

Явления переноса тепла в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

© С.А. Алиев[¶], Р.И. Селим-заде, С.С. Рагимов

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143, Баку, Азербайджан

(Получена 3 марта 2010 г. Принята к печати 7 апреля 2010 г.)

Исследована фононная теплопроводность k_{ph} в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0.02–0.12$) в области температур 6–60 К. Результаты сопоставлены с теорией для твердых тел при низких температурах, выявлены основные источники рассеяния фононов. Показано, что рассеяние фононов на локальных изменениях масс превалирует над другими источниками. При температурах 60 и 90 К рассмотрены зависимости k_{ph} от состава, выявлено, что в этих условиях нормальные N -процессы оказывают существенное влияние на рассеяние фононов. Рассмотрено влияние донорных примесей на теплопроводность $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$, выделено теплосопротивление, обусловленное рассеянием фононов примесными центрами.

1. Введение

Исследования явлений переноса тепла в твердых растворах дают сведения о механизмах рассеяния фононов, происходящих прежде всего на беспорядках сплава, на примесях, позволяют выявить роль параметра неупорядоченности, учитывающего локальное изменение масс $\Delta M/M$ и локальное изменение упругих свойств, оценить роль нормальных процессов в рассеянии фононов. Температурная зависимость теплопроводности k при низких температурах дает дополнительные сведения о фононном спектре и о рассеянии фононов на границах кристалла, на примесях, на дислокациях при температурах ниже максимума $k(T)$ и о рассеянии фононов на носителях заряда.

Известно, что Bi является уникальным объектом для изучения многих кинетических явлений. На его основе получены новые полупроводниковые соединения и сплавы. Многие его особенности отражаются и в сплавах. В частности, в $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ создаются условия для исследования многих кинетических явлений, выделения электронной, биполярной и фононной теплопроводностей, а также выявления вышеперечисленных механизмов рассеяния фононов.

Этим вопросам посвящен ряд работ [1–7]. В частности, в [6, 7] содержатся много интересных результатов, среди которых привлекает внимание обнаружение на монокристаллическом Bi высокой чистоты экспоненциальной температурной зависимости фононной теплопроводности

$$k_{\text{ph}} \propto \exp(\theta_D/bT)$$

при $T < \theta_D$, подтверждающей теорию Пайерлса, созданной для химически чистых и изотопически однородных кристаллов (θ_D — температура Дебая). Показано, что в составах с $x = 0.001$ $k_{\text{ph}} \propto T^{-2.2}$, $x = 0.03$ $k_{\text{ph}} \propto T^{-3/2}$ и $x = 0.13$ $k_{\text{ph}} \propto T^{-4/3}$. Были проанализированы температурные зависимости k_{ph} и после максимума ($T \approx 20$ К). Показано, что в этой области температур для образца с $x = 0.001$ $k_{\text{ph}} \propto T^{2.5}$, с $x = 0.13$ $k_{\text{ph}} \propto T^{0.9}$, а в Bi $k_{\text{ph}} \propto T^3$. Следует особо отметить результаты, связанные с размерным эффектом. Прохождение зависимости $k_{\text{ph}}(T)$ через максимум свидетель-

ствует о рассеянии фононов на границах кристалла. Специальный эксперимент был поставлен впервые для образцов с эффективными и поперечными сечениями $d = (d_1 - d_2)^{1/2} = 3.2, 2.2, 1.24, 0.99$ и 0.8 мм. Все результаты сопоставлены с теорией, развитой авторами для полученных данных [6].

