

Термоэдс увлечения электронов фононами в легированном висмуте

© В.Д. Каган, Н.А. Редько, Н.А. Родионов, В.И. Польшин, О.В. Зотова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nikolaj.a.redko@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2003 г.)

В висмуте, легированном донорной примесью теллура ($0 < c \leq 0.07$ ат.% Te), при низких температурах ($2 < T < 80$ К), преобладает фоннная составляющая термоэдс, которая с ростом концентрации примеси смещается в область высоких температур. Температурная и концентрационная зависимость фоннной термоэдс легированного висмута удовлетворительно описываются построенной теорией фоннного увлечения электронов для сильно анизотропного электронного спектра, в которой учитывается как простое, так и двухступенчатое фоннное увлечение.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта ведущих научных школ № НШ-2200.2003.2

1. Введение

Легирование висмута донорной примесью теллура приводит к раскомпенсации носителей заряда полуметалла, и в результате этого концентрация электронов может увеличиться по сравнению с концентрацией дырок настолько, что они станут единственными носителями заряда в явлениях переноса. Вследствие этого при низких температурах сильно возрастает величина электронной термоэдс, обусловленная увлечением электронов фононами [1]. В теоретических работах [2–4] показано, что в полуметаллах и полупроводниках, в которых тепловой импульс фононов существенно превосходит характерный импульс электронов, а следовательно, и характерный импульс фононов, взаимодействующих с электронами, увлечение электронов фононами может иметь двухступенчатый характер. При этом важную роль играет неравновесное состояние тепловых фононов, которые благодаря нормальным фонно-фоннным столкновениям передают дополнительный импульс дотепловым фононам, а те в свою очередь электронам. При этом, когда нормальные фонновые процессы столкновений преобладают над резистивными, термоэдс увлечения сводится в основном к термоэдс двухступенчатого фоннного увлечения.

В чистых и совершенных образцах висмута для фоннной термоэдс и фоннного коэффициента эффекта Нернста–Эттинггаузена при низких температурах ($3 < T < 9$ К) наблюдалась экспоненциальная температурная зависимость [5–8]. Эта зависимость характерна для времени релаксации процессов переброса фононов (Umklapp process), которые являются в чистом висмуте резистивными фонновыми процессами. Авторы названных выше экспериментальных работ связывают эту зависимость с двухступенчатым фоннным увлечением носителей заряда.

В настоящей работе анализируется термоэдс фоннного увлечения в легированном висмуте при низких температурах.

2. Образцы и методика эксперимента

Измерение температурной зависимости термоэдс, теплопроводности и удельного сопротивления производилось на монокристаллических образцах висмута, легированного донорной примесью теллура. Образцы вырезались на электроэрозионной установке из средней части монокристаллического слитка, выращенного методом горизонтальной зонной перекристаллизации. Вырезанные образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов размером $2.5 \times 2.5 \times 30$ мм, грани которых были перпендикулярны кристаллографическим осям C_1 , C_2 , C_3 . Наибольший размер образцов совпадал либо с биссекторной осью C_1 , либо с тригональной осью C_3 . Вырезанные образцы травились в растворе $C_2H_5OH-HNO_3$ (1 : 1).

Исследуемый образец с нагревателями на торцах припаявался ко дну вакуумной камеры ($\varnothing \approx 18$ мм), которая погружалась в термостатирующую жидкость (гелий, водород, азот). Нагреватель у дна камеры образца служил для регулирования средней температуры, а нагреватель на другом его конце служил для создания градиента температуры (∇T) на образце. Измерение температуры производилось в двух поперечных сечениях образца на расстояниях $l_T \cong 15$ мм при постоянном потоке тепла: в области температур $1.5 < T < 40$ К угольными термометрами сопротивления, а в области температур $30 < T < 80$ К медь-константовыми термометрами. Термоэдс исследуемых образцов измерялась в паре с медью, для которой абсолютная термоэдс не превышала $1 \mu V/K$ во всей исследуемой области температур. Экспериментальные данные термоэдс приведены ниже без учета этой малой добавки.

3. Экспериментальные результаты

Легирование висмута донорной примесью теллура приводит к раскомпенсации носителей заряда, поскольку в чистом висмуте концентрация электронов равна

Основные параметры для исследованных образцов висмута, легированного донорной примесью теллура

№ образца	$c, 10^{-2} \text{ at.\% Te}$	$n_L, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$p_T, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$E_{FL}, \text{ meV}$	$E_{FT}, \text{ meV}$	$\Theta_{1e}, \text{ K}$	$\Theta_{2e}, \text{ K}$
1	0.06	3.5	2.4	33	11	1.1	16
2	0.25	5.9	0.48	40	4	1.3	19
3	0.4	7.2	0.05	43	0.8	1.4	20
4	1	22	—	64	—	2	29
5	2	47	—	84	—	2.6	38
6	3.6	69	—	96	—	2.9	43
7	5	111	—	113	—	3.4	50
8	7	149	—	125	—	3.8	55
9	1	22	—	64	—	2	29

Примечание. Концентрация: теллура (c), L — электронов (n_L), T -дырок (p_T); энергия Ферми L -электронов (E_{FL}) и T -дырок (E_{FT}); электронные дебаевские температуры (Θ_{1e} и Θ_{2e}). Наибольший размер для образцов с № 1 по 8 совпадает с направлением кристаллографической оси C_1 , а для образца № 9 — с кристаллографической осью C_3 .

концентрации дырок ($n_0 = p_0 \cong 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). В наших экспериментах концентрация электронов в легированных образцах висмута увеличивается от $3.5 \cdot 10^{17}$ до $1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Основные параметры исследованных образцов легированного висмута представлены в таблице.

При легировании висмута проводимость сначала резко уменьшается от величины $\sim 4 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ в чистом висмуте до величины $\sim 4 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при леги-

ровании висмута $\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ at.\% Te}$. Дальнейшее легирование висмута приводит к медленному росту проводимости. Минимум проводимости в зависимости от концентрации примеси теллура соответствует ситуации, когда уровень Ферми приближается к потолку зоны дырок в висмуте. При большем легировании висмута уровень Ферми поднимается выше потолка зоны дырок, и при этом электроны становятся единственными носителями заряда в явлениях переноса. Увеличение концентрации электронов при легировании висмута не приводит к пропорциональному увеличению проводимости и это связано с уменьшением подвижности электронов из-за рассеяния их на легирующей примеси ($\sigma = en\mu$, где n и μ — концентрация и подвижность электронов).

