

УДК 538.931

© 1991

ФОНОННАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СПЛАВОВ ВБЛИЗИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАКСИМУМА

В. И. Козуб, Н. А. Редько

Проведено исследование температурной ($1.8 \leq T \leq 100$ К) зависимости двух компонент κ_{22} ($\nabla T \parallel C_1$) и κ_{33} ($\nabla T \parallel C_3$) фононной теплопроводности сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.18$) различного состава. Установлено, что величина фононной теплопроводности в сплаве $\text{Bi}-\text{Sb}$ вблизи температуры максимума уменьшается с увеличением концентрации Sb (дефектов), при этом температура максимума теплопроводности заметно не смещается ($T_M = 4$ К), а форма максимума температурной зависимости теплопроводности становится более пологой, анизотропия теплопроводности сохраняется $\kappa_{22}/\kappa_{33} \approx 1.7$.

Проведен теоретический анализ наблюдаемых зависимостей фононной теплопроводности сплавов $\text{Bi}-\text{Sb}$ от температуры, концентрации дефектов, поперечного размера образца.

В сплавах $\text{Bi}-\text{Sb}$, как и в чистом Bi [1, 2], при низких температурах $2 < T < 20$ К тепло переносится в основном фононами, для которых рассеяние на носителях заряда при $T > 2$ К является пренебрежимо малым. Для компенсированного полуметалла Bi с концентрацией носителей $n = p \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ это утверждение следует из анализа, выполненного авторами работы [3], а для сплава $\text{Bi}-\text{Sb}$ следует из результатов настоящего исследования. Температурная зависимость фононной теплопроводности сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ при температурах выше температуры максимума теплопроводности T_M является степенной. При этом показатель степени n убывающей температурной зависимости теплопроводности $\kappa(T) \sim T^{-n}$ с увеличением концентрации сурьмы уменьшается, а начиная с концентрации $x \approx 0.08$ и далее до исследованного нами сплава с концентрацией сурьмы $x = 0.18$ степень остается постоянной и дробной $n = 4/3$. Такое поведение температурной зависимости сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.08 < T < 0.18$) объясняется нами в работе [4] комбинированным рассеянием фононов сплава как на примесях, так и на фононах, но с преобладанием процессов Саймонса в фонон-фононном взаимодействии. В то же время для чистого висмута температурная зависимость фононной теплопроводности при $T > T_M \approx 3.5$ К является экспоненциальной и объясняется наличием фонон-фононных U -процессов и отсутствием рассеяния фононов на изотопах, поскольку Bi является моноизотопом. Следует еще отметить что в чистом висмуте в явлениях переноса тепла принимают участие тепловые фононы, а в сплавах $\text{Bi}-\text{Sb}$ — подтепловые, поскольку вклад тепловых фононов становится достаточно малым из-за интенсивного рэлеевского рассеяния на точечных дефектах (примесях).

В сплавах $\text{Bi}-\text{Sb}$ атомы Sb замещают атомы Bi в узлах кристаллической решетки висмута и являются для фононов центрами рассеяния подобно изотопическому рассеянию (атомные массы Bi больше атомных масс Sb в ~ 1.7 раза).

Исследование фоновой теплопроводности проводилось нами на сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.18$) в температурной области $1.3 \leq T \leq 100$ К. Для измерения использовались монокристаллические образцы в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами, близкими к $4 \times 4 \times 40$ мм, двух типов. Для одних наибольший размер параллелепипеда совпадал с направлением биссекторной оси C_1 , а для других — с направлением тригональной оси C_3 . Поток тепла совпадал с одним из этих направлений, так что градиент температуры был параллелен осям C_1 или C_3 ($C_1 \parallel \nabla T$ или $C_3 \parallel \nabla T$). При температурах выше 20 К выделение фоновой составляющей теплопроводности κ_{22} и κ_{33} из полной осуществлялось путем подавления электронной доли сильным магнитным полем. Характерные температурные зависимости для висмута и сплавов $\text{Bi}-\text{Sb}$ κ_{22} ($\nabla T \parallel C_1$) и κ_{33} ($\nabla T \parallel C_3$) представлены на рис. 1, а также κ_{22} на рис. 2.

Обращают на себя внимание следующие аспекты в поведении фоновой теплопроводности.

