительная энергия фонона при данной температуре; c — концентрация примеси; s — скорость звука; $l = 1.12d$ — длина Казимира для образца со средним поперечным размером d . Здесь τ_d^{-1} , τ_n^{-1} , τ_b^{-1} , τ_e^{-1} — обратное время релаксации фононов при рассеянии: на точечных дефектах (примесях), фононов на фононах при нормальных процессах взаимодействия в режиме Херринга для продольных фононов и в режиме Ландау-Румера для поперечных, на границах образца и на электронах.

3. Численные расчеты теплопроводности и обсуждение экспериментальных результатов

Для полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ при $0.08 < x < 0.16$ фоновая теплопроводность описывается теорией теплопроводности «грязных» диэлектриков [9]. Учет анизотропии теплопроводности может быть выполнен в модели поперечно-изотропной среды [10], в которой две квазипоперечные и квазипродольная волны имеют вид

$$\omega_{1q}^2 = \frac{C_{44}}{\rho} q^2, \quad q^2 = q_1^2 + q_2^2, \quad q_1^2 = q_x^2 + q_y^2, \quad s_1 = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{1/2}, \quad (11)$$

$$\omega_{2q}^2 = \frac{C_{66}}{\rho} q_{\perp}^2 + \frac{C_{44}}{\rho} q_z^2, \quad s_2 = \left(\frac{C_{66}}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

$$\omega_{3q}^2 = \frac{C_{11}}{\rho} q_{\perp}^2 + \frac{C_{33}}{\rho} q_z^2, \quad s_3 = \left(\frac{C_{11}}{\rho} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

Здесь C_{ii} — упругие модули кристаллов Bi-Sb, которые мы предполагали такими же, как у Bi [11]; s_1, s_2 — скорости квазипродольной волн; s_3 — скорость квазипоперечной волны.

Вклад этих волн в компоненты тензора фононной теплопроводности сплавов может быть представлен следующим образом:

$$\kappa_{xx} = \kappa_{xx}^1 + \kappa_{xx}^2 + \kappa_{xx}^3, \quad (14)$$

$$\kappa_{zz} = \kappa_{zz}^1 + \kappa_{zz}^2 + \kappa_{zz}^3, \quad (15)$$

$$\kappa_{xx}^1 = \kappa_{xx}^2 = \frac{T^3}{6\pi^2 s_1} \int_0^{\Theta_1/T} dx \frac{x^4 \tau}{4\text{Sh}^2(x/2)}, \quad (16)$$

$$\kappa_{xx}^3 = \frac{T^3}{6\pi^2} \left(\frac{\rho}{C_{33}} \right)^{1/2} \int_0^{\Theta_3/T} dx \frac{x^4 \tau}{4\text{Sh}^2(x/2)}, \quad (17)$$

$$\kappa_{zz}^1 = \frac{T^3}{6\pi^2 s_1} \int_0^{\Theta_1/T} dx \frac{x^4 \tau}{4\text{Sh}^2(x/2)}, \quad (18)$$

$$\kappa_{zz}^2 = \frac{T^3}{6\pi^2 s_2} \left(\frac{C_{44}}{C_{66}} \right)^{1/2} \int_0^{\Theta_2/T} dx \frac{x^4 \tau}{4\text{Sh}^2(x/2)}, \quad (19)$$

$$\kappa_{zz}^3 = \frac{T^3}{6\pi^2 s_3} \left(\frac{C_{33}}{C_{11}} \right)^{1/2} \int_0^{\Theta_3/T} dx \frac{x^4 \tau}{4\text{Sh}^2(x/2)}. \quad (20)$$

Здесь $\tau^{-1} = \tau_d^{-1} + \tau_b^{-1} + \tau_n^{-1}$ — обратное время релаксации фононов при рассеянии их на примесях, границах и фононов на фононах при нормальных процессах взаимодействия.