Электронный газ для исследованных образцов висмута в области примесной проводимости ($T < 60 \text{ K}$) является вырожденным, а поверхность Ферми состоит из трех электронных эллипсоидов с центрами в L -точках зоны Бриллюэна, находящихся в плоскостях отражения. Одна из меньших осей эллипсоида совпадает с бинарной осью C_2 кристалла, вокруг которой эллипсоиды повернуты на небольшой угол $\varphi = 6.38^\circ$. В результате такого поворота две другие оси эллипсоида составляют угол φ с кристаллографическими осями C_1 и C_3 . Три электронных эллипсоида в висмуте являются эквивалентными в соответствии с симметрией кристалла, а эффективные массы электронов сильно анизотропными.

Легирование висмута теллуrom, кроме того, приводит также к уменьшению величины фоновой теплопроводности в результате рассеяния фононов на легирующей примеси (рис. 1). При этом максимум фоновой теплопроводности уменьшается по величине и смещается в область высоких температур. Рассеяние фононов на границах образца чистого висмута при низких температурах приводит к зависимости $\kappa \sim T^3$. В легированном висмуте наряду с рассеянием фононов на границах подключается рассеяние фононов на примесях и на электронах, что приводит к смене температурной зависимости теплопроводности с кубической на близкую к квадратичной, а максимум теплопроводности при этом

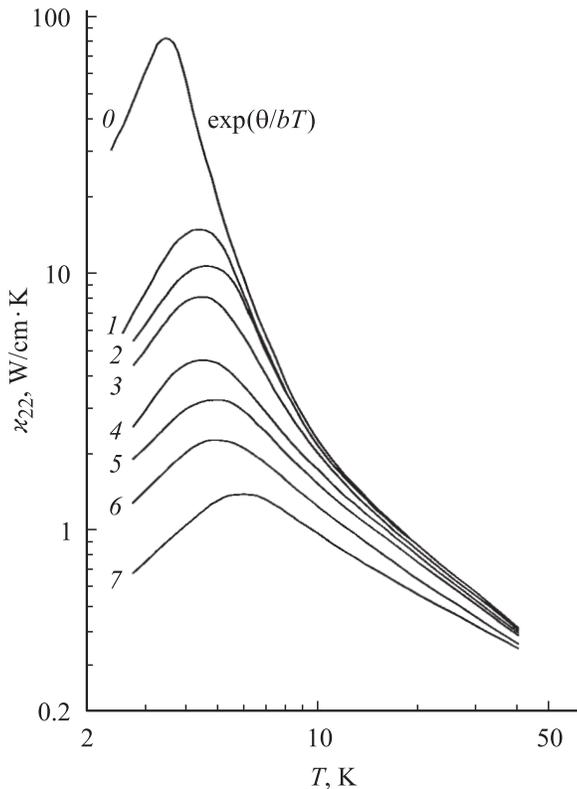


Рис. 1. Зависимость теплопроводности κ_{22} ($\nabla T \parallel C_1$) от температуры для образцов чистого висмута (кривая 0) [9] и висмута, легированного донорной примесью теллура. Номера кривых соответствуют номерам исследованных образцов в таблице.

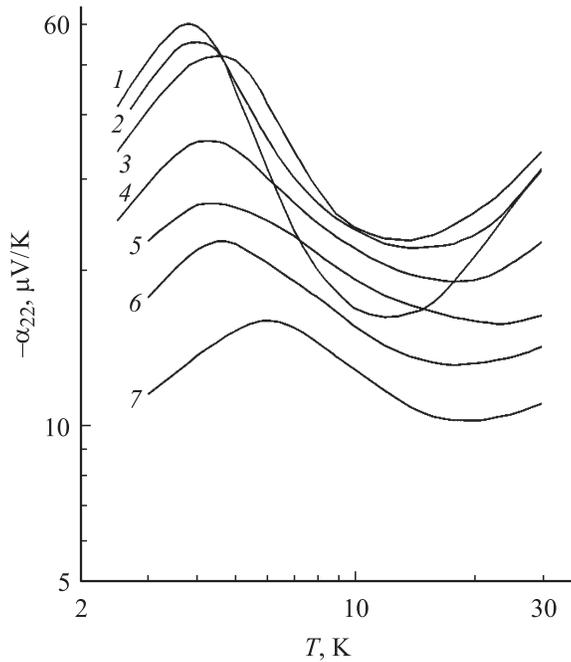


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс для образцов легированного висмута. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

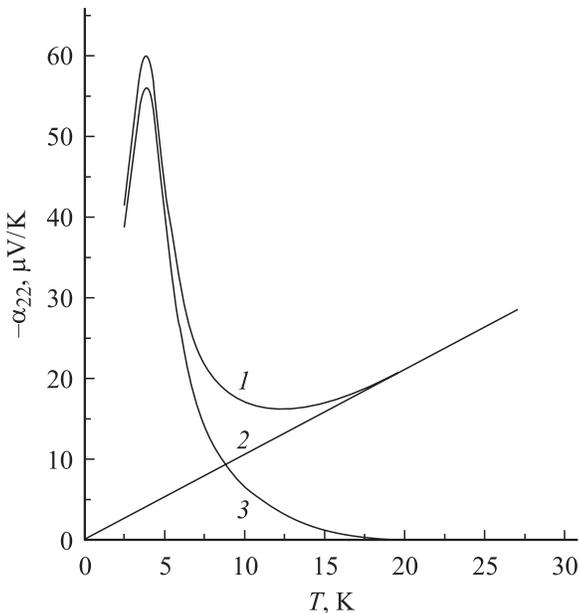


Рис. 3. Температурная зависимость полной термоэдс (кривая 1) и ее составляющих: диффузионной (кривая 2) и фоновой (кривая 3) для образца 1.

смещается в область высоких температур. Легирование висмута $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ at.% Те приводит к уменьшению проводимости при низких температурах приблизительно на два порядка. При этом фоновая теплопроводность уменьшается на порядок. Дальнейшее легирование висмута теллуrom приводит к незначительному росту проводимости в результате преобладания увеличения

концентрации электронов над уменьшением их подвижности. Так, легирование висмута до концентрации электронов $1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ уменьшает проводимость по сравнению с чистым висмутом приблизительно в 50 раз, а фоновая теплопроводность при низких температурах уменьшается на два порядка. При этом электронная составляющая теплопроводности при $T < 20 \text{ K}$ пренебрежимо мала по сравнению с фоновой составляющей теплопроводности.