Цель данной работы заключалась в исследовании фононной теплопроводности в сплавах с $x = 0.02, 0.04, 0.08$ и 0.12 , а также выявлении механизмов межфононного рассеяния — процессов переброса (U) и влиянии N -процессов на теплопроводность через U -процессы. Представляет также интерес анализ рассеяния фононов на беспорядках сплава с учетом влияния дефекта массы $\Delta M/M$ и упругих свойств Bi и Sb, а также рассмотреть рассеяние фононов на ионизированных донорных примесях вплоть до $N_d = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование теплопроводности монокристаллических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0.02, 0.04, 0.08$ и 0.12) с размерами $2 \times 3 \times 14$ мм проводилось в интервале 6–60 К. Образец с $x = 0.12$ был легирован Te до $n = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Измерения температуры в интервале 6–30 К проводились термометрами сопротивления, а выше — медью-константановыми термопарами. На рис. 1 представлены температурные зависимости k_{ph} , из которых видно, что с понижением температуры теплопроводность возрастает, и при $T \approx 8–12$ К k_{ph} проходит через максимум. В области $T < \theta_D$ (до максимума) показатель степени в зависимости $k_{\text{ph}} \propto T^{-n}$ принимает значения: для $x = 0.02$ $n = -1.3$, $x = 0.04$ $n = -0.9$, $x = 0.08$ $n = -0.7$, $x = 0.12$ $n = -0.6$. При температурах $T < T_{\max}$ показатель степени n положителен: для $x = 0.02$ $n = 3/2$, $x = 0.04$ $n = 3/4$, $x = 0.08$ $n = 1/2$. Также видно, что возрастание содержания Sb приводит к сильному уменьшению k_{ph} (особенно при температуре максимума T_{\max}), температура максимума смещается в сторону высоких T . В сильно легированном образце ($x = 0.12$) электронная составляющая теплопроводности составляла заметную долю от общей, она выделялась из k_{ph} методом, описанным в [8].

[¶] E-mail: Sadiyar@mail.ru

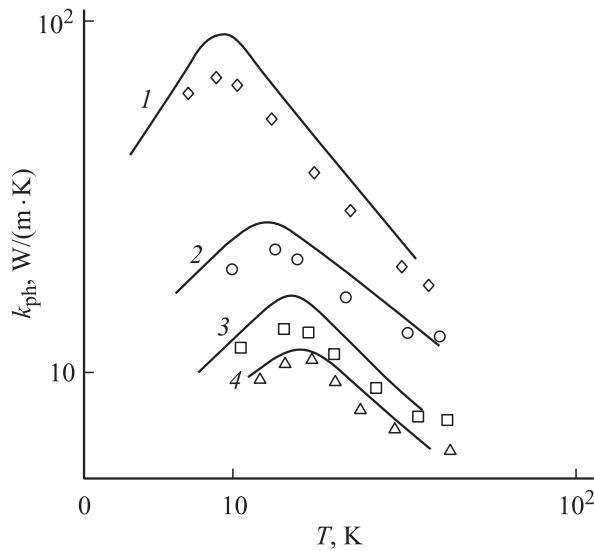


Рис. 1. Температурные зависимости $k_{ph}(T)$ в $Bi_{1-x}Sb_x$. Сплошные линии рассчитаны по формуле (1) при x : 1 — 0.02, 2 — 0.04, 3 — 0.08, 4 — 0.12.

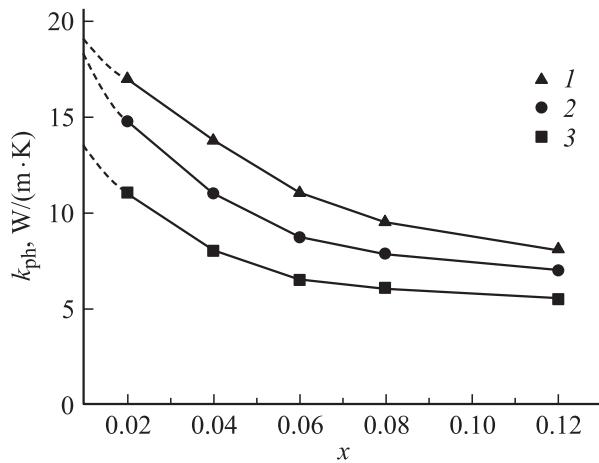


Рис. 2. Зависимости фононной теплопроводности от состава $Bi_{1-x}Sb_x$ $k_{ph}(x)$: 1 — рассчитанная по формулам (2)–(4) при 60 K; 2 — рассчитанная по формуле (7) в сопоставлении с экспериментальными данными; 3 — экспериментальные данные в сопоставлении с рассчитанной кривой по формулам (2)–(4) с учетом (7) при 90 K.

Уменьшение показателя степени n , значения k_{ph} и смещение температуры максимума в сторону высоких T качественно указывают на сильное возрастание рассеяния фононов на беспорядках сплава. Прохождение $k_{ph}(T)$ через максимум обусловлено рассеянием фононов на границах кристалла. Когда длина свободного пробега фононов l_{ph} , достигая эффективного размера поперечного сечения образца, становится постоянной величиной, т. е. $k_{ph}(T) \approx c_p(T)$, то l_{ph} проходит через максимум за счет $c_p(T)$, а показатель степени n становится положительным, что указывает на зависимость $c_p(T) \propto T^n$. В идеальном случае показатель n должен быть значительно больше, чем наблюдается в наших

экспериментах. Полагаем, что высокая концентрация дефектов сказывается на $c_p(T)$. Это более наглядно видно из данных для состава $x = 0.12$, обладающего большой концентрацией ионизованных примесей.