Выполненные расчеты фононной теплопроводности $\kappa_{xx}(T)$ по формулам (14), (16), (17) (кривая 1 на рис. 2 и кривая 2 на рис. 3) удовлетворительно описывают экспериментальные данные температурной зависимости фононной теплопроводности $\kappa_{11} = \kappa_{22}$ ($\nabla T \parallel C_1$), измеренные на образцах № 1 для сплава $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ (кривая 2 на рис. 2) и сплава $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ (кривая 1 на рис. 3). При расчетах теплопроводности были использованы дебаевские температуры для поперечных ветвей $\Theta_1 = \Theta_2 = 90$ К, а для продольной ветви $\Theta_3 = 135$ К. Эти величин

ны были получены на основании данных фононного спектра Bi [12] при линейной экстраполяции зависимости частоты фононов ω от волнового числа q до его предельного значения. Для расчета использовалось обратное время релаксации фононов (в единицах s^{-1}) при различных механизмах рассеяния со следующими параметрами: на примесях [13] $\tau_d^{-1} = 2.1 \cdot 10^{-40} c \omega^4$, на границах образца $\tau_b^{-1} = s/1.12d$, фононов на фононах при нормальных процессах взаимодействия для поперечных колебаний [13] $\tau_{n\perp}^{-1} = 1.7 \cdot 10^{-9} \omega T^4$ и для продольных колебаний $\tau_{n\parallel}^{-1} = 1.5 \cdot 10^{-31} \omega^3 T^2$.

Расчет κ_{xx} , выполненный при температурах ниже 2 К, позволил проследить пологий максимум вплоть до 1 К, а ниже этой температуры — также выход на зависимость T^3 . Наличие пологого максимума указывает на комбинированное рассеяние тепловых фононов на примесях и границах образца [9] и только при температурах вблизи 0.5 К — на преимущественное рассеяние фононов на границах образца.

Легирование донорными и акцепторными примесями сплавов $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ и $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ приводило к увеличению концентрации носителей заряда настолько, что импульсы электронов и тепловых фононов становились одинаковыми. Тогда при низких температурах влияние на теплопроводность взаимодействия фононов с электронами становилось существенным. При этом нужно отметить, что взаимодействуют с электронами не все фононы, а только те, для которых квазиимпульс фононов меньше или равен удвоенному импульсу электронов ($\hbar q \leq 2p_F$).

Введем характеристическую температуру Θ_0 для предельных фононов, взаимодействующих с электронами $\Theta_0 = \Theta \cdot 2p_F / \hbar q_D$, где Θ и $\hbar q_D$ — температура Дебая и дебаевский квазиимпульс фононов. При численных расчетах представленные выше интегралы (16)–(20) для фононной теплопроводности можно разделить на два. В первом интеграле учитывается вклад в теплопроводность фононов с квазиимпульсами, не превышающими $2p_F$ электронов, для которых учитываются различные механизмы рассеяния, в том числе и рассеяние их на электронах. Верхним пределом первого интеграла является характеристическая температура Θ_0 . Во втором интеграле учитывается вклад в теплопроводность фононов, квазиимпульсы которых превышают $2p_F$ электронов и имеют различные механизмы рассеяния, кроме рассеяния на электронах. В последнем интеграле нижним пределом является характеристическая температура Θ_0 , а верхним — температура Дебая висмута Θ_i . От трех ветвей фононов ($i = 3$) для поперечной компоненты теплопроводности κ_{xx} (14), (16), (17) можно записать

$$\kappa_{xx}^i = I_i \left(\int_0^{\Theta_0/T} dx \frac{x^4}{4\text{Sh}^2(x/2)} (\tau^{-1} + \tau_e^{-1})^{-1} + \int_{\Theta_0/T}^{\Theta_i/T} dx \frac{x^4 \tau}{4\text{Sh}^2(x/2)} \right), \quad (21)$$

где I_i — константа перед интегралом, согласно формулам (16), (17).