Во-первых, величина фоновой теплопроводности в максимуме достаточно резко уменьшается с увеличением концентрации Sb в сплаве $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ по отношению к теплопроводности чис-

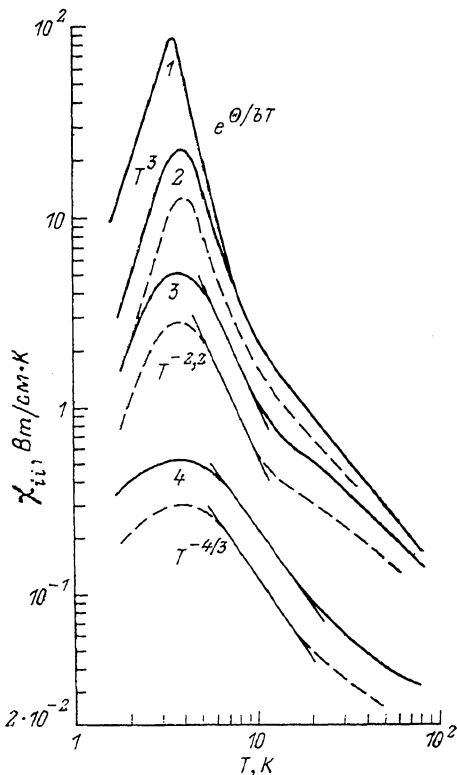


Рис. 1. Температурная зависимость фоновой теплопроводности сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, измеренной на монокристаллических образцах.

1 — [1] для совершенного кристалла Bi с поперечными размерами 8.8×8.9 мм, 2 — данные работы [2] для Bi с диаметром ~ 2.6 мм, 3 — $\text{Bi}_{0.999}\text{Sb}_{0.001}$, 4 — $\text{Bi}_{0.885}\text{Sb}_{0.115}$. Сплошные кривые соответствуют κ_{22} ($\nabla T \parallel C_1$), штриховые — κ_{33} ($\nabla T \parallel C_3$). Анизотропия теплопроводности $\kappa_{22}(T)/\kappa_{33}(T) \approx 1.7$ при $T < 10$ К.

того висмута. Например, для сплава $\text{Bi}_{0.885}\text{Sb}_{0.115}$ величина теплопроводности уменьшилась более чем на два порядка (рис. 1).

Во-вторых, температура максимума теплопроводности T_M не смещается заметно при увеличении концентрации Sb вплоть до 18 ат. % и располагается вблизи $T=4$ К и достаточно близка к $T_M \approx 3.5$ К чистого Bi (рис. 1, кривые 1—4; рис. 2, кривые 1—6). Однако форма максимума кривой $\kappa(T)$ в сплаве становится более пологой с увеличением концентрации Sb .

В-третьих, образцы сплава $\text{Bi}-\text{Sb}$ проявляют размерный эффект, который исследовался нами на сплаве $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$. Зависимость величины теплопроводности в максимуме от поперечных размеров образца d следующая: $\kappa_M(d) \sim d^{3/4}$, в то время как для чистого Bi $\kappa_M(d) \sim d$. По данным фоновой теплопроводности сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.08 < x \leq 0.18$) (рис. 2), величина теплопроводности в максимуме имеет следующую зависимость от концентрации локальных дефектов C :

$$\kappa_M(C) \sim C^{-3/4},$$

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

есть среднеквадратичная относительная флуктуация массы атомов Bi и Sb ($m_{\text{Bi}} = 208.98$, $m_{\text{Sb}} = 121.75$), расположенных в узлах кристаллической решетки, а x — относительная концентрация сурьмы в сплаве.

В-четвертых, анизотропия фононной теплопроводности в висмуте и в сплавах Bi—Sb (рис. 1) при $T < 10$ К одинаковая, равна $\kappa_{22}(T)/\kappa_{33}(T) \approx 1.7$ и связана с анизотропией фононного спектра. В приближении поперечно-изотропной среды [5] скорость фононов для двух квазипоперечных ветвей равна $s_1 \approx 1.4 \cdot 10^5$ и $s_3 \approx 1.1 \cdot 10^5$ см/с, а для квазипродольной ветви $s_2 \approx 2.5 \cdot 10^5$ см/с.