На рис. 2 представлены зависимости $k_{ph}(T)$ от содержания Sb при 60 и 90 K. Видно, что с возрастанием x величина $k_{ph}(x)$ при 60 и 90 K уменьшается почти в 2 раза, что указывает на значительную роль рассеяния фононов на беспорядках сплава. На рис. 3 приведена аналогичная зависимость k_{ph} от концентрации ионизованных доноров N_d для состава $x = 0.12$ при 90 K. Как видно, и здесь рассеяние фононов на примесных центрах значительно.

Из вышеприведенных рассуждений следует, что исследование теплопроводности в диэлектриках, полупроводниках и сплавах позволяет выявить не только различного рода механизмы рассеяния фононов, но и природу различного рода дефектов в них.

Первые оценки времени релаксации межфононных взаимодействий, сделанных Померанчуком [9,10], указали на степенную (в том числе дробную) зависимость $k_{ph} \propto T^{-n}$ при $T \ll \theta_D$, $\hbar\omega \ll k_0T$ и на дробную при $T > \theta_D$ ($n > 1$). Затем эти вопросы были развиты другими авторами. В частности, детали процесса теплопроводности при $T > \theta_D$ были развиты Клеменсом [11], а теория фононной теплопроводности при $T \ll \theta_D$ Калловеем [12,13], учитывающая всевозможные механизмы рассеяния фононов:

$$k_{ph} = GT^3 \left\{ \int_0^{\theta_D/T} \frac{\tau_c x^4 dx}{\sinh^2(x/2)} + \int_0^{\theta_D/T} \frac{\tau_c x^4 dx}{\tau_N \sinh^2(x/2)} \right\} \times \left[\int_0^{\theta_D/T} \frac{\tau_c dx}{\tau_N \tau_R \sinh^2(x/2)} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где $G = \frac{\hbar}{2} (2\pi)^2 \omega (\frac{k_0}{\hbar})$, $x = \frac{\hbar\omega}{k_0 T}$; ω — частота фононов; $\tau_c^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}$, τ_R и τ_N — времена релаксации ре-

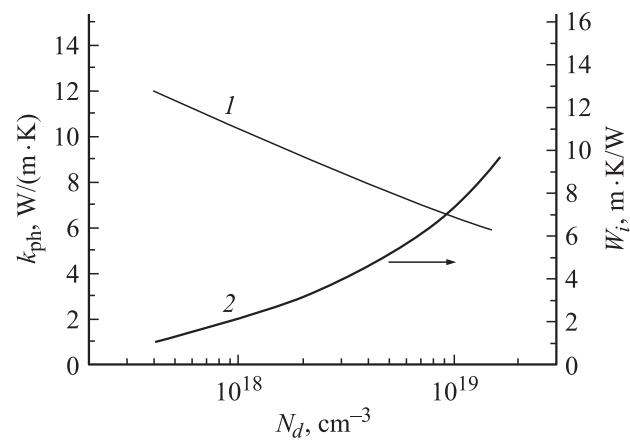


Рис. 3. Зависимости фононной теплопроводности $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ от концентрации примесей $k_{ph}(N_d)$ (1) и теплового сопротивления, вызванного рассеянием фононов на примесях $W_i(N_d)$ (2) при 90 K.

зонансных и нормальных процессов, $\tau_R^{-1} = \tau_{pp}^{-1} + \tau_b^{-1} + \tau_{pd}^{-1}$; τ_{pp} , τ_b , τ_{pd} — времена релаксации фонон-фононных процессов переброса, граничного и фонон-дефектного рассеяния соответственно. При этом зависимости обратных времен релаксаций от x и T имеют вид

$$\begin{aligned}\tau_b^{-1} &= v/L, \quad \tau_{pp}^{-1} = Ax^2 T^4 \exp(-\theta_D/at); \\ \tau_{pd}^{-1} &= Bx^4 T^4; \quad \tau_N^{-1} = Cx^n T^4,\end{aligned}$$

где L — эффективный размер поперечного сечения образца (минимальный), v — средняя скорость звука. Параметры A , B , C , a и n численно определяются методом наименьших квадратов путем сравнения с экспериментальными данными.

