

Рассеяние фононов пространственно-коррелированной системой ионов железа и низкотемпературная аномалия теплопроводности кристаллов HgSe:Fe

© И.Г. Кулеев[¶], А.Т. Лончаков, И.Ю. Арапова^{¶¶}

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

(Получена 12 июля 1999 г. Принята к печати 12 октября 1999 г.)

Проведены экспериментальные исследования теплопроводности κ на образцах HgSe:Fe с различным содержанием примесей железа N_{Fe} в интервале температур 8–60 К. Обнаружено, что при низких температурах зависимость теплопроводности от концентрации железа $\kappa(N_{\text{Fe}})$ является необычной. При $T < 12$ К величина κ сначала убывает с ростом содержания железа до $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, затем возрастает, достигая максимума при $N_{\text{Fe}} = (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Дальнейшее увеличение концентрации железа приводит к монотонному убыванию теплопроводности. Представлен теоретический анализ электронной и фононной теплопроводности кристаллов HgSe:Fe с учетом эффектов, обусловленных упорядочением трехвалентных ионов железа. Показано, что как электронный, так и фононный вклады в теплопроводность при низких температурах являются возрастающими функциями концентрации железа в интервале $5 \cdot 10^{18} < N_{\text{Fe}} < (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Однако величина электронного вклада слишком мала, чтобы объяснить наблюдаемое в эксперименте увеличение теплопроводности. Анализ решеточного вклада показал, что аномальный рост теплопроводности обусловлен эффектом ослабления рэлеевского рассеяния фононов на системе ионов железа со смешанной валентностью и связан с пространственным упорядочением ионов Fe^{3+} .

1. Введение

В работах [1,2] были исследованы зависимости теплопроводности от температуры $\kappa(T)$ кристаллов HgSe с различной концентрацией мелких донорных примесей. Результаты расчетов зависимостей $\kappa(T)$ [2], приведенные в рамках теории Каллуэя [3], показали хорошее количественное согласие с экспериментальными данными. Установлено, что с ростом концентрации хаотически расположенных мелких донорных примесей величина теплопроводности уменьшается вследствие увеличения вероятности рэлеевского рассеяния фононов.

В отличие от полупроводников, легированных мелкими донорами, в кристаллах HgSe:Fe примеси железа образуют резонансный d -уровень на фоне сплошного спектра зоны проводимости [4]. При содержании железа $N_{\text{Fe}} \geq N^* = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ состояния зоны проводимости ниже d -уровня железа оказываются заполненными, уровень Ферми фиксируется на этом уровне и в кристаллах HgSe:Fe образуется состояние со смешанной валентностью (ССВ) из ионов Fe^{3+} – Fe^{2+} . В этом случае концентрация электронов проводимости и трехвалентных ионов железа стабилизируется таким образом, что $n_e = N_{\text{Fe}^{3+}} = N_+$, и с увеличением содержания железа возрастает концентрация нейтральных (в решетке кристалла) ионов $N_{\text{Fe}^{2+}} - N_0 = N_{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}^{3+}}$. В условиях ССВ кулоновское отталкивание положительных зарядов на ионах железа (d -дырок) приводит к пространственным корреляциям в их расположении: чем больше концентрация N_{Fe} , тем больше свободных мест для перерас-

пределения d -дырок и тем выше степень упорядочения коррелированной системы ионов (КСИ) Fe^{3+} [5]. При этом рассеяние электронов проводимости на КСИ Fe^{3+} ослабляется, а подвижность растет.

Явления электронного переноса в кристаллах HgSe:Fe, содержащих примеси железа со смешанной валентностью, к настоящему времени детально изучены как экспериментально, так и теоретически [4–10]. Гораздо меньше внимания уделялось исследованию особенностей релаксации импульса фононов в системах, содержащих ССВ. Единственной работой, в которой рассматривалось влияние корреляционных эффектов в системе ионов железа со смешанной валентностью на свойства фононной подсистемы кристаллов HgSe:Fe при низких температурах, является работа [11]. В ней установлено, что при $T < 12$ К зависимость термоэдс от содержания примесей железа имеет участок аномального роста в интервале концентраций $5 \cdot 10^{18} < N_{\text{Fe}} < (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Показано, что аномальный рост термоэдс обусловлен ослаблением рассеяния фононов на пространственно-коррелированной системе трехвалентных ионов железа.

Цель настоящей работы — исследование влияния межпримесных кулоновских корреляций в системе ионов железа со смешанной валентностью на рэлеевское рассеяние фононов и теплопроводность кристаллов HgSe:Fe при низких температурах. Будет показано, что рост степени пространственного упорядочения ионов железа приводит не только к увеличению подвижности электронов [6] и величины термоэдс [11], но также к заметному росту теплопроводности при достаточно низких температурах в интервале концентраций $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} < N_{\text{Fe}} < 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

[¶] Fax: (3232) 745244

E-mail: kullev@imp.uran.ru

^{¶¶} E-mail: arapova@imp.uran.ru

Для экспериментального наблюдения аномального роста теплопроводности необходимо выполнение двух условий. Во-первых, решеточный вклад в теплопроводность κ_{ph} исследуемых образцов должен преобладать над электронным вкладом κ_e . Во-вторых, основным механизмом релаксации импульса фононов должен быть механизм рэлеевского рассеяния. Как показали исследования термоэдс [1] и теплопроводности [2], эти условия выполняются в кристаллах HgSe:Fe в интервале температур $5\text{ К} < T < 15\text{ К}$. В работе [2] установлено, что электронный вклад в теплопроводность кристаллов HgSe уменьшается с понижением температуры и при $T \lesssim 10\text{ К}$ составляет менее 1% полной теплопроводности. В работе [1] показано, что механизм рэлеевского рассеяния играет существенную роль в релаксации импульса фононной системы и в значительной мере определяет величину термоэдс в кристаллах HgSe:Fe при низких температурах: с увеличением концентрации примесей железа от 10^{18} см^{-3} до $4 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ величина термоэдс в интервале температур (7–20) К уменьшается более чем в 20 раз.

Далее приводятся результаты измерений и количественный анализ зависимости теплопроводности от температуры и содержания железа.