В работе исследовалась температурная зависимость термоэдс α_{22} ($\nabla T \parallel C_1$) и α_{33} ($\nabla T \parallel C_3$) на образцах легированного висмута. На рис. 2 представлена температурная зависимость термоэдс α_{22} для исследованных образцов легированного висмута. Термоэдс при низких температурах состоит из двух составляющих: диффузионной (α_{22}^{dif}) и фоновой (α_{22}^{ph}). Электронный газ для исследованных образцов легированного висмута при низких температурах ($T < 60 \text{ K}$) является вырожденным, и диффузионную составляющую термоэдс можно вычислить по формуле [10]

$$\alpha_{22}^{\text{dif}} = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3e\xi} \left\{ \frac{3 + 8 \frac{\xi}{\mathcal{E}_g} + 8 \frac{\xi^2}{\mathcal{E}_g^2}}{2 \left(1 + \frac{\xi}{\mathcal{E}_g}\right) \left(1 + 2 \frac{\xi}{\mathcal{E}_g}\right)} - \frac{d \ln \left(\frac{1}{\tau_i(\xi)} \right)}{d \ln \xi} \right\}, \quad (1)$$

где e — абсолютное значение заряда электрона, k — постоянная Больцмана, ξ — химический потенциал. Параметр $d \ln(1/\tau_i(\xi))/d \ln \xi = \beta_i$ имеет следующие значения в зависимости от механизма рассеяния:

$$\beta_{e-\text{ph}} = \frac{1 + 8(\xi/\mathcal{E}_g) + 8(\xi^2/\mathcal{E}_g^2)}{2(1 + \xi/\mathcal{E}_g)(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)} \quad \text{— при рассеянии электронов на акустических фоновых,}$$

$$\beta_{e-\text{im}} = -\frac{3 + 8(\xi/\mathcal{E}_g) + 8(\xi^2/\mathcal{E}_g^2)}{2(1 + \xi/\mathcal{E}_g)(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)} \quad \text{— при рассеянии электронов на ионизованных примесях.}$$

Диффузионная составляющая термоэдс для исследованных образцов легированного висмута находилась с помощью линейной экстраполяции термоэдс из области высоких температур при $T > 30 \text{ K}$, где диффузионная составляющая термоэдс преобладает над фоновой составляющей, в область низких температур. На рис. 3 для образца 1 представлена температурная зависимость полной термоэдс (кривая 1) и ее составляющие: диффузионная (прямая 2) и фоновая (кривая 3), которая найдена вычитанием диффузионной составляющей из полной термоэдс. Аналогичная процедура выделения фоновой составляющей термоэдс была выполнена для остальных исследованных образцов легированного висмута. Температурная зависимость фоновой термоэдс для образцов легированного висмута представлена на рис. 4 и 5. Сравнивая найденные диффузионные составляющие термоэдс для исследованных образцов легированного висмута с вычисленными по формуле (1) с параметрами механизмов рассеяния электронов на аку-

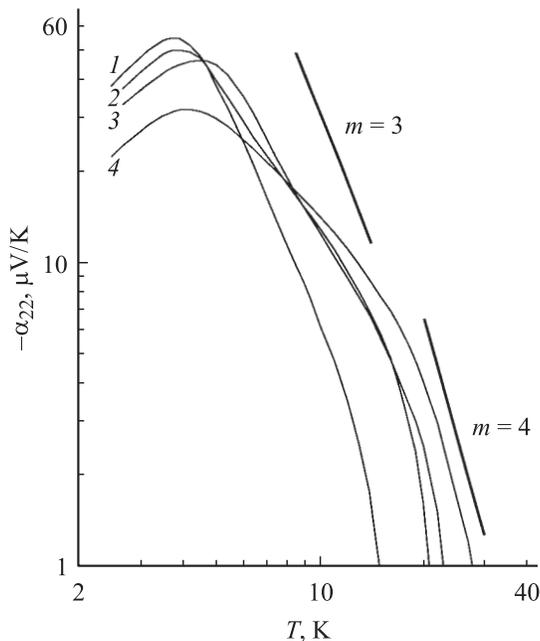


Рис. 4. Зависимость фоновой составляющей термоэдс от температуры для образцов легированного висмута. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

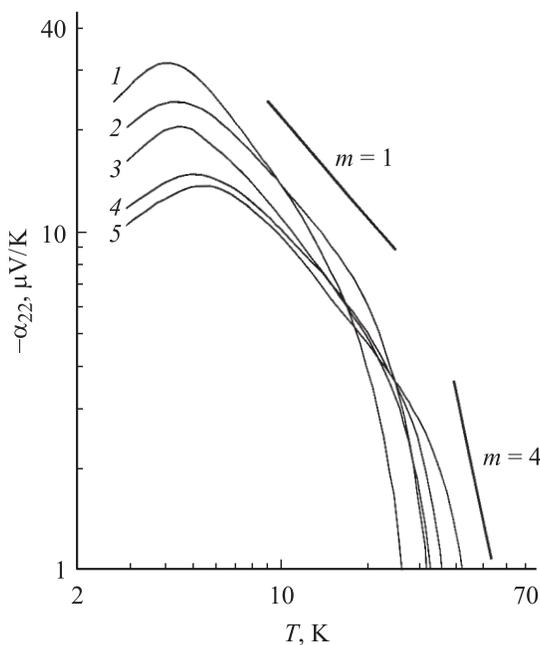


Рис. 5. Температурная зависимость фоновой составляющей термоэдс для образцов легированного висмута. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице: 1 — 4, 2 — 5, 3 — 6, 4 — 7, 5 — 8.

стических фононах и на ионизованных примесях, приходим к следующему выводу. В легированном висмуте при низких температурах наблюдается смешанный механизм рассеяния электронов, т.е. рассеяние происходит как на акустических фононах, так и на ионизованных примесях с преобладанием рассеяния на последних.

Фоновая составляющая термоэдс при температурах выше температуры максимума (рис. 4 и 5) имеет степенную зависимость $\alpha_{22}^{\text{ph}} \sim T^{-m}$. Для образца 1 (рис. 4) при низких температурах ($T < 10$ К) показатель степени равен $m \cong 3$, а при высоких температурах ($T > 10$ К) — $m \cong 4$. Увеличение концентрации электронов приводит к росту у них импульса p , а это приводит к увеличению числа фононов, взаимодействующих с электронами ($2p \leq \hbar q$, где $\hbar q$ — импульс фонона). В результате с ростом концентрации электронов при легировании висмута фоновая термоэдс смещается в область высоких температур (рис. 4 и 5). На рис. 6 представлена зависимость температуры T_0 фоновой термоэдс, соответствующая значению $1 \mu\text{V/K}$, от концентрации электронов для исследованных образцов. Температура T_0 растет с увеличением концентрации электронов следующим образом: $T_0 \sim n^{0.17}$. Кроме того, происходит уменьшение показателя степени m в зависимости фоновой термоэдс от температуры при низких температурах с увеличением концентрации электронов от $m \cong 3$ для образца 1 ($n = 3.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) до $m \cong 1$ для образца 8 ($n = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). При высоких температурах показатель степени для фоновой термоэдс для всех образцов сохраняется и равен $m \cong 4$.