Расчеты показывают (рис. 1), что вблизи максимума в образце с $x = 0.02$ в рассеянии существенную роль играют фонон-фононные (τ_{pp}) процессы переброса (U -процессы), рассеяние на границах кристалла (τ_b) и рассеяние на дефектах (τ_{pd}). С возрастанием содержания Sb рассеяние на границах образца остается постоянным, фонон-фононные процессы изменяются незначительно, но существенно возрастает рассеяние фононов на дефектах. В частности, в $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ с $x = 0.02$ концентрация дефектов соответствует 10^{17} см^{-3} , и основной вклад в рассеяние вносит дефект масс $\Delta M/M$ Sb и Bi. Далее при расчетах все виды механизмов рассеяния принимались постоянными, а изменение произошло только для рассеяния на дефектах: для состава $x = 0.04$ согласие с экспериментом достигается при $N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для $x = 0.08$ при $N_d = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, для $x = 0.12$ при $N_d = 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Итак, можно заключить, что рассеяние фононов на дефектах приводит не только к существенному уменьшению значения коэффициента теплопроводности k , но и существенному уменьшению показателя степени в зависимости $k \propto T^{-n}$ до максимума, после него $k \propto T^n$, размытию максимума k , уменьшению его значения и смещению температуры максимума в сторону высоких T .

Как отмечалось выше, исследование фононной теплопроводности твердых растворов при более высоких температурах дает возможность выявить ряд физических явлений, имеющих значение для физики тепловых явлений и физики твердого тела. С этой целью следует анализировать не только зависимости $k(T)$, но и зависимости k от компонент твердого раствора. На рис. 2 точками представлены зависимости $k_{ph}(x)$ при температурах 60 и 90 K, что наглядно указывает на сильное рассеяние фононов на беспорядках сплава. Эти данные следует сопоставить с теорией [11], согласно которой коэффициент теплопроводности с учетом U -процессов и рассеяния на точечных дефектах описывается соотношениями:

$$k_{ph} = k_U \frac{\omega_0}{\omega_D} \operatorname{arctg} \frac{\omega_D}{\omega_0}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\omega_0}{\omega_D} \right) = \frac{k}{2\pi^2 k_U v \omega_D A}. \quad (3)$$

Здесь k_U — теплопроводность в отсутствие дефектов, ω_D — дебаевская частота, при которой значения времен

релаксации для процессов переброса и рассеяния на дефектах равны, A — параметр, учитывающий влияние изменения массы и упругих свойств при замещении одного атома другим. Этот параметр определяется выражением

$$A = \frac{x(1-x)}{4\pi v^3 N} \left[\frac{(M_1 - M_2)^2}{M^2} + \varepsilon \left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right)^2 \right], \quad (4)$$

где $\Delta\alpha/\alpha$ — локальное изменение постоянной решетки, связанное с замещением атомов основы, x — относительная доля атомов замещения, ε характеризует упругие свойства среды. В работе [14] проведено подробное исследование влияния этих факторов на тепловое сопротивление в PbTe–SnTe, PbTe–GaTe, PbTe–PbSe и PbTe–PbS. Получено, что отношение $E(\Delta\alpha/\alpha)^2/(\Delta M/M)^2$ в них изменяется от 0.34, 0.9, 2.68 до 6.5 соответственно. Аналогичные исследования, проведенные в двойных и тройных твердых растворах на основе PbS [15], показали, что в тройных растворах на основе сульфида свинца также возникает большое теплосопротивление, обусловленное локальным изменением упругих свойств.

Изменение теплового сопротивления при образовании твердых растворов можно сопоставить с параметром неупорядоченности системы:

$$\Gamma = x(1-x) \left[\frac{(M_1 - M_2)^2}{M^2} + \varepsilon \left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right)^2 \right], \quad (5)$$

учитывающим локальные изменения массы $\Delta M/M$ и локальное изменение упругих свойств среды, пропорциональное отношению изменения постоянной решетки

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \left(\frac{a_{\text{imp}} - a_{\text{bas}}}{a_{\text{bas}}} \right) \frac{\mu}{1+\mu}. \quad (6)$$

Здесь

$$\mu = \frac{1-\eta}{2(1-2\eta)},$$

η — коэффициент Пуассона. Заметим, что множитель (6), связанный с μ , близок к 1. Значения параметра неупорядоченности Γ для псевдобинарных твердых растворов системы Pb–S и PbS–PbSe сопоставлены с экспериментальными значениями дополнительных сопротивлений

$$W_i = \frac{1}{k_{ph}} - \frac{1}{k_U}.$$

Получено, что значения Γ для этих систем изменяются почти в 7 раз.