2. Результаты экспериментов

Измерена теплопроводность $\kappa(T)$ на одиннадцати кристаллах HgSe:Fe с содержанием железа от 0 до $4 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ в интервале температур $7.5 < T < 60\text{ К}$. Для измерения теплопроводности использовался абсолютный метод (метод стационарного потока тепла), который подробно описан в работах [1,2]. В качестве датчиков температуры применялись термопары (Au + 0.012% Fe) – Cu. Основные характеристики исследованных образцов (концентрации железа N_{Fe} , электронов n_e , подвижность μ при $T = 4.2$ и 10 К) приведены в таблице. Средние размеры образцов составляли $(8 \times 2.0 \times 0.9)\text{ мм}^3$. Измеряемая разность температур не превышала 10% от средней температуры образца. Как видно из таблицы, для образцов 2 и 3 с $N_{Fe} < N^*$, у которых уровень Ферми расположен ниже донорного уровня железа, концентрация электронов превышает концентрацию железа. Это связано с наличием заряженных собственных дефектов, концентрация которых N_d в кристаллах HgSe:Fe обычно составляет $\sim (1-2) \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. Поэтому в образцах с $N_{Fe} < N^*$ концентрация электронов n_e равна полной концентрации заряженных центров $n_e = N_d + N_{Fe^{3+}} = N_i$. При $N_{Fe} > N^*$ уровень Ферми фиксирован на донорном уровне железа, и концентрация электронов не зависит от величины N_{Fe} (см. таблицу).

На рис. 1 приведены температурные зависимости полной теплопроводности $\kappa(T) = \kappa_{ph}(T) + \kappa_e(T)$ для образцов I–II. Как видно из рисунка, зависимости $\kappa(T)$ качественно отличаются для кристаллов HgSe:Fe с

малым ($N_{Fe} < N^*$) и большим ($N_{Fe} > N^*$) содержанием примесей железа. У образцов первой группы I–3 четко выражен рост $\kappa(T)$ с понижением температуры, обусловленный уменьшением вероятности фонон-фононного рассеяния (рис. 1, a). Для образца I с наименьшей концентрацией собственных дефектов наблюдается фононный максимум при $T \approx 15\text{ К}$. Отметим, что положение максимума и значения $\kappa(T)$ у этого образца согласуются с данными, полученными для кристалла HgSe с $N_i \approx 10^{18}\text{ см}^{-3}$ [1]. У кристаллов HgSe:Fe с большим содержанием примесей железа 9–11 характер зависимости $\kappa(T)$ качественно изменяется и рост теплопроводности, связанный с ослаблением фонон-фононного рассеяния, не наблюдается. Более того, величина $\kappa(T)$ в интервале 7–30 К слабо убывает при понижении температуры (рис. 1, a). Такие зависимости типичны для решеточной теплопроводности кристаллов в случае, когда доминирующим механизмом релаксации импульса фононов является механизм рэлеевского рассеяния фононов на точечных дефектах [12,13].

Для образцов HgSe:Fe с промежуточными концентрациями железа $(0.5-2) \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ характер зависимости $\kappa(T)$ в интервале (15–60) К определяется конкуренцией фонон-фононного и рэлеевского механизма рассеяния фононов. В результате у образцов 4–18 теплопроводность растет с понижением температуры, но значительно слабее, чем у кристаллов I–3 (рис. 1, b). Из рисунка также видно, что теплопроводность образцов 4, 5 при $T > 15\text{ К}$ значительно больше теплопроводности образцов 6, 8. Однако, при $T < 15\text{ К}$ величина $\kappa(T)$ для кристаллов в $N_{Fe} = (1-2) \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ резко возрастает с понижением температуры и при $T < 11\text{ К}$ становится больше теплопроводности образцов 4, 5 с $N_{Fe} = (5-8) \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$. Этот экспериментальный результат не согласуется с имеющимися теоретическими представлениями, согласно которым рост концентрации примесей железа должен приводить к росту рэлеевского рассеяния фононов и тем самым — к уменьшению величины теплопроводности при фиксированной температуре. Более наглядно концентрационная ”аномалия” теплопроводности видна на рис. 2, где приведены зависимости величины κ от концентрации примесей N_i . Для

Номер образца	$N_{Fe}, 10^{19}\text{ см}^{-3}$	$n_e, 10^{18}\text{ см}^{-3}$	$\mu, 10^4\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$		$N_i, 10^{18}\text{ см}^{-3}$
			$T = 4.2\text{ К}$	$T = 10\text{ К}$	
1	0	2.1	3.0	3.0	2.1
2	0.1	3.0	2.8	2.8	3.0
3	0.3	4.0	2.9	2.9	4.0
4	0.5	4.8	5.1	4.9	5.0
5	0.8	4.7	6.10	5.7	8.0
6	1	4.7	8.3	7.65	10
7	1	4.85	8.0	7.15	10
8	2	4.9	6.4	5.85	20
9	5	4.8	5.95	5.45	50
10	10	5.1	4.5	4.25	100
11	40	6.2	2.5	2.4	400