Используя формулу (21), при расчетах теплопроводности мы можем проследить, как на ее величину влияет $\tau_e^{-1} = DxT$ — обратное время релаксации фононов при рассеянии на электронах. При расчетах κ_{xx}

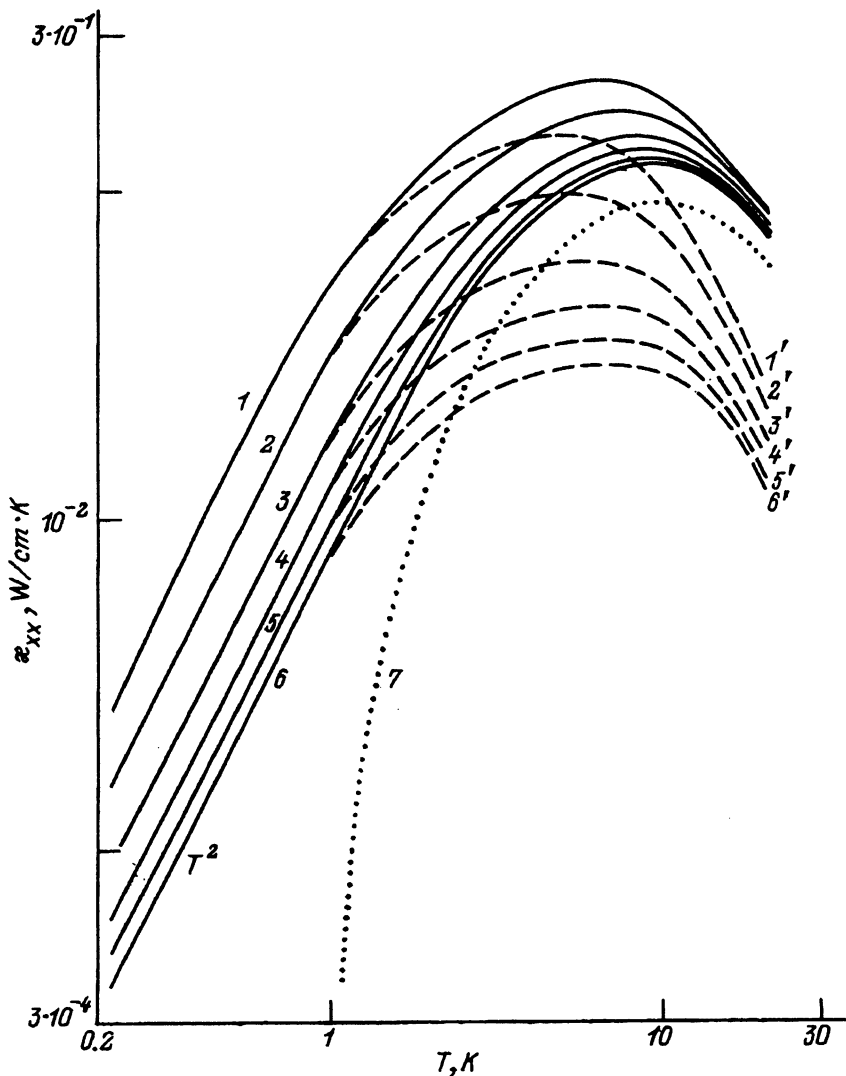


Рис. 4. Данные численного расчета фоновой теплопроводности $\kappa_{xx}(T)$, полученные по формуле (21) с неизменной характеристической температурой $\Theta_0 = 8 \text{ K}$ и различными значениями D (в единицах $\text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

$D = 1 \cdot 10^6$ (1), $2 \cdot 10^6$ (2), $4 \cdot 10^6$ (3), $6 \cdot 10^6$ (4), $8 \cdot 10^6$ (5), $1 \cdot 10^7$ (6). Кривые 1'-6' соответствуют вкладу в $\kappa_{xx}(T)$ от первого интеграла формулы (21), а кривая 7 — от второго интеграла.

параметры обратных времен релаксации, входящие в $\tau^{-1} = \tau_d^{-1} + \tau_b^{-1} + \tau_n^{-1}$, были теми же, что и при расчетах κ_{xx} (рис. 2, кривая 1; рис. 3, кривая 2).