Расчеты, проведенные для $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ по формулам (2)–(4) при 60 K, представлены на рис. 2 (кривая 1). Видно, что расчетная кривая также указывает на сильное рассеяние фононов на дефектах сплава. Получено, что в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ отношение составляет $\varepsilon \left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right)^2 \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^{-2} \approx 0.1$, что указывает на основное рассеяние фононов локальными изменениями масс $\Delta M/M$,

поскольку в Bi и Sb постоянные решетки близки (4.746 и 4.506 Å соответственно) и рассеяние на локальном изменении упругих свойств не превышает 10%.

Однако оказалось, что расчетные кривые во всем интервале x проходят выше экспериментальных данных. Чтобы не загромождать рисунок, расчетная кривая при 90 К не представлена. Аналогичные результаты наблюдались в работах [14–18]; они нашли объяснение на основе теории Парротта [19], учитывающей влияние нормальных N -процессов на рассеяние фононов.

Согласно классическим представлениям, N -процессы, происходящие с сохранением общего импульса, не могут непосредственно создавать тепловое сопротивление. Однако N -процессы, являясь основным типом фонон-фононного взаимодействия (приводящие к перераспределению импульса между фононами), создают новые фононы, способные участвовать в U -процессах. Согласно теории [19], формула (2) с учетом N -процессов принимает вид

$$k_{ph} = k_U \frac{1}{1 + \frac{5\alpha}{9}} \times \left[\frac{1}{y} \operatorname{arctg} y + \frac{(y - \operatorname{arctg} y)^2}{\frac{1+\alpha}{\alpha} \left[y \left(y - \frac{y^3}{3} \right) - \operatorname{arctg} y \right]} \right]. \quad (7)$$

Здесь $y^2 = (\omega_D/\omega_0)^2 (1 + 5\alpha/9)^{-1}$, $\alpha = B_N/B_U$, B_N и B_U — коэффициенты, указывающие зависимость времен релаксации от частоты фононов. Расчет проводился для каждого состава x в отдельности. Согласие расчетной кривой (1) с экспериментальными результатами достигнуто при значениях $y = 0.8$ – 0.7 , соответствующих составам с $x = 0.02$ – 0.12 (рис. 2, кривая 2). Такие значения α означают, что влияние N -процессов на рассеяние фононов для состава $x = 0.02$ составляет 20% по сравнению с U -процессами; для наибольшего состава $x = 0.12$ – 30% . Это находится в согласии с выводом, сделанным в работах [14–18] о том, что в твердых растворах с возрастанием рассеяния фононов на дефектах создаются условия для интенсивного проявления N -процессов в рассеянии фононов.

Аналогичные расчеты были проведены для зависимостей $k_{ph}(x)$ при $T = 90$ К. Учет влияния нормальных процессов на $k_{ph}(x)$ оказался заметно выше, чем при 60 К. Здесь доля N -процессов в рассеянии фононов достигает до 30–40% от вклада U -процессов в том же интервале x . Окончательная расчетная кривая представлена на рис. 2 (кривая 3).

Влияние примесных центров на рассеяние фононов следует изучать в сильно легированных полупроводниках с высокой теплопроводностью, к числу которых относятся Ge, Si, кристаллы группы $A^{III}B^V$ и ряд др. Такие исследования выполнены в [20,21]. В p -InSb концентрация акцепторов меняется в диапазоне $2 \cdot 10^{15}$ – $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а доноров — $2 \cdot 10^{15}$ – $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; в n -InAs концентрация доноров достигает до $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