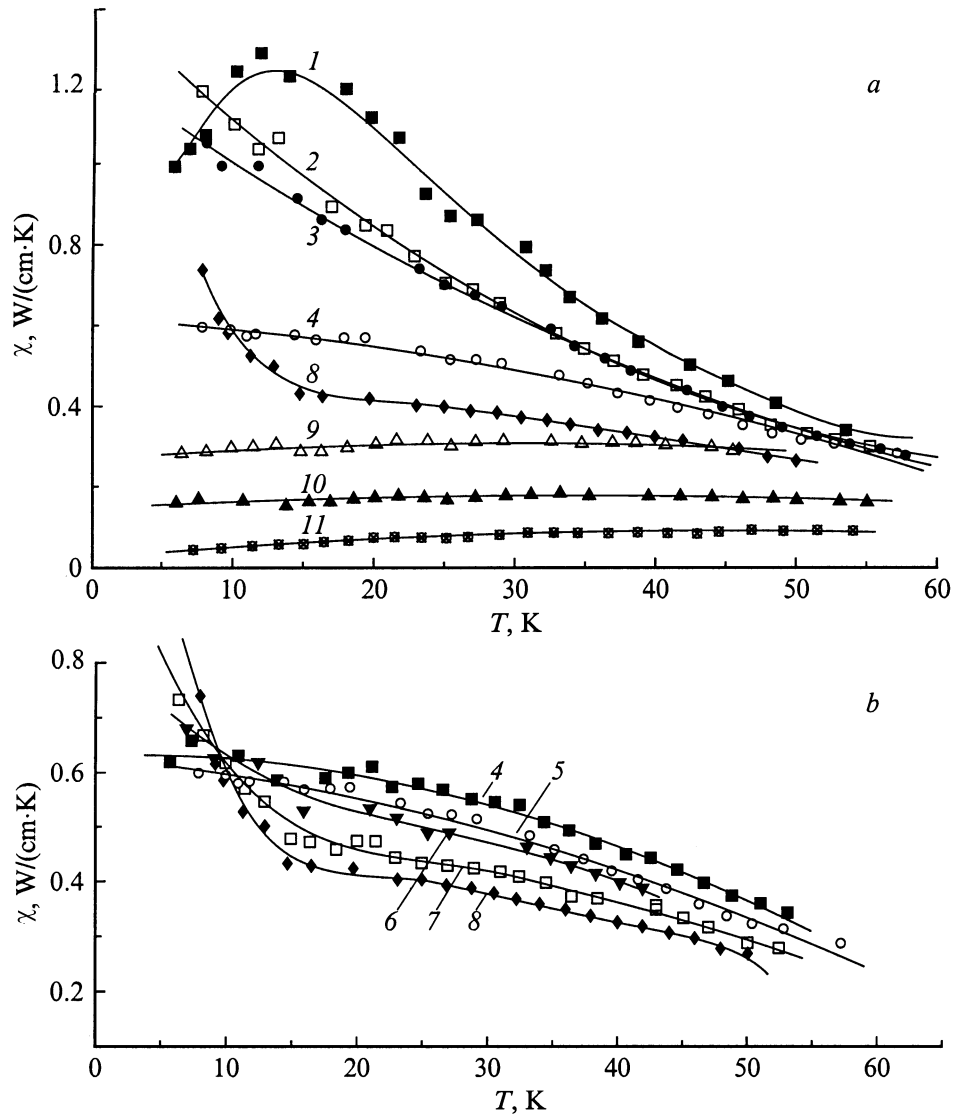


Рис. 1. Экспериментальные зависимости теплопроводности κ от температуры T в кристаллах HgSe:Fe с различным содержанием железа. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов в таблице.

образцов 1–3 она равна концентрации заряженных центров, а для образцов 4–11 — концентрации железа N_{Fe} . Как видно из рис. 2, зависимость $\kappa(N_i)$ при $T = 8$ К является немонотонной: с ростом N_i теплопроводность сначала убывает до значений $\kappa_{\text{min}} \approx 0.6$ Вт/(см·К) при $N_i = 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, затем увеличивается, достигая максимума $\kappa_{\text{max}} \approx 0.75$ Вт/(см·К) при $N_{\text{Fe}} \approx (1-2) \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Дальнейшее увеличение содержания железа приводит к монотонному уменьшению величины $\kappa(N_i)$, что, очевидно, обусловлено увеличением вероятности рэлеевского рассеяния фононов на нейтральных в решетке ионах Fe^{2+} . Дело в том, что при $N_{\text{Fe}} > N^*$ уровень Ферми фиксирован на донорном уровне железа, и с увеличением содержания примесей железа концентрация ионов Fe^{3+} остается постоянной, а возрастает только концентрация ионов Fe^{2+} . Таким образом, вместо ожидаемого умень-

шения теплопроводности в интервале концентраций железа $(0.5-2) \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, наблюдается ее рост, который при $T \approx 8$ К составляет $\sim 25\%$ от величины κ_{min} . Следует отметить, что рост $\kappa(N_{\text{Fe}})$ происходит в том же интервале концентраций, что и аномальное увеличение термоэдс [11] и подвижности электронов [4–6]. Поэтому можно предположить, что он также связан с увеличением степени пространственного упорядочения ионов Fe^{3+} . Заметим, что в образце 4 с $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ уже реализуется ССВ ионов железа, поскольку подвижность электронов (см. таблицу) заметно превышает значение $3 \cdot 10^4$ см 2 /(В·с), характерное для релаксации импульса электронов на хаотической системе ионов (ХСИ) с $N_i = 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ [6,14]. Для образца HgSe с такой концентрацией доноров величина теплопроводности, согласно [2], составляет $\kappa \approx 0.5$ Вт/(см·К), что

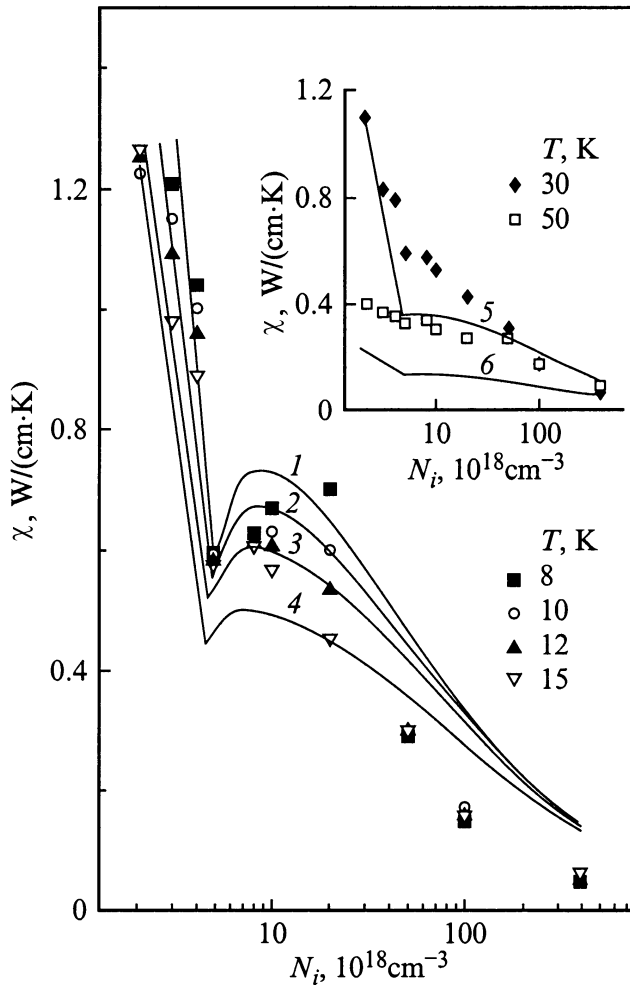


Рис. 2. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (символы) зависимости теплопроводности от содержания железа при температурах, указанных на рисунке. При расчете использованы следующие значения параметров фононного рассеяния: $E_1 = 0.7$ эВ, $c_L = 0.6$, $c_H = 2$, $c_{R+} = 3$, $c_{R0} = 0.1$, $c_U = 0.5$.

меньше значения $\kappa_{\min} \approx 0.6$ Вт/(см · К) для образца 4. Поэтому эффект возрастания теплопроводности в системе HgSe:Fe, содержащий ССВ ионов железа, относительно теплопроводности HgSe, содержащего ХСИ с $N_i = 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³, может заметно превышать величину ($\kappa_{\max} - \kappa_{\min}$) ≈ 0.15 Вт/(см · К).