На рис. 4 представлены температурные зависимости теплопроводности (1-6) при $\Theta_0 = 8 \text{ K}$, когда постоянная D (в единицах $\text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

изменялась от $1 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^7$. Согласно (1), (8), постоянная

$$D = \frac{kU^2 N m^2}{2\pi h^4 s \rho}$$

может расти при увеличении концентрации электронов пропорционально m^2 , где рост эффективной массы электронов обусловлен непараболическостью зоны проводимости (9). При температурах ниже 1 К все кривые на рис. 4 описываются первым интегралом формулы (21), где учитывается рассеяние фононов на электронах наряду с другими механизмами рассеяния, но рассеяние фононов на электронах, как показывает анализ, является преобладающим, и поэтому наблюдается квадратичная зависимость от температуры $\kappa_{xx} \sim T^2$. Вклад в теплопроводность от первого интеграла при температурах выше 2 К представлен пунктирной линией на рис. 4. Согласно расчету κ_{xx} , при температурах выше 2 К вклад в теплопроводность от периферийных фононов, т.е. фононов, квазиимпульсы которых превышают $2p_F$, становится заметным. Этот вклад в κ_{xx} от второго интеграла формулы (21) представлен на рис. 4 (кривая 7).

С ростом концентрации электронов растет и фермиевский импульс. Поэтому интересно проследить изменение вычисляемой величины теплопроводности при изменении характеристической температуры Θ_0 при фиксированном значении постоянной D . На рис. 5 представлены результаты расчета $\kappa_{xx}(T)$ при изменении характеристической температуры Θ_0 от 3 до 10 К при $D = 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Для наибольшей характеристической температуры $\Theta_0 = 10$ К расчетное значение теплопроводности представлено кривой 6. При температурах ниже 1 К теплопроводность фононов определяется первым интегралом формулы (21) с температурной зависимостью $\kappa_{xx} \sim T^2$, которая указывает на преимущественное рассеяние фононов на электронах. При температурах выше 2 К теплопроводность фононов от первого интеграла формулы (21) представлена на рис. 5 кривой 6', а от второго интеграла — кривой 6''. С уменьшением характеристической температуры $\Theta_0 < 10$ К вклад периферийных фононов в теплопроводность наблюдается при температурах ниже 1 К. Так, при $\Theta_0 = 3$ К вклад периферийных фононов в теплопроводность является преобладающим при $T > 0.3$ К. В температурной зависимости теплопроводности наблюдается переходная область с выходом на квадратичную зависимость при $T < 0.3$ К, где основной вклад в теплопроводность дают фононы с квазиимпульсами, меньшими или равными $2p_F$. При $T > 0.3$ К κ_{xx} выходит на кубическую зависимость в небольшом интервале температур, где периферийные фононы преимущественно рассеиваются на границах. В районе максимума теплопроводности периферийные фононы имеют комбинированное рассеяние на примесях и на границах.

Важным результатом расчета $\kappa_{xx}(T)$ при фиксированном значении постоянной D и изменении характеристической температуры Θ_0 (рис. 5) является неизменность величины фононной теплопроводности в температурной области с зависимостью $\kappa_{xx} \sim T^2$, т.е. в области преимущественного рассеяния фононов на электронах. В то же время расчет $\kappa_{xx}(T)$ при изменении постоянной D , обусловленном ростом эффективной массы из-за непараболическости зоны (9) при увеличении концен-