На рис. 7 для образцов 4 и 9 с одинаковой концентрацией электронов $n = 2.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ представлены температурные зависимости обеих компонент фоновой термоэдс α_{22}^{ph} и α_{33}^{ph} . По ним была оценена анизотропия фоновой термоэдс $\alpha_{22}^{\text{ph}}/\alpha_{33}^{\text{ph}} \cong 2$, которая мало изменяется с температурой.

Температура максимума фоновой термоэдс для легированных образцов висмута располагается в интервале температур 3.8–5.5 К (рис. 4 и 5). При увеличении концентрации легирующей примеси „с“ температура максимума фоновой термоэдс смещается в область больших температур $T_{\text{max}} \sim c^{0.08}$, а величина максимума фоновой термоэдс при этом постепенно уменьшается $\alpha_{\text{max}} \sim c^{-0.12}$.

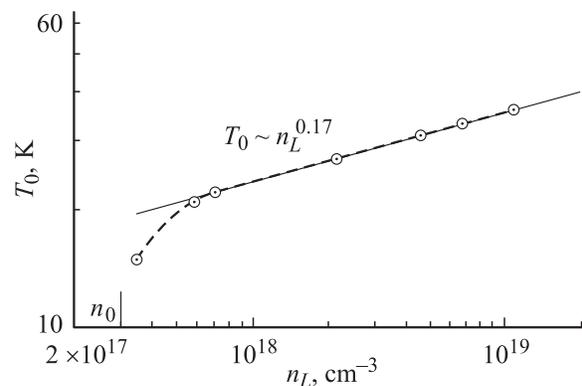


Рис. 6. Зависимость температуры T_0 фоновой термоэдс при величине, равной $1 \mu\text{V/K}$, в образцах легированного висмута от концентрации электронов в них. $n_0 = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ — концентрация электронов чистого висмута.

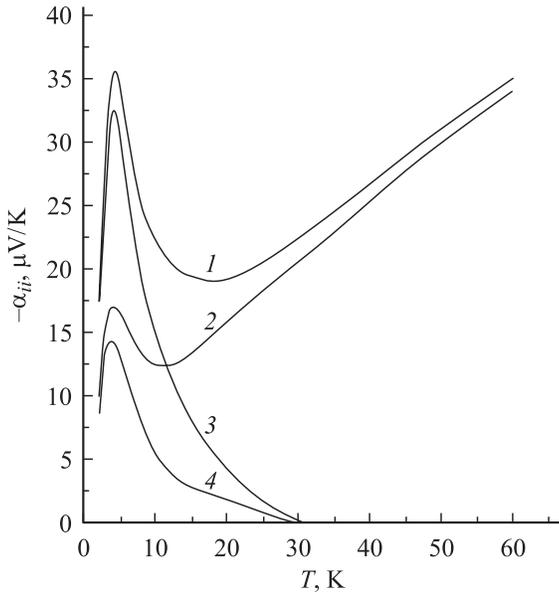


Рис. 7. Температурная зависимость термоэдс α_{22} ($\nabla T \parallel C_1$) (кривая 1) для образца 4 и α_{33} ($\nabla T \parallel C_3$) (кривая 2) для образца 9 и их фоновые составляющие (кривые 3 и 4 соответственно).

Полученные экспериментальные результаты температурных и концентрационных зависимостей для фоновой составляющей термоэдс в легированном висмуте будут проанализированы в рамках теории, учитывающей как простое, так и двухступенчатое фоновое увлечение электронов.

4. Теория фоновонного увлечения электронов

Тензор фоновонной термоэдс находился из решения кинетического уравнения для сильно анизотропного непараболического закона дисперсии L -электронов висмута в рамках модели Лэкса

$$\mathcal{E}_{\mathbf{p}} = \left[\left(\frac{\mathcal{E}_g}{2} \right)^2 + \frac{\mathcal{E}_g}{2} \left(\frac{p_1^2}{m_1} + \frac{p_2^2}{m_2} + \frac{p_3^2}{m_3} \right) \right]^{1/2} - \frac{\mathcal{E}_g}{2}, \quad (2)$$

где $\mathcal{E}_{\mathbf{p}}$ — энергия электрона с импульсом \mathbf{p} , компоненты которого p_1, p_2, p_3 вдоль осей эллипсоида, m_i — эффективные массы электронов в эллипсоиде, \mathcal{E}_g — энергия запрещенной зоны.

Функция распределения для электронов находилась из решения линеаризованного кинетического уравнения

$$\begin{aligned} \frac{f_{\mathbf{p}}}{\tau_e(\mathcal{E}_{\mathbf{p}})} &= \sum_{s=1}^3 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{2\pi}{\hbar} |C_{\mathbf{q}}|^2 n_{\mathbf{q}} \\ &\times \left\{ F_0(\mathcal{E}_{\mathbf{p}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}^{(s)}) - F_0(\mathcal{E}_{\mathbf{p}}) \right\} \delta(\mathcal{E}_{\mathbf{p}} - \mathcal{E}_{\mathbf{p}-\hbar\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}^{(s)}) \\ &+ \left[F_0(\mathcal{E}_{\mathbf{p}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}^{(s)}) - F_0(\mathcal{E}_{\mathbf{p}}) \right] \delta(\mathcal{E}_{\mathbf{p}} - \mathcal{E}_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}^{(s)}) \right\}, \quad (3) \end{aligned}$$

где $f_{\mathbf{p}}, n_{\mathbf{q}}$ — неравновесные добавки к равновесным функциям распределения электронов и фононов

$F_{\mathbf{p}} = F_0 + f_{\mathbf{p}}$ и $N_{\mathbf{q}} = N_0 + n_{\mathbf{q}}$ ($f_{\mathbf{p}}$ зависит от импульса электрона \mathbf{p} , а $n_{\mathbf{q}}$ — от волнового вектора фонона \mathbf{q}); $F_0(\mathcal{E}_{\mathbf{p}}) = [\exp((\mathcal{E}_{\mathbf{p}} - \xi)/kT) + 1]^{-1}$ — равновесная фермиевская функция распределения электронов с химическим потенциалом ξ ; $N_0 = [\exp(\hbar\omega_{\mathbf{q}}/kT) - 1]^{-1}$ — равновесная функция распределения Планка; $\omega_{\mathbf{q}}^{(s)}$ — частота фонона с волновым вектором \mathbf{q} для s -й волновой ветви; $\tau_e(\mathcal{E}_{\mathbf{p}})$ — полное время релаксации электронов при рассеянии на акустических фононах и на ионизованных примесях; $C_{\mathbf{q}}$ — константа электрон-фононного взаимодействия.