Наблюдаемый в эксперименте аномальный рост $\kappa(N_i) = \kappa_{ph}(N_i) + \kappa_e(N_i)$ с увеличением N_i может быть связан либо с электронной, либо с фононной составляющей теплопроводности. Для образцов 10, 11 с помощью предложенного в работе [1] графического метода удалось выделить электронную компоненту теплопроводности $\kappa_e(T)$. Оказалось, что при $T \approx 10$ К ее величина не превышала 10^{-2} Вт/(см · К), что согласуется с оценкой из соотношения Видемана–Франца $\kappa_e = en_e\mu TL$, где μ — подвижность электронов, L — число Лоренца. Как показано в работе [9], для кристаллов HgSe:Fe при

$T < 30$ К в широком интервале концентраций

$$L = L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2.$$

Оценки электронной теплопроводности для образцов 6 и 7, имеющих максимальную подвижность электронов, сделанные с использованием закона Видемана–Франца и данных таблицы дают при $T = 10$ К значение $\kappa_e(N_i)$, не превышающее $(1.5-2) \cdot 10^{-2}$ Вт/(см · К). Таким образом, величина электронного вклада оказывается на порядок меньше экспериментально обнаруженного роста теплопроводности ($\kappa_{\max} - \kappa_{\min}$) $\approx 15 \cdot 10^{-2}$ Вт/(см · К). Следовательно, это рост обусловлен только решеточным вкладом. Поэтому можно предположить, что главной причиной низкотемпературной аномалии теплопроводности, как и термоэдс [11], является эффект ослабления рассеяния фононов на пространственно-коррелированной системе ионов Fe³⁺.

Далее приведен количественный анализ зависимостей теплопроводности от температуры и содержания примесей железа с учетом эффекта увлечения электронов фононами. В расчете учитывается рассеяния электронов на КСИ Fe³⁺, сплавленном потенциале и акустических фононах, а также основные механизмы релаксации импульса фононов. Учтено рэлеевское рассеяние фононов на пространственно упорядоченной системе ионов Fe³⁺.

3. Электронная теплопроводность

Исследования термоэдс кристаллов HgSe:Fe [11] показали, что эффект увлечения электронов фононами играет существенную роль и в значительной мере определяет величину термоэдс при температурах, меньших 20 К. Поэтому при анализе электронной теплопроводности этих кристаллов мы будем исходить из выражения, полученного в работе [15] с учетом как эффекта увлечения электронов фононами, так и их взаимного увлечения:

$$\kappa = \kappa_{ph} + L_0 \sigma T \left\{ 1 + \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) \times \left[D_F \Gamma C_2 + A_{ph}(\epsilon_F) (D_5 + D_A - 2D_4) \right] \right\}. \quad (1)$$

где $\sigma = en\mu$ — электропроводность, $A_{ph}(\epsilon_F)$ — параметр, определяющий вклад фононного увлечения в термоэдс

$$\alpha_{ph} = -\frac{k_B}{e} A_{ph}(\epsilon_F),$$

Γ — параметр взаимного увлечения, равный отношению времени свободного пробега электронов ко времени, в течение которого импульс, переданный электронами в фононную подсистему, возвращается обратно электронам; коэффициенты D_i определены в работе [15]. Оценки показывают, что при $T \approx 10$ К для кристаллов HgSe:Fe величины $A_{ph}(\epsilon_{Fe}) < (0.1-0.2)$, $\Gamma \approx 10^{-3}$,

$k_B T / \varepsilon_F \approx 10^{-2}$ (значения параметров те же, что и в работе [11]) и вкладом эффектов электрон-фононного увлечения в электронную теплопроводность можно пренебречь.

Эффект неомонотонной зависимости теплопроводности $\kappa(N_{Fe})$ кристаллов HgSe:Fe наблюдается при температурах, меньших 15 К. В этой области температур доминирует упругое рассеяние электронов на КСИ Fe³⁺ и сплавном потенциале [6,7], и эффективный фактор Лоренца $L \approx L_0$ [9]. Поэтому для оценки электронной теплопроводности κ_e можно воспользоваться законом Видемана–Франца. Учитывая результаты [6], выражение для κ_e может быть представлено в виде

$$\kappa_e = \kappa_e^* \frac{\mu}{\mu^*} \frac{n_e}{N^*} T, \quad (2)$$

где n_e — концентрация электронов, $\kappa_e^* \approx 5.3 \cdot 10^{-4}$ Вт/(см · К) — теплопроводность, а $\mu^* = 3 \cdot 10^4$ см²/(В · с) — подвижность электронного газа с $n_e = N^*$ при рассеянии электронов на хаотической системе ионов (ХСИ) с концентрацией $N_i = N^*$, а

$$\mu = \mu^* \left(\frac{1 + 2\varepsilon_d/\varepsilon_g}{1 + 2\varepsilon_F/\varepsilon_g} \right)^2 \times \Phi_{ВН}^* \left\{ \Phi_c + \Lambda \left[2 \left(\frac{N_0}{N_+} \right)^{1/2} \Phi_{+0} + \frac{\Lambda}{2} \frac{N_0}{N_+} \right] \right\}^{-1}. \quad (3)$$

Здесь $\varepsilon_d = \varepsilon_F = 210$ мЭВ, $\varepsilon_g = 220$ мЭВ, $\Phi_{ВН}^* \approx 2.26$ [6], $\Lambda = 0.1$ — параметр сплавного рассеяния;

$$\Phi_c(k_F) = 2 \int_0^1 \frac{x^3 S(2k_F x)}{(x^2 + b_s^{-1})^2} dx,$$

$$\Phi_{+0} = 1 - b_s^{-1} \ln(1 + b_s), \quad b_s = (2k_F r_s)^2. \quad (4)$$

Структурный фактор $S(q)$, характеризующий степень пространственного упорядочения КСИ Fe³⁺, определен в [6], для ХСИ $S(q) = 1$ и $\Phi_c = \Phi_{ВН}$. В случае произвольных по величине кулоновских корреляций структурный фактор вычисляется в приближении Перкуса–Йефика для модельной системы твердых сфер. Использование этой аппроксимации оправдано тем, что в условиях образования ССВ ионов Fe²⁺–Fe³⁺ на уровне Ферми ($N_{Fe} > N^*$) из-за кулоновского отталкивания прежде всего удаляются наиболее близко расположенные d -дырки (положительные заряды на ионах железа). Это обеспечивает максимальный выигрыш свободной энергии и приводит к образованию корреляционных сфер радиусом $r_c = d$ (d — диаметр твердой сферы) вокруг каждого иона Fe³⁺, в которой нет других d -дырок [5]. Степень упорядочения в такой системе характеризуется параметром упаковки $\eta = \pi d^3 N_+ / 6$, который равен отношению объема, занятого твердыми сферами, к полному объему системы.