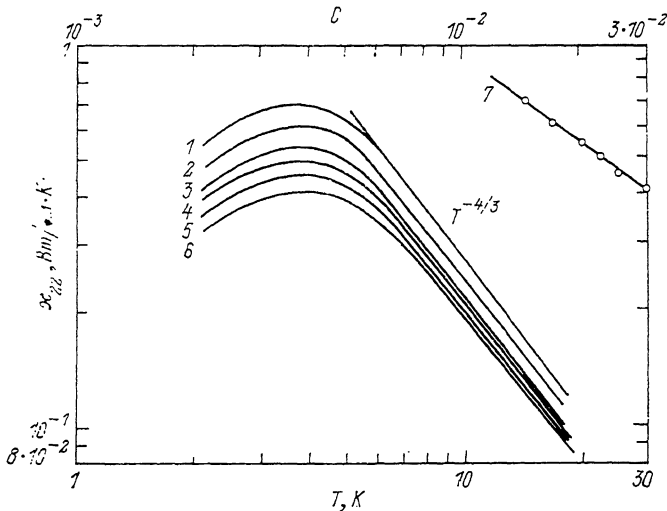


Рис. 2. Температурная зависимость фононной теплопроводности κ_{22} ($\nabla T \parallel C_1$) для сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.08 < x \leq 0.18$).

1 — $\text{Bi}_{0.918}\text{Sb}_{0.082}$, 2 — $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, 3 — $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$, 4 — $\text{Bi}_{0.865}\text{Sb}_{0.135}$, 5 — $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, 6 — $\text{Bi}_{0.82}\text{Sb}_{0.18}$, 7 — зависимость максимума фононной теплопроводности для сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.08 < x \leq 0.18$) от концентрации локальных дефектов C : $\kappa_{22}(C) \sim C^{-3/4}$.

В-пятых, температурная зависимость теплопроводности при температурах ниже T_M для чистого висмута пропорциональна T^3 в результате преобладающего граничного рассеяния тепловых фононов на поперечных гранях образца. Для теплопроводности сплавов Bi—Sb с увеличением концентрации Sb наблюдается значительное отступление от зависимости $\kappa(T) \sim T^3$ (рис. 1).

Обсудим теперь качественную картину низкотемпературной фононной теплопроводности в исследуемых сплавах Bi—Sb в ситуации $l_i(T) < l_N(T)$, где l_i — длина свободного пробега фононов относительно рассеяния на примесях, l_N — длина свободного пробега фононов по отношению к нормальным трехфононным процессам, воспользовавшись известными представлениями фононной кинетики (см., например, [6]). В таком случае, как отмечалось выше, перенос тепла в объемных образцах осуществляют в основном подтепловые фононы, частота которых $\bar{\omega}$ определяется условием

$$\tau_N(\bar{\omega}) = \tau_i(\bar{\omega}). \quad (1)$$

Вводя некоторую нормировочную температуру T_0 и учитывая, что для рассматриваемых трехфононных процессов $\tau_N^{-1} \sim \omega T^4$, а также $\tau_i^{-1} \sim C \omega^4$, из (1) получим

$$\bar{\omega} = (T_0/\hbar) (T/T_0)^{4/3} (\tau_{i0}/\tau_{N0})^{3/4} \sim C^{-1/3} T^{4/3}, \quad (2)$$

где τ_{i0} , τ_{N0} — значения при $T = T_0 = \hbar/\omega$. Отметим, что, поскольку в данной ситуации $\kappa \sim C(\bar{\omega}) D(\bar{\omega})$, где $C(\bar{\omega})$ — парциальная теплоемкость подтепловых

фононов, а $D(\bar{\omega})$ — их коэффициент диффузии, сразу получим $\kappa \sim 1/C\bar{\omega} \sim C^{-2/3}T^{-1/3}$. Полученные температурные и концентрационные зависимости теплопроводности наблюдаются экспериментально для сплавов Bi—Sb при $T > T_M$ (рис. 1, 2). Такое рассмотрение, очевидно, предполагает выполнение условия $l_i(\bar{\omega}) < d$, где d — толщина образца. В противном случае при $l_i(\bar{\omega}) > d$ в игру существенным образом вступает рассеяние на границах образца. Температуру T_1 , разграничивающую два указанных режима, легко находим из условия $l_i(\bar{\omega}) = d$, подставляя в качестве $\bar{\omega}$ оценку (2)

$$T_1 = T_0 [d/l_i(T_0)]^{-3/4} (\tau_{N0}/\tau_{i0})^{1/4}. \quad (3)$$

Теплопроводность $\kappa(T_1)$, очевидно, порядка

$$\kappa(T_1) \sim \frac{ds}{3} C(\bar{\omega}) \sim (\bar{\omega})^3 \sim d(l_i(T_0)/d)^{3/4} \sim d^{1/4} C^{-3/4}, \quad (4)$$

где s — скорость звука.