Функция распределения фононов определяется из кинетического уравнения для фононов s -й волновой ветви

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}}}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial N_0}{\partial T} \nabla T + \left(\frac{1}{\tau_{\text{ph-im}}(\omega_{\mathbf{q}})} + \frac{1}{\tau_{\text{ph-e}}(\omega_{\mathbf{q}})} \right) n_{\mathbf{q}} \\ + \frac{1}{\tau_{\text{ph-ph}}(\omega_{\mathbf{q}})} \left(n_{\mathbf{q}} + \mathbf{qV} \frac{\partial N_0}{\partial \omega_{\mathbf{q}}} \right) = 0. \quad (4) \end{aligned}$$

При решении кинетического уравнения для фононов были учтены следующие механизмы рассеяния фононов: на примесях $\tau_{\text{ph-im}}$, на электронах $\tau_{\text{ph-e}}$ и фонон-фононное рассеяние $\tau_{\text{ph-ph}}$. Применение метода Каллавея для решения кинетического уравнения позволяет учесть сохранение полного импульса при фонон-фононных столкновениях, для чего используется член со средней дрейфовой скоростью фононов \mathbf{V} . Он определяется из условия сохранения полного импульса при нормальных фонон-фононных столкновениях

$$\sum_{s=1}^3 \int d^3q \frac{\mathbf{q}}{\tau_{\text{ph-ph}}(\omega_{\mathbf{q}}^{(s)})} \left(n_{\mathbf{q}} + \mathbf{qV} \frac{\partial N_0}{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}} \right) = 0. \quad (5)$$

Приведенное выше рассмотрение не учитывает влияния неравновесной функции распределения электронов на неравновесную функцию распределения фононов, т. е. не учитывается взаимное увлечение электронов и фононов. Взаимное увлечение будет осуществляться только тогда, когда и для электронов, и для фононов их взаимные столкновения преобладают над столкновениями с другими рассеивателями. В легированном висмуте такие требования невыполнимы для осуществления взаимного увлечения электронов и фононов.

Кинетическое уравнение (4) не зависит от уравнения (3), и поэтому сначала решается уравнение (4) с учетом условия (5). Затем это решение подставляется в кинетическое уравнение (3), в котором энергия фонона (порядка kT) много меньше средней энергии электрона, равной энергии Ферми, что позволяет разложить правую часть уравнения (3) по малому параметру $\hbar\omega_{\mathbf{q}}/\mathcal{E}_{\mathbf{p}}$. В результате решения кинетических уравнений (3) и (4) находится антисимметричная по импульсу электронная функция распределения $f_{\mathbf{p}}$, пропорциональная ∇T . Это позволяет вычислить термоэлектрический тензор, являющийся коэффициентом пропорциональности между электрическим током и градиентом температуры, причем нужно просуммировать вклад в этот тензор от

трех эквивалентных эллипсоидов, наклоненных к оси C_3 под углом φ . Перемножая этот тензор с тензором сопротивления (эта процедура аналогична той, которая проводилась для диффузионной составляющей в работе [11]), мы вычислили тензор фононной термоэдс. Приведем выражения компонент тензора фононной термоэдс $\alpha_{11} = \alpha_{22}$ и α_{33} для электронного висмута

$$\begin{aligned} \alpha_{11} = & \left(-\frac{1}{e}\right) \frac{3\hbar(1+2\xi/\mathcal{E}_g)}{4\rho(2\xi)^{3/2}(1+\xi/\mathcal{E}_g)^{3/2}} \\ & \times \sum_{s=1}^3 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^2} \frac{\tau_{\text{ph}}(\Lambda_{ik}q_i l_k^{(s)})^2}{\left(\frac{q_1^2}{m_1} + \frac{q_2^2}{m_2} + \frac{q_3^2}{m_3}\right)^{1/2}} \\ & \times \left[\left(q_1 \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(q)}}{\partial q_1} \frac{\partial N_0}{\partial T} - \frac{b_1}{a_1} \frac{q_1^2}{\tau_{\text{ph-ph}}} \frac{\partial N_0}{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}} \right) \right. \\ & + \frac{m_1 \cos^2 \varphi}{m_2} \left(q_2 \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}}{\partial q_2} \frac{\partial N_0}{\partial T} - \frac{b_2}{a_2} \frac{q_2^2}{\tau_{\text{ph-ph}}} \frac{\partial N_0}{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}} \right) \\ & \left. + \frac{m_1 \sin^2 \varphi}{m_3} \left(q_3 \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}}{\partial q_3} \frac{\partial N_0}{\partial T} - \frac{b_3}{a_3} \frac{q_3^2}{\tau_{\text{ph-ph}}} \frac{\partial N_0}{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}} \right) \right], \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{33} = & \left(-\frac{1}{e}\right) \frac{3\hbar(1+2\xi/\mathcal{E}_g)}{4\rho(2\xi)^{3/2}(1+\xi/\mathcal{E}_g)^{3/2}} \\ & \times \sum_{s=1}^3 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^2} \frac{\tau_{\text{ph}}(\Lambda_{ik}q_i l_k^{(s)})^2}{\left(\frac{q_1^2}{m_1} + \frac{q_2^2}{m_2} + \frac{q_3^2}{m_3}\right)^{1/2}} \\ & \times \left[\cos^2 \varphi \left(q_3 \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}}{\partial q_3} \frac{\partial N_0}{\partial T} - \frac{b_3}{a_3} \frac{q_3^2}{\tau_{\text{ph-ph}}} \frac{\partial N_0}{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}} \right) \right. \\ & \left. + \frac{m_3 \sin^2 \varphi}{m_2} \left(q_2 \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}}{\partial q_2} \frac{\partial N_0}{\partial T} - \frac{b_2}{a_2} \frac{q_2^2}{\tau_{\text{ph-ph}}} \frac{\partial N_0}{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}} \right) \right], \quad (7) \end{aligned}$$

где

$$a_i = \int d^3q \frac{q_i^2 \tau_{\text{ph}}}{\tau_{\text{ph-ph}} \tau_R} \left(-\frac{\partial N_0}{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}} \right), \quad (8)$$

$$b_i = \int d^3q \frac{\tau_{\text{ph}}}{\tau_{\text{ph-ph}}} \left(q_i \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}}^{(s)}}{\partial q_i} \right) \left(\frac{\partial N_0}{\partial T} \right), \quad (9)$$

$$i = 1, 2, 3, \quad \frac{1}{\tau_R(q)} = \frac{1}{\tau_{\text{ph-im}}(q)} + \frac{1}{\tau_{\text{ph-e}}(q)}, \quad (10)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{ph}}(q)} = \frac{1}{\tau_R(q)} + \frac{1}{\tau_{\text{ph-ph}}(q, T)}. \quad (11)$$

Здесь e — абсолютное значение заряда электрона; ρ — плотность легированного Bi(Te); ξ — химический потенциал электронов; Λ_{ik} — тензор деформационного потенциала; \mathbf{l} — вектор поляризации s -й ветви фононов; $\tau_R(q)$ — резистивное время релаксации фононов, соответствующее релаксации импульса в фононной системе; $\tau_{\text{ph}}(q)$ — полное время релаксации фононов, $\tau_{\text{ph-ph}}(q, T)$ — фонон-фононное время релаксации.