С ростом температуры усиливается миграция d -дырок между ионами Fe²⁺ и Fe³⁺, система ионов Fe³⁺ все более хаотизируется, степень пространственного упорядочения и радиус корреляционной сферы уменьшается. В приближении ”мягких сфер” [10] изменение параметра упаковки $\eta(T)$ и диаметра $d(T)$ определяются выражениями

$$d(T) = d_0 \left(1 - \frac{\Delta r(T)}{d_0} \right), \quad \frac{\Delta r}{d_0} = \beta_1 \left[\sqrt{1 + \beta_2 T} - 1 \right]. \quad (5)$$

Здесь d_0 — диаметр твердой сферы при $T = 0$; β_1, β_2 — параметры, зависящие в общем случае от концентраций N_+ и N_0 , от параметра упаковки и от радиуса экранирования, определены в [10].

Выражения (2)–(5) позволяют проанализировать зависимости электронной теплопроводности как от температуры, так и от концентрации примесей железа. На рис. 3 приведены зависимости $\kappa_e(N_{Fe})$ для кристаллов HgSe:Fe в отсутствие собственных дефектов при различных температурах. Как видно из рисунка, эти зависимости неомонотонны и отличаются от зависимости подвижности электронов $\mu(N_{Fe})$ [5,6]. В интервале концентраций $10^{18} < N_{Fe} < 4.5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ подвижность убывает из-за увеличения эффективной массы носителей тока с повышением уровня Ферми, тогда как электронная теплопроводность в этом интервале слабо возрастает благодаря увеличению концентрации носителей тока. В интервале концентраций $4.5 \cdot 10^{18} < N_{Fe} < (1-2) \cdot 10^{19}$ см⁻³ электронная теплопроводность резко возрастает, увеличиваясь примерно в 3 раза при $T \approx 10$ К, что обусловлено ростом степени пространственного упорядочения КСИ Fe³⁺ и ослаблением рассеяния электронов. Однако абсолютные значения κ_e в области максимума составляют примерно $2 \cdot 10^{-2}$ Вт/(см · К), что на порядок меньше экспериментально измеренного увеличения теплопроводности в этом интервале концентраций.

Таким образом, увеличение электронной теплопроводности с ростом степени пространственного упорядочения КСИ Fe³⁺ не может объяснить наблюдаемого в эксперименте увеличения теплопроводности кристаллов HgSe:Fe.

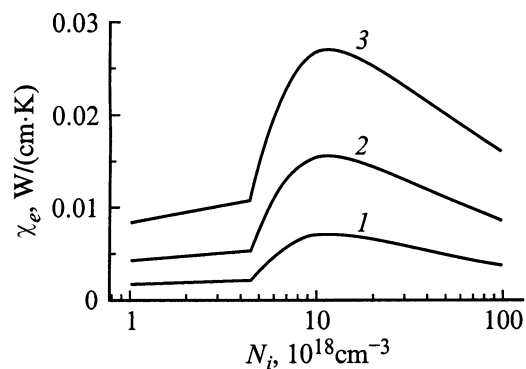


Рис. 3. Рассчитанные зависимости электронной теплопроводности от содержания железа при температуре T, K : 1 — 4, 2 — 10, 3 — 20.

4. Решеточная теплопроводность

При анализе решеточного вклада в теплопроводность кристаллов HgSe:Fe мы будем пользоваться, как и в работе [2], подходом, развитым Каллуэем [12], который является наиболее разработанным и широко используется в практических расчетах [2,14,15], поскольку позволяет ограничиться минимальным числом варьируемых параметров. В этом подходе учитывается особая роль процессов нормального рассеяния фононов, которые не приводят к релаксации импульса фононов, а лишь к перераспределению импульса между фононами. Выражение для фононной теплопроводности в этой модели имеет вид

$$\kappa_{\text{ph}} = \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \frac{k_B}{2\pi^2 s} (J_1 + \beta J_2), \quad (6)$$

где $s = 3(1/s_l + 2/s_t)^{-1}$ — средняя скорость звука, s_l, s_t — скорости продольного и поперечного звука,

$$J_1 = \int_0^{x_d} dx \frac{f(x)}{\nu_{\text{ph}}(x)}, \quad J_2 = \int_0^{x_d} dx \frac{\nu_{\text{ph}N}(x)}{\nu_{\text{ph}}(x)} f(x), \quad \beta = \frac{J_2}{J_3}, \quad (7)$$

$$J_3 = \int_0^{x_d} \nu_{\text{ph}N}(x) [1 - \nu_{\text{ph}N}(x)/\nu_{\text{ph}}(x)] f(x) dx,$$

$$f(x) = x^4 \exp x (\exp x - 1)^{-2},$$

где $x = \hbar\omega_q/k_B T$, $x_d = \Theta_d/T$, Θ_d — температура Дебая, $\nu_{\text{ph}N}(x)$ — частота релаксации фононов в нормальных процессах рассеяния (механизм Херринга), $\nu_{\text{ph}}(x)$ — полная частота релаксации фононов. Как показали исследования теплопроводности [2] и термоэдс увлечения [11], основной вклад в релаксацию импульса фононов при низких температурах вносят следующие механизмы.

Процессы переброса с частотой $\nu_{\text{ph}U} = B_U T^3 \omega^2 \times \exp(-\Theta_d/aT) = \Lambda_U x^2$, где $\Lambda_U = B_U \exp(-T_U/T)$, $\Theta_d = 151$ К, $B_U = (2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-17}$ c/K³ [2], $T_U = 123$ К, что соответствует предельной энергии продольных фононов на границе зоны Бриллюэна.

Механизм Херринга: частота релаксации $\nu_{\text{ph}N} = B_N T^3 \omega^2 = \Lambda_N x^2$, где $B_N = (3 \pm 0.8) \cdot 10^{-22}$ c/K³ [2].

Рассеяние фононов на электронах с частотой $\nu_{\text{phe}} = \nu_{\text{phe}}^0 x$,

$$\nu_{\text{phe}}^0 = \frac{E_1^2 m(\varepsilon)}{2\pi \rho \cdot \hbar^3} qT.$$

Рассеяние на границах образца с частотой $\nu_{\text{ph}L} = c_L s / (L_1 L_2)^{1/2} = \nu_{\text{ph}L}^0 c_L$, $c_L = f / (2 - f)$, где f — доля фононов, рассеянных диффузно границами образца, L_1, L_2 — поперечное сечение образца.