При понижении температуры ниже T_1 теплопроводность продолжает контролироваться подтепловыми фононами, однако их частота перестает зависеть от температуры и определяется условием $l_i(\bar{\omega}) = d$. Заметим, что для исследуемых образцов выполнялось условие $L \gg d$, где L — длина образца. Последнее обстоятельство препятствует установлению режима нелокальной теплопроводности [7], который должен проявляться, если $l_N(\bar{\omega})$ больше, чем характерная длина изменения температуры. С учетом сказанного нетрудно усмотреть, что теплопроводность остается локальной, если

$$l_N(\bar{\omega}) = d[\tau_i(\hbar\omega = T_M)/\tau_N(T_M)]^{1/2} (T_M/T)^4 < L.$$

Такое поведение сохраняется при понижении температуры до тех пор, пока фононы с частотой $\bar{\omega}$ действительно являются подтепловыми, $\hbar\bar{\omega} \ll T$. Однако при некоторой температуре T_2 длина свободного пробега тепловых фононов сравняется с d .

Очевидно, что при более низких температурах теплоперенос осуществляется тепловыми фононами, так что

$$\kappa(T < T_2) \sim C(T) ds/3 \sim T^3.$$

Для температуры T_2 легко получаем оценку

$$T_2 \simeq T_0 (d/l_i(\hbar\omega = T_0))^{-1/4}. \quad (5)$$

Наблюдаемое на эксперименте отклонение температурной зависимости фононной теплопроводности для сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.08 < x \leq 0.18$) с понижением температуры от закономерности $\kappa(T) \sim T^{-1/3}$ с выходом на «плато» при $T \simeq 6$ К (рис. 2) позволяет связать эту температуру со значением T_1 , определяемым приведенной теоретической оценкой. При этом эффективными фононами, т. е. дающими преобладающий вклад в теплопроводность, при $T = T_1$ являются подтепловые фононы, длина свободного пробега которых сравнима с поперечными размерами образца. При понижении температуры частоты тепловых фононов смещаются к эффективным, и $\bar{\omega}$ при температуре $T = T_2$ сравниваются с ними. В соответствии с полученными данными для образца с $x = 0.135$ T_2 меньше T_1 на порядок. При этом тепловые фононы при $T < T_2$ являются настолько длинноволновыми, что их рассеяние на дефектах неэффективно и температурная зависимость теплопроводности приближается к $\kappa(T) \sim T^3$.

В заключение воспользуемся представленным анализом и оценим из полученных экспериментальных данных некоторые параметры сплавов, ответственные за особенности фононной кинетики. Для примера возьмем сплав

с $x=0.135$. Очевидно, что l_i ($\hbar\omega \sim 2.83T_2$) $\sim d$ (множитель 2.83 учитывает, что, строго говоря, «тепловые» фононы соответствуют энергиям, несколько большим, чем температуры). Оценивая $T_2 \simeq 0.6$ К и зная $d \simeq 3$ мм, легко усмотреть, что для фононных частот порядка предельных l_i порядка межатомного расстояния (это согласуется с тем фактом, что сплав грязный). С другой стороны, как легко показать, $(\tau_{N0}/\tau_{i0}) = (T_1/T_2)^3 (T_1/T_0)$. Выбирая T_1 в качестве T_0 имеем

$$(\tau_{N0}/\tau_{i0})|_{T=T_1} \simeq (T_1/T_2)^3.$$

Поскольку $T_1 \simeq 6$ К, и зная оценку l_i , имеем $l_N(T=T_1) \simeq l_i(T=T_1) (T_1/T_2)^3 \simeq 0.03$ см.

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

Список литературы

- [1] Issi J.-P., Hermans J. // Proc. 15th Int. Conf. Thermal Conductivity. Ottawa, 1977. P. 63—67.
- [2] Коренблит И. Я., Кузнецов М. Е., Муждаба В. М., Шалыт С. С. // ЖЭТФ. 1969. Т. 57. № 12. С. 1867—1876.
- [3] Копылов В. Н., Межов-Деглин Л. П. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 8. С. 720—734; Межов-Деглин Л. П., Копылов В. Н., Медведев Э. С. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. № 9. С. 1123—1135.
- [4] Каган В. Д., Редько Н. А. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. № 10. С. 1205—1218.
- [5] Коренблит И. Я. // ФТП. 1968. Т. 2. № 10. С. 1425—1435.
- [6] Гуревич В. Л. Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980. С. 400.
- [7] Левинсон И. Б. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 10. С. 1394—1407; Гусейнов Н. М., Левинсон И. Б. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. № 6. С. 1936—1944.

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

Поступило в Редакцию
23 июля 1991 г.