Надо отметить, что интегрирование в формулах (6) и (7) по волновым векторам \mathbf{q} проводится в ограниченном объеме пространства импульсов фононов, который определяется законами сохранения энергии и импульса для взаимодействующих фононов с электронами и законом дисперсии (2) для L -электронов

$$\frac{\hbar^2 q_1^2}{m_1} + \frac{\hbar^2 q_2^2}{m_2} + \frac{\hbar^2 q_3^2}{m_3} \leq 8\xi \left(1 + \frac{\xi}{\mathcal{E}_g} \right). \quad (12)$$

В формулах (6) и (7) под интегралом содержатся слагаемые с коэффициентами b_i/a_i , возникшие в результате учета прихода от фонон-фононных столкновений (второе слагаемое в круглых скобках в формуле (5)) при решении фононного кинетического уравнения по методу Каллавея. Интегралы, определяющие коэффициенты a_i (8) и b_i (9), не имеют отношения к электрон-фононному взаимодействию, и поэтому ограничение (12) на объем пространства импульсов фононов при интегрировании к ним не относится, т.е. интегрирование в (8) и (9) проводится по всему объему фононных волновых векторов.

В изотропном вырожденном полупроводнике ограничение области взаимодействия фононов с электронами согласно формуле (12) определяет максимальный импульс фонона электрон-фононного взаимодействия $\hbar q_{\text{max}} = [8m\xi(1+\xi/\mathcal{E}_g)]^{1/2}$. Ему соответствует электронная дебаевская температура $\Theta_e = s[8m\xi(1+\xi/\mathcal{E}_g)]^{1/2}/k$, где s — скорость звука. В анизотропном электронном висмуте в приближении представления поверхности Ферми электронов эллипсоидами вращения с эффективными массами $m_1 \cong m_3$ и m_2 можно ограничиться двумя различными электронными дебаевскими температурами Θ_{1e} и Θ_{2e} . В результате учета анизотропии электронного спектра для чистого висмута получается $\Theta_{1e} \cong 1$ К, а $\Theta_{2e} \cong 15$ К; данные Θ_{ie} для исследованных образцов легированного висмута приведены в таблице. Из-за большого отличия величин Θ_{1e} и Θ_{2e} использование некоторой средней электронной дебаевской температуры для оценки интегралов (6) и (7) представляется неправильным, а поэтому для вычислений этих интегралов используется другой способ. Если пренебречь в формуле (12) малым слагаемым с большой эффективной массой m_2 , ограничение будет накладываться только на компоненты волнового вектора q_1 и q_3 . Поскольку для q_2 нет ограничений, интегрирование по q_2 проводится по неограниченной области компоненты волнового вектора фононов. В этом случае оказывается, что наличие функции распределения Планка для фононов приводит к сходимости интеграла по q_2 , причем интеграл будет определяться тепловым волновым вектором $kT/\hbar s$. Эта величина больше, чем максимальная величина для $q_{1m} = [8m_1\xi(1+\xi/\mathcal{E}_g)]^{1/2}/\hbar$. Поэтому в интегралах формул (6) и (7) всюду, кроме квадратного корня в знаменателях, пренебрегли значениями q_1 и q_3 по сравнению с q_2 . Такой подход применим для промежуточных температур, когда температура находится в интервале между Θ_{1e} и Θ_{2e} . Для высоких и низких температур

методы интегрирования обычны. Для высоких температур $T \gg \Theta_{2e}$ будем интегрировать по q_2 только до $q_{2m} = [8m_2\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)]^{1/2}/\hbar$ в результате учета условия (12), и здесь q_{2m} много меньше теплового импульса. При этом функцию распределения Планка для фононов можно заменить функцией распределения Рэлея. Для низких температур $T \ll \Theta_{1e}$ можно не заботиться об ограничении области интегрирования для волновых векторов фононов, так как функция распределения Планка сама выделяет в качестве существенных значений волновой вектор тепловых фононов, который будет много меньше и q_{1m} , и, тем более, q_{2m} .

5. Обсуждение экспериментальных результатов

В чистом висмуте для фононного газа резистивными являются процессы переброса, в легированном висмуте — рассеяние фононов на примесях. В висмуте нормальные фонон-фононные столкновения преобладают над резистивными, но тем не менее нельзя пренебрегать малым резистивным рассеянием. Несмотря на наличие неравенства

$$1/\tau_{\text{ph-ph}}(q_T) \gg 1/\tau_R(q_T), \quad (13)$$

слагаемые в формулах (6) и (7), которые содержат коэффициенты b_i/a_i , пропорциональны $\tau_R(q_T)$ и оказываются основными. Для высоких температур $T \gg \Theta_{2e}$ эти слагаемые описывают двухступенчатое фононное увлечение согласно работам [2-4]. Для более низких температур ($T < \Theta_{2e}$) интерпретация этих слагаемых как двухступенчатого фононного увлечения уже не применима: тепловые фононы теперь взаимодействуют с электронами. Этот вклад в фононную термоэдс, обусловленный только слабым резистивным рассеянием в соответствии с неравенством (13), можно связать с идеями Пайерлса. Будем обозначать эту часть фононной термоэдс α_R , она определяется вторыми слагаемыми в круглых скобках формул (6) и (7), которые содержат коэффициенты b_i/a_i . Эта часть фононной термоэдс полностью аналогична той части теплопроводности, которая определяется слабым резистивным рассеянием в соответствии с неравенством (13). Для чистого висмута τ_R обусловлена процессами переброса и потому экспоненциально зависит от температуры. Эта зависимость применима для температур, меньших дебаевской температуры кристалла висмута $\Theta \cong 120$ К, т.е. никак не связана с Θ_{2e} и применима для температур как больших, так и меньших Θ_{2e} , и даже для температур порядка Θ_{1e} . При низких температурах для чистого висмута степенные температурные зависимости на фоне экспоненциальной зависимости неразличимы, поэтому экспоненциальная температурная зависимость фононной термоэдс будет наблюдаться как для двухступенчатого фононного увлечения ($T \gg \Theta_{2e}$), так и для фононной резистивной части термоэдс ($T < \Theta_{2e}$). Экспериментальное наблюдение экспоненциальных температурных

зависимостей для фононной термоэдс (α^{ph}) и фононного коэффициента Нернста–Эттинсгаузена (Q^{ph}) для чистого висмута в работах [5–8] связано с температурной областью ниже Θ_{2e} , что следует из оценок, приведенных выше. Поэтому α^{ph} и Q^{ph} можно связать с электронными характеристиками, которые обусловлены резистивным фононным рассеянием. Можно сказать, что электроны здесь выступают в качестве способа наблюдения той самой экспоненты, которая проявляется в фононной теплопроводности чистого висмута.