Механизм Рэлея: частота релаксации фононов при рассеянии на хаотически распределенных заряженных центрах Fe³⁺ и нейтральных (в решетке) центрах Fe²⁺ в

приближении точечных дефектов определяется выражением [16,17,11]

$$\nu_{\text{ph}R} = \nu_{\text{ph}R+} + \nu_{\text{ph}R0} = c_{R+} \Lambda_{R+} (N_+ + c_{R0} N_0) x^4, \quad (8)$$

где $\Lambda_{R+} = A_+ s^4 q_T^4$, константа A_+ определяет вероятность рассеяния фононов на собственных дефектах в кристаллах HgSe; из анализа экспериментальных данных [2] получена оценка $A_+ = 12.1 \cdot 10^{-40}$ см⁴/с. Согласно [2,12], величина A_+ может различаться более чем на порядок для различного типа примесей из-за различия в сечении рассеяния фононов. Параметр c_{R+} показывает, во сколько раз вероятность рассеяния на ионах Fe³⁺ отличается от вероятности рассеяния на собственных дефектах в кристаллах HgSe. Константа $c_{R0} = A_0/A_+$ показывает, во сколько раз сечение рассеяния фононов на нейтральных в решетке ионах Fe²⁺ меньше, чем на заряженных Fe³⁺. Согласно оценкам [11], полученным из анализа фононной компоненты термоэдс для кристаллов HgSe:Fe, $c_{R+} = 2$, а $c_{R0} = 0.15$. Приближение точечных дефектов является оправданным для примесей замещения, изотопов, вакансий, межузельных атомов, возмущающий эффект которых локализован в пределах элементарной ячейки. Очевидно, что это приближение является хорошим для примесей замещения Fe²⁺. При рассеянии длинноволновых акустических фононов точечный дефект ведет себя как малая область кристалла с отличающейся плотностью и упругими свойствами. Приближение точечных дефектов для заряженных центров в полупроводниках широко используется в практических расчетах [2,12,13], хотя правомерность его не столь очевидна. Дело в том, что радиус действия потенциала заряженного центра в полупроводниках определяется радиусом экранирования r_s . Для кристаллов HgSe:Fe с $n_e = N^* = 4.5 \cdot 10^{18}$ см⁻³, $r_s \approx 5 \cdot 10^{-7}$ см $\approx 10a_0$ (a_0 — постоянная решетки), а среднее расстояние между ионами Fe³⁺ составляет $R_+ \approx 6 \cdot 10^{-7}$ см. Поэтому в действительности возмущающий эффект иона Fe³⁺ (изменение силовых постоянных и деформации решетки) захватывает не одну, а значительно большее число элементарных ячеек. Поскольку сечение рэлеевского рассеяния фононов пропорционально квадрату области возмущения кристалла [18], вероятность рассеяния фононов на ионах Fe³⁺ должна быть значительно больше, чем на ионах Fe²⁺. Поэтому значение $c_{R0} = 0.15$, полученное в [11], не является удивительным. Детальное исследование влияния различного типа примесей на теплопроводность кристаллов Ge, Si показали [12,13], что легирование нейтральными примесями значительно слабее подавляет теплопроводность, чем заряженными, причем с понижением температуры это подавление усиливается. Таким образом, эти исследования согласуются с выводом, полученным в работе [11], о том, что нейтральные примеси намного слабее рассеивают фононы, чем заряженные.

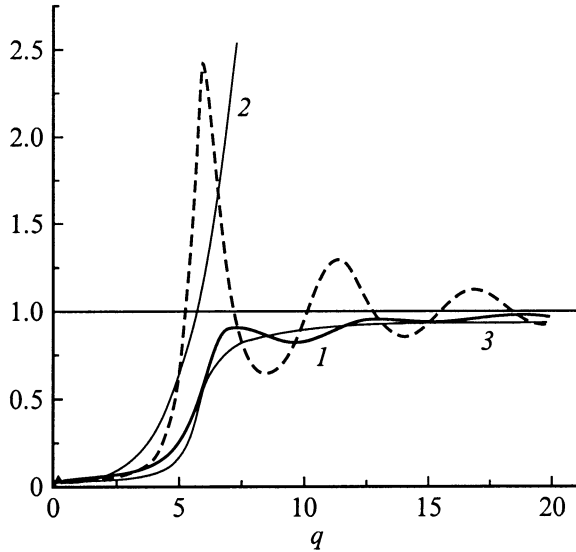


Рис. 4. Зависимости функций $J(q)$ (1), $S(q)$ (2), $\tilde{J}(q)$ (3) и $\tilde{S}(q)$ (штриховая линия) от волнового вектора q .

При вычислении частоты релаксации фононов на коррелированной системе ионов железа пространственное упорядочение ионов Fe^{3+} учтем через структурный фактор $S(q)$ аналогично тому, как это сделано в [11]. Тогда для частоты релаксации фононов на ССВ ионов железа может быть получено следующее выражение:

$$\nu_{\text{phR}}(x) = c_{\text{R}+} \left(N_+ J(q) + c_{\text{R}0} N_0 \right) \Lambda_{\text{R}+} x^4, \quad (9)$$

$$J(q) = \int_0^1 u S(2qu) du.$$

При низких температурах $T \leq 10$ К основной вклад в теплопроводность, как и в фононную компоненту термоэдс, вносят длинноволновые акустические фононы. Поэтому при вычислении частоты релаксации $\nu_{\text{phR}}(x)$ в работе [11] структурный фактор $S(q)$ был разложен в ряд по степеням q до членов q^4 , и для величин $J(q)$, $\nu_{\text{phR}}(x)$ были получены аналитические выражения ($J(q) = \tilde{S}(x)$). Однако для расчета теплопроводности при более высоких температурах это приближение оказывается недостаточным (см. рис. 4). При больших q величина $\tilde{S}(x)$ монотонно возрастает, тогда как $J(q)$ стремится к насыщению, оставаясь при этом меньше единицы. В данной работе для упрощения численных расчетов мы использовали интерполяционную формулу для $J(q)$, полученную из разложения прямой корреляционной функции $C(q)$ в ряд по степеням q и непосредственно интегрирования структурного фактора $S(q) = [1 - nC(q)]^{-1}$:

$$\tilde{J}(q) = S(0) + [1 - S(0)] \times \frac{1}{\pi} [\arctg(2u_T - \xi) - \arctg(-\xi)], \quad (10)$$