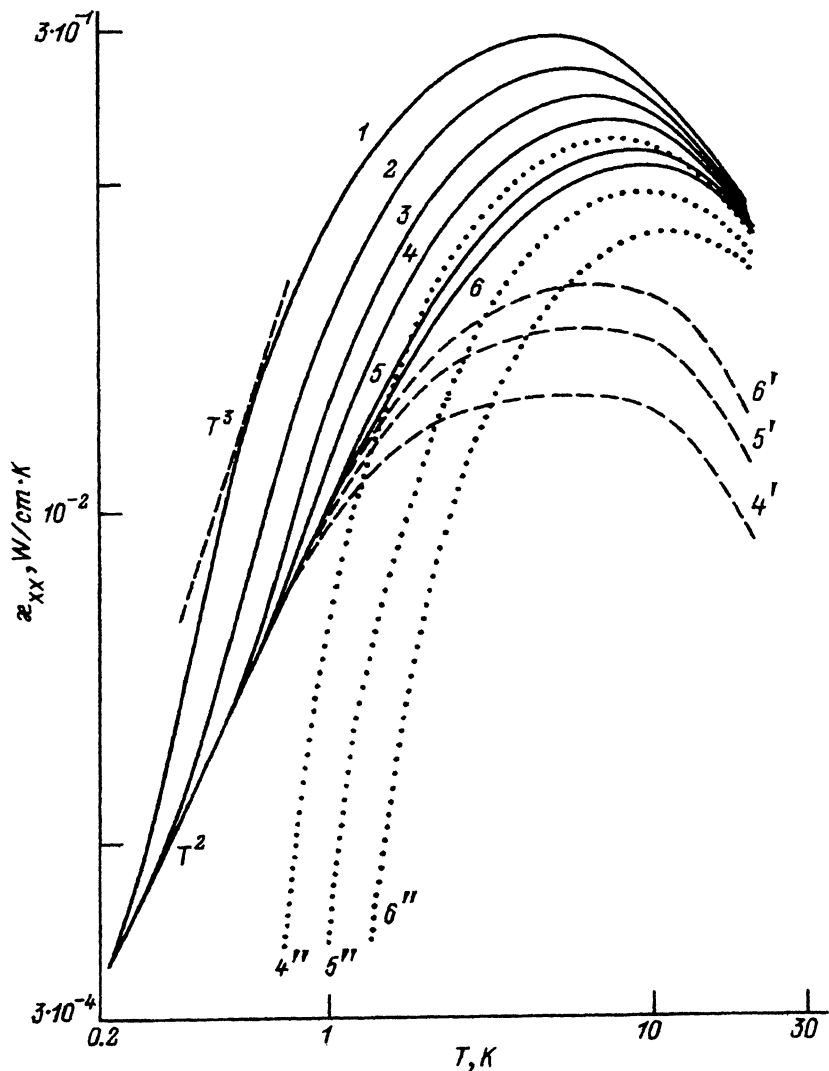


Рис. 5. Данные численного расчета фоновой теплопроводности $\kappa_{xx}(T)$, полученные по формуле (21) с $D = 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и различными характеристическими температурами.

$\Theta_0 = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4), 8 (5), 10 K (6). Кривые 4', 5', 6' соответствуют вкладу в κ_{xx} от первого интеграла формулы (21), а кривые 4'', 5'', 6'' — от второго интеграла.

трации электронов и при фиксированной характеристической температуре Θ_0 (это условие является отступлением от реальной физической картины) (рис. 4), демонстрирует ступенчатый характер изменения теплопроводности по величине в температурной области с зависимостью $\kappa_{xx} \sim T^2$. В районе максимума теплопроводности, где рассеяние фононов на электронах не является преобладающим, величина фоновой теплопроводности изменяется и при $D = \text{const}$, и в случае непостоянства D (рис. 4, 5).

С ростом концентрации электронов при легировании сплавов Bi-Sb увеличивается как фермиевский импульс, так и масса плотности состояний при наличии непараболичности зоны. Поэтому при расчетах теплопроводности надо учитывать изменение как характеристической температуры Θ_0 , так и величины D , а следовательно, и τ_e^{-1} .