В легированном висмуте для фононного газа резистивным является рэлеевское рассеяние фононов на примесях, для которого $1/\tau_{\text{ph-im}} \sim c\omega_q^4$, где c — концентрация легирующей примеси теллура в висмуте. Наряду с этой степенной зависимостью необходимо учитывать изменение всех функций, стоящих под интегралом в формулах (6) и (7), как функций волновых векторов фононов. При учете условия (12) это приведет к разным зависимостям от температуры и концентрации примесей в разных интервалах температур.

Для концентрационной зависимости фононной термоэдс надо учесть то важное обстоятельство, что имеется прямая и косвенная зависимости. Зависимость $1/\tau_{\text{ph-im}}$ от c представляет собой прямую концентрационную зависимость для фононной термоэдс. Также имеется и косвенная зависимость, поскольку q_{1m} и q_{2m} связаны с химическим потенциалом ξ , определяемым концентрацией электронов n . В легированном висмуте концентрация электронов складывается из двух частей: концентрации электронов чистого висмута $n_0 = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и концентрации электронов, возникающих в результате ионизации атомов легирующей примеси теллура концентрации c . Зависимость химического потенциала в легированном висмуте от концентрации электронов выражается формулой [10,11]

$$n = n_0 + c = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3} \left\{ m_1 m_2 m_3 \left[2\xi \left(1 + \frac{\xi}{\mathcal{E}_g} \right) \right]^3 \right\}^{1/2}. \quad (14)$$

Далее будет проанализирована фононная термоэдс легированного висмута при температурах выше температуры максимума, а также в температурной области максимума.

5.1. Фононная термоэдс при температурах выше температуры максимума. 1) *Резистивное фононное увлечение электронов.* В результате сильной непараболичности L -зоны в легированном висмуте $\xi/\mathcal{E}_g \gg 1$, и поэтому $\xi \sim (n_0 + c)^{1/3}$. Для температур, больших Θ_{2e} ($T \gg \Theta_{2e}$), резистивная фононная термоэдс согласно теории будет иметь следующие зависимости от температуры и концентрации примеси:

$$\alpha_R \sim \frac{(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)[\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)]^{1/2}}{cT^4} \sim \frac{(n_0 + c)^{2/3}}{cT^4}. \quad (15)$$

Температурная зависимость α_R (15) определяется сечением рассеяния фононов на примесях и соответствует эксперименту (рис. 4 и 5). Однако в теории согласно

формуле (15) должно наблюдаться уменьшение фоновой термоэдс с увеличением концентрации примеси, тогда как на эксперименте наблюдается рост фоновой термоэдс. Таким образом, двухступенчатое фоновое увлечение электронов (15) не отражает наблюдаемую на эксперименте концентрационную зависимость для фоновой термоэдс.

2) *Простое фоновое увлечение электронов.* Далее будем предполагать, что резистивное рассеяние для фононов в легированном висмуте не является слабым ($1/\tau_{\text{ph-ph}}(q_T) \geq 1/\tau_{\text{ph-im}}(q_T)$), где q_T — волновой вектор теплового фонона, так что полная величина фоновой термоэдс определяется простым увлечением. В формулах (6) и (7) простое увлечение определяется первыми слагаемыми в круглых скобках и при этом $\tau_{\text{ph}}(q_T) \cong \tau_{\text{ph-ph}}(q_T)$. Этот вклад в фоновую термоэдс будет обозначаться α_n .

Далее будут анализироваться все механизмы нормального фонон-фононного рассеяния и выявляться температурные и концентрационные зависимости фоновой термоэдс α_n .

2.1. Сначала примем для $\tau_{\text{ph-ph}}(q)$ модель процессов Херринга, и тогда в соответствии с кристаллической симметрией висмута

$$\frac{1}{\tau_{\text{ph-ph}}(q)} \cong a_1 q^3 T^2. \quad (16)$$

Фоновая термоэдс простого увлечения висмута при этом будет пропорциональна

$$\alpha_n \sim \frac{(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)}{\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)T^2}. \quad (17)$$

Температурная и концентрационная зависимости выражения (17) для фоновой термоэдс не согласуются с экспериментальными зависимостями (рис. 4 и 5).

2.2. При учете для поперечных фоновых ветвей висмута нормальные фонон-фононные столкновения, которые определяются процессами Ландау–Румера,

$$\frac{1}{\tau_{\text{ph-ph}}(q)} \cong a_2 q T^4. \quad (18)$$

Формула (18) также применима для продольной фоновой ветви для процессов Саймонса. В этом случае вклад всех фоновых ветвей в фоновую термоэдс оказывается пропорциональным

$$\alpha_n \sim \frac{(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)}{T^4}. \quad (19)$$

Температурная зависимость фоновой термоэдс $\alpha_n \sim T^{-4}$ согласно формуле (19) совпадает с экспериментальной, которая представлена на рис. 4 и 5. В результате сильной непараболичности L -зоны висмута фоновая термоэдс зависит от концентрации легирующей примеси

$$\alpha_n \sim \frac{(n_0 + c)^{1/3}}{T^4}. \quad (20)$$

Можно также определить теоретическую концентрационную зависимость температуры T_0 при определенной величине фоновой термоэдс с параметрами исследованных образцов. Экспериментальные данные для исследованных образцов легированного висмута при величине фоновой термоэдс $\alpha = 1 \mu\text{V/K}$ представлены на рис. 7. Согласно формуле (20), $T_0 \sim (n_0 + c)^{1/12}$, что правильно передает тенденцию медленного роста T_0 с увеличением концентрации легирующей примеси и незначительно отличается от экспериментальной зависимости.

Обсудим поведение фоновой термоэдс при более низких температурах ($T < 15 \text{ K}$).

При концентрациях легирующей примеси висмута $c < 0.01 \text{ at.}\%$ Te для описания температурной зависимости фоновой термоэдс при температурах выше температуры максимума применяется модель промежуточных температур $\Theta_{1e} < T < \Theta_{2e}$. Тогда

$$\alpha = \alpha_n + \alpha_R, \quad \text{где} \quad \alpha_n \sim \frac{(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)}{T^3[\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)]^{1/2}},$$

$$\alpha_R \sim \frac{(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)}{cT^2[\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)]^{1/2}}. \quad (21)$$

Здесь α_n — фоновая термоэдс простого увлечения, а α_R — фоновая термоэдс резистивного увлечения. Температурная зависимость фоновой термоэдс на эксперименте (рис. 4) соответствует определяющему вкладу простого увлечения согласно формуле (21).