где $\xi = (1 + 1.7\eta) \sqrt{S(0)/S(1)}$. Величины $S(0)$ и $S(1)$ определены в [11]. Как видно из рис. 4, во всем интервале

волновых векторов q величины $\tilde{J}(q)$ и $J(q)$ находятся в разумном согласии друг с другом. Результирующее выражение для частоты релаксации фононов в кристаллах $\text{HgSe}:\text{Fe}$ с учетом пространственного упорядочения КСИ Fe^{3+} может быть представлено в виде

$$\nu_{\text{ph}}(x) = c_L \nu_{\text{phL}}^0 + \nu_{\text{phR}}^0 x + c_H \Lambda_H x^2 + c_U \Lambda_U x^2 + c_{\text{R}+} \left[N_+ \tilde{J}(q) + c_{\text{R}0} N_0 \right] \Lambda_{\text{R}+} x^4. \quad (11)$$

В выражении (11) в явном виде выделены подгруппочные параметры c_H , c_U , $c_{\text{R}+}$, $c_{\text{R}0}$, которые характеризуют отличие свойств кристаллов HgSe с собственными дефектами [2] от кристаллов $\text{HgSe}:\text{Fe}$, исследованных нами. Для значений параметров фононного рассеяния [2] величины $c_H = c_{\text{R}+} = 1$. Формулы (6)–(11) позволяют рассчитать зависимости решеточной теплопроводности от температуры и содержания примесей железа для кристаллов $\text{HgSe}:\text{Fe}$.

5. Обсуждение результатов

При расчете теплопроводности были использованы те же значения параметров, что и в работах [11], а именно $m(\varepsilon) = m_n(1 + 2\varepsilon/\varepsilon_g)$, $\varepsilon_g = 0.22$ эВ, эффективная масса электрона на дне зоны проводимости $m_n = 0.02m_0$, где m_0 — масса свободного электрона, $s = 1.95 \cdot 10^5$ см/с. Результаты расчета зависимости $\kappa(N_{\text{Fe}})$ изображены сплошными линиями на рис. 2. Значения параметров фононного рассеяния $E_1 = 0.7$ эВ, $c_L = 0.6$, $c_H = 2$, $c_{\text{R}+} = 3$, $c_{\text{R}0} = 0.1$, $c_U = 0.5$, использованных в расчетах $\kappa(N_{\text{Fe}})$, фактически совпадают с полученным в работе [11]. Как видно из рисунка, согласие рассчитанных зависимостей $\kappa(N_{\text{Fe}})$ с экспериментальными данными при $T < 15$ К является вполне удовлетворительным. При фиксированной температуре вклад нормальных процессов рассеяния фононов, процессов переброса и фонон-электронного взаимодействия в частоту релаксации фононов остается постоянным. Все изменение теплопроводности обусловлено изменением концентрации примесей железа и влиянием собственных дефектов. Поэтому в отсутствие пространственных корреляций для образцов с $N_{\text{Fe}} < 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, когда уровень Ферми расположен ниже d -уровня железа, увеличение концентрации заряженных центров $N_i = N_{\text{Fe}} + N_d$ приводит к увеличению рэлеевского рассеяния фононов и, соответственно, к достаточно резкому уменьшению теплопроводности. В интервале концентраций $5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3} < N_{\text{Fe}} < (1-2) \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ уровень Ферми фиксирован на донорном уровне железа (см. таблицу) и увеличение содержания железа приводит к росту концентрации нейтральных (в решетке) ионов Fe^{2+} и, соответственно, степени пространственного упорядочения ионов Fe^{3+} . При этом рэлеевское рассеяние фононов на КСИ Fe^{3+} ослабляется, а теплопроводность возрастает в указанном интервале концентраций. Увеличение $\kappa(N_{\text{Fe}})$ при $T = 8$ К составляет примерно 25% от величины κ_{min} . Плавное уменьшение теплопроводности при

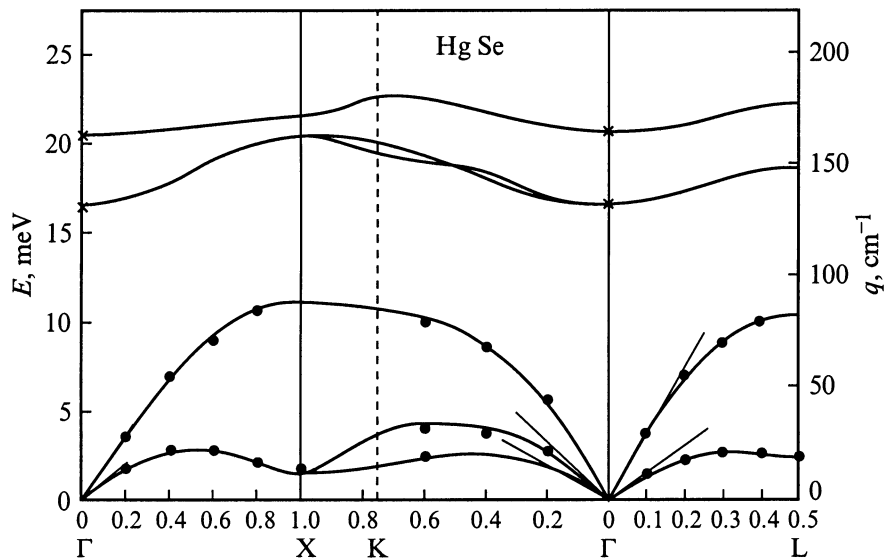


Рис. 5. Фононный спектр кристаллов HgSe [18].

$N_{\text{Fe}} > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ обусловлено ростом вероятности рэлеевского рассеяния фононов на нейтральных в решетке ионах Fe^{2+} с увеличением их концентрации. Что касается некоторого разброса экспериментальных точек относительно рассчитанных кривых, то он обусловлен наличием в образцах неконтролируемых собственных дефектов [14].

С увеличением температуры усиливаются как фонон-фононные процессы рассеяния, так и миграция d -дырок между заряженными и нейтральными в решетке ионами железа (см. разд. 3). При этом степень пространственного упорядочения системы ионов железа со смешанной валентностью ослабляется, и при $T > 15 \text{ K}$ эффект немонотонной зависимости теплопроводности исчезает, хотя характерные изломы на кривых $\kappa(N_{\text{Fe}})$ сохраняются вплоть до $T \approx 20 \text{ K}$ (рис. 2).