На рис. 2 приведены экспериментальные данные температурной ($2 < T < 100$ К) зависимости теплопроводности для образцов № 2 (кривая 4) и № 3 (кривая 7) сплава $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ с концентрацией электронов $1.4 \cdot 10^{19}$ и $4.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и эффективными массами плотности состояний на уровне Ферми $0.42m_0$ и $0.62m_0$. На этом же рисунке приведены расчетные данные теплопроводности, найденные по формуле (21) в температурном интервале $0.2 < T < 20$ К. На рис. 2 расчетная кривая 3 фоновой теплопроводности, вычисленная с параметрами $D = 4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\Theta_0 = 4$ К, удовлетворительно описывает экспериментальные данные $\kappa_{22}(T)$ образца № 2. Экспериментальные данные $\kappa_{22}(T)$ для образца № 3 (кривая 7 на рис. 2) достаточно хорошо описываются расчетной кривой 8, вычисленной с параметрами $D = 8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\Theta_0 = 6$ К. Согласно расчетам $\kappa_{xx}(T)$, при температурах $T < 1$ К, когда фононы преимущественно рассеиваются на электронах, фоновая теплопроводность описывается первым интегралом формулы (21) и уменьшение величины теплопроводности при увеличении концентрации электронов обусловлено различием эффективных масс в результате непараболичности зоны проводимости (9).

В районе максимума фоновой теплопроводности, как показывают расчеты, существенный вклад в теплопроводность вносят периферийные фононы. Уменьшение по величине теплопроводности при увеличении концентрации электронов (также и импульса электронов) обусловлено в основном уменьшением числа периферийных фононов. Таким образом, в районе максимума фоновой теплопроводности его величина определяется в основном вторым интегралом формулы (21) (кривые 5'' и 8'' на рис. 2) и в меньшей степени — первым интегралом (кривые 5' и 8'). Численные расчеты $\kappa_{xx}(T)$ помогли нам выделить для образцов № 2 и 3 сплава $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ составляющую фоновой теплопроводности, которая ограничивается фонон-электронным взаимодействием, и тем самым оценить константу деформационного потенциала, которая оказалась равной $U \simeq 0.8 \text{ eV}$.

Численные расчеты теплопроводности позволили объяснить изменение величины теплопроводности при увеличении концентрации дырок в образцах № 2 и 3 сплава $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ (кривые 4 и 7 на рис. 3). Как уже отмечалось, валентная зона сплавов Bi-Sb сложная (рис. 1) и в образцах № 2 и 3 в явлениях переноса участвуют как легкие дырки L_s -зоны, так и тяжелые дырки T - и Σ -зон. Поскольку плотность состояний в Σ -зоне ($m = 0.9m_0$) наибольшая в валентной зоне, концентрация дырок в ней более чем на порядок превышает концентрацию остальных дырок. В сплавах $p\text{-Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ рассеяние фононов на Σ -дырках, как показывают оценки, будет преобладающим.

Для выяснения различия величины теплопроводности в образцах № 2 и 3 сплава $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ в районе максимума были выполнены расчеты интеграла теплопроводности по формуле (21). Расчеты выпол-

нялись в предположении параболичности Σ -зоны, и результаты представлены на рис. 3 кривыми 3, 5, 6 с различными характеристическими температурами 5, 6 и 8 К и с неизменным значением постоянной $D = 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Эти расчетные кривые достаточно хорошо описывают температурную зависимость образцов № 2 и 3 (кривые 4, 7) в районе максимума теплопроводности. Укажем на важный результат расчета κ_{xx} , который состоит в том, что все расчетные кривые при низких температурах ($T < 1 \text{ K}$) выходят на единую квадратичную температурную зависимость. При этих температурах все фононы взаимодействуют с дырками и величина теплопроводности определяется исключительно значением постоянной D и не зависит от значения характеристической температуры в противоположность тому, что наблюдается в районе максимума теплопроводности. При низких температурах теплопроводность описывается первым интегралом согласно формуле (21), а в районе максимума он представлен кривыми 5', 6' для характеристических температур 6 и 8 К. Вклад периферийных фононов в теплопроводность, описываемых вторым интегралом формулы (21), представлен кривыми 5'' и 6''. Численные расчеты $\kappa_{xx}(T)$ позволили описать экспериментальные данные фононной теплопроводности образцов № 2 и 3 сплава $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ и оценить константу деформационного потенциала Σ -дырок, которая оказалась равной $U \simeq 0.6 \text{ eV}$.