При концентрации легирующей примеси висмута $c > 0.02 \text{ at.}\%$ Te для описания температурной зависимости фоновой термоэдс принимается модель низких температур $T < \Theta_{1e}$. Тогда

$$\alpha = \alpha_n + \alpha_R, \quad \text{где} \quad \alpha_n \sim \frac{(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)}{T[\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)]^{3/2}},$$

$$\alpha_R \sim \frac{(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)}{c[\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)]^{3/2}}. \quad (22)$$

Температурная зависимость фоновой термоэдс простого увлечения согласно формуле (22) также совпадает с экспериментальной зависимостью, которая представлена на рис. 5.

Согласно формуле (22), при низких температурах α_n при увеличении концентрации примесей c убывает, а согласно (20) при высоких температурах α_n возрастает. Эти различные концентрационные зависимости фоновой термоэдс приводят к следующему: графики температурной зависимости фоновой термоэдс для образцов висмута с различной концентрацией легирующей примеси пересекаются в области промежуточных температур, что согласуется с экспериментальными результатами, представленными на рис. 5.

5.2. Фоновая термоэдс в области температуры максимума. Для фоновой термоэдс при температурах меньше температуры максимума будем считать, что определяющую роль в рассеянии фононов

играют фонон-электронное рассеяние [12] и рассеяние фононов на границах образца

$$\frac{1}{\tau_{\text{ph-e}}(T)} \cong a_3 T \left(1 + \frac{\xi}{\mathcal{E}_g}\right)^2, \quad \frac{1}{\tau_{\text{ph-d}}} \approx \frac{s}{L}, \quad (23)$$

где s — скорость звука, L — поперечный размер образца. Из-за сильной непараболичности L -зоны висмута $\tau_{\text{ph-e}}$ содержит косвенную концентрационную зависимость. Для фононной термоэдс получаем следующие зависимости:

$$\alpha \sim \frac{(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)}{[\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)]^{3/2}} \frac{T^4}{[a_4 + a_5 T(1 + \xi/\mathcal{E}_g)^2]}. \quad (24)$$

В формуле (24) во втором знаменателе первое слагаемое a_4 определяется фонон-граничным рассеянием, а второе — фонон-электронным рассеянием. С увеличением температуры возрастающая температурная зависимость фононной термоэдс согласно формуле (24) должна смениться падающей зависимостью, представленной формулой (22). Таким образом, согласно теории в температурной зависимости фононной термоэдс должен наблюдаться максимум, который подтверждается экспериментально (рис. 4 и 5).

Если фонон-электронное рассеяние несущественно, то температура максимума от концентрации не зависит, а

$$\alpha_{\text{max}} \sim \frac{(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)}{[\xi(1 + \xi/\mathcal{E}_g)]^{3/2}} \sim (n_0 + c)^{-2/3}, \quad T_{\text{max}} \sim \text{const}. \quad (25)$$

Если же максимум фононной термоэдс в основном определяется фонон-электронным рассеянием, то

$$\alpha_{\text{max}} \sim \frac{(1 + 2\xi/\mathcal{E}_g)}{\xi^{3/2}(1 + \xi/\mathcal{E}_g)^2} \sim (n_0 + c)^{-5/6},$$

$$T_{\text{max}} \sim \left(1 + \frac{\xi}{\mathcal{E}_g}\right)^{1/2} \sim (n_0 + c)^{1/6}. \quad (26)$$

Формулы (25) и (26) отражают тенденцию возрастания T_{max} и убывания α_{max} для фононной термоэдс с ростом концентрации примеси, и эта тенденция находится в согласии с экспериментальными данными для фононной термоэдс легированного висмута (рис. 4 и 5).

Остановимся на анизотропии фононной термоэдс, которая наблюдается на эксперименте (рис. 6). Согласно теории основной вклад в величину компонент фононной термоэдс α_{22} и α_{33} (формулы (6) и (7)) вносят первые слагаемые. Благодаря упругой анизотропии эти слагаемые не равны, но близки по порядку величины, что не противоречит, но и не подтверждает значительную анизотропию, которая наблюдается на эксперименте.

6. Заключение

В легированном висмуте в отличие от чистого висмута не реализуется механизм двухступенчатого фононного увлечения электронов. Наблюдаемые температурные и концентрационные зависимости для фононной

термоэдс легированных образцов висмута описываются механизмом простого фононного увлечения с учетом механизмов рассеяния фононов по Ландау–Румеру для поперечных фононных ветвей и по Саймонсу для продольной фононной ветви. При этом оказывается, что фононная термоэдс с механизмом рассеяния фононов по Херрингу не соответствует экспериментально наблюдаемой зависимости фононной термоэдс. При низких температурах температурной зависимости фононной термоэдс легированного висмута наблюдается максимум и он также находит объяснение. Согласно теории он обусловлен тем, что определяющая роль фонон-фононного рассеяния при $T > T_{\text{max}}$ сменяется определяющей ролью фонон-электронного и фонон-граничного рассеяний при $T < T_{\text{max}}$. Удовлетворительное описание простым фононным увлечением наблюдаемых на исследованных образцах легированного висмута зависимостей для фононной составляющей термоэдс приводит к выводу, что частота фонон-фононных столкновений в таких образцах не является преобладающей над частотой резистивного рассеяния.

Список литературы

- [1] И.Я. Коренблит, М.Е. Кузнецов, С.С. Шалыт. ЖЭТФ **56**, 1, 8 (1969).
- [2] В.А. Козлов, Э.Л. Нагаев. Письма в ЖЭТФ **13**, 1, 639 (1971).
- [3] В.А. Козлов, Н.С. Лидоренко, Э.Л. Нагаев. ФТТ **15**, 5, 1458 (1973).
- [4] А.А. Бельчик, В.А. Козлов. ФТП **20**, 1, 53 (1986).
- [5] В.Н. Копылов, Л.П. Межов-Деглин. Письма в ЖЭТФ **15**, 5, 269 (1972).
- [6] В.Н. Копылов, Л.П. Межов-Деглин. ЖЭТФ **65**, 8, 720 (1973).
- [7] Э.С. Медведев, В.Н. Копылов, Л.П. Межов-Деглин. ФНТ **1**, 9, 1192 (1975).
- [8] В.Н. Галев, В.А. Козлов, Н.В. Коломоец, С.Я. Скипидаров, Н.А. Цветкова. Письма в ЖЭТФ **33**, 2, 112 (1981).
- [9] J.-P. Issi, J. Hermans. Proc. XV Int. Conf. on Thermal Conductivity. Ottawa (1977), P. 63.
- [10] В.Д. Каган, Н.А. Редько, Н.А. Родионов, В.И. Польшин. ЖЭТФ **122**, 8, 377 (2002).
- [11] В.Д. Каган, Н.А. Редько, Н.А. Родионов, В.И. Польшин. ФТТ **42**, 8, 1376 (2000).
- [12] Н.А. Редько, В.Д. Каган. ФТТ **36**, 7, 1978 (1994).