Следует отметить, что для объяснения необычной зависимости решеточной теплопроводности от содержания железа мы сделали ряд упрощающих предположений: во-первых, приняли дебаевское приближение для спектра акустических фононов; во-вторых, для трех ветвей фононного спектра использовали среднюю скорость звука $s = 3(1/s_l + 2/s_t)^{-1}$. Однако использование этих приближений для HgSe является разумным лишь при достаточно низких температурах $T < 10 \text{ K}$, когда основной вклад в теплопроводность вносят длинноволновые фононы, для которых $\omega_q = sq$. При анализе теплопроводности в более широкой температурной области следует учитывать отдельно вклады продольных и поперечных фононов. Дело в том, что дисперсионные кривые для поперечных фононов в этих кристаллах имеют два экстремума и значительные плоские участки [18] (см. рис. 5). Это приводит к появлению двух пиков в плотности состояний поперечных фононов, наиболее существенным из которых является низкоэнергетиче-

ский. Он соответствует фононам вблизи границы зоны Брюллюэна, энергия которых $\hbar\omega_{g/2} \approx k_B T_g$, где $T_g \approx (30-35) \text{ K}$, волновой вектор $g/2$ соответствует границе зоны Брюллюэна [18]. Фононы с волновыми векторами, соответствующими пикам плотности состояний, дают малый вклад в теплопроводность из-за того, что групповая скорость этих фононов $\partial\omega_q/\partial q \approx 0$. Однако они могут существенно повлиять на частоты релаксации длинноволновых фононов как в нормальных процессах рассеяния, так и в процессах переброса. В связи с этим процессы переброса для поперечных фононов будут вымораживаться при существенно более низких температурах, чем для продольных. Согласно модели Холланда [8,19], для поперечных фононов необходимо выделить участок дебаевского спектра $\omega_1 < \omega_{\text{max}}$ ($q \leq q_{\text{max}}$) и отдельно учесть вклад коротковолновых поперечных фононов в области аномальной дисперсии $q_{\text{max}} < q < g/2$. Поскольку максимальная частота поперечных фононов $\hbar\omega_{\text{max}} \approx k_B T_{\text{max}}$ ($T_{\text{max}} = 50 \text{ K}$), а $\hbar\omega_{g/2} \approx k_B T_g$, можно ожидать, что область аномальной дисперсии фононного спектра (рис. 5) будет вносить заметный вклад в теплопроводность уже при $T > 15 \text{ K}$. Анализ температурной зависимости $\kappa(T)$ в рамках модели Каллуэя [3] без учета вклада коротковолновых поперечных фононов подтверждает это предположение. При $T \leq 12 \text{ K}$ результаты расчета $\kappa(T)$ хорошо согласуются с экспериментальными данными, тогда как при $T \geq 15 \text{ K}$ они лежат заметно ниже, и с увеличением температуры это расхождение возрастает (см. вставку к рис. 2). Поэтому для адекватной интерпретации зависимости $\kappa(T)$ в широкой температурной области необходимо учесть особенности фононного спектра кристаллов HgSe;Fe (рис. 5) в рамках модифицированного подхода Холланда, развитого в [19]. Однако этот расчет требует отдельного рассмотрения и будет представлен позднее.

6. Заключение

В данной работе главное внимание мы уделили количественному объяснению нового эффекта — ослабления рассеяния фононов на пространственно-коррелированной системе ионов Fe^{3+} . Это эффект является причиной аномальной зависимости теплопроводности от концентрации железа при низких температурах, когда коротковолновые поперечные фононы в значительной мере выморожены. Следовательно, можно надеяться, что дебаевское приближение для спектра фононов, принятое нами при анализе зависимости решеточной составляющей теплопроводности от содержания железа, является вполне оправданным.

Список литературы

- [1] С.А. Алиев, Л.Л. Коренблит, С.С. Шалыт. ФТТ **8**, 705 (1966).
- [2] C.R. Whitset, D.A. Nelson, J.G. Broerman. Phys. Rev. B, **7**, 4625 (1973).
- [3] J. Callaway. Phys. Rev., **113** (4), 1046 (1959).
- [4] И.М. Цидильковский, УФН, **162**, 63 (1992).
- [5] И.Г. Кулеев. ФТТ, **39**, 250 (1997).
- [6] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ, **102**, 163 (1992).
- [7] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ, **103**, 1447 (1993).
- [8] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ФТП, **28**, 937 (1994).
- [9] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, А.Т. Лончаков, И.М. Цидильковский. ЖЭТФ, **106**, 1205 (1994).
- [10] И.Г. Кулеев, И.И. Ляпилин, И.М. Цидильковский. ФТТ, **102**, 163 (1995).
- [11] И.Г. Кулеев, А.Т. Лончаков, И.Ю. Арапова, Г.И. Кулеев. ЖЭТФ. **114** (7), 199 (1998).
- [12] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников* (М., Наука, 1972).
- [13] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. *Дефекты в кристаллах и теплопроводность* (Л., Наука, 1972).
- [14] I.G. Kuleyev, N.K. Lerinman, L.D. Sabirzyanova, G.L. Shtrarenin, S.Yu. Paranchich. Semicond. Sci. Techn., **12**, 840 (1997).
- [15] И.Г. Кулеев. ФММ, **87** (6), 5 (1999).
- [16] Дж. Рэлей. *Теория звука* (М., Гостехиздат, 1955).
- [17] P.G. Klemens. Proc. Phys. Soc., **68**, 1113 (1955).
- [18] Н. Кера, Т. Giebultowicz. Physica Scripta, **25**, 807 (1982).
- [19] M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin, M. Cardona, A.B. Zhernov, A.V. Inyuskin, A. Taldenkov, V.I. Ozhogin, K.K. Itoh, E.E. Haller. Phys. Rev. B, **56** (15), 9431 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

Phonon scattering by a spatially correlated system of iron ions and a low-temperature anomaly of the thermal conductivity in HgSe:Fe crystals

I.G. Kuleyev, A.T. Lonchakov, I.Yu. Arapova

Institute of Metal Physics,
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620219 Ekaterinburg, Russia

Abstract The thermal conductivity of HgSe:Fe crystal with different iron content has been measured in the temperature range 8–60 K. It is found that at $T < 12$ K the dependence of the thermal conductivity of iron content $\kappa(N_{\text{Fe}})$ is non-monotonic: the value of $\kappa(N_{\text{Fe}})$ first decreases as the iron concentration increases up to $N_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and then rises reaching its maximum at $N_{\text{Fe}} = (1-2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, resumins the decrease with further increase in iron concentration. It is shown that the observed increase in thermal conductivity occurs due to reduction of the phonon scattering rate by the iron ion system with mixed valence, which results in increase of the degree of the spatial ordering of trivalent iron ions. A theoretical treatment of the effect observed is presented.