3. Заключение

Система $Bi_{1-x}Sb_x$ относится к числу полуметаллов с относительно высокой теплопроводностью, она легко поддается легированию. Поэтому, для того чтобы дополнить вышеприведенные данные, целесообразно было рассмотреть и рассеяние фононов на ионизированных донорных примесях на примере $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$. Высокие значения концентраций доноров ($5 \cdot 10^{18}$ и $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) были получены легированием его 0.01 и 0.1% Te. Электронная составляющая теплопроводности выделялась экспериментальным исследованием продольных и попечевых термомагнитных эффектов в сильных и слабых магнитных полях [8,22]. Полученные экспериментальные результаты по $k_{ph}(N_d)$ при 90 К представлены на рис. 3, которые совпали с кривыми, рассчитанными на основе теории Клеменса по формулам (2)–(4). На рис. 3 представлена и концентрационная зависимость теплового сопротивления, возникающего вследствие рассеяния фононов на примесных центрах, рассчитанных как

$$W_i = \frac{1}{k_{ph}} - \frac{1}{k_U}.$$

Видно, что с уменьшением концентрации N_d теплосопротивление, обусловленное рассеянием на примесных центрах, почти не заметно по сравнению с рассеянием U -процессов. Хорошее согласие с теорией Клеменса связано с тем, что теплосопротивление, возникающее из-за рассеяния на примесях, значительно меньше, чем это наблюдалось в сплавах, где значение x больше чем на порядок.

Список литературы

- [1] М.Е. Кузнецов, В.С. Оскотский, В.И. Польшин, С.С. Шалыт. ЖЭТФ, **57**, 1112 (1969).
- [2] И.Я. Коренблит, М.Е. Кузнецов, В.М. Муждаба, С.С. Шалыт. ЖЭТФ, **57**, 1867 (1969).
- [3] П.П. Бодюл, М.П. Байко, Н.А. Редько. ФТТ, **28**, 3182 (1986).
- [4] Н.А. Редько. Письма ЖТФ, **16** (22), 52 (1990).
- [5] Н.Б. Брант, Р.Г. Германн, Г.И. Голышева и др. ЖЭТФ, **88**, 2152 (1982).
- [6] В.Д. Каган, Н.А. Редько. ЖЭТФ, **100** (4), 1205 (1991).
- [7] В.Д. Каган, Н.А. Редько. ФТТ, **35** (6), 1686 (1993).
- [8] S.A. Aliev, A.A. Movsum-zade, F.M. Gashim-zade, S.S. Ragimov, B.A. Tairov. J. Fizika (Azerb.), **2**, 54 (1996).
- [9] I. Pomeranchuk. J. Phys., **7**, 197 (1943).
- [10] I. Pomeranchuk. J. Phys. Rev., **60**, 820 (1941).
- [11] P.G. Klemens. Proc. Royal Soc. A (London), **208**, 108 (1951).
- [12] J. Callaway. Phys. Rev., **113**, 1046 (1959).
- [13] J. Callaway, H.C. Balyer. Phys. Rev., **120**, 1149 (1960).
- [14] Г.Т. Алексеева, В.А. Ефимова, Л.М. Островская, О.С. Себрянникова, М.И. Цынин. ФТП, **4** (7), 1322 (1970).
- [15] К.Ш. Каҳраманов, С.А. Алиев. Неорг. матер., **18** (10), 1700 (1982).
- [16] С.А. Алиев, Т.Г. Гаджиев. ФТП, **9** (12), 2337 (1971).
- [17] С.А. Алиев, Т.Г. Гаджиев, М.И. Алиев. Неорг. матер., **9** (12), (1973).

- [18] С.А. Алиев. *Явления переноса заряда и тепла в узкоцелевых и бесщелевых полупроводниках* (Баку, Элм, 2008).
- [19] J.E. Parrott. Proc. Phys. Soc. (London), **81**, 726 (1963).
- [20] З.А. Джараров, С.А. Алиев, М.И. Алиев. Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, № 4, 12 (1970).
- [21] М.И. Алиев, С.А. Алиев, С.Г. Абдинова. Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, № 5, 25 (1974).
- [22] С.А. Алиев, А.А. Мовсум-заде, С.С. Рагимов. ФТП, **31** (5), 559 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

Heat transport phenomena in the alloys $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

S.A. Aliev, R.I. Selim-zade, S.S. Ragimov

Abdullaev Institute of Physics,
National Academic of Sciences of Azerbaijan,
1143 Baku, Azerbaijan

Abstract It was investigated the phonon thermal conductivity k_{ph} of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0.02\text{--}0.12$) alloys in 6–60 K temperature interval. The obtained results were comprised with low temperature theory of solids; the main phonons scatterings origins are established. It was shown, that the phonons are scattered mainly on the mass change than on the others. The k_{ph} dependence from structure at 60 and 90 K was analyzed, and shown, that the N -processes are efficiently influence on phonons scattering. The donor impurities influence on thermal conductivity of $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ is considered, the thermal resistance related by phonons scattering by impurity centers is separated.