Отметим, что в висмуте деформационный потенциал является тензорной величиной и его отдельные компоненты могут принимать не только положительные, но и отрицательные значения. Они известны из ультразвуковых измерений [14]. Для электронов I_a -зоны разные компоненты по модулю равны нескольким электронвольтам, что превышает полученное выше для усредненной величины U . Для Σ -зоны значения деформационного потенциала неизвестны, а для T -зоны модуль величины для нескольких компонент порядка одного электронвольта, что согласуется с нашей оценкой для U , полученной, однако, для L - и Σ -зон.

Таким образом, рассеяние фононов на электронах определяет наблюдаемую в полупроводниковых сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ при низких температурах зависимость величины фононной теплопроводности от концентрации носителей заряда. Изменение концентрации двояким образом влияет на это рассеяние: во-первых, меняется эффективная масса носителей на уровне Ферми, во-вторых, в зависимости от соотношения теплового импульса фонона и импульса Ферми электронов во взаимодействии участвует разное число фононов. Вблизи максимума теплопроводности трудно разделить обе эти причины. Показано, что при рассеянии фононов на электронах L_a -зоны обе причины были существенны, тогда как при рассеянии на дырках Σ -зоны непараболичность можно не учитывать. Наличие смешанного рассеяния фононов как на носителях заряда, так и на примесях и границах потребовало проведения численных расчетов теплопроводности, которые и позволили выделить интересующее нас фонон-электронное рассеяние. Из последнего мы смогли определить усредненную константу электрон-фононного взаимодействия.

Выражаем благодарность Н.А.Родионову и В.И.Польшину за выращенные монокристаллы сплавов Bi-Sb, Д.В.Машовцу и М.И.Сафончику за обсуждение программ для численного расчета теплопроводности и фонду Дж.Сороса за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] Pratt W.P., Uher C. // *Physics Letters*. 1978. V. 68A. N 1. P. 74-76.
- [2] Редько Н.А., Бойко М.П., Родионов Н.А., Польшин В.И. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 9. С. 2830-2833.
- [3] Аскеров Б.М. *Кинетические эффекты в полупроводниках*. Л.: Наука, 1970. С. 303.
- [4] Редько Н.А., Польшин В.И., Косарев В.В., Иванов Г.А. // *ФТТ*. 1983. Т. 25. № 10. С. 3138-3146.
- [5] Бойко М.П., Редько Н.А., Родионов Н.А., Польшин В.И. // *Письма в ЖЭТФ*. 1986. Т. 43. № 1. С. 41-43.
- [6] Родионов Н.А., Иванов Г.А., Иванов К.Г., Редько Н.А. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 11. С. 3421-3424.
- [7] Займан Дж. *Электронны и фононы*. М.: ИЛ, 1962. С. 488.
- [8] Оскотский В.С., Смирнов И.А. *Дефекты в кристаллах и теплопроводность*. Л.: Наука, 1972. С. 160.
- [9] Каган В.Д., Редько Н.А. // *ЖЭТФ*. 1991. Т. 100. № 10. С. 1205-1218.
- [10] Каган В.Д., Редько Н.А. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 11. С. 3480-3488.
- [11] Eckstein Y., Lawson A.W., Reneker D.H. // *J. Appl. Phys.* 1960. V. 31. N 9. P. 1534-1538.
- [12] McFarlane R.E. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1971. V. 32. Supplement N 1. P. 289-295.
- [13] Каган В.Д., Редько Н.А. // *ФТТ*. 1993. Т. 35. № 6. С. 1686-1697.
- [14] Walther K. // *Phys. Rev.* 1968. V. 173. N 3. P. 782-790.

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

Поступило в Редакцию
13 декабря 1